

УДК 676.1.062/066 : 66.092

УСПЕХИ В ОБЛАСТИ ИЗУЧЕНИЯ СТАРЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Г. Н. Розмарин

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1965
2. Долговечность бумаги	1966
3. Старение волокнистых материалов	1969
4. Термическая деструкция волокнистых материалов	1973
5. Фотохимическая деструкция целлюлозы	1976

1. ВВЕДЕНИЕ

Целлюлоза — наиболее распространенное в природе органическое вещество, она составляет основу клеточных стенок высших растений. Человечество потребляет огромные количества целлюлозы (~500 млн. т. в год) в виде различных волокнистых изделий; такой громадный расход компенсируется ежегодно почти полностью за счет процесса фотосинтеза^{1, 2}.

Целлюлоза играет немаловажную роль в народном хозяйстве, ряд органических производств основан на переработке этого природного полимера; из целлюлозы получают бумагу различного типа, искусственные волокна, хлопчатобумажные ткани, киноплёнки, лаки, взрывчатые вещества и пр.

Главные источники целлюлозы — древесина и хлопок. Большое значение имеет также целлюлоза, получаемая из однолетних растений (лен, рами, конопля, тростник, солома различных злаков). В ходе технологического процесса получения и очистки целлюлозы может происходить деструкция, обусловленная переработкой. Некоторые необходимые окислительные операции (например, предсозревание алкалицеллюлозы в производстве вискозного шелка, отбелка, варка, крашение) вызывают нежелательные вредные последствия. Непрерывное деструктивное воздействие атмосферы, света, тепла и влажности проявляется самопроизвольно во время эксплуатации или хранения целлюлозных волокнистых материалов, что приводит к их преждевременному разрушению и износу. Все это наносит экономике большой ущерб, превосходящий ущерб от коррозии металлов³.

В химии высокомолекулярных соединений термин *деструкция* характеризует весь ансамбль явлений, ведущий к укорочению макромолекул. Укорочение молекулярных цепей под влиянием внутренних или внешних факторов проявляется стихийно и вызывает *старение* полимера, т. е. ведет к уменьшению срока службы и понижению механической прочности материала.

Процессы деструкции являются, обычно, сложными, так как трудно определить причины их непосредственно вызывающие; в общем, они обусловлены воздействием тепла, света и кислорода воздуха. Последние факторы воздействуют одновременно в виде термических, фотохимических или окислительных процессов. Существует несколько классификаций различных типов деструкции целлюлозы^{4, 5}.

Хотя значение изучения механизма деструкции и очевидно с точки зрения практики и науки, многие аспекты этого механизма остались незатронутыми, несмотря на все возрастающее количество работ, посвященных этой проблеме. Деструкция целлюлозы приводит к образованию сложных продуктов реакции, в которых одновременно с исходными гидроксильными группами присутствуют другие негидроксильные функциональные группы, появившиеся в результате окислительной деструкции, или параллельно с неизмененными элементарными звеньями целлюлозы имеется некоторое количество разорванных звеньев; все эти изменения лабилизируют β -глюкозидные связи цепей и ведут в конечном итоге к укорочению макромолекул.

Для изучения химических изменений применяют физические, физико-химические и химические методы, а также искусственные методы старения, чем оценивают природу, направление и интенсивность процессов деструкции, долговечность изделий, механизмы реакций и т. п.

Цель настоящего обзора — обобщить успехи, достигнутые в области познания природы и механизма процессов деструкции и старения целлюлозных волокнистых материалов, а также указать на наиболее рациональные методы их защиты против деструкции.

2. ДОЛГОВЕЧНОСТЬ БУМАГИ

Долговечность волокнистого материала (бумаги, картона, целлюлозных волокон, хлопчатобумажных тканей) определяется способностью противостоять действию внешних и внутренних деструктивных факторов во время продолжительного хранения или в условиях эксплуатации, когда данный материал подвергается различным механическим воздействиям (изгибу, смятию, растяжению и т. п.)⁶. Долговечность зависит от способности материала сопротивляться действию окружающей среды, как-то: света, влажности, тепла, вредной атмосферы промышленных газов. Падение долговечности волокнистых материалов, в частности бумаги, сопровождается обычно понижением степени белизны.

Химический анализ волокнистого материала (например, бумаги) может поставлять интересную информацию относительно его долговечности (см. табл. 1); из данных табл. 1 можно установить примерный срок

ТАБЛИЦА 1

Оценка долговечности бумаг по данным химического анализа¹⁰

Минимальный срок эксплуатации, годы	α -целлюлоза (минимальное содержание, %)	Медное число	Содержание смол (минимальное, %)	pH	Лигнин
500	90	1,0—1,5	1,0	5	отсутствует
100	80	2,0—2,5	1,5	5	»
50	70	3,5—5,0	2,0	4,5	»
Менее 50	Нет ограничений				присутствует

износа бумаг⁷⁻⁹. Не всегда, однако, химический анализ может характеризовать долговечность. Найдены, например, старые китайские бумаги (500—925-летней давности) и европейские документы (400-летней давности), которые находились еще в хорошем состоянии, хотя содержание α -целлюлозы в таких бумагах достигало лишь 65—67%¹¹. Отсюда следует, что определяющую роль играют другие факторы, например, pH.

Исключительную прочность бумаг, изготовленных в прошлых веках, можно объяснить применением для их получения отличного вида сырья

(хлопчатые или льняные волокна, тряпье), мягкими условиями дезинкрустации, использованием крахмала и желатина для проклейки, минимальным количеством наполнителей, белинием на солнце и сушкой в естественных условиях. Уже при переходе к производству бумаг на основе древесной целлюлозы и механической отливки на бумагоделательных машинах, прочность бумаги резко сни-

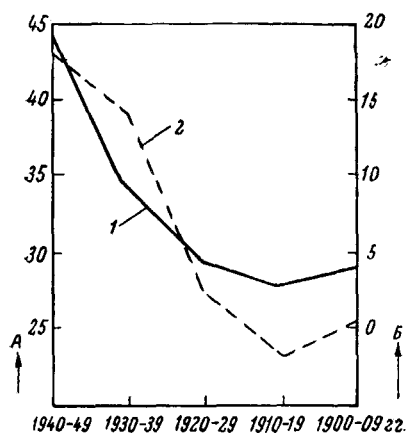


Рис. 1. Сравнение прочности современных печатных бумаг, изготовленных за последние 50 лет. А — средние значения сопротивления раздираю; 1 — то же. В — средние значения сопротивления изгибу; 2 — то же. Значения прочности современных бумаг, изготовленных в 1960 г., выходят за пределы диаграммы

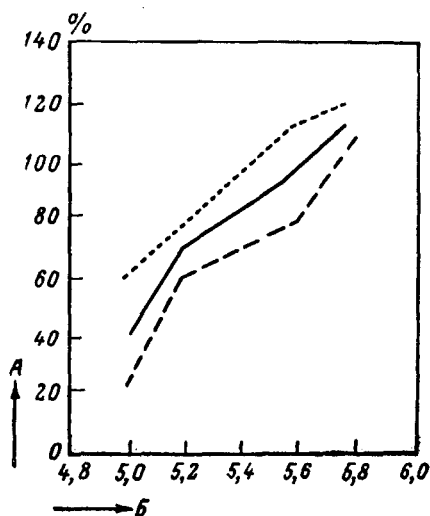


Рис. 2. Эффект pH бумажного листа на падение прочности под влиянием искусственного старения. А — средние значения сопротивления изгибу в процентах по отношению к исходным значениям показателя. В — pH водного холодного экстракта. Действие искусственного метода старения приравнивается 25 годам естественного старения. Использована основа для фотобумаг

зилась¹². Современные виды бумаги не долговечны, и это обусловлено не только применением волокон из древесной целлюлозы, но также и другими технологическими причинами.

Наилучшим методом оценки долговечности бумаги является, по-видимому, *естественное старение* в условиях длительного хранения. Такой метод применим к бумаге вековой давности; для современных сортов прибегают обычно к методам *искусственного (ускоренного) старения*; последние основаны на том, что повреждение бумаг в естественных условиях вызвано действием кислорода воздуха, тепла и солнечного света (прямого или рассеянного), причем деструкция носит гидролитический и окислительный характер. При искусственном старении используют те же факторы деструкции, что и при естественном, однако в более жестких условиях. Приводим ниже важнейшие методы искусственного старения¹³⁻¹⁵:

1. Термическое воздействие (105°, трое суток) в сушильном шкафу с естественной или управляемой циркуляцией воздуха.
2. Действие УФ излучений.
3. Гидролитическая деструкция в атмосфере, содержащей двуокись серы.
4. Окислительное старение в атмосфере кислорода (давление 15 атм, 50—60°).
5. Старение на воздухе (38°, 45% относительной влажности, продолжительность 200 час.).

6. Старение на воздухе (30—40°, 75—80% относительной влажности, продолжительность 45—180 суток) в присутствии определенного количества кислорода и двуокиси серы.

Независимо от применяемого метода, наблюдают за изменением следующих показателей: физико-механических свойств (сопротивление раз-

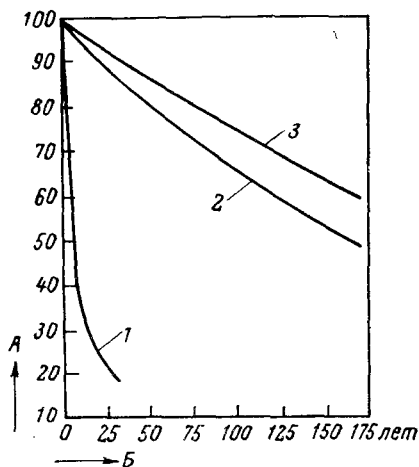


Рис. 3. Сравнение падения прочности под влиянием искусственного старения для старых и современных печатных бумаг. А — значение сопротивления изгибу в процентах от исходных значений. Б — долговечность бумаг (в годах), установленная путем искусственного метода старения. 1 — современные печатные бумаги изнашиваются быстро, 2 — те же бумаги, обработанные раствором бикарбоната, 3 — среднее значение для 7 старых бумаг 250—400 лет давности

необходимых для получения бумаг с повышенной прочностью²⁰⁻²². Применяя щелочные наполнители, например CaCO_3 , можно понизить кислотность бумаги и повысить ее долговечность, что можно видеть на рис. 1—3²².

По убывающей прочности можно расположить целлюлозные волокна в следующий ряд¹⁰: (хлопок, лен, конопля) > (сульфитная и натронная целлюлоза) > (эспарто и солома) > (древесная масса).

Применяемые в бумажном производстве композиции классифицируют следующим образом²³ (в порядке убывания прочности): а) тряпичные массы (100%); б) тряпичная масса (50%) + древесная целлюлоза (50%); в) древесные целлюлозы (100%); г) древесная целлюлоза + + древесная масса (в различных пропорциях).

Предложены варианты различных композиций за счет применения целлюлоз из однолетних растений (тростника и соломы)²⁴.

Долговечность бумаги зависит также и от условий хранения или эксплуатации²⁵. Поэтому, при хранении принимают специальные меры по консервации бумаг против химических²⁶, физических²⁷⁻²⁹ или биологических³⁰⁻³³ агентов.

В литературе встречаются указания на значительную деполимеризацию целлюлозы в процессе беличения, что приводит к снижению прочно-

сти, число двойных перегибов, растяжение, сопротивление продавливанию и т. д.), физико-химических свойств (содержание α -, β - и γ -целлюлоз, степень полимеризации, степень белизны, содержание функциональных групп и др.). Особое значение приобретает определение степени полимеризации (СП), поскольку, чем выше молекулярный вес целлюлозы, тем прочнее, при прочих равных условиях, будет полученная из нее бумага.

Среди технологических причин, понижающих долговечность современных сортов бумаг, укажем на следующие^{16, 17}: 1) заниженное значение СП, как следствие процессов варки, размола и беличения; можно разработать такой режим, при котором изменение СП будет минимальным; 2) проклеивание ведется в кислой среде (коагулирование канифоли серноокислым алюминием); большой перспективностью в этом отношении отличаются нейтральные и щелочные методы проклейки, ведущие к повышению долговечности бумаг^{18, 19}; 3) введение наполнителей, которые могут способствовать процессам деградации, или, наоборот, их затормозить¹⁹. Имеются указания об условиях,

сти бумаг³⁴. Участкина³⁵, а позднее Диксон и Нельсон^{36, 37} разработали уравнения для определения долговечности в зависимости от физико-механических показателей исходного материала. Следует, наконец, отметить методы и устройства для переработки старых бумаг с целью их регенерирования^{38, 39}, или способы химической их модификации для повышения тепло- и светостойчивости⁴⁰.

