

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СООН И Н₂О В ЦЕЛЛЮЛОЗАХ
МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

И. Н. Ермоленко, С. С. Гусев

В составе продуктов окисления целлюлоз преобладают карбоксильные и карбонильные группы, определяющие основные свойства продуктов. Существующие химические методы определения содержания этих групп неудовлетворительны. Результаты таких анализов существенно зависят от состояния волокон целлюлозы [1]. В некоторых случаях исследуемая целлюлоза в процессе анализа подвергается гидролитическим, окислительным и другим превращениям. Многие реакции, используемые для этих целей, не протекают количественно. Поэтому применение физических методов предпочтительнее [2].

Спектроскопические методы анализа свободны от большинства недостатков, присущих химическим методам. Однако исследование затрудняется интенсивным светорассеянием волокнистых объектов. Приготовление растворов целлюлозных материалов или приготовление тонких пленок путем регенерации целлюлозы из эфиров невозможно без их химических изменений. В некоторых работах сделаны попытки различными способами уменьшить светорассеяние волокнами. Для этого были применены жидкие и твердые иммерсионные среды [3—7], что позволило получить достаточно удовлетворительные спектры. Однако иммерсионные среды, даже твердые, часто неиндивидуальны к исследуемым продуктам [8]. С одной стороны, эти среды искажают спектры поглощения, а с другой — применяемые методики в большинстве случаев требуют тщательного измельчения волокон, которое всегда сопровождается деструкцией целлюлозы и окислительными реакциями.

Несомненное преимущество имеет методика приготовления прозрачных пленок из волокон путем прессования высоким давлением без добавления каких-либо иммерсионных сред [8, 9]. Она успешно применена для некоторых качественных и полуколичественных исследований [10—13], но имеет ряд ограничений при решении структурных задач и задач, связанных с необходимостью получения очень тонкого поглощающего слоя.

Так как важнейшей характеристикой окисленных целлюлоз является содержание карбоксилов, настоящая работа имела целью прежде всего исследовать возможность количественного определения этих групп. Одновременно с этим по спектрам поглощения проводилось определение влажности модифицированных целлюлоз. Инфракрасная спектроскопия уже успешно использовалась для определения влажности ряда органических веществ. Существующие способы определения влажности целлюлоз ненадежны, так как в большинстве случаев требуют высушивания образцов (нагреванием или экстракцией). Сушка целлюлозы в мягких условиях никогда не протекает количественно, а в жестких — сопровождается разложением исследуемого материала с выделением воды.

Объектами исследования служили хлопковые целлюлозы, окисленные йодной кислотой и хлоритом натрия по методике, описанной в ли-

тературе, и содержащие различное количество карбоксилов и сорбиранной воды, а также этилцеллюлозы, содержащие карбоксильные группы.

Спектры поглощения измерялись на инфракрасном спектрометре ИКС-11 с призмой NaCl, в спектральной области 1500—2000 см⁻¹ по методике, описанной в [8, 9].

Рассчитывались D/d — оптические плотности, отнесенные к единице толщины.

Карбоксильные группы можно определять по полосам поглощения валентных или деформационных колебаний OH, а также по полосам валентных колебаний C = O. Однако для целей определения карбоксилов более удобна область 1750—1540 см⁻¹ (5,7—6,5 μ). В этой области лежит частота валентного колебания C = O, исследованная в спектрах многочисленных альдегидов, кетонов и карбоновых кислот. Поглощение при 1740 см⁻¹ чрезвычайно чувствительно к ближайшему окружению группы C = O. Так, интенсивность поглощения C = O в карбоксилах значительно больше, чем в кетонах. Поэтому использование модельных низкомолекулярных веществ для определения коэффициента поглощения группы COOH в окисленных целлюлозах затруднительно. Измерения спектров в рассматриваемой области использовались ранее для изучения окисления полиэтилена [14], каучука и некоторых других полимеров, включая и целлюлозу [15].

В окисленных целлюлозах одновременно с карбоксильными присутствуют также кетонные и альдегидные группы. На практике, при изучении целлюлоз в спектрах поглощения, наблюдается только одна полоса в области 1740 см⁻¹. При значительной величине светорассеяния, которое всегда сопровождает поглощение целлюлоз, и при близком расположении всех карбонильных полос, последние не разрешаются при помощи призмы из NaCl. Кроме того, вблизи рассматриваемой области поглощает адсорбированная вода.

