

К ВОПРОСУ О МЕТОДИКЕ ИЗМЕРЕНИЯ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

И. Н. Ермоленко, С. С. Гусев

В последние годы увеличивается число работ по исследованию инфракрасных спектров поглощения целлюлозных материалов. В отличие от исследований ряда других полимеров и большого числа простых органических соединений, большинство проведенных в этом направлении работ носит качественный характер. Отсутствие количественных спектральных данных объясняется только значительными экспериментальными затруднениями. Значительная величина светорассеяния волокнами, которая не позволяет получить хорошего разрешения полос, а часто даже качественно оценить поглощение; трудность приготовления прозрачных образцов с известной толщиной слоя — главные препятствия количественного исследования поглощения целлюлозы как в ультрафиолетовой, так и, особенно, в инфракрасной области.

Делались попытки применить различные методы уменьшения или учета светорассеяния образцов целлюлоз. Такой радикальный метод, как приготовление растворов, оказался непригодным для целлюлозы, так как она не растворяется в обычных растворителях. В тех случаях, когда удается растворить целлюлозу, происходят деструктивные изменения ее макромолекулы и всегда имеют место химические превращения. Применившиеся жидкости, вызывающие только набухание целлюлозы, также всегда неиндифферентны.

Помещение тщательно размолотых препаратов целлюлозы в различные иммерсионные среды — парафиновое масло, гексахлорбутадиен и др. несколько уменьшает светорассеяние и позволяет качественно исследовать спектр [1—5]. В настоящее время эта методика получила самое широкое распространение в спектроскопии полисахаридов. Серьезным недостатком метода является необходимость контакта образца с жидкостью, которая в большинстве случаев неиндифферентна. Применение иммерсионных сред всегда неэффективно в широкой спектральной области, так как, с одной стороны, среды сами поглощают, а с другой — их показатель преломления не совпадает везде с показателем преломления целлюлозы.

Метод изучения инфракрасных спектров поглощения пленок регенерированной целлюлозы [1,6—10] имеет принципиальный недостаток, заключающийся в том, что исследуется вещество, которое подвергалось значительным деструктивным изменениям во время этерификации, а затем омыления. Продукт всегда содержит определенное количество примесей в виде эфира целлюлозы, а также продуктов гидролиза и окисления.

Мало пригоден для количественных измерений и сложен в методическом отношении существующий метод исследования спектров отдельных волокон под микроскопом [11].

Учитывая недостатки существующих методов, в нашей лаборатории была разработана и применена методика [12] получения образцов волокнистых материалов, не прибегая ни к растворению, ни к введению иммерсионной жидкости, ни к получению пленок регенерата. Сущность метода

заключается в прессовании волокон различных целлюлозных материалов, просеянных через металлическую сетку, без размола и без добавления каких-либо примесей. Полученные таким путем пленки оказались достаточно прочными и удовлетворительно прозрачными во всей изучаемой области спектра от 2 до 14 μ .

Метод прессования был успешно применен для ряда качественных исследований [13—21] инфракрасных спектров поглощения разнообразных целлюлозных материалов, включая древесину, ткани, волокнистые нерастворимые эфиры целлюлозы и т. п., но для количественных исследований этот метод не применялся.

Целью настоящей работы было выяснение условий применимости упомянутой методики для исследования инфракрасных спектров волокон различных модифицированных целлюлоз в сравнении с другими существующими методиками. Последние имеют свои положительные стороны в случае исследования в некоторых спектральных областях, где желательно иметь тонкие образцы, толщиной до нескольких микрон. Эту задачу разрешить не удается, если готовить образцы прессованием без размола, но она легко разрешима, например, при использовании иммерсионных сред, когда можно брать малые концентрации исследуемого полимера.

Поэтому важно сопоставить применимость различных методов изучения инфракрасных спектров волокон, как мы это делаем в настоящей работе, причем особое внимание обращено на различные эффекты, имеющие место при изготовлении образцов для спектрального исследования различными методами и мешающие количественному анализу.

Затруднения при количественном исследовании спектров волокон вызывают изготовление равномерных пленок и определение их поглощающей толщины, используемой для последующего расчета коэффициентов поглощения. Здесь имеет значение разумеется, не толщина слоя, зависящая от способа измерения (измерительной нагрузки), пористости, плотности упаковки и т. п., а величина, выраженная в $мг/см^2$. Несколько уменьшает эти затруднения исследование в иммерсионной среде порошка размолотых волокон, концентрацию которых можно брать весьма малой и равномерно распределять по образцу.