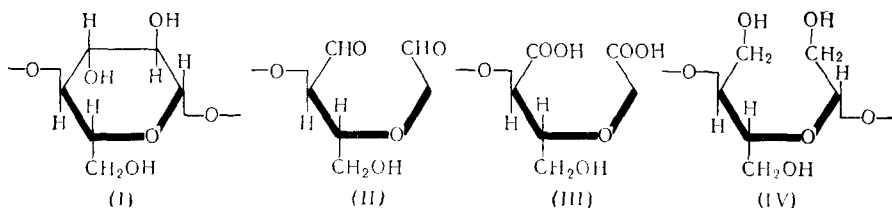
3. СТАРЕНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Во время хранения или эксплуатации полимеров наблюдается постоянное изменение некоторых ценных свойств — жесткости, упругости, долговечности, цвета, что называют обычно старением⁴¹. У целлюлозных материалов, в частности бумаги, старение сопровождается уменьшением степени белизны (*пожелтение*). Первые количественные наблюдения были проведены еще в 1918 г.⁴².

Чувствительность целлюлозных волокон к деструкции зависит от ряда причин. По некоторым данным^{43, 44}, это результат наличия так называемых «слабых мест» в структуре целлюлозы, появляющихся из-за напряжений, претерпеваемых, например, одной макромолекулой, которая причастна к образованию двух отдельных кристаллических областей. Количество таких слабых мест может быть выявлено окислительными реакциями, что определяется химическими методами. По другим данным⁴⁵, такие напряжения в целлюлозе появляются благодаря многократным процессам сушки в ходе технологической обработки материала, которые и вызывают необратимые физические явления старения (понижаются вязкость, физико-механические показатели, сорбция красителей и т. д.). Все эти явления называют *внутренними дефектами физической структуры*.

Другой причиной внутреннего характера являются *дефекты химического строения*. Иванов с сотрудниками⁴⁶ объясняют отклонения структуры целлюлозы от нормальной наличием карбоксильных и карбонильных групп, что приводит к появлению «слабых мест». Рэнби указывает на то, что часть таких негидроксильных групп появляется в результате химической обработки, однако другая часть (одна группа на 100 глюкозидных остатков) присутствует еще в древесине⁴⁷.

В других работах^{48, 49} установлен следующий ряд стабильности элементарного звена целлюлозы в процессах деструкции в зависимости от природы функциональных групп в положении 2 и 3:



Скорость гидрслиза возрастает в ряду $I < II < III < IV$.

Коршак с сотрудниками⁵⁰ показал, что стабильность полимеров к деструкции повышается с увеличением длины макромолекул.

Среди других главнейших причин, вызывающих старение, следует особо подчеркнуть роль *внешних факторов*. Если при комнатной температуре и в темноте целлюлоза практически стабильна⁵¹, то с повышением температуры до 100—120° в присутствии воздуха начинают проявляться окислительные процессы, ускоряющиеся при наличии влажности⁵². Реологические определения показали, что деструкция протекает даже при

комнатной температуре (исчезают длинные цепи целлюлозных макромолекул)⁵³.

Старению благоприятствует и то, что вышеупомянутые слабые звенья весьма восприимчивы к действию кислорода^{54, 55}, причем окисление носит цепной характер⁵⁶. Скорость гидролиза целлюлозы в таких «слабых местах» в 300 раз превышает скорость гидролитического разрыва обычной β -глюкозидной связи; следует иметь в виду, что на каждые 400—500 ангидроглюкозидных единиц встречается по одному слабому звену⁵⁷. Скорость гидролиза древесной целлюлозы значительно сокращается предварительной ее обработкой боргидридом натрия⁵⁸.

Предложены^{59–64} математические уравнения, качественно описывающие эффект старения различных сортов бумаг под влиянием тепла, света или изнашивания. Скорость протекания таких эффектов, включающих реакции фото- и термоокислительного типа, определяется уровнем температуры, наличием кислорода воздуха, света, УФ излучений и др. Так, для фотоокисления характерны фотохимическое инициирование реакций и стабильность образующихся перекисей, для термоокисления — цепные реакции перекисных соединений, образованных под действием теплоты^{65, 66}.

На примере каучука⁶⁷ показано, что старение зависит от количества активных центров реакции: деструкция под влиянием УФ излучений, несмотря на поверхностный характер облучения, проходит интенсивнее по сравнению с термическим воздействием, хотя в последнем случае реакция протекает во всей массе полимера^{68–70}.

Во время старения целлюлозы наблюдается явление ороговения, проявляющееся в падении реакционной способности волокон в результате сушки при температуре, превышающей 100°. Ороговение объясняют слиянием фибрилл в особого рода агрегаты с последующей их спайкой за счет водородных связей, что вызывает снижение физико-механических показателей^{71, 72}.

Старение различных документов или книжного фонда библиотек, находящихся в больших промышленных городах, является результатом действия атмосферы, содержащей сернистые газы. Изучение поглощения SO_2 бумагами⁷³ показывает, что процесс связывания этого соединения катализируется следами ионов тяжелых металлов (Fe, Cu, Cr, V, Co, Ni, Mn); ионы Na, K, Ca, Ba, Al не проявляют каталитического действия. Предложен ряд ингибиторов (Na_2HPO_4 , 8-оксихинолин, оксалат аммония), парализующих действие металлов⁷⁴.

Влияние металлических ионов на старение бумаг изучено многими исследователями. Штюбхен-Кирхнер⁷⁵ показал, например, что присутствие ионов $\text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ вызывает пожелтение бумаг, однако другие ионы стабилизируют цвет бумаги в следующем порядке: $\text{Cd}^{2+} > \text{La}^{3+} > \text{Mg}^{2+}$. Подобные явления наблюдали и другие авторы^{76–79}, подчеркивающие значение ионов железа в образовании окрашенных комплексов с канифолью во время проклейки. Такие же эффекты пожелтения бумаг отмечены и в случае применения в качестве клеящих средств желатины и крахмала^{80, 81}.

При изучении пожелтения монокарбоксилцеллюлозы под влиянием солей натрия, кальция, марганца и алюминия было установлено⁸², что свободные COOH -группы проявляют тенденцию к ангидридации, лактонизации и солеобразованию, причем образование солей углубляет цвет. Чепел⁸³ расположил ионы металлов по их действию на стабильность степени белизны бумаг в следующий ряд: $\text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+} \geq \text{Cu}^{2+} > \text{Al}^{3+} \geq \text{контрольная проба без ионов} \geq \text{Cd}^{2+} \geq \text{La}^{3+} \geq \text{Mg}^{2+} \geq \text{Mn}^{2+}$. Соли марганца тормозят явление старения. Аналогичные соображения выска-

заны и в других работах ⁸⁴⁻⁸⁶. Для удаления следов металла (Fe, Cu, Mn, Co, Al, Cd, Mg) Вултч с сотрудниками ⁸⁷ предложил предварительно обрабатывать бумажную массу комплексными солями типа *Трилона Б* или полифосфатом натрия (в концентрациях 0,06—0,08%) для повышения белизны бумаги.

Пожелтение бумаг — весьма неприятное явление, тем более, что в настоящее время производят бумагу со значительной белизной. Степень пожелтения определяют показателем РС (post color number)⁸⁸. Большинство авторов считает, что пожелтение является естественным следствием накопления в целлюлозе или бумаге карбонильных соединений ⁸⁸⁻⁹⁹. Окада и Ита ⁹⁸ установили даже прямую зависимость степени пожелтения от количества карбонильных групп.

Сихтола и Виркола ¹⁰⁰, детально изучив влияние различных функциональных групп целлюлозы на явление пожелтения, установили следующее: 1) СНО-группы при С(1) элементарного звена не вызывают пожелтения, в то время как при С(2) и С(3) благоприятствуют такому процессу; 2) гидроксильные группы в положении С(2) и С(3) не вызывают пожелтения; 3) СООН-группы в положении С(2) и С(3) вызывают такой же эффект пожелтения, что и СНО-группы; интенсивность желтизны больше, когда такие группы присутствуют в виде натриевой соли и слабее — в случае кальциевых солей.

Одновременно с пожелтением, как отмечает Сихтола ¹⁰⁰, наблюдается падение СП целлюлозы и повышение значения медного числа; в последнем случае повышение медного числа от 5 до 50 не влияет на процесс пожелтения таких целлюлоз как сульфатная, бисульфитная, хлопковая и гемицеллюлоза.

Известно, что пожелтение целлюлоз уменьшается при удалении гемицеллюлоз, так как присутствие последних способствует гидролитическому образованию низкомолекулярных соединений типа олигосахаридов или даже моноз, которые под влиянием пектиновых веществ конденсируются и превращаются в гуминовые продукты коричневого цвета ¹⁰¹⁻¹¹¹. Некоторые авторы связывают явление старения с содержанием гемицеллюлоз ¹¹² и, в частности, γ-целлюлозы ¹¹³.

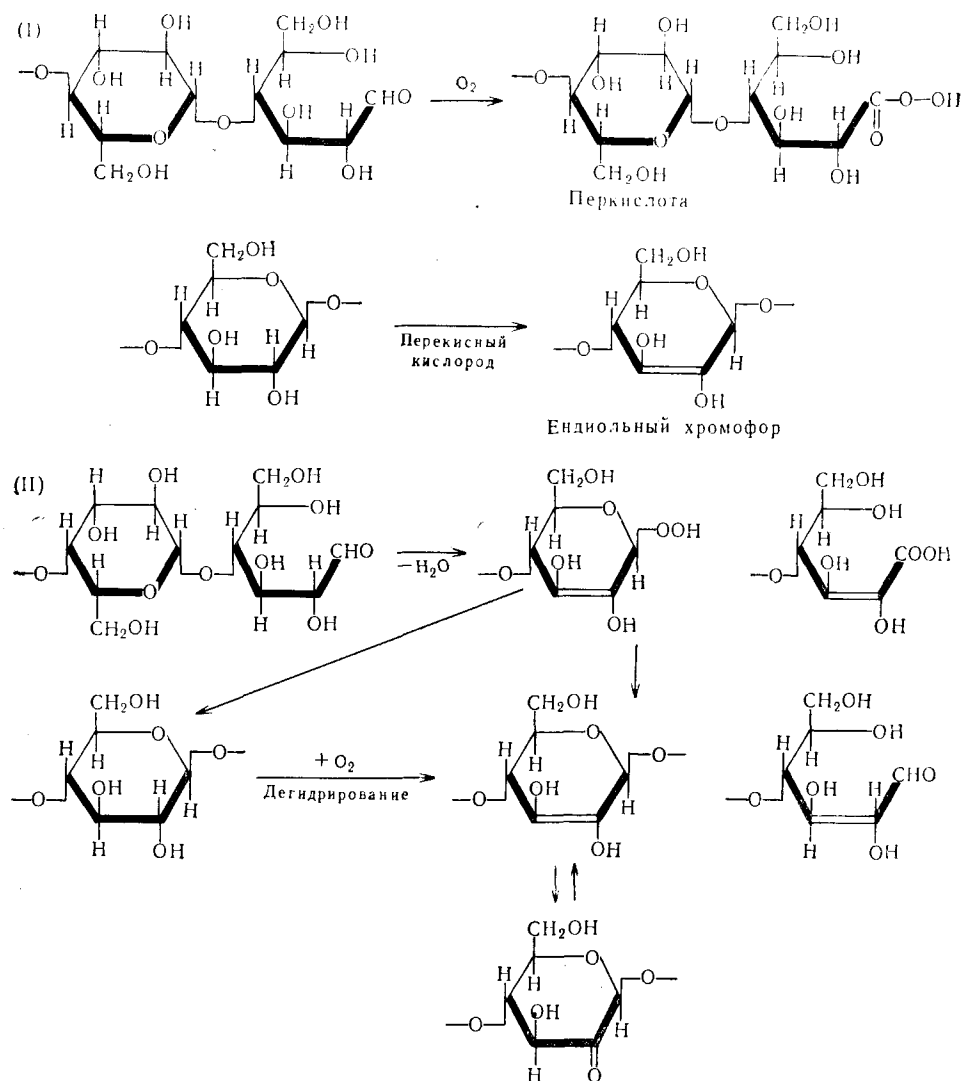
Целлюлозы, полученные бисульфитной варкой с аммониевым основанием желтеют быстрее сортов, полученных с кальциевым основанием ¹¹⁴. Стабильность белизны может зависеть и от других технологических факторов, как например, от методов беличения целлюлоз ¹¹⁵, наилучшие результаты при отбеливании дает двуокись хлора ¹¹⁶. Во всех случаях, для повышения белизны можно применять добелку NaBH_4 ^{117, 118}.