Так как в поглощении при 1740 см⁻¹ участвуют как карбоксильные, так и карбонильные группы, последние мешают определению карбоксилов. Поэтому, как показано ранее [10], попытки подобных определений по этой сложной полосе для различных типов окисленных целлюлоз не могут дать надежных результатов. К такому же заключению пришли О'Коннор и др. [5], которые сделали вывод, что инфракрасная спектроскопия вообще не применима к определению карбоксилов в окисленных целлюлозах.

В общем случае эту задачу удалось решить лишь с применением комбинированного метода, включающего проведение ионообменной реакции с последующим спектральным определением карбоксилов по полосе поглощения возникающих карбоксилатных групп [10, 11, 13]. Этот более сложный метод, использованный ранее для изучения полиэтилена [16], пригоден для анализа различных типов окисленных целлюлоз и позволяет одновременно определять кетогруппы.

Для целей, стоящих в данной работе, где нас интересует оценка возможностей количественного определения при использовании метода прессования пленок большим давлением, мы ограничились исследованием области 1740 см⁻¹ в спектрах окисленных целлюлоз, не подвергавшихся ионообмену, и выбирали только такие окисленные целлюлозы, которые не содержали свободных карбонильных групп (целлюлозы, окисленные персидатом и хлоритом, для которых это условие выполняется [12, 17]). Полученные спектры поглощения приведены на рис. 1. Содержание карбоксильных групп устанавливалось в исследуемых образцах кальций-ацетатным методом. Этот ионообменный метод, чаще всего применяемый в последнее время, использован как наиболее надежный. Каждый образец анализировался многократно. Концентрация карбоксильных групп выражалась в грамм-эквивалентах на 100 г полимера.

На рис. 1 и 2 приведены оптические плотности, отнесенные к единице толщины в максимуме полосы CO при 1740 см^{-1} для окисленных целлюлоз в зависимости от содержания карбоксильных групп по данным химического анализа. Удовлетворительная линейность на этом графике свидетельствует о применимости данного спектрального метода для количественного анализа.

Хорошее совпадение результатов химического и спектрального определения карбоксилов по полосе C = O может служить еще одним подтверждением отсутствия свободных карбонильных групп в целлюлозах, окисленных йодной кислотой и хлоритом. В противном случае, подобная линейная зависимость могла возникнуть только при содержании карбонильных групп, пропорциональном содержанию карбоксилов, как это было в работе Форциати с сотрудниками [18]. Для

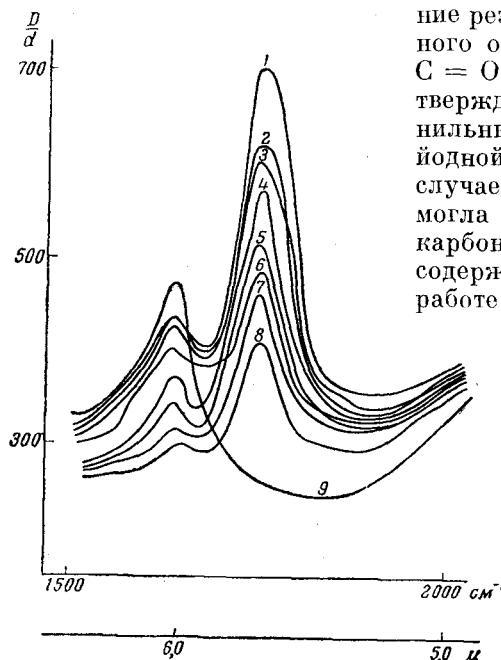


Рис. 1. Спектры поглощения дикарбоксилцеллюлоз.