Для относительных количественных измерений иногда достаточно исправить полученные оптические плотности в спектрах различных образцов с помощью пересчетного коэффициента, найденного по оптической плотности в областях спектра, где нет полос поглощения. Для этого пригодны в инфракрасном спектре целлюлозы области $2000—2500 см^{-1}$ или $680—720 см^{-1}$.

Еще точнее это можно делать по полосам поглощения структур, которые не изменяются от образца к образцу. Однако прежде необходимо удостовериться в последнем, что часто затруднительно.

Другая возможность при относительных измерениях — введение внутреннего стандарта. К исследуемому веществу добавляют определенное, обычно небольшое количество вещества, которое имеет известный спектр с интенсивными полосами поглощения вне полос поглощения исследуемого продукта. Зная коэффициент поглощения в полосе, относящейся к внутреннему стандарту, и его концентрацию, по спектру легко находят величину, пропорциональную толщине поглощающего слоя.

При абсолютных измерениях эти возможности мало пригодны, и необходимы способы, основанные на измерении толщины слоя независимым методом.

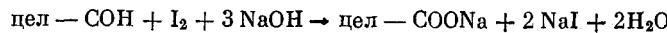
Мы провели опыты по сопоставлению нескольких вариантов оценки толщины слоя при относительных и абсолютных измерениях.

Было проведено определение толщины поглощающего слоя: а) непосредственным измерением (оптиметр ИЗВ-1); б) с применением пересчетных коэффициентов и в) по методу внутренних стандартов, который использовался при исследовании некоторых полимеров [22] и целлюлозы

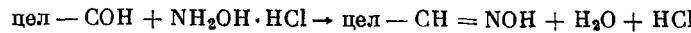
[23]. Определить толщину поглощающего слоя в $мг/см^2$ можно путем взвешивания пленки известной площади. Но это определение трудоемкое и неточное, необходимы пленки, строго равномерные по толщине и правильной геометрической формы. Для этой цели наиболее подходит измерение поглощения α - или β -радиации. При этом определяется именно необходимая для спектроскопии величина. Одновременно имеется возможность оценки степени неоднородности [24].

Мы избрали метод, основанный на измерении поглощения β -частиц изотопа углерода C^{14} . Впервые для изучения поглощения различных пленок подобный метод применили Петерсон и Даунинг [25]. Отметим, что некоторое преимущество имеет метод, основанный на измерении поглощения α -частиц [24]. Определение поглощения β -частиц велось с помощью счетчика В-1. Образцы производных целлюлоз, взятые для исследования, различались по содержанию функциональных групп. Прессование образцов велось на гидравлическом прессе по методике, описанной в [12], давлением порядка $10 \text{ кг}/\text{см}^2$.

Были изучены следующие серии образцов: 1) — нативная целлюлоза; 2) целлюлозы, окисленные перидатом, содержащие альдегидные группы преимущественно в положении 2 и 3 в элементарном звене макромолекулы (диальдегидцеллюлозы 1—9% СНО); 3) диальдегидцеллюлозы, окисленные хлоритом по описанной в литературе методике (дикарбоксилцеллюлозы 1—12% COOH); 4) целлюлозы, окисленные окислами азота, содержащие карбоксильные группы в основном у шестого углеродного атома (монокарбоксилцеллюлозы 3—20% COOH); 5) монокарбоксилцеллюлозы, обработанные раствором соды, содержащие металлкарбоксилатные группы у шестого углеродного атома; 6) диальдегидцеллюлозы, окисленные йодом в слабощелочной среде, что приводит к образованию эквивалентного количества металлкарбоксилатных групп в положении 2 и 3 по схеме:



7) продукты реакции конденсации диальдегидцеллюлоз с солянокислым гидроксиламином, полученные по схеме:



в условиях, описанных в литературе для определения карбонильных групп и 8) диальдегидцеллюлозы, обработанные метаноловым раствором соляной кислоты. В последнем случае, как известно, альдегидные группы