Рудье и сотрудники различают в старении и пожелтении бумаг два последовательных этапа: 1) *гидролиз* (за счет химико-технологической обработки или действия влаги после получения бумаг), 2) *деструкция* (тем сильнее, чем выше содержание гемицеллюлоз); последняя и приводит к старению ¹¹⁹⁻¹²². К подобным выводам пришли и другие авторы ^{123, 124}.

Рассматривая влияние растворимых веществ на ускоренное старение целлюлозы, Трефферс ¹²⁵ нашел среди продуктов деструкции органические кислоты, которые гидролитически влияют на отщепление гемицеллюлоз с образованием свободных пентоз и олигосахаридов. Под влиянием этих же кислот сахара гумифицируются, превращаясь в продукты темного цвета.

Следует здесь упомянуть о попытке Клейнерта и Мараччини ¹²⁶ установить химический механизм старения и пожелтения целлюлоз под влиянием тепла. Авторами было доказано образование перекисей в процессе старения ¹¹². В присутствии воздуха (I) образуются перекисные группы

и эндиольные соединения, в отсутствие воздуха (II) образуются полуацетальные группы; в обоих случаях появляются хромофорные ненасыщенные группировки.



Отдельные фазы этого механизма установлены хроматографическим методом. Схема носит, однако, довольно умозрительный характер.

Таким же образом изучали старение хлопковой целлюлозы в среде 0,5 N NaOH (в отсутствие воздуха) при повышенных температурах, констатируя хроматографическим путем появления сахарных кислот¹²⁷. Под влиянием кислорода воздуха и света целлюлоза из хлопка изменяет СП в период созревания в коробочках хлопчатника в условиях естественного и ускоренного старения¹²⁸. Отмечены различные механизмы деградации в присутствии разного рода окислителей¹²⁹, а также особая роль карбонильных групп в этом процессе¹³⁰.

Сравнивая естественное старение (4, 8, 22 и 26 лет) с ускоренным методом (72 часа при 100°), Уильсон¹³¹ нашел хорошее совпадение резуль-

татов двух методов в отношении изменения содержания α -, β - и γ -целлюлоз, кислотности водного экстракта и механических показателей бумаг; автор установил, что ускоренное старение в вышеупомянутых условиях равно действию 25-летнего естественного старения. Метод искусственного старения применялся и при изучении долговечности текстильных волокон¹³². Обычно для установления сопротивления старению волокнистых материалов прибегают к определению их вязкости¹³³; при одном и том же значении СП не было отмечено различия в содержании карбонильных и карбоксильных групп¹³⁴.

Бумаги, содержащие древесную массу, стареют скорее, благодаря повышенному содержанию лигнина; есть указания на прямую зависимость старения от содержания лигнина^{135–141}. Явление старения изучали также для тряпичных бумаг из льна и хлопка¹⁴², а также для бумаг, изготовленных из древесных и соломенных целлюлоз¹⁴³ или из джута¹⁴⁴. Во всех случаях выявлено, что старение сопровождается окислительными и гидролитическими реакциями.

4. ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Большинство работ в области деструкции проведено методами термического воздействия на целлюлозу или бумагу. Яброва¹⁴⁵ подвергала газетную бумагу термическому старению (при 80 и 20° и 60% относительной влажности), констатируя уже на пятый день обработки падение числа двойных перегибов; в то же время растворимость волокнистого материала в 7,4%-ном растворе NaOH возрастает; одновременно увеличивается содержание COOH-групп.

Сравнивая искусственное старение (100°, 72 часа) с естественным, Ройен¹⁴⁶ объясняет окислительную деструкцию бумаг наличием гемицеллюлоз. Глуховская и Винчакевич¹⁴⁷ приравнивают действие термической обработки в таких же условиях для различных сортов бумаг изготовленных из сульфитной целлюлозы, только 6 годам естественного старения (вместо 25 лет, как принято обычно). Присутствие COOH-групп в целлюлозе ведет к понижению термостойкости бумаг¹⁴⁸.

Симионеску и сотрудники^{19, 149}, изучив эффекты искусственного старения на примере более 50 сортов писчих, печатных и технических бумаг, изготовленных на различных заводах Румынии, выявили наиболее прочные сорта и технологические причины, благоприятствующие получению долговечной бумаги. Введение в волокнистую композицию бумаг целлюлозы из однолетних растений (тростника и соломы) до 30–50% в смеси с еловой не привело к значительному усилению деструкции, что имеет практическое значение для Румынии¹⁵⁰.

Главнейшими факторами, влияющими на термостойкость целлюлозы и бумаг, являются СП, молекулярный состав фракций и активная кислотность материала; наиболее стабильными оказались целлюлозы из хлопка и сульфатные целлюлозы, наименее устойчивыми — беленые (необлагороженные) сульфитные целлюлозы¹⁵¹. Самыми чувствительными к действию тепла показателями являются белизна, вязкость и число двойных перегибов¹⁵².

Сульфат-целлюлоза отличается, как было показано, хорошей термостойкостью. Для беленой крафт-целлюлозы установлено различное поведение при искусственном старении в зависимости от уровня температуры и наличия или отсутствия влаги¹⁵³; при прочих равных условиях, присутствие лигнина и гемицеллюлоз усиливает деструкцию^{154, 155}. Промежуточная сушка бумагоделательной целлюлозы до 25%-ной влажности влечет за собой снижение механических показателей бумаг¹⁵⁶. Бумаги из

крафт-целлюлозы благодаря их термостойкости, лучше соответствующих сортов, изготовленных из тряпья¹⁵⁷⁻¹⁶⁰, поэтому им дают предпочтение в работах по реставрации документов¹⁶¹ или в производстве конденсаторных бумаг¹⁶²⁻¹⁶⁴. Фабр¹⁶⁵ рекомендует химические методы анализа сульфатных бумаг с целью установления их старения в электрических трансформаторах.

Картон становится чувствительным к термическим воздействиям только при относительно высокой температуре (200°)¹⁶⁶.

Практический интерес представляет старение целлюлозных волокон из хлопка¹⁶⁷ или из искусственного шелка под влиянием тепла по сравнению с натуральным шелком¹⁶⁸, а также старение естественных волокон¹⁶⁹ по сравнению с синтетическими¹⁷⁰. Термостабильность волокон повышают введением антиоксидантов¹⁷¹. Изучив действие высоких температур (100—160°) на вискозные волокна, Агстер установил протекание следующих этапов в деструкции: до 140° протекают в основном гидролитические процессы, в интервале 140—150° — окислительные процессы, а уже в интервале 150—160° наступает термический крекинг^{172, 173}. При 145° прочность вискозных волокон падает на 45% по сравнению с исходным значением¹⁷⁴.

Интересные результаты получены при пиролитической деструкции целлюлозы. Так, при 172°¹⁷⁵ получен ряд газообразных продуктов (CO, CO₂, H₂O), а в остатке хроматографией на бумаге определены сахарные кислоты, альдегиды, кетоны и глюкоза. В присутствии воздуха реакции протекают в начале в аморфных областях, продолжают потом во всех областях с одновременным снижением СП до некоторой постоянной величины¹⁷⁶. При более высоких температурах, например при 350—375°, получают остаток, содержащий 55% воды, 12,5% левоглюкозана, 15% карбонильных соединений и 7,5% различных кислот¹⁷⁷.

В отсутствие воздуха¹⁷⁸ термическая деструкция целлюлозы протекает с энергией активации порядка 26 ккал/моль. Изучен пиролиз растительных волокнистых материалов в присутствии минеральных солей¹⁷⁹ при разных температурных режимах¹⁸⁰⁻¹⁸⁶. Во всех случаях установлено образование левоглюкозана с кислородными мостиками 1—5 и 1—6¹⁸⁷. Установлена зависимость между реакционной способностью целлюлоз и их поведением при пиролитической деструкции¹⁸⁸.

В процессе деструкции целлюлозы (10 часов при 130°) с молекулярным весом приблизительно 1 миллион, изменяется одно звено цепи на каждые 18 единиц, даже в отсутствие воздуха¹⁸⁹. Аналогичные данные по деструкции некоторых нативных целлюлоз можно найти в¹⁹⁰⁻¹⁹³.

Большой вклад в установлении различных аспектов термической деструкции внесли Голова с сотрудниками. Предположив, что β-глюкоза является промежуточным продуктом в образовании левоглюкозана^{194, 195}, авторы доказали¹⁹⁶ возможность образования последнего непосредственно из целлобиозы^{197, 198}, пектиновых веществ¹⁹⁹ и полигалактуроновых кислот²⁰⁰ путем отщепления по 1-4-β-глюкозидной связи и изомеризации осколков цепей. От исходного строения целлюлозного материала зависит выход левоглюкозана²⁰¹, причем большие выходы получают при большей плотности упаковки молекулярных цепей. К подобным выводам пришли и другие авторы^{202, 203}.

Глубина деструкции зависит не только от температуры, но и от продолжительности обработки, степени полимеризации целлюлозы, состава и природы среды, в которой протекает деструкция. Например, при умеренном нагревании (до 120°) протекают реакции деполимеризации, однако при повышенной температуре (240°) наступает дегидратация с последующим изменением химического состава элементарного звена²⁰⁴.

В обзорной работе Сергеевой²⁰⁵ приведены данные, полученные при изучении превращений и деструкции растительных тканей древесины, а также высокомолекулярных компонентов древесины, под влиянием термических обработок. В частности, указано, что деструкция клеточных стенок холоцеллюлозы протекает стадийно: при 155—260° происходит деструкция гемицеллюлоз и разрыхленных областей целлюлозы; при 280—285° начинается деструкция вторичного слоя целлюлозы; при 280—300° вторичный слой целлюлозы полностью распадается и начинается деструкция целлюлозы камбиального слоя; в этих условиях остается стабильной только целлюлоза из третичного слоя.

Деструкцию целлюлозы проводили в различных жидких средах. Так, например, целлюлозу нагревали в среде бензина, бензола, пиридина, диоксана и разных спиртов в течение 3 часов при 200°; при этом наблюдали падение СП²⁰⁶. Деполимеризация проходит глубже в неполярных жидкостях (керосине, бензоле) по сравнению с полярными^{207–209}. Вследствие нагревания (1 час при 240° в безводном глицерине) плотность упаковки целлюлозы повышается (плотность образца изменялась от 1,531 до 1,551). Это привело Шаркова и Щеглову²⁰⁶ к установлению прямой связи между изменениями плотности целлюлозных препаратов и изменениями ИК спектров образцов в области 3000—3600 см⁻¹. Усманов и сотрудники²¹⁰ установили, что в результате термического воздействия у хлопковой целлюлозы понижается интегральная теплота смачивания, протекают особого рода структурные расчленения, приводящие к повышенной способности переуплотнения и увеличенной молекулярной упаковке. Изучали также действие чистой воды на целлюлозу при повышенной температуре^{211, 212}; в результате обработки водой содержание СООН-групп возрастает, вода приобретает кислый характер, целлюлоза претерпевает сильную деполимеризацию.

Деструкцию проводили в растворах NaOH при 170°^{213, 216}, в растворах NaBrO²¹⁴, жидком парафине, в перегретых водяных парах, серной кислоте и солевых растворах в интервале температур от 130 до 250° с целью установления примерного механизма деструкции²¹⁷.

Претерпеваемые хлопковой целлюлозой изменения при термической деструкции описаны Обри²¹⁸. Так, при 90° умеренно понижаются значения таких показателей, как влажность, механическая прочность, степень белизны и СП, причем, только после четырех часов обработки; при 110° эти показатели также несколько уменьшают значения (на этот раз с самого начала) и только при 130—150° скорость падения указанных показателей значительно повышается (СП снижается от 3000 до 1200); такой же темп наблюдается и в отношении изменения растворимости в NaOH, кислотности водного экстракта, медного числа, степени белизны и содержания карбоксильных групп в целлюлозном материале. Повышенной термостойкостью отличается гидроцеллюлоза, что объясняется разным количеством «слабых мест» (1 на 1000 глюкозидных остатков для хлопкового волокна и соответственно 1 на 500 или 250 глюкозидных остатков для гидратцеллюлозы)^{219–221}.