Содержание карбоксильных групп: 1—0,330; 2—0,233; 3—0,0210; 4—0,150; 5—0,122; 6—0,110; 7—0,067; 8—0,020 г-экз на 100 г полимера; 9—спектр поглощения нативной целлюлозы. Ее влажность — 10,6 %. Толщина слоя d — в см. D — оптическая плотность

приготовления серии образцов, различающихся по содержанию COOH, эти авторы разбавляли один и тот же образец окисленной целлюлозы порошком неокисленной. Содержание карбоксилов рассчитывалось затем из количества окисленной целлюлозы в смеси, причем, естественно, отношение COOH/CO оставалось постоянным. Вследствие этого указанные исследователи и пришли к ошибочному выводу о возможности количественно определять карбоксилиды во всех окисленных целлюлозах только по полосе CO при $5,75 \mu$.

Наши опыты с монокарбоксилцеллюлозами показали, что в этом случае не наблюдается линейной зависимости коэффициента поглощения CO от содержания группы COOH [13].

Для оценки чувствительности применяемого метода были получены также спектры трех образцов термообработанных этилцеллюлоз с малым содержанием карбоксильных групп (рис. 3)¹. Для образца с наименьшим содержанием карбоксилов (I группа COOH на 100 элементарных звеньев макромолекулы) в спектре еще наблюдается поглощение при 1740 см^{-1} . Поэтому чувствительность методики в благоприятных условиях опыта может достигать I группы COOH на 100 звеньев. Необходимо отметить, что для эфиров целлюлозы, когда без химических модификаций легко получать растворы и прозрачные пленки, применение метода прессования нецелесообразно.

В нашей работе использовался однолучевой спектрометр сравнительно низкой чувствительности. Поэтому было необходимо проведение большого числа параллельных определений. Применение одного из высокочувствительных двухлучевых приборов позволит достичь значительно более высокой точности измерений.

¹ Образцы получены и проанализированы в лаборатории Гликмана и Ефремовой.

Имея спектры поглощения серии образцов окисленных целлюлоз с различным содержанием карбоксильных групп, легко рассчитать коэффициент поглощения в максимуме полосы CO карбоксильных групп целлюлозы. Пренебрегая различием светорассеяния окисленных целлюлоз,

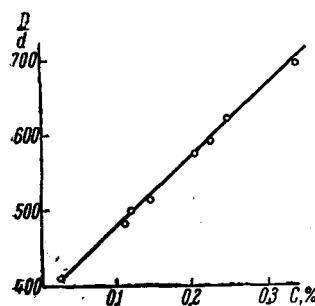


Рис. 2

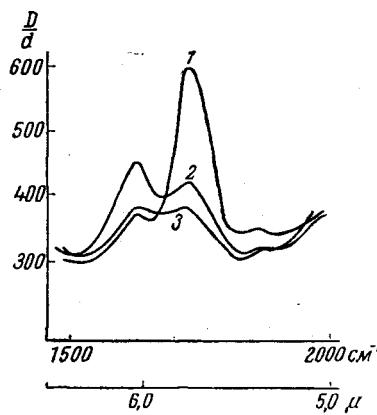


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения в максимуме поглощения при 1730 см^{-1} от содержания карбоксильных групп в образцах дикарбоксилцеллюлоз (в г-экв на 100 г полимера)

Рис. 3. Спектры поглощения этилцеллюлоз, содержащих карбоксильные группы:

1—1 группа СООН на 15; 2—1 группа на 75; 3—1 группа на 100 элементарных звеньев макромолекулы

мало различающихся по степени окисления, мы определили увеличение интенсивности полосы CO в зависимости от соответствующего увеличения содержания карбоксилов. Таким способом исключается влияние светорассеяния и возможного постоянного некарбоксильного поглощения в рассматриваемой спектральной области. Результаты расчета даны в таблице. В первом столбце приведены значения концентраций карбоксильных групп в образцах дикарбоксилцеллюлоз; во втором — разности этих значений между первым и последующими образцами; в третьем столбце даны значения оптических плотностей, отнесенных к единице толщины при 5,75 μ в спектрах соответствующих образцов (рис. 1), в четвертой — разности этих величин между первым и последующими. В пятом столбце приведены те же величины в расчете на 1 г-экв в 100 г по-

Свойства окисленных целлюлоз

Образец, №	СООН m, г-экв	Δm , СООН г-экв	D	$\Delta (D)$	$\Delta (D) \Delta m = K$	% Н ₂ O
1	0,330	0,097	700	80	825	10,0
2	0,233	0,120	620	100	835	9,8
3	0,210	0,180	600	150	839	8,2
4	0,450	0,208	550			5,73
5	0,122	0,220	510	190	865	4,4
6	0,110	0,263	490	210	950	7,3
7	0,067	0,310	460	240	913	4,0
8	0,020		400	310	970	1,35

лимера. В таблицу также внесены значения влажности исследуемых образцов, полученные весовым методом.