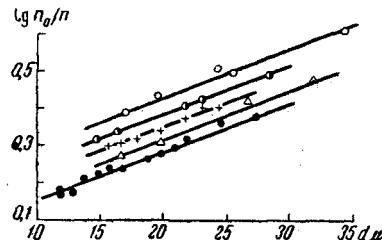


Рис. 1. Зависимость поглощения β -радиации от толщины образца d (в μ), определенной на оптиметре.

n_0 — вулевой поток частиц за время T , n — поток частиц, прошедших через образец за то же время T . ● — измерение образцов нативной целлюлозы,mono- и дикарбоксилцеллюлозы, диальдегидцеллюлозы; △ — диальдегидцеллюлозы, обработанные раствором йода; + — гидроксиламином, ○ — метаноловым раствором HCl. ●, ○ — диальдегидцеллюлозы, обработанных раствором соды

реагируют с метанолом и продукт содержит значительное число метоксильных групп.

На рис. 1 приведена зависимость поглощения β -радиации препарата C^{14} от толщины образца, которая измерялась оптиметром. Результаты измерения толщины поглощающего слоя образцов целлюлоз, окисленных перидатом и хлоритом, укладываются на одну прямую, несмотря на большое различие в содержании негидроксильных функциональных групп. Обработка диальдегидцеллюлоз другими исследованными реагентами приводит к параллельному смещению этой прямой. Но по-прежнему

точки, соответствующие образцам, содержащим различное количество функциональных групп, укладываются на одну прямую.

Описанная линейная зависимость показывает, что внутри каждой серии образцов плотность упаковки постоянна и изменяется при переходе к другой серии, отличающейся по химическому составу. В уплотнении при прессовании, очевидно, принимают участие поверхности волокон, и оно определяется преимущественно свойствами этих поверхностей. Так, в случае целлюлозы, во взаимодействии соседних волокон при прессовании принимают участие гидроксилы поверхностей и сорбированная вода [12]. Когда на опыте наблюдается одинаковое уплотнение, можно полагать, что исследованные образцы одной природы близки по строению поверхностей. Исходя из этих соображений, результаты описанных измерений можно объяснить тем, что различные модифицированные целлюлозы различаются своим составом в объеме волокна, а не на поверхности, где достигается полное протекание реакции уже в начале процесса модификации. Лишь на дальнейших стадиях реакция постепенно распространяется в глубь волокна. Подобное протекание процесса известно для многочисленных гетерогенных реакций, в том числе и реакций с участием целлюлозы.

Эти опыты, интересные с точки зрения механизма межволоконных взаимодействий, показывают, что данными измерений толщины образцов на оптиметре можно пользоваться лишь при исследовании спектров продуктов близкого строения.

Метод внутренних стандартов, который не требует непосредственных определений толщины образцов, имеет ряд преимуществ для количественных относительных измерений. Основным требованием к проведению таких измерений является индифферентность внутреннего стандарта и равномерное его распределение в массе исследуемого вещества.

В качестве внутреннего стандарта мы использовали роданид калия, применявшаяся ранее для подобных целей [22]. Спектры нормировались по полосе KCNS при $4,7 \mu$. Этот способ мы испытали на нескольких образцах нативной целлюлозы, окисленных целлюлоз, карбоксиметилцеллюлозы и их солей. Спектры поглощения снимались на инфракрасном спектрометре ИКС-11 с призмой NaCl.

Результаты опыта для дикарбоксилцеллюлозы и ее ураниловой соли приведены на рис. 2 и 3. Оказалось, что, хотя опыты с неокисленными