Существенные изменения наблюдаются и на рентгенограммах нативной и мерсеризованной целлюлозы в результате термической обработки; при умеренных температурах изменяются рефлексы, соответствующие плоскости (002), а рефлексы (101) и (101̄) необратимо расплываются; в случае целлюлозы II рефлексы плоскости (101) постепенно вуалируются²²². При 300° текстура обеих целлюлоз полностью исчезает²²³ на рентгенограммах.

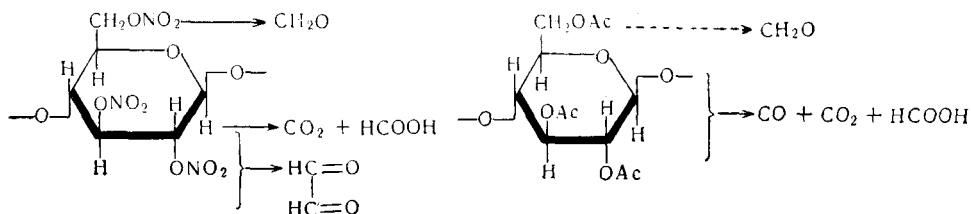
Когда деструкцию целлюлозы ведут при постепенном подъеме температуры (5,5° в минуту), то при 200—230° отмечается дегидратация, при

300° вода полностью удаляется и наступают структурные изменения с частичной потерей углерода; при температуре выше 300° начинается горение, частичная декарбонизация и образование аморфного угля²²⁴.

Термический распад целлюлозы в вакууме сопровождается появлением карбонильных и карбоксильных групп с одновременным изменением элементарного состава²²⁵. Структурные изменения в результате термического воздействия описаны и для мерсеризованных целлюлоз^{226, 227}.

Метод термической деструкции был распространен на производные целлюлозы. Так, осуществлен термораспад нитроцеллюлозы^{228, 229} (протекающий по типу цепных реакций), ацетилцеллюлозы^{230–234}, этилцеллюлозы²³⁵ или целлюлозных волокон, термостабилизированных частичным ацелированием²³⁶ или цианэтированием^{237, 238, 239}. В условиях термического старения ацетилцеллюлоза оказалась устойчивее других производных, в несколько раз превышая по термостойкости целлюлозу²⁴⁰.

Термический распад нитроцеллюлозы приводит к образованию окислов азота, органических летучих веществ, CO_2 , CO , HCOOH , CH_2O , глиоксаля и HCN ²⁴¹. Исходя из данных, полученных при применении метода меченных атомов, были предложены следующие схемы деструкции нитроцеллюлозы¹⁰⁰ и ацетилцеллюлозы²³⁵:



Следует подчеркнуть, что в последней схеме, продукты деструкции появляются в основном, в результате разрыва пиранового кольца, а не отрыва ацетильных групп (Ac) макромолекулы, как это вообще принималось до сих пор.

Термическая деструкция, как метод исследования структуры целлюлозы, предоставляет большой фактический материал, давая дополнительную информацию об общем механизме распада. Метод в различных его вариантах продолжают и до сих пор применять многие авторы.

5. ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ДЕКТРУКЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Известно, что целлюлозные материалы во время эксплуатации всегда претерпевают старение под непосредственным влиянием *солнечного света*. Рассеянный свет (дневной свет, лучи от ламп «белого» каления или флуоресцентных источников), также ведет к старению, хотя он редко содержит значительные фракции ультрафиолетовой области спектра^{242, 243}.

Давно известно действие солнечной радиации на целлюлозные волокна в процессе лугового способа отбели льна и конопли; это действие объясняли влиянием тепла и света^{244, 245}. Длительное воздействие солнечных лучей на различные сорта бумаги (при их облучении в течение 5–120 дней) вызывало разное изменение в содержании α -целлюлозы и значения медного числа^{246, 247}. Пожелтение объясняли наличием канифолиного клея^{248–251}. Отбелка бумаг была отмечена и под влиянием солнечного света, фильтрованного оконным стеклом²⁵². Время старения бумаги из бисульфитных беленых и небеленых целлюлоз, подвергнутых солнечному свету, зависит от содержания в них лигнина²⁵³. Ввиду того, что

спектр солнечного света содержит лучи с длиной волн от 290 до 700 $m\mu$ следует указать, что целлюлоза поглощает лучи с $\lambda < 400 m\mu$ ^{254, 255}; наличие лигнина^{256–259} смещает поглощение лучей в область 280—400 $m\mu$; применение канифоли в качестве клеящего средства усиливает поглощение в области 330—440 $m\mu$ ²⁶⁰.

Марини²⁶¹ сравнивает действие солнечного света в процессе пожелтения бумаг с освещением ртутной лампой; результаты действия двух различных источников света отличны благодаря разному энергетическому распределению спектров. Аналогичные работы проведены и другими²⁶².

Обычно для изучения фотохимической деструкции применяют *ультрафиолетовое облучение*. Под влиянием такого освещения простые сахара распадаются с образованием летучих продуктов. Из фруктозы²⁶³ образуются CO_2 , CO , CH_2O , CH_3OH , различные кислоты; из водных растворов глюкозы и фруктозы получены CO , CH_4 , H_2 , CO_2 . Фруктоза распадается в семь раз скорее глюкозы²⁶⁴. В случае целлюлозы, облученной в вакууме ($\lambda = 253,7 m\mu$, температура 40°), также наблюдается выделение газов²⁶⁵ своеобразного состава (87,5% $H_2 + 8,2\%$ CO и 4,3% CO_2); одновременно происходит деполимеризация (СП 1710→690) и повышение содержания негидрокислых функциональных групп. Деструкция объясняется превращением спиртовых групп в карбонильные, сопровождающимся выделением водорода: между числом расщепленных глюкозидных связей и количеством $COOH$ -групп установлено стехиометрическое соотношение.

Эффекты УФ облучения на целлюлозу и бумагу зависят от длины волн. При облучении с применением узких областей УФ спектра констатировали различное поведение бумаг со значительным содержанием лигнина (из древесной массы) по сравнению с бумагами, практически лишенными лигнина. Во всех случаях отмечали выделение газов²⁶⁶; благодаря экранирующему эффекту карбонильных групп выделение газов через некоторое время прекращается²⁶⁷. Наиболее активны лучи, имеющие длину волн 290—395 $m\mu$ ^{60, 268}; по данным других авторов активные лучи смещены в область длин волн 250 $m\mu$ ²⁶⁹. Систематическое исследование Шпиннером²⁷⁰ деструкции целлюлозы в зависимости от спектра

ТАБЛИЦА 2

Действие УФ облучения на целлюлозу

Длина волн лучей, $m\mu$ (λ)	Действие на целлюлозу или бумагу, не содержащую лигнина	Действие на целлюлозу или бумагу, содержащую значительное количество лигнина	Ссылки на литературу
200—300	<i>Пожелтение</i> : наличие воды ингибирует процесс; пожелтение может наступить в период последствия; температура не влияет непосредственно на процесс	<i>Пожелтение</i> , более интенсивное в присутствии воздуха, влаги и тепла; умеренное при их отсутствии	266, 267
300—400	<i>Отбелка</i> , значительнее в присутствии влаги и воздуха; тепло вызывает пожелтение	<i>Пожелтение</i> ; в отсутствие влаги и тепла происходит отбелка	258, 268, 271, 272
400—500	—	Может происходить отбелка	258, 270

УФ лучей показало, что особую роль в фотодеструкции играют лигнин, влажность среды, кислород воздуха и температура среды. Наблюдаются также явления фотолитического последствия. Эти данные приведены в табл. 2.

Подчеркивая значение физических связей между компонентами бумаги для выработки долговечных сортов, Рихтер и Уэльс²⁷³ разработали

метод искусственного старения при помощи УФ освещения; УФ лучи применяли также для определения степени распада сульфитных и сульфатных целлюлоз, для установления природы наполнителей и загрязнений²⁷⁴.

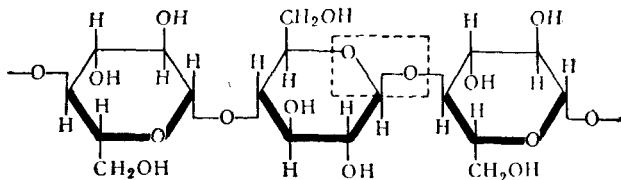
Мак-Кларрен и сотрудники²⁷⁵ изучали действие УФ излучений ($\lambda = 253,7\text{—}365,4\text{ м}\mu$) на бумаги, отлитые из бисульфитных крафт-целлюлоз, и установили быстрое пожелтение образцов в начальных этапах экспозиции. Любопытно отметить, что поведение материалов, по данным этих авторов, не зависит от влажности атмосферы или от наличия углекислого и сернистого газов; эффект экспозиции ограничивается глубиной в 0,15 мм. По данным других авторов²⁷⁶, светоустойчивость бумаги зависит от метода отбели; наиболее устойчивыми оказались бумаги, отбеленные NaBH_4 , а наиболее чувствительными к действию света и тепла — целлюлозы, отбеленные гипохлоритом кальция.

Светоустойчивость беленых целлюлоз тесно связана с природой волокнистого сырья, методом варки и с использованием изделий. Розмарин и Симионеску²⁷⁷ изучили химические превращения, претерпеваемые различными целлюлозами под действием УФ лучей; они установили, что для химических целлюлоз содержание α -целлюлозы падает за счет значительного повышения содержания гемицеллюлоз с одновременным понижением степени белизны. Отмечена большая скорость образования кетонных групп по сравнению с альдегидными и карбоксильными. Бумагоделательные сорта целлюлозы изменяют химический состав примерно аналогичным образом. Деструкция целлюлоз из бука и тростника интенсивнее, чем целлюлозы из ели.

Спектроскопическое исследование фотодеструкции подтвердило вышеуказанные выводы; целлюлоза и ее производные под влиянием УФ освещения претерпевают химические и структурные изменения (появляются новые полосы поглощения карбонильных групп в интервале $1720\text{—}1760\text{ см}^{-1}$, а полоса 3400 см^{-1} , соответствующая ОН-группам, смещается в область более коротких значений волновых чисел). Эти же данные показали, что окислительные превращения протекают с непосредственным участием кислорода воздуха²⁷⁷.

Целлюлозу можно считать прозрачной для лучей, имеющих $\lambda > 200\text{ м}\mu$. COOH -группы поглощают лучи с очень низкими значениями длин волн, тогда как C—O—C -группировки не поглощают лучей с $\lambda > 220\text{ м}\mu$ ^{278—280}. Зиппель⁶⁰ уточнил, что энергия, соответствующая радиации с $\lambda = 350\text{ м}\mu$, равная 82 ккал/моль, вполне достаточна для разрыва химических связей в полимерах. Установлено, что другим длинам волн также соответствуют значительные энергии²⁸¹.

Из вышеуказанных данных вытекает, что расщепление связей $\text{C}(1)\text{—C}(2)$ и $\text{C}(1)\text{—O}$ элементарного звена целлюлозы может протекать разным образом под влиянием УФ лучей. Хроматографическое определение соответствующих продуктов деструкции целлюлоз подтвердило, в частности, механизм лабильзации этих связей, как показано ниже²⁸²:



Измерениями полидисперсности Паже²⁸³ доказал, что имеются существенные изменения для целлюлоз, подвергаемых долгое время (500—

2000 час.) УФ освещению. Недавно, Розмарин и Симионеску²⁸⁴ установили значительные изменения в полидисперсности целлюлоз при более коротких экспозициях (100—240 час.); во всех случаях наблюдали смещение максимума дифференциальных кривых молекулярного распределения в область более низких значений СП (бумагоделательные целлюлозы приобретают более равномерный молекулярный состав под влиянием облучения, а химические целлюлозы, с более равномерным исходным составом фракций, напротив, значительно повышают свою степень полидисперсности). Схематически, эти изменения показаны на рис. 4.

Вышеизложенные данные подтверждают гипотезу о фотолитических расщеплениях целлюлозных цепей под влиянием УФ лучей (высказанную еще в 1943 г.²⁸⁵) которые протекают одновременно с фотоокислительными явлениями²⁸⁶. Напротив, Тичнер²⁸⁷ в случае целлюлозы и ее производных не наблюдал зависимости полидисперсности от хода фотолитических реакций.