Коэффициент поглощения в максимуме полосы $C = 0$ на единицу концентрации карбоксильных групп составляет величину порядка $880 \text{ 1/cm} \cdot \text{г-экв}$ ($\pm 10\%$). Аналогичное определение этой величины для этилцеллюлозы дает значение порядка $860 \text{ 1/cm} \cdot \text{г-экв}$. Удовлетворительное совпадение позволяет полагать, что исследуемые термообработанные этилцеллюлозы различаются преимущественно накоплением карбоксильных групп, и коэффициент поглощения не зависит от природы целлюлозного материала.

Результаты опытов показывают, что примененный для приготовления образцов метод прессования не сопровождается какими-либо значительными эффектами, препятствующими количественному анализу, за исключением уже упомянутой трудности приготовления образцов малой толщины.

Помимо проверки применимости методики для определения химического состава модифицированной целлюлозы, представляет интерес установить пригодность этой методики также для определения веществ, адсорбированных целлюлозой, в частности наиболее важного из них — воды.

Адсорбированная вода имеет несколько областей поглощения в инфракрасной области. Особенно сильны зоны поглощения в области 3300 см^{-1} (3μ) и 1640 см^{-1} ($6,07 \mu$). Содержание сорбированной воды в целлюлозах лучше определять по полосе поглощения при 1640 см^{-1} (см. рис. 1), относящейся к деформационному колебанию молекулы воды, так как в этой области исследованию поглощения не препятствуют гидроксили целлюлозы.

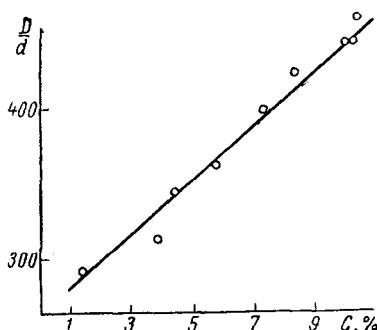
На рис. 4 приведены оптические плотности, отнесенные к единице толщины в максимуме полосы в области 1640 см^{-1} в зависимости от содержания сорбированной воды (см. таблицу). Спектральные данные удовлетворительно согласуются с результатами независимого весового определения.

Рис. 4. Зависимость коэффициента поглощения в максимуме поглощения при 1640 см^{-1} от содержания воды в образцах дикарбоксилцеллюлоз (см. рис. 1 и таблицу)

В опыте были использованы нативная целлюлоза и образцы целлюлоз, значительно отличающиеся по содержанию карбоксильных и альдегидных групп.

По полосе поглощения 1640 см^{-1} определяется суммарное содержание воды в целлюлозе. Вода может связываться гидроксилами целлюлозы ($8-10\%$) и другими функциональными группами, в частности карбоксилами. Кроме того, вода конденсируется в капиллярах и крупных порах, образуя частицы размером порядка 100\AA . В более плотно упакованные области целлюлозы вода в основном не проникает. Все особенности механизма сорбции поддаются анализу по другим полосам поглощения структур целлюлозы и воды. В случае анализа при малых содержаниях влаги могут возникать затруднения при наличии полос поглощения, перекрывающихся с полосами воды. Подобное явление наблюдается в спектрах поглощения при изучении солей окисленных целлюлоз.

Таким образом, хорошее совпадение данных спектрального и химического анализов показывает следующее. Количественное определение по инфракрасным спектрам поглощения карбоксильных групп и сорбированной воды при их совместном присутствии в целлюлозных материалах возможно, несмотря на сравнительно близкое расположение соответствующих полос поглощения.



Авторы благодарны А. Н. Севченко и Б. И. Степанову за внимание к работе, В. И. Иванову и С. А. Гликману за любезно предоставленные образцы модифицированных целлюлоз.