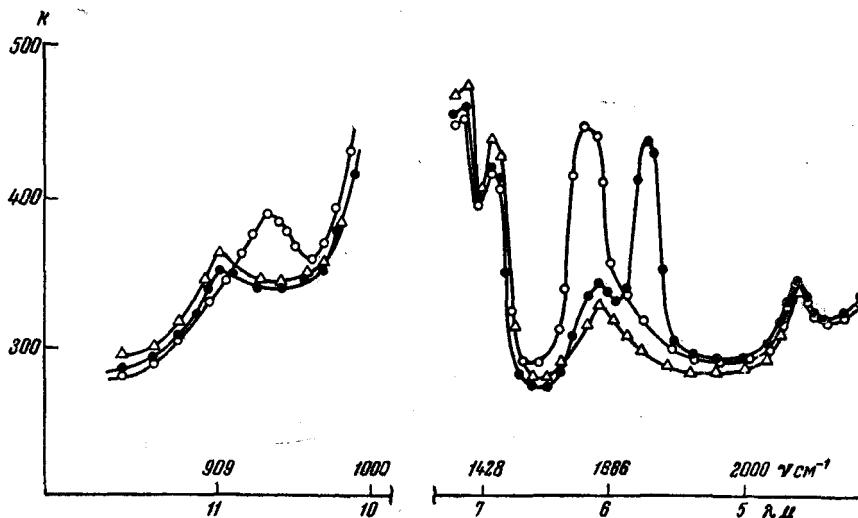


Рис. 2. Спектры поглощения нативной целлюлозы (Δ), дикарбоксилцеллюлозы (\bullet) и ее ураниловой соли (\circ) с введенным роданистым калием.

Спектры нормировались по полосе поглощения при $4,7 \mu$. Для всех опытов была использована дикарбоксилцеллюлоза, содержащая 6,122 г/эквив. COOH на 100 г полимера по данным химического анализа.

целлюлозами дают удовлетворительное совпадение с методами непосредственного измерения толщины и радиометрического определения, во многих случаях внутренний стандарт взаимодействует с исследуемым веществом. Так, при изучении ураниловых солей карбоксилированных целлюлоз внутренний стандарт количественно реагирует с уранилом; при их эквивалентной концентрации в полимере спектры поглощения обнаруживают существенные изменения в области $900-1\,000\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 3).

Таким образом, простой пересчетный метод с оценкой толщины поглощающего слоя может применяться для получения полукачественных результатов. Количественная работа на основе непосредственных измере-

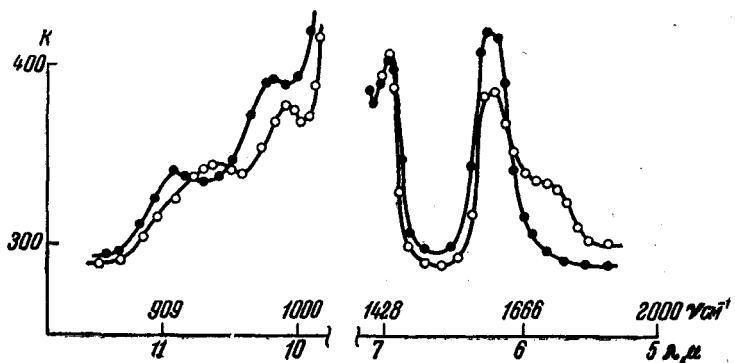


Рис. 3. Спектры поглощения дикарбоксилцеллюлозы, обработанной $0,1\text{ N}$ раствором KSCN в смеси с $0,01\text{ N}$. (кривая ●) и с $0,1\text{ N}$ раствором $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (кривая ○).

Дикарбоксилцеллюлоза та же, что и в опытах рис. 2.

ний толщины может проводиться только для сравнительных измерений близких по строению образцов. Быстрый и удобный метод внутреннего стандарта пригоден для количественных измерений, но требует предварительной проверки отсутствия влияния внутреннего стандарта на спектр исследуемого вещества.

После того как был предложен метод прессования в отсутствие иммерсионных сред [12], для изучения спектров целлюлозы Хиггинс [26] и О'Коннор с сотрудниками [27, 28] применили прессование размолотых волокон со щелочногалоидными солями. Этот метод, применяющийся ранее для изучения неволокнистых веществ, имеет неоспоримые преимущества перед использованием других иммерсионных сред. Однако рядом исследований показано, что не только жидкое, но и твердые среды, типа KI , KBr , KCl и др., при их измельчении и прессовании взаимодействуют с исследуемыми гидроксилсодержащими веществами и изменяют спектры поглощения в инфракрасной области [29, 30]. Кроме того, большой недостаток метода прессования волокон со щелочногалоидными солями заключается в необходимости размола исследуемого образца, что само по себе, несомненно, приводит к деструктивным изменениям полимера. Поэтому представляло интерес сопоставить этот метод с применявшимся методом прессования волокон в отсутствие иммерсионных сред.

На рис. 4 приведены спектры образцов карбоксиметилцеллюлозы (степень этерификации 73%) и ее ураниловой соли, полученных методом прессования чистых волокон и методом прессования тех же, но измельченных волокон в среде KBr [27].