Фотохимический процесс деструкции протекает по типу свободнорадикальных цепных реакций²⁸⁸.

Для целлюлозы это было доказано

Симионеску и Поппелем²⁸⁹ полным ингибированием фотораспада растворами гидрохинона и галловой кислоты, чем указанные авторы выявили радикальный характер реакции^{19, 290}. На основе спектроскопических данных Запольский²⁹¹ также подтвердил такое предположение на примере целлофана.

Разработан математический метод расчета количества целлюлозных цепей, расщепленных при фотолизе, по содержанию образовавшихся альдегидных групп и количеству водорода, выделяющегося в процессе реакции²⁹².

Флидер²⁹³ использовал УФ свет бактерицидных ламп для отбели старых бумаг, а Белая²⁹⁴ — для определения долговечности печатных сортов бумаг. Симионеску и Поппель, на примере искусственного старения бумаг методом УФ облучения^{295, 296}, рекомендовали применение каурита для предохранения бумаг. В целях повышения устойчивости белизны бумаг предложено множество вариантов новых методов белизнения с применением ClO_2 , NaBH_4 , Na_2O_2 , H_2O_2 ²⁹⁷ для понижения эффектов фотодеструкции^{298, 299}.

Чентола³⁰⁰ установил следующий ряд фотоустойчивости целлюлозных материалов: хлопок > лен > конопля > джут и линтер > еловая вискозная целлюлоза > еловая бумагоделательная целлюлоза > еловая целлюлоза > сульфатная целлюлоза > еловая полухимическая целлюлоза > соломная целлюлоза.

Используя числовой критерий Геллера и Мескина³⁰¹ для определения степени полидисперсности, Розмарин и Симионеску²⁸⁴ представили другой вариант ряда светостойчивости беленых целлюлоз: еловая бумагоделательная крафт-целлюлоза > еловая бисульфитная бумагоделательная > вискозная сульфатная тростниковая > бумагоделательная сульфатная тростниковая > вискозная бисульфитная еловая.

Было указано, что лигнин способствует фотораспаду целлюлозы, хотя и есть указания о его тормозящей способности в реакциях окисления³⁰². Бумаги, проклеенные естественной канифолью, менее устойчивы к действию света по сравнению с бумагами, проклеенными полностью омылен-

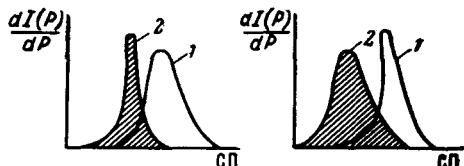


Рис. 4. Изменение молекулярного состава бумагообразующих (слева) и вискозных (справа) целлюлоз под влиянием УФ лучей. 1 — контрольные образцы; 2 — облученные образцы

ной канифолью³⁰³. Для картона не наблюдается значительного эффекта пожелтения³⁰⁴.

Наполнители из двуокиси титана действуют каталитически. При этом образуется атомарный кислород, по реакции³⁰⁵: $2\text{TiO}_2 + h\nu = \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{O}^\bullet$, который окисляет предпочтительно гидратцеллюлозу³⁰⁶ или производные целлюлозы³⁰⁷ (например, ацетатный шелк). Под влиянием УФ света TiO_2 действует как окислитель на дисахариды (мальтоза, лактоза, сахароза и целлобиоза) с образованием соответствующих кислот, однако не наблюдалось расщепления гетероциклов или ацетальных связей³⁰⁸.

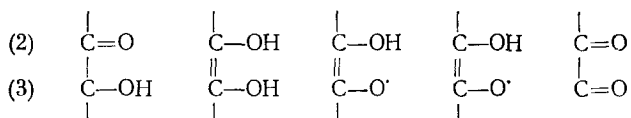
Наличие гемицеллюлоз и оксигемицеллюлоз не играет существенной роли в фотолитическом пожелтении целлюлозы из джута^{309, 310}.

Оксид цинка повышает чувствительность к фотохимическим реакциям, а глицерин, глюкоза, бензидин и др. оказывают тормозящее действие³⁰². Более 1% TiO_2 может оказать на целлюлозные материалы защитное действие³¹¹⁻³¹³. Каталитическое действие проявляют ионы Fe, Cu, Cr, Mn, U, Ti и Mg³¹⁴. Подобные же наблюдения были сделаны на синтетических^{315, 316} и искусственных волокнах³¹¹⁻³¹³, а также смешанных тканях из хлопка и лавсана³¹⁷.

Следует отметить работы по влиянию фотораспада на реакции образования эфиров целлюлозы³¹⁸, в которых констатировали понижение реакционной способности целлюлозы, а также на нитроцеллюлозу³¹⁹⁻³²¹ и ацетат целлюлозы³²².

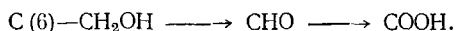
Были предложены различные схемы механизма фотораспада целлюлозы. Уже были упомянуты гипотезы Уильсона и сотрудников²⁶⁵⁻²⁶⁷, Билека и Гамильтона²⁸² и Симионеску с соавторами^{18, 19, 277, 284, 289, 296}. По мнению этих исследователей, УФ лучи действуют фотолитически на связи углеродных атомов в положениях 1 и 2²⁸² и окислительно на углеродные атомы в положении 2, 3 и 6^{265, 277}. Реакции протекают с участием кислорода воздуха²⁷⁷ по типу цепных окислительных реакций^{19, 289}.

Работы других авторов подтвердили эти предположения. Шурц и сотрудники³²³, изучая УФ спектры поглощения растворимых продуктов пожелтения целлюлоз нашли следующие хромофорные группировки в положении 2 и 3 элементарного звена:



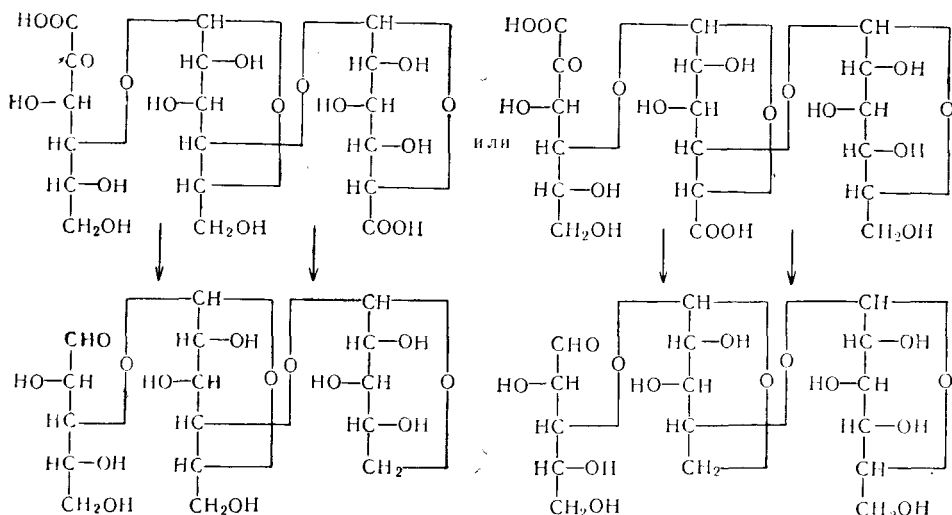
Эти группы, претерпевая ряд превращений, приводят в конечном итоге к расщеплению связи C(2)—C(3) и амиленоксидной связи 1—5 с образованием продуктов коричневого цвета.

Запольский³²⁴, подвергая целлофан действию УФ света, констатирует повышение содержания COOH-групп за счет окисления первичных спиртовых групп. На основе изучения ИК спектров поглощения, он предложил следующий механизм фотодеструкции:



Бера и сотрудники^{325, 326}, по данным хроматографического разделения продуктов фотораспада целлюлозы, пришли к выводу, что целлюлоза распадается на монозы (ксилоза, арабиноза, глюкоза), целлобиозу и олигосахариды (целлотриоза, целлотетроза), которые в результате

декарбоксилирования и расщепления по глюкозидным связям превращаются в простые сахара:



Образование ксилозы, арабинозы и глюкозы доказывает, что вначале протекают реакции фотолиза β -глюкозидной связи, а образовавшиеся продукты окисляются кислородом воздуха и декарбоксилируются под влиянием облучения. Трудно, однако, объяснить по этой схеме образование темно-бурых продуктов распада.

* * *

Приведенные литературные данные свидетельствуют о большом интересе ученых к вопросам изучения деструкции целлюлозы под влиянием различных факторов. Явление старения, сопутствующее процессам деструкции, также привлекло внимание исследователей. Рассмотрение изложенных результатов позволяет установить достигнутые успехи в каждом разделе исследования по деструкции целлюлозы и задачи, требующие последующего разрешения.

Из обзора следует, что для термо- и фотодеструкции целлюлозы характерно двойственное ее поведение: окисление и деполимеризация. Тепло- и светостойкость целлюлозных материалов зависит от природы целлюлозного сырья, процесса варки и отбели, а также от его применения. Можно считать установленным, что между двумя типами деструкции (под влиянием света и тепла) существует только разница в поверхностном действии света и глубинном действии тепла. В обоих случаях последствия распада вызваны химическими изменениями макромолекул целлюлозы (под влиянием кислорода воздуха или кислородных атомов самой молекулы) и разрывом цепей.

Предложенные различными авторами механизмы распада целлюлозы осветили многочисленные отдельные аспекты ее химических превращений, однако в этой части исчерпаны еще не все возможности. В решении таких вопросов следует применить более перспективные методы исследования, например хроматографические и спектроскопические.

Среди способов, ведущих к улучшению долговечности целлюлозных изделий, особое внимание следует уделить разработке более мягких условий технологических приемов получения, очистки, отбели и отделки целлюлозы. Укажем, например, на вредное влияние размола, беления и

проклейки в кислой среде при изготовлении бумаг. Перспективным является, по-видимому, метод введения различных ингибиторов для предохранения от деструктивного влияния воздуха, света и тепла, а также методы химической частичной модификации целлюлоз³²⁷.

Наконец, надо отметить, что в изучении искусственного старения достигнутые подчас противоречивые результаты объясняются несоблюдением строгих условий в отношении влажности и температуры. Требуется в данной области выявить причины, обуславливающие понижение белизны целлюлозных изделий, разработать стандартные методы ускоренного старения, установить роль функциональных негидроксильных групп. В этом отношении большое значение приобретает разработка точных методов определения различных функциональных групп целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА *

1. Х. У. Усманов, Г. В. Никонович, Электронная микроскопия целлюлозы, Изд. АН УзССР, Ташкент, 1962, стр. 5.
2. E. Ott, H. M. Spurlin, M. W. Grafflin, Cellulose and Cellulose Derivatives. Intersci. Publ. N.—Y., London. Part I, II, 1954; Part III, 1955. (High Polymers. Volume V).
3. И. Н. Ермоленко, Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз, Изд. АН БССР, Минск, 1959, стр. 3—5.
4. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, ИЛ, М., 1959, стр. 8.
5. A. Meller, Proc. Austr. Pulp a. Paper Ind. Techn. Assoc., **9**, 192 (1955).
6. Metode de analiză și încercări pentru hirtii și cartoane. Vol. II. Biblioteca Standardizării. București, Ed. Tehnică, 1958.
7. K. E. C. Buyn, La Papeterie (supl.), **1951**, 231.
8. A. Kotte, Algern. Papier Rundschau, **1956**, 577.
9. R. Kishore, Indian Pulp. a. Paper, **17**, 419 (1963); **17**, 521 (1963); **17**, 660 (1963).
10. Y. P. Kathpalia, Там же, **18**, 55 (1963).
11. W. V. Torrey, E. Subermeister, Paper Trade J., **96**, 267 (1933).
12. А. П. Закощиков, Бум. пром., **24**, № 5, 6 (1949).
13. M. Faulhaber, K. Pietrzyk, Wochenblatt für Papierfabrik, **84**, 111 (1956); **84**, 147 (1956); **87**, 183 (1959).
14. L. Santucci, Boll. Inst. Patol. Libro, **20**, 141 (1961).
15. A. Horowic, Zašt. mater., **8**, 410 (1958).
16. А. П. Закощиков, Бум. пром., **24**, № 6, 7—12 (1949).
17. A. H. Nadelman, TAPPI, **45**, № 2, A165—A167 (1962); РЖХим., **1962**, 18П781.
18. Кр. Симонеску, Э. Полпел, Н. Асандей, Бум. пром., **30**, № 11, 5—10 (1955).
19. Cr. Simionescu, E. Poppel, Gh. Rozmarin, Celuloză și Hirtie, **10**, 388 (1961); Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie der Zellstoffes, Verlag der Akademie RVR, Jassy, 1961, 115—157.
20. A. Meller, TAPPI, **38**, 682 (1955).
21. Korn-Burgstaller, Papier und Zellstoffprüfung, 1935, стр. 351.
22. La Papeterie, **1960**, 871, 873, 875.
23. D. I. N., 827.
24. Cr. Simionescu, V. Diaconescu, E. Poppel, N. Asandei, Gh. Rozmarin, P. Obrocea, Zellstoff und Papier, **12**, 327 (1963).
25. V. H. Langwell, TAPPI **38**, № 9, A190 (1955).
26. F. I. Hudson, W. D. Millner, Nature, **178**, 580 (1956).
27. З. А. Загуляева, Сб. Вопросы консервации и реставрации бумаги и пергамин, Изд. АН СССР, М.—Л., 1962, стр. 77—81.
28. Y. P. Kathpalia, Ind. Pulp a. Paper, **15**, 442, 445 (1961); **15**, 117 (1960); **15**, 442 (1960); **16**, 311 (1961); **17**, 43 (1962); **17**, 245 (1962); **17**, 565 (1963).
29. W. K. Wilson, J. L. Harwey, Там же, **9**, 444 (1955).
30. L. Santucci, Boll. Ist. Libro, **19**, 162 (1960).
31. O. Wälchei, Textil Rundschau, **17**, 63—76 (1962).
32. Fr. Opderbeck, G. Wörner, Papier, **14**, 131 (1960).
33. G. Klust, H. Mann, Arch. Hydrobiol., **22**, 354—362 (1955).
34. Gh. Rozmarin, Celuloză și Hirtie, **10**, 428 (1961).
35. З. В. Учаскина, Тр. Ленингр. технол. ин-та, **1956**, 4, 44.