Выводы

1. В области 1500—2000 см⁻¹ изучены инфракрасные спектры целлюлоз, содержащих различное количество карбоксильных групп и сорбированной воды. Наблюдается линейная зависимость интенсивности полосы при 1724 см⁻¹ в спектрах дикарбоксилцеллюлоз от содержания групп СООН и полосы при 1640 см⁻¹ от содержания воды для различных по химическому составу целлюлоз. Исследование инфракрасных спектров образцов волокон, приготовленных методом прессования, пригодно для целей количественного анализа. Количественное спектральное определение карбоксилов и сорбированной воды возможно при их совместном присутствии в целлюлозах.

2. В целлюлозах, окисленных йодной кислотой и хлоритом натрия, нет свободных карбонильных групп. В таких целлюлозах, в отличие от других типов окисленных целлюлоз, количественное определение карбоксилов можно проводить по полосе поглощения при 1724 см⁻¹.

3. Чувствительность определений при благоприятных условиях достаточнона для установления содержания одной группы СООН на 100 элементарных звеньев макромолекулы. Метод пригоден как для целлюлозы, так и для эфиров целлюлозы и не зависит от структуры волокна, в отличие от химических методов анализа, основанных на гетерогенных реакциях.

Институт физики и математики
АН БССР

Поступила в редакцию
30 IV 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Ant-Wuorinen, A. Vispää, Paperi ja puu, 38, 479, 490, 1956; РЖХим., 3465, 1958.
2. O. Ant-Wuorinen, A. Vispää Paperi ja puu, 39, 229, 1957.
3. В. Н. Никитин, Ж. физ. хим., 23, 775, 786, 1949.
4. R. T. O'Connell, E. F. Dурре, E. R. McCull, Analyt. Chem., 29, 988, 1957.
5. R. T. O'Connell, E. F. Dурре, D. Mitcham, Textile Res. Journ., 28, 382, 1958.
6. M. Tsuibo, J. Polymer. Sci., 25, 159, 1957.
7. A. J. Ultee and Hartel, J. Analyt. Chem., 27, 554, 1955.
8. И. Н. Ермоленко, С. С. Гусев, Высокомолек. соед., 1, 466, 1959.
9. Р. Г. Жбанков, И. Н. Ермоленко, Изв. АН БССР, серия физ.-техн. наук, 1956, 15.
10. И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков, Тезисы докладов IX конференции по общим вопросам химии и физики высокополимеров, Изд. АН СССР, 1956, стр. 91.
11. И. Н. Ермоленко, Сб. докладов I научно-техн. совещания по применению методов молекул. спектр. анализа, 117, Минск, 1958.
12. И. Н. Ермоленко, В. Г. Жбанков, В. И. Иванов, Н. Я. Ленишина, В. С. Иванова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 249; 1958, 1495.
13. И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков, Изв. АН БССР, сер. физ.-техн. наук, 1958, 35.
14. F. M. Rugg, J. I. Smith, R. C. Bacon, J. Polymer. Sci., 13, 535, 1954.
15. H. G. Higgins, J. Polymer. Sci., 28, 645, 1958.
16. L. H. Gross, R. B. Richards, H. A. Willis, Discuss Faraday. Soc., 9, 235, 1950.
17. U. Ströle, Das Papier, 11, 453, 1957.
18. F. H. Forzati, W. K. Stone, J. W. Rowen, W. O. Appel, J. Res. Natl. Bur. Stand., 45, 109, 1950.
19. Ж. Леконт, Инфракрасное излучение, Гос. изд. физ.-мат. литературы, М., 1958.
20. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, изд. ИЛ, М., 1957.

**QUANTITATIVE DETERMINATION OF COOH AND H₂O IN CELLULOSE
BY THE METHOD OF INFRARED SPECTROSCOPY*****I. N. Ermolenko, S. S. Gusev*****S u m m a r y**

The validity of the earlier proposed pressing method for the quantitative analysis of oxidized cellulose has been demonstrated on the example of the quantitative determination of carboxyl groups and sorbed water in dicarboxycelluloses not containing ketonic groups. The absorption coefficient of the carboxyl CO band of oxidized cellulose is $860 \pm 10\%$ (l/cm g/equ/100g) and is practically independent of the nature of the cellulose material. Simultaneously present H₂O and COOH groups may be quantitatively determined.