Разрешение полос и общий вид спектров в случае прессования в KBr и при отсутствии иммерсионной среды мало различаются между собой. Существенные изменения в поглощении исследуемых полимеров наблю-

даются в области $1300 - 1800 \text{ см}^{-1}$. Поэтому применение подобной методики требует в каждом отдельном случае проверки влияния взаимодействия исследуемого вещества со щелочногалоидной солью и роли деструкции при размоле волокон.

Проведенное сравнительное исследование показывает, что метод прессования волокон в отсутствие иммерсионных сред в ряде случаев превосходит другие методы получения образцов для измерения инфракрасны

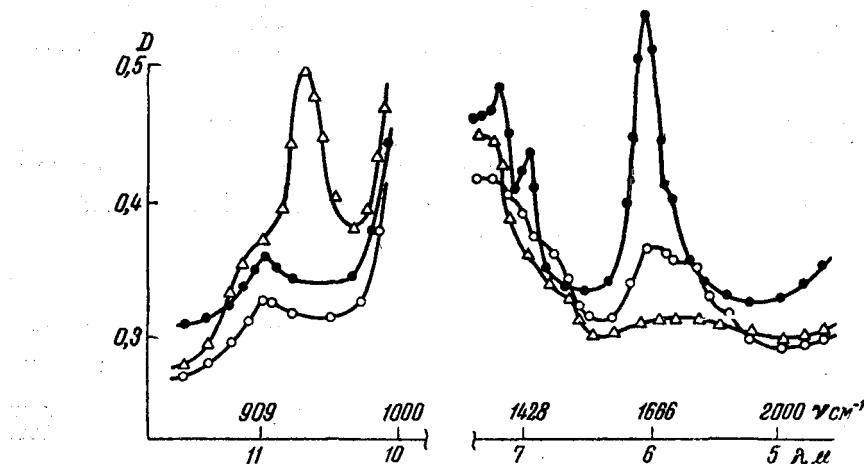


Рис. 4. Спектры поглощения натриевой (\circ) и ураниловой (Δ) солей карбоксиметилцеллюлозы.

Образцы прессовались в среде КВг. Для сравнения приведен спектр поглощения ($\bullet-\bullet-$) образца натриевой соли той же карбоксиметилцеллюлозы, полученного прессованием тем же давлением без бромистого калия

спектров поглощения. Хотя этот метод оправдал себя для аналитических целей, при оценке содержания определенных функциональных групп он имеет ряд ограничений [12], особенно в случае решения некоторых структурных задач и при необходимости получения малой толщины поглощающего слоя. Для подобных опытов предпочтительнее прессование с КВ или применение других иммерсионных сред.

Авторы благодарят А. Н. Севченко и Б. И. Степанова за помощь в работе и ценные указания, а также А. А. Шлыка и В. Л. Калера за предоставленную возможность и консультацию в проведении радиометрических измерений.

Выводы

1. Предложенная ранее методика прессования волокнистых материалов в отсутствие иммерсионных сред в большинстве случаев превосходит другие методы приготовления образцов волокон и применима для количественного анализа. Использование жидких и твердых иммерсионных сред не всегда возможно, так как эти среды часто неиндифферентны к волокнистым модифицированным целлюлозам.

2. Исследованы различные методы определения толщины поглощающего слоя. Показано, что наиболее надежным является радиометрическое определение. Измерение толщины образцов оптиметром или нормировка спектров поглощения по одной из полос пригодна для относительных количественных измерений в случае изучения близких по строению производных целлюлозы.

3. Характер взаимодействия волокон модифицированных целлюлоз в результате прессования зависит от природы введенных функциональных групп и в определенных пределах мало зависит от их содержания.

4. Использование метода внутреннего стандарта приводит в некоторых случаях к искажению спектра поглощения за счет взаимодействия внутреннего стандарта с исследуемым веществом.