* Для более детального рассмотрения отдельных вопросов приведена дополнительная литература^{328—338}.

36. H. P. H. Dixon, J. C. Nelson, мл., TAPPI, **45**, 753 (1962).
37. TAPPI, **46**, № 6, A202 (1963).
38. J. M. Voith, Brevet de France, **1956**, № 131, 348.
39. Н. Г. Беленькая, Т. Н. Стрельцова, Сб. Новые методы реставрации и консервации документов и книг, М.—Л., 1960, стр. 68—82.
40. M. Reid Logan, Ам. пат. 3032549 (1962).
41. А. С. Кузьминский, Усп. химии, **25**, 842 (1955).
42. A. B. Hitchens, Paper, **24**, 11 (1918).
43. A. Sippel, Das Papier, **13**, № 17—18, 413 (1959).
44. P. Rochas, Bull. Inst. Text. Fr., **65**, 14 (1957).
45. Д. М. Фляте, И. Ю. Ледвик, Бум. пром., **37**, № 3, 14—16 (1962).
46. В. И. Иванов, З. И. Кузнецова, Н. Я. Леншина, В. С. Иванова, Науч. труды Лесотех. академии, **91**, вып. 1, 33 (1960).
47. B. G. Rånby, Simpozionul internațional de Chimia produselor macromoleculare. Conferințe și autoreferate. Secția III, Moscova, 1960.
48. V. I. Ivanov, N. Ya. Lenshina, V. S. Ivanova, J. Polymer Sci., **53**, 158 (1961).
49. Н. Я. Леншина, В. С. Иванова, В. И. Иванов, Изв. АН СССР, ОХН, **10**, 1960, 1894.
50. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак, Г. Д. Челнокова, ДАН, **59**, 909 (1948).
51. H. Staudinger, Papierfabrik, **37**, 184 (1939).
52. G. A. Richter, Ind. Engng. Chem., **23**, 371 (1931).
53. J. Schurz, G. Gröblichhoff, K. Windisch, Holzforschung, **15**, 8 (1961); C. A., **55**, 19228 (1961).
54. E. Husemann, E. Spingler, Makromolek. Chem., **24**, 79 (1957).
55. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов, А. С. Салова, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 358; **1956**, 482; **1956**, 604.
56. А. М. Пахомов, Там же, **1957**, 1497.
57. E. Husemann, M. Goecke, Makromolek. Chem., **2**, 298 (1948).
58. R. H. Marchesaut, B. G. Rånby, Svensk Papperstidn., **62**, 230 (1959); J. Polymer Sci., **36**, 561 (1959).
59. A. Sippel, Melliand Textilberichte, **41**, 1389 (1960).
60. A. Sippel, Kunststoffe, **49**, 626 (1959).
61. L. Santucci, Boll. Inst. Patol. Libro, **20**, 158 (1961).
62. A. Sippel, Reyon, Zellwolle u. andere Chemiefasern, **1958**, 628.
63. H. Witting, H. Krässig, Makromolek. Chem., **26**, 47 (1958); C. A., **52**, 12388 (1958).
64. I. Sorgato, La Chimica e l'industria, **42**, 1 (1960).
65. M. B. Neiman, Industria chimică, **9**, 472 (1962).
66. А. Ф. Постовская, М. А. Салимов, А. С. Кузьминский, В. М. Татевский, Материалы X-го Всесоюз. совещ. по спектроскопии, Изд. Львовск. ун-та, 1957.
67. A. Tkač, J. Kellö, J. Hrivikova, Rubber Chem. and Technol., **28**, 989 (1959).
68. Bobeth, Heger, Weish, Химия и технол. полимеров, **6**, 101 (1962).
69. Y. Sakurada, Resin Finist and Applic., **7**, 364 (1958); РЖХим., **1959**, 52207.
70. M. Bornengo, Materie plast., **24**, 606 (1958); РЖХим., **1959**, 3442.
71. G. Nederveen, A. H. H. Royen, Das Papier, **9**, 463 (1955).
72. Ryo Hasebe, Sen-i Gakkaishi, **12**, 203 (1956); C. A., **51**, 11708 (1957).
73. W. D. Millner, Paper Maker Engl., **133**, 210 (1957).
74. F. L. Hudson, W. D. Millner, Paper Technol., **2**, 155 (1961); РЖХим., **1961**, 2П289.
75. H. Stübchen-Kirchner, Österr. Chemiker-Ztg., **63**, 319 (1962); Papier **17**, № 4, L36 (1963); C. A., **58**, 1626 (1963); РЖХим., **1963**, 7Т351.
76. V. Schoeller, Wochenbl. Papierfabrik., **43**, 3222, 3408, 3489, 3673, 4148, 4336 (1912); C. A. **7**, 699 (1913).
77. B. Zschoke Wochenblatt Papierfabr., **44**, 2976, 3165 (1913).
78. B. Haas, Papierfabr., **12**, 891, 919 (1914).
79. P. Klemm, Papier-Ztg., **27**, 961 (1902); Wochenblatt Papierfabr., **63**, 32, 607 (1932).
80. W. E. Baker, Paper Trade J., **91**, № 4, 51 (1930).
81. W. Bohrberg, Allgemeine Papier-Rundschau, № 126 (1953); B. I. P. C., **23**, 591 (1953).
82. H. Sihtola, R. Sumiala, Paper and Timber, **45**, 43 (1963).
83. T. P. Czepiel, TAPPI, **43**, 289 (1960).
84. E. Adler, S. Haggarth, Svensk Papperstidn., **53**, 187 (1960).
85. A. A. Jankowski, TAPPI, **40**, 717 (1957).
86. A. F. Kimberley, J. F. G. Hicks, J. Res. Natl. Bur. Stand., **6**, 819 (1931).
87. F. Wultsch, W. Limontschew, G. Schindler, Das Papier, **17**, 326 (1963).

88. H. Sihtola, *Paperi ja Puu*, **45**, № 3, 71, 78, 80 (1963); H. W. Giertz, *Svensk Papperstidn.*, **62**, 467 (1959).
89. G. G. Davidson, *J. Text. Ind.*, **23**, 95 (1932).
90. C. Birtwell, D. A. Clibbens, A. Geake, B. P. Ridge, Там же, **21**, 85 (1930).
91. C. Birtwell, D. A. Clibbens, B. P. Ridge, Там же, **16**, 13 (1925).
92. W. R. MacMillan, M. A. Sc. Thesis (oct. 1958), Depart. of Chem. Engng University of Toronto.
93. Ch. Pinte, P. Rochas, *Bull. Inst. Text. Fr.*, **61**, 2763 (1956); J. Pinte, Там же, **66**, № 4, 15 (1957).
94. H. W. Giertz, I. Mc. Pherson, *Svensk Papperstidn.*, **59**, 931 (1956).
95. W. H. Rapson, C. B. Andersson, G. F. King, *TAPPI*, **41**, 442 (1958).
96. W. H. Rapson, K. A. Hakim, *Pulp and Paper Mag. Canada*, **58**, 151 (1957).
97. W. H. Rapson, *Can. Chem. Process.*, **46**, 44 (1962); *РЖХим.*, **1962**, 16П459.
98. W. H. Rapson, C. B. Anderson, *Pulp and Paper Mag. Can.*, **58**, № 12, 123 (1958).
99. M. Okada, H. Ida, *J. Japan. TAPPI*, **12**, 514 (1958); *РЖХим.*, **1959**, 51978.
100. Н. И. Никитин, *Химия древесины и целлюлозы*, Изд. АН СССР, М.—Л., 1962, стр. 180—182, 284.
101. L. de Bruyn, Van Ekenstam, *Rec. trav. Chim. Pays-Bas*, **19**, 1 (1900).
102. J. U. Neif, *Ann. der Chemie*, **403**, 204, 340 (1914).
103. H. A. Spoeher, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 328 (1910).
104. H. Euler, *C.*, **33**, 3963 (1945).
105. L. Evan, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 3680 (1930); **53**, 4384 (1931); **58**, 2388 (1930).
106. E. Koch, *Zelw. Kunstseide, Seide*, **46**, 50 (1941).
107. V. Prey, E. Waldmann, W. Krandsky, K. Swoboda, *Monatshefte der Chemie*, **82**, 856 (1951); **83**, 65 (1952); **84**, 93, 116 (1953).
108. F. Petuely, U. Künsberg, Там же, **84**, 116 (1953).
109. F. Petuely, M. Meixner, *Ber.*, **86**, 1255 (1953).
110. S. M. Rollinson, *TAPPI*, **38**, 12, 349 (1955).
111. R. Raway, *Papierwereld*, **16**, 303 (1962); *РЖХим.*, **1963**, 17Т468.
112. L. M. Marraccini, T. N. Kleinert, *Svensk Papperstidn.*, **65**, 123 (1962); *РЖХим.*, **1962**, 15П410.
113. O. A. Kaustinen, N. A. Jappe, *Paperi ja Puu*, **42**, 485 (1960).
114. V. Lorås, *Norsk. Skogind.*, **9**, № 5, 160 (1955); *РЖХим.*, **1957**, 6303.
115. C. M. Varshney, *Ph. Luner. TAPPI*, **44**, 585 (1961).
116. R. H. Homans, *South Pulp and Paper Manufact.*, **25**, № 10, 62—64 (1962); *РЖХим.*, **1963**, 14Т443.
117. *Papierwereld*, **14**, № 2, 367, 377 (1959).
118. J. G. Treffiers, *Papierwereld*, **16**, 239, 248 (1962); *РЖХим.*, **1963**, 3Т442.
119. J. Pinte, *Bull. Inst. Text. Fr.*, **66**, № 4, 15 (1957).
120. A. Roudier, G. Sauret, *Bull. ATIP*, **15**, 53 (1960).
121. A. Roudier, A. Saulquin-Bisson, Там же, **14**, 109 (1959).
122. A. Roudier, G. Sauret, Там же, **14**, 187 (1959).
123. S. Akihito, *J. Soc. Text. and Cell. Inds. Japan*, Sen-i Gakkaishi, **17**, 195 (1961).
124. L. Chadeyron, *Bull. ATIP*, **1954**, 21.
125. I. G. Treffiers, *Papierwereld*, **15**, 69, 79 (1960).
126. T. N. Kleinert, L. M. Marraccini, *Svensk Papperstidn.*, **66**, 189 (1963).
127. R. Machau, G. N. Richards, H. H. Sephton, *Chem. and Ind.*, **1957**, 467; *C. A.*, **51**, 11708 (1957).
128. X. У. Усманов, М. И. Мурашкина, *Труды САГУ*, **84**, 95 (1958); *РЖХим.*, **1959**, 37408.
129. W. B. Archiwal, G. M. Nabar, *Text. Res. J.*, **30**, 872 (1960).
130. A. Meller, *Holzforschung*, **14**, 129—139 (1960).
131. W. K. Wilson, J. L. Harwey, Th. Mandel, Th. Worksmen, *TAPPI*, **38**, 543 (1955).
132. P. B. Back, *Text. J. Australia*, **30**, 1112 (1955); *РЖХим.*, **1956**, 63438.
133. H. Asaoka, A. Suzuki, K. Kydo, *Kôgyô Kagaku Zashi*, **59**, 161, 6 (1956); *C. A.*, **51**, 10051 (1957).
134. U. Albertson, O. Samuelson, *Svensk. Papperstidn.*, **64**, № 3, 86 (1961).
135. L. Beemann, и другие, *Papper Trade J.*, **121**, TS 217 (1947).
136. O. Sedivy, *Papier a Celulosa*, **18**, 10, 14 (1963).
137. T. Gorska, *Przegl. Papiern.*, **19**, 116—120 (1963).
138. A. H. Nadelman, *TAPPI*, **45**, A165 (1962).
139. F. Wultsch, G. Schindler, *Wochenblatt für Papierfabrik.*, **91**, 147 (1963).
140. J. C. Tongren, *Paper Trade J.*, **107**, 76 (1938).
141. E. V. White, J. N. Schwartz, Q. P. Peniston, H. S. Schwartz, J. L. McCarthy, H. Hibbert, Там же, **113**, TS 299 (1941).
142. A. H. H. Royen, *TNO-News*, **13**, 70—72 (1958); *РЖХим.*, **1959**, 218561.

143. G. Nederveen, A. H. H. Royen, *La Papeterie*, **75**, 797 (1953).
144. H. Chatterjee, A. K. Mazumdar, *Text. Res. J.*, **29**, 282 (1959).
145. Р. Р. Яброва, *Бум. пром.*, **32**, № 1, 15 (1957).
146. A. H. H. Royen, *Bull. ATIP*, **1957**, 223.
147. A. Gluchowska, A. Winczakiewicz, *Przegląd Papierniczy*, **1961**, 133.
148. Th. N. Kleinert, W. Wincor, *Textil Rundschau*, **9**, 201 (1954).
149. Gh. Rozmarin, *Autoreferatul dizertației de candidat*. Institutul Politehnic, Iași, 1963.
150. Cr. Simionescu, E. Poppel, A. Lupuleasa, *Celuloză și Hirtie*, **12**, 313 (1963).
151. Н. Я. Солечник, Н. Е. Трухтенкова, *ЖПХ*, **29**, 416 (1956).
152. A. H. H. Royen, *Papierwereld*, **12**, 219 (1958).
153. N. J. Stalter, A. F. Chadwick, *Paper Trade J.*, **142**, 54 (1958); *РЖХим.*, **1959**, 44415.
154. T. Yuithiro, Y. Fukyo, *Kōgyō Kagaku Zasshi*, **64**, 1115, A66 (1961); *РЖХим.*, **1962**, 2П464.
155. T. Eich, *Papier (BDR)*, **14**, 657 (1960); *РЖХим.*, **1961**, 16П424.
156. R. C. Klye, *APPITA*, **14**, № 6, 21 (1961).
157. Д. М. Фляте, см. ²⁷, стр. 72.
158. Б. М. Товбин, *Бум. пром.*, **12**, № 5, 43 (1937).
159. Л. И. Журина, *Вестник электропром.*, **1938**, № 6, 33.
160. З. Л. Зосим, *Бум. пром.*, **34**, № 7, 9 (1959).
161. Т. А. Правилова, *Сб. Новые методы реставрации и консервации документов и книг*, Изд. АН СССР, М.—Л., стр. 102.
162. I. Yoshino, *J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Soc.*, **61**, № 1, 127 (1958).
163. Y. Saito, S. Yamataka, T. Hino, *J. Inst. Electr. Engn. Japan*, **77**, 1610 (1957); *РЖХим.*, **1959**, 44461.
164. Y. Yuchiro, S. Yutaka, M. Michiharu, *J. Japan. TAPPI*, **13**, 795 (1959); *РЖХим.*, **1961**, 15П534.
165. J. Fabre, *Rév. gén. électr.*, **66**, 17, (1957); *РЖХим.*, **1958**, 13240; *Bull. Soc. Franc. Electr.*, **9**, 409 (1959); *РЖХим.*, **1960**, 33295.
166. S. Kitahara, I. Fukuhara, *J. Japan. Forest. Soc.*, **1957**, 187; *РЖХим.*, **1958**, 13249.
167. L. E. Hessler, H. Workmann, *Text. Res. J.*, **29**, 487 (1959).
168. H. Demus, *Faserforsch. und Textiltechnik*, **7**, 357 (1956).
169. Ю. С. Васильев, *Хим. волокна*, **1961**, № 3, 28.
170. W. Sieger, *Dissertation. Techn. Hochschule, Stuttgart*, 1954. *Z. Vereines deutsch. ingn.* **96**, № 22, 764 (1954); *РЖХим.*, **1956**, 30973.
171. А. Б. Пакшвер, И. А. Сегалевич, *Хим. волокна*, **1961**, № 2, 37.
172. A. Agster, *Melliand Textilberichte* **37**, 1338 (1956); *РЖХим.*, **1957**, 46423.
173. H. Yto, *J. Soc. Text. and Cell. Ind. Japan.*, **12**, 671, 740 (1956); *РЖХим.*, **1958**, 75871.
174. А. В. Моторина, А. А. Конкин, *Текст. пром.*, **1958**, № 7, 18.
175. W. D. Major, *TAPPI*, **41**, 530 (1958).
176. Т. А. Финкельштейн, *Диссертация. Лесотех. академия им. С. М. Кирова*, 1954. *РЖХим.*, **1955**, 1Д1347.
177. R. F. Schwenker мл., E. Passu, *Chem. a. Engng. Data Ser.*, **2**, 83 (1957); *C. A.*, **52**, 3327 (1958).
178. A. Pascault, G. Sauret, *C. r.*, **246**, 608 (1958).
179. F. Yoshimura, *Kōgyō Kagaku Zasshi* **60**, 1166 (1957); *C. A.*, **53**, 12660 (1959).
180. O. A. Kuriyama, *Mokuzai Gakkaishū*, **4**, 30 (1958); *C. A.*, **52**, 12379 (1958).
181. K. Minami, H. Orii, *Nipon Kingaku Kaishi*, **39**, 474 (1957); *C. A.*, **52**, 12393 (1958).
182. D. L. Simms, *Combust. Flame*, **6**, 303 (1962); *C. A.*, **58**, 9320 (1963).
183. J. Kowalski, *Koks, smola, gaz.*, **1957**, № 12, 12; *C. A.*, **51**, 18582 (1957).
184. G. Kowalski, H. Krysik, *Brennstoffchemie*, **40**, 227 (1959); *C. A.*, **53**, 18476 (1959).
185. I. A. Beenan, J. S. Reichert, *TAPPI*, **36**, 216 (1953).
186. W. Weltzian, G. Stollmann, M. Schotte, *Zellw. Kunstseide, Seide*, **46**, 379, 425, 481 (1941).
187. S. L. Madorsky, V. E. Hart, S. Strauss, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **60**, 343 (1959).
188. O. Sugio, O. Akira, H. Toshiko, *Kōgyō Kagaku Zasshi*, **63**, 1448 (1960).
189. H. Veith, *Koll. Ztschr.* **150**, 14 (1957); *РЖХим.*, **1957**, 57729.
190. A. Stamm, *Ind. and Engn. Chem.*, **48**, 413 (1956); *РЖХим.*, **1957**, 64880.
191. Н. Ф. Бакеев, *Вестник АН СССР*, **1961**, № 6, 91; *РЖХим.*, **1962**, 6Р88.
192. Y. Yoshino, *Kobunshi*, **8**, 279 (1959); *РЖХим.*, **1960**, 59785.
193. Yoshino, Senda, Sumikawa, *J. Soc. Text. and Cell. Ind. Japan.*, **11**, 330 732 (1953); *РЖХим.*, **1957**, 6288.

194. О. П. Голова, Е. А. Андриевская, А. М. Пахомов, И. М. Мерлис, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 389.
195. О. П. Голова, А. М. Пахомов, Е. А. Андриевская, Там же, **1957**, 1499.
196. О. П. Голова, А. М. Пахомов, Е. А. Андриевская, Е. Г. Крылова, Там же, **1957**, 519.
197. О. П. Голова, А. М. Пахомов, И. И. Николаева, Там же, **1957**, 519.
198. О. П. Голова, Н. С. Маят, Е. А. Андриевская, Высокомол. соед., **2**, 337 (1960).
199. О. П. Голова, Н. С. Маят, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 891.
200. О. П. Голова, Тр. ин-та лесохоз. проблем АН ЛатвССР, **1955**, № 8, 49—54.
201. О. П. Голова, А. М. Пахомов, Е. А. Андриевская, ДАН **112**, 430 (1957).
202. F. H. Holmes, C. J. G. Shaw, J. Appl. Chem., **11**, 210 (1961); C. A., **55**, 22807 (1961).
203. R. Farquhar, L. Winter, D. Pesant, B. A. McLaren, Canad. Text. J., **73**, № 3, 51 (1956); РЖХим., **1957**, 16903.
204. Д. В. Тищенко, Д. Федорищев, ЖПХ, **26**, 393 (1955).
205. В. Н. Сергеева, Изучение процессов превращения и распада древесной ткани и ее высокомолекулярных компонентов под влиянием термического воздействия. (Совокупность работ на соискание ученой степени д-ра хим. наук). Изд. АН Латв. ССР, Отд. хим. и геолог. наук, Рига, 1962.
206. В. И. Шарков, Т. А. Щеглова, ЖПХ, **36**, 1326 (1963).
207. В. И. Шарков, В. Норина, О. А. Добуш, Сб. Тр. ВНИИГС, **1955**, № 3, 41.
208. A. Meller, TAPPI, **45**, 481 (1963); Svensk Papperstidn., **65**, 629 (1962); РЖХим., **1963**, 8Т572.
209. Х. У. Усманов, Т. И. Сушкевич, ДАН УзССР, **1956**, № 10, 21.
210. Х. У. Усманов, Е. И. Калабановская, Г. Ш. Талинов, Узб. хим. ж., **1960**, № 5, 13.
211. B. B. Mithel, G. H. Webster, W. H. Rapson, TAPPI, **40**, 1 (1957).
212. O. Ant-Wuorinen, A. Visapää, Paperi ja Puu, **12**, 317 (1960).
213. W. M. Corbett, G. N. Richards, Svensk Papperstidn., **60**, 791 (1957).
214. A. Parisot, Ann. Sci. Text. Belge, **1955**, 185.
215. I. Sakurada, Y. Sakaguki, Kyoto Daggaku Nippon Kag. Ken. Koen. **16**, 63 (1959); C. A., **54**, 7139 (1960).
216. O. Samuelson, O. Gragnård, K. Jönsson, K. Schramm, Svensk Papperstidn., **56**, 779 (1953).
217. В. И. Шарков, Тр. ин-та лесохоз. пробл. АН ЛатвССР, **1955**, № 8, 23.
218. M. Aubry, Bull. Inst. Text. Fr., **66**, 53 (1957).
219. O. Ant-Wuorinen, Paperi ja Puu, **37**, 335 (1955).
220. M. Staudinger, Bull. ATIP, **6**, 103 (1952).
221. G. V. Schultz, La Papeterie, **1956**, 113.
222. Ch. Legrand, C. r., **247**, 1876 (1958).
223. В. Н. Сергеева, А. Ф. Иевиньш, Э. Ю. Янсон, Изв. АН ЛатвССР, **1956**, № 2, 81.
224. H. Bauttemy, C. r., **240**, 304 (1955).
225. О. П. Голова, Р. Г. Крылова, И. И. Николаева, Высокомол. соед., **1**, 1295, (1959).
226. A. Jullander, B. G. Rånby, Svensk Papperstidn., **61**, 680 (1958); C. A., **53** 17505 (1959).
227. A. Sippel, Textilpraxis, **10**, 1131 (1955).
228. T. Abe, S. Tobitawa, Y. Namura, Bull. Chem. Soc. Japan., **31**, 1041 (1958); C. A., **53**, 18477 (1959).
229. M. A. Milet, R. M. Seborg, L. L. Zoch, F. J. Massueli, TAPPI, **44**, 636 (1961); C. A., **49**, 3693 (1962).
230. Н. Г. Беленькая, Н. Я. Солечник, Т. Н. Стрельцова, См. ²⁷, стр. 28.
231. W. K. Willson, B. W. Forshee, Plast. Engn. J., **15**, 146 (1959).
232. S. Okajima, K. Inoue, M. Yazawa, J. Text. Cell. Ind. Japan., **18**, 670 (1962).
233. I. Kido, K. Suzuki, T. Takamatsu, Там же, **18**, № 7, 562 (1962).
234. R. Jeffrie, J. Text. Inst. Trans., **51**, 441 (1960).
235. В. И. Курлянкина, О. П. Козьмина, Высокомол. соед., **5**, 785 (1963).
236. R. Specklin, Bull. Inst. Text. Fr., **66**, 67 (1957).
237. M. Nukohyuo, N. Nanao, K. Yashuo, Toshiuba Rev., **16**, 1161 (1961); РЖХим., **1962**, 9П557.
238. В. И. Садовникова, Х. У. Усманов, О. П. Козьмина, ЖПХ, **36**, 2522 (1963).
239. Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, М. В. Ковалева, Высокомол. соед., **2**, 581 (1960).
240. W. T. Scribner, W. L. Bullock, W. L. Ward, Text. Res. J., **24**, 819 (1954).
241. К. И. Андреев, И. Самсонов, ДАН, **114**, 815 (1957).