Институт физики и математики
АН БССР

Поступила в редакцию
28 I 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Никитин, ЖФХ, 23, 775, 786, 1949; Вестн. ЛГУ, № 3, 33, 1950.
2. A. J. Ultee, O. Hartel, Anal. Chem., 27, 554, 1955.
3. J. W. Rowen, F. H. Forziati, R. E. Reeves, J. Am. Chem. Soc., 73, 4484, 1951.
4. M. Tsuboi, J. Polymer Sci., 25, 109, 159, 1957.
5. H. Sobue, O. Fuchihara, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., 58, 11, 946, 1955, Chem. Abstr., 50, 142221a, 1956.
6. J. W. Rowen, C. M. Hunt, E. K. Plyler, Textile Res. J., 17, 9, 504, 1947.
7. J. W. Rowen, E. K. Plyler, J. Res. Natl. Bur. Stand., 44, 3, 313, 1950.
8. H. J. Marrinan, J. Mann, J. Appl. Chem., 4, 204, 1954.
9. R. Steele, E. Pacsu, Text. Res. J., 19, 12, 790, 1949.
10. A. Kuznicka-Serwowa, S. Sieverska, Przemysl. Wlokienniczy, 10, 12, 1956.
11. M. A. Ford, W. C. Price, W. E. Seeds, G. R. Wilkinson, J. Opt. Soc. America, 48, 4, 249, 1958.
12. Р. Г. Жбанков, И. Н. Ермоленко, Изв. АН БССР, сер. физ-техн. наук, № 1, 15, 1956.
13. И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков, Тезисы докладов IX конференции по общим вопросам химии и физики высокополимеров, Изд. АН СССР, 1956, стр. 91.
14. И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков, В. И. Иванов, Н. Я. Ленишина, В. С. Иванова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 249; 1958, 1495.
15. Р. Г. Жбанков, Оптика и спектроскопия, 4, 318, 1958.
16. И. Н. Ермоленко, Сборник докладов 1-го научно-технического совещания по применению методов молекулярного спектрального анализа, Минск, 1958, стр. 117.
17. И. Н. Ермоленко и Р. Г. Жбанков, Коллоид. ж., 20, 429, 1958.
18. А. И. Скрыган, А. М. Шишко, Р. Г. Жбанков, Докл. АН СССР, 115, 114, 1957.
19. Б. И. Степанов, Р. Г. Жбанков, А. Я. Розерберг, Докл. АН БССР, 1, 92, 1957.
20. А. И. Скрыган, А. М. Шишко, Р. Г. Жбанков, Изв. АН БССР, сер. физ., техн. наук, № 1, 29, 1957.
21. И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков, Инж. физич. ж., 1, 2, 94, 1958.
22. S. E. Wiberley, I. W. Prague, J. E. Campbell, Anal. Chem., 29, 210, 1957.
23. F. H. Forziati, J. W. Rowen, E. R. Plyler, J. Res. Natl. Bur. Stand., 46, 288, 1951.
24. W. H. T., Davison, J. Sci. Instruments, 34, 418, 1957.
25. J. H. Peterson, J. R. Downing, J. Opt. Soc. Amer., 41, 862, 1951.
26. H. G. Higgins, Australian J. Chem., 10, 496, 1957; J. Polymer Sci., 28, 645, 1958.
27. R. T. O'Connor, E. F. Dupre, D. Mitham, Textile Res. J., 28, 382, 1958.
28. R. T. O'Connor, E. F. Dupre, E. R. McCall, Anal. Chem., 29, 998, 1957.
29. R. O. French, M. E. Wadsworth, M. A. Cook, J. B. Gutler, J. Phys. Chem., 58, 805, 1954.
30. V. C. Farmer, Spectrochim. acta, 8, 374, 1957.

ON THE METHOD OF MEASURING THE INFRARED SPECTRA OF CELLULOSE MATERIALS

I. N. Ermolenko, S. S. Gusev

Summary

A number of phenomena in the interaction between fibers themselves and between fibers and solids which are observed in the high pressure processing of modified cellulose materials have been investigated with the aid of spectroscopic and radiometric methods.

The effects have been studied that may influence the applicability of the previously proposed methods for interpreting the infrared absorption spectra of fibrous materials.

It has been shown that interaction between fibers during the high pressure treatment of various modified celluloses depends mainly on the nature rather than on the content of the incorporated functional groups. This is due to the heterogeneous character of the majority of reactions with the participation of cellulose and that packing of the fibers under pressure depends primarily on the properties of their surfaces. In a number of cases interaction between the fibers and alkaline halides used as immersion media and with the introduced internal standard is observed during the compression. Experiments have shown that the method of compressing fibers in the absence of immersion media has a number of advantages when the specimens are intended for spectral measurements. In absolute quantitative determinations it is recommended to estimate the thickness of the specimens radiometrically. For relative measurements of the absorption spectra of fibers of similar composition the thickness may be measured satisfactorily by an optimeter.