242. L. R. Koller, UV-Radiation, N.-Y. J. Wiley and Sons Inc., 1952, 122.
243. А. Мейер, Э. Зейтц, Ультрафиолетовое излучение, ИЛ, М., 1952, стр. 21—22.
244. A. Girard, Ann. Chim. phys., **24**, 337 (1881).
245. G. Witz, Bull. Soc. (Rouen), **1883**, № 11, 188.
246. G. A. Richter, Ind. Engn. Chem., **27**, 177, 432 (1935).
247. S. Köhler, Tek. Tid., **7**, 49 (1935).
248. P. Klemm, Klimsch's Jahrbuch Frankfurt A. M., **2**, 32 (1901).
249. P. Klason, Svensk. Kem. Tid., **1912**, 86; C. A., **8**, 245 (1914).
250. M. Aribert, F. M. Bouvier, Papeterie, **42**, 338, 386 (1920); C. A., **14**, 2551 (1920).
251. R. W. Sindal, Paper Technology, London, Griffin and Co., 1920, стр. 10—11.
252. W. Herzberg, Wochenblatt für Papierfabrik, **56**, № 2, 35 (1925).
253. H. F. Lewis, E. A. Reineck, D. Fronmüller, Paper Trade J., **121**, 44, 76 (1945).
254. G. Champetier, R. Marton, Bull. Soc. Chim. France, **5**, 102 (1943).
255. J. D. Dean, C. M. Flemming, R. T. O'Connor, Text. Res. J., **22**, 609 (1952).
256. P. Klemm, Paper Makers Monthly J., **41**, 118 (1903); № 5, 154 (1903); Pulp and Paper Mag. Can., **1**, 155 (1903).
257. H. Bakker, Chem. Weekblad., **34**, 543 (1937); Zellstoff und Papier, **18**, 160 (1938); C. A., **32**, 3958 (1938).
258. P. A. Nolan, J. A. Van der Akker, W. A. Wink, Paper Trade J., **121**, 33 (1945).
259. J. A. Van der Akker, M. F. Lewis, G. W. Jones, M. A. Buchanan, TAPPI, **32**, 187 (1949).
260. H. F. Launer, W. K. Wilson, J. Res. Natl. Bur. Stand., **30**, 55 (1943).
261. M. Marini, Paper Trade J., **87**, 59 (1928); Bol. Stag. Sper. Carta, **6**, 16 (1927).
262. G. Barr, J. H. Hadfield, J. Text. Inst., **18**, T490 (1927).
263. R. Cantieni, Dissertation, Bâles, 1932.
264. P. Beyersdorfer, W. Hess, Ber., **57**, 1708 (1924).
265. J. H. Flynn, W. K. Wilson, W. L. Morrow, Mod. Packaging, **32**, 151 (1958); РЖХим., **1960**, 59784; Imbalaggio, **10**, № 51, 16 (1959); РЖХим., **1960**, 75759.
266. H. R. Launer, W. K. Wilson, J. Am. Chem. Soc., **71**, 958 (1949).
267. J. H. Flynn, W. K. Wilson, W. Morrow, J. Res. Natl. Bur. Stand., **60**, 229, (1958); C., **28**, 9234 (1960).
268. W. D. Major, TAPPI, **41**, 530 (1958).
269. H. Sihtola, B. C. Fogelberg, Paperi ja Puu, **36**, 430 (1954); РЖХим., **1956**, 37809.
270. L. H. Spinner, TAPPI, **45**, 495 (1962).
271. P. W. Cunliffe, F. D. Farrow, J. Text. Inst., **19**, T169 (1928).
272. P. A. Stillings, P. J. Van Nostrand, J. Am. Chem. Soc., **66**, 753 (1944).
273. G. A. Richter, F. L. Wells, TAPPI, **39**, 603 (1956).
274. A. E. Williams, Wuord's Paper Trade Rev., **141**, 1167 (1954). РЖХим., **1956**, 45131.
275. R. H. McClaren, F. L. Wells, J. V. Rosequist, D. F. Ingerick, TAPPI, **45**, 789 (1962).
276. Ph. Luner, D. Chen, TAPPI, **46**, 93 (1963).
277. Gh. N. Rozmarin, Cr. I. Simionescu, Buletinul I. P. I. Seria nouă, **8** (12), 167 (1962).
278. J. W. Rowen, F. H. Forziati, R. E. Reeves, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4484 (1951).
279. J. E. Cadotte, G. G. S. Dutton, J. Y. Goldstein, B. A. Lewis, F. Smith, J. W. Van Cleve, Там же, **79**, 69 (1957).
280. E. Treiber, Svensk Papperstidn., **58**, 185 (1955); РЖХим., **1955**, 53857.
281. C. Ellis, A. A. Wells, E. E. Heyroth, The Chemical Action of UV Rays, Reinhold Publish. Corporation, N.-Y., 1941, 208.
282. A. Béelik, J. K. Hamilton, Das Papier, **13**, № 5—6, 77 (1959); J. Org. Chem., **26**, 5074 (1962); РЖХим., **1962**, 16P74.
283. E. J. Pagé, Text. Res. J., **23**, 28 (1933).
284. Г. Н. Розмарин, Кр. И. СимIONESCU, ЖПХ, **36**, 1808 (1963).
285. R. E. Montonna, C. C. Winding, Ind. Engn. Chem., **35**, 782 (1943).
286. T. S. Lawton, H. K. Nason, Там же, **36**, 1128 (1944).
287. R. L. Tichener, J. Polymer Sci., **1**, 217 (1946).
288. А. А. Стрелихеев, В. А. Деревницкая, Основы химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, М., 1961, стр. 275.
289. Cr. Simionescu, E. Poppe, Studii și cerc. št. Acad. RPR, Fil. Iași, **4**, № 1—4, 257 (1953).
290. В. И. Кондратьев, Свободные радикалы — активная форма вещества, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 44.
291. О. Б. Запольский, Высокомолекулярные соединения, **3**, 376 (1961).
292. J. H. Flynn, J. Polymer. Sci., **27**, 83 (1958).

293. F. Fliedner, Bull. ATIP, 1960, 173.
294. И. К. Белая, Бум. пром., 1957, № 9, 9.
295. Cr. Simionescu, E. Poppel, Studii și cerc. št. Acad. RPR, Fil. Iași, 5, № 3—4, 153 (1954).
296. Cr. Simionescu, E. Poppel, Ind. lemn. cel. și hîrtie, 2, No 3, 25 (1953).
297. R. Raway, Papier, carton et cellulose, 10, 123 (1961); РЖХим., 1962, 14П485.
298. H. Bogaty, S. Kenneth, S. Campbell, W. D. Appel, Text. Res. J. 22, 81 (1952).
299. J. H. Lanigan, J. Text. Inst. 1948, № 5, T285.
300. G. Centola, Bull. ATIP, 5, 111 (1951).
301. Б. Е. Геллер, И. М. Мескин, Высокомол. соед., 2, 29 (1960).
302. О. П. Голова, В. И. Иванов, И. И. Николаева, Тр. 4-й конф. по высокомолек. соед., М., 1948, стр. 27.
303. P. Arlow, A. Jansen, Wochenblatt für Papierfabrik, 81, 8 (1953).
304. W. H. Aiken, TAPPI, 41, A196 (1958).
305. W. Lang, E. Treiber, E. Mader, Rayon, Zellwolle u. a. Chemiefasern 1955, 383.
306. W. Lang, Papier, 10, № 3—4, 41 (1956).
307. N. Iwanow, R. Scheider, Bull. Inst. Text. Fr., 63, № 10, 7 (1956); Rayon, Zellwolle u. a. Chemiefasern, 1957, 556.
308. J. Schurz, R. Kiensz, Svensk Papperstidn, 61, 844 (1958); РЖХим., 1959, 59374.
309. A. B. Sen Gupta, S. K. Majumdar, W. G. McMillan, Sci. and Cult., 1960, 443; РЖХим., 1960, 71870.
310. H. P. Bhattacharjee, Jute and Gummy Rev., 10, 451 (1959); РЖХим., 1960, 29271.
311. H. M. Ulrich, Prakt. Chem., 5, 235 (1954).
312. Th. Kleinert, V. Mössmer, Textil Rundschau, 10, 353 (1955).
313. A. Agster, Melliand Textilber., 36, 1 (1955).
314. A. Agster, Там же, 35, 1209 (1954).
315. B. C. M. Dorset, Text. Manufacturer, 88, 394 (1962).
316. G. Zaitoun, C. r., 254, 2980 (1962).
317. Р. М. Щеголева, Т. Д. Захарова, Текст. пром., 1962, № 10, 61.
318. F. A. Abadie-Maumert, Norsk Skogind., 2, 28 (1960).
319. S. Claeson, G. Palm, G. Wettermark, Arkiv Kemi, 17, 579 (1961); РЖХим., 1962, 11П449.
320. G. S. Egerton, A. G. Roach, Nature, 180, 189 (1957); J. Colloid Sci., 12, 274 (1957); C. A., 51, 17156 (1957).
321. S. Claeson, G. Wettermark, Arkiv Kemi, 17, 355 (1961).
322. J. Jortner, J. Polym. Sci., 37, 199 (1959).
323. J. Schurz, D. Kaempgen, M. Schlor, K. Windisch, Papier, 17, 556 (1963).
324. О. Б. Запольский, Высокомол. соед., 5, 68 (1963).
325. B. C. Bera, S. D. Kapila, D. A. L. Rao, J. of Sci. and Ind. Res., 21D, 444 (1962).
326. P. N. Agarwal, B. C. Bera, L. K. Chaturvedi, Indian J. of Technology 1, 356 (1963).
327. А. Д. Вирник, К. Маликамов, З. А. Роговин, Хим. волокна, 1963, 47.
328. Canad. Chem. Process., 42, 46 (1962).
329. H. Sihtola, N. E. Virkola, Norsk Skogind, 12, 87 (1958); Paper och Trä, 40, 579, 627 (1958); 41, 35 (1959).
330. H. Sihtola, Paperi ja Puu, 45, 71 (1963).
331. H. Sihtola, B. Anthoni, Y. Hentola, I. Pelenius, N. E. Virkola, Там же, 40, 579 (1958).
332. H. Sihtola, B. Anthoni, Y. Hentola, I. Pelenius, N. E. Virkola, Там же, 40, 627 (1958).
333. H. Sihtola, N. E. Virkola, Там же, 41, 5 (1959).
334. N. A. Jarpe, O. A. Kaustinen, TAPPI, 42, 206 (1959).
335. О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, ЖПХ, 31, 601 (1960).
336. Ф. И. Садов, Действие света и атмосферных условий на хлопчатобумажные ткани, Гизлегпром, М., 1945.
337. W. Bubser, Ztschr. Ges. Textilind., 65, 108 (1963).
338. F. Schafizeden, M. L. Wolfram, McWain, J. Am. Chem. Soc., 81, 1221 (1959).

Ясский политехнический институт
кафедра природных и синтетических макромолекул
Румыния