

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1960

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

I. О ПРИМЕНИМОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЕ

*М. А. Катибников, И. Н. Ермоленко, А. И. Сомова,
О. Г. Ефремова, С. А. Гликман*

Развивающиеся в последнее время представления о механизме фото- и термораспада эфиров целлюлозы предусматривают участие свободных радикалов в цепной реакции разложения молекул полимера. Ввиду этого для повышения стабильности этих материалов многие исследователи рекомендуют вводить небольшое количество ингибиторов, которые резко уменьшают окисление полимера [1—4].

Имеются также указания, что нестабильности эфиров целлюлозы способствует наличие в молекулах полимера определенных функциональных групп [1, 5, 6] и что введение в препараты ионов металлов приводит к повышению стабильности [5, 7].

Исследование природы фотохимического и термического распада эфиров целлюлозы затрудняется отсутствием чувствительных методов, позволяющих изучать ход реакции на самых ранних стадиях, когда накопление продуктов еще невелико и обнаружение каких-либо изменений полимера обычными методами недостижимо. Перспективным в этом отношении может оказаться применение люминесцентных методов, которые, как известно, часто отражают самые незначительные изменения в химическом составе изучаемого объекта [8]. К тому же фотодеструктивные превращения целлюлозных материалов сопровождаются люминесценцией и эти явления тесно связаны между собой. Физико-химические исследования ряда авторов [2, 9, 10, 11] показали, что окисление эфиров целлюлозы под действием ультрафиолетовых лучей резко увеличивается.

Люминесценция эфиров целлюлозы до сего времени мало изучалась. В работе Тиниуса [12] по этому вопросу получены лишь качественные результаты, которые позволили автору сделать заключение, что эфиры обладают способностью люминесцировать, однако цвет люминесценции неокрашенных препаратов недостаточно характерен, чтобы по нему можно было вести их идентификацию.

Настоящее исследование посвящено выяснению применимости люминесцентной методики для характеристики фотохимических превращений этилцеллюлозы. Параллельно были изучены также спектры поглощения в ультрафиолетовой и инфракрасной областях.

Объектами исследования были препараты этилцеллюлозы, отличающиеся по предельному числу вязкости и содержанию карбоксильных групп.

Наименование образца	H_1	H_2	T_1	T_4
Предельное число вязкости [η] :	1,82	2,00	0,67	
Число звеньев этилцеллюлозы на одну карбоксильную группу	70	111	15	5

Препараты H_1 и H_2 представляли собой производственные образцы, подвергшиеся в лаборатории очистке от минеральных примесей путем многократного переосаждения водой из ацетоновых растворов, содержащих 0,2% HCl, с последующей отмыккой от Cl^- . Препараты T_1 и T_4 получены путем термической обработки производственных обеззоленных препаратов

соответственно в течение 1 и 4 час. Содержание COOH-групп определяли по методу, примененному нами ранее [13].

Для получения ультрафиолетовых и инфракрасных спектров поглощения мы пользовались пленками, приготовленными из 2%-ных спиртовых растворов этилцеллюлозы. Пленки отливались на стекле и имели толщину от 5 до 10 μ . Толщина пленок измерялась при помощи вертикального оптиметра ИЗВ-1. Ультрафиолетовые спектры поглощения изучали на кварцевом фотоэлектрическом спектрофотометре СФ-4, инфракрасные — на двухлучевом инфракрасном спектрометре ИКС-14 с призмой из NaCl.

На рис. 1 приведены спектры поглощения препаратов этилцеллюлозы в области 210—400 м μ .

На оси ординат — оптическая плотность D , относенная к единице толщины пленки d , выраженной в сантиметрах.

Рис. 1. Спектры поглощения этилцеллюлозы в ультрафиолетовой области:

1, 2, 3 — соответственно препараты H_2 , H_1 и T_1

Из приведенных данных следует, что все исходные препараты этилцеллюлозы обнаруживают полосу поглощения в области 210 м μ и на-

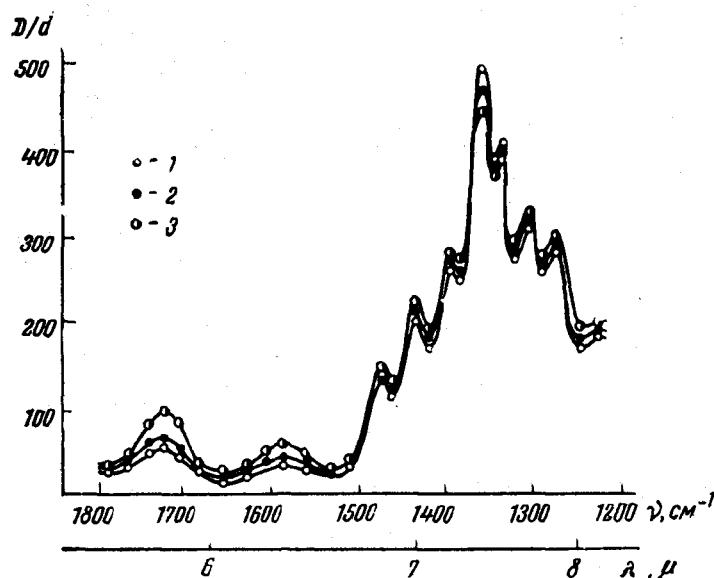


Рис. 1. Спектры поглощения этилцеллюлозы:

1, 2, 3 — препараты этилцеллюлозы соответственно H_2 , H_1 и T_1

мечаящийся максимум при $\lambda = 280$ м μ . Опыты показали, что после облучения этих препаратов ультрафиолетом в течение 1 часа в спектрах поглощения существенных изменений не наблюдается.

Проведенные ранее исследования спектров поглощения ряда окисленных целлюлоз [14, 15] параллельно с химическими определениями на модельных образцах показали, что полоса поглощения в области 210 мк относится к COOH-группам, а 280 мк — к карбонильным. Последнее позволяет считать, что поглощение в рассматриваемой области обусловлено содержанием в этилцеллюлозе карбоксильных и карбонильных групп. Различие значений D/d в максимумах в области 210 мк (для различных образцов) свидетельствует о разном содержании карбоксильных групп, что качественно хорошо согласуется с данными химического анализа.

На рис. 2 видно, что в инфракрасных спектрах интенсивность полосы 5,75 мк оказывается тем выше, чем больше содержание в образце карбоксильных групп.

Если рассчитать из этих спектров и данных химического анализа величину молярного коэффициента поглощения в полосе валентных колебаний C=O, то эта величина хорошо согласуется с коэффициентом поглощения, полученным для C=O карбоксильных групп оксицеллюлоз [16]. Отсюда можно полагать, что исследуемые этилцеллюлозы различаются главным образом по содержанию карбоксильных групп. Содержание же карбонильных групп незначительно и соотношение COOH/C=O мало изменяется от образца к образцу.

Изучение люминесценции этилцеллюлоз проводили на установке, состоящей из стеклянного монохроматора УМ-2 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-17, ток которого подавался через усилитель постоянного тока на регистрирующий потенциометр ЭПП-09.

ФЭУ-17 питался от системы батарей с регулируемым напряжением от 700 до 1200 в. Источником ультрафиолетового света служила ртутно-кварцевая лампа СВДШ-250, питаемая постоянным током. Возбуждение люминесценции и облучение препаратов этилцеллюлозы производились линией 365 мк ртутного спектра, выделяемой фильтром UG-2. Тепловым фильтром служил водный раствор CuSO₄. Для получения спектров люминесценции применяли 2%-ные спиртовые растворы препаратов этилцеллюлозы. Все измерения производили в атмосфере воздуха при комнатной температуре.

На рис. 3 приведено распределение энергии в спектре люминесценции препаратов этилцеллюлозы до и после облучения в течение 1 часа.

Из данных, приведенных на рис. 3, видно, что в спектре люминесценции для всех исследуемых объектов наблюдается один максимум при $\lambda = 420$ мк. Этот максимум (после одного часа облучения) смещается в длинноволновую область от 420 до 475 мк. Опыты показывают, что смещение максимума в процессе облучения происходит сначала быстро, потом медленно, а после одного часа — совсем заканчивается. Скорость этого процесса тем больше, чем выше содержание в исходном образце карбоксильных групп. В образце T_1 с относительно высоким содержанием карбоксильных групп смещение происходит настолько быстро, что нам не удалось добиться получения стабильных, хорошо воспроизводимых спектров люминесценции в области 420 мк. Для образца же T_4 с наибольшим содержанием карбоксильных групп максимум спектра люминесценции сразу, т. е. без предварительного облучения, находится в области $\lambda = 475$ мк.

Ранее одним из нас [8] было показано, что смещение спектров люминесценции целлюлоз в длинноволновую область происходит в процессе окисления и термодеструкции. Поэтому можно предположить, что длинноволновое смещение спектров люминесценции и в данном случае обусловлено накоплением под действием ультрафиолетового облучения продуктов фотоокисления, в том числе содержащих карбоксили. Характер спектров, полученных после облучения, близок к описанным в литературе спектрам люминесценции целлюлоз и представляет собой широкую полосу с максимумом при 475 мк [8, 17].

На рис. 4 приведены кривые, показывающие изменение интенсивности люминесценции в процессе облучения.

Из этих данных видно, что для всех препаратов, за исключением T_4 , наблюдается падение интенсивности люминесценции. Наиболее резкое падение интенсивности наблюдается для образца T_1 . Падение интенсивности прекращается одновременно с получением стабильных, хорошо воспроизводимых спектров люминесценции, смешанных в длинноволновую область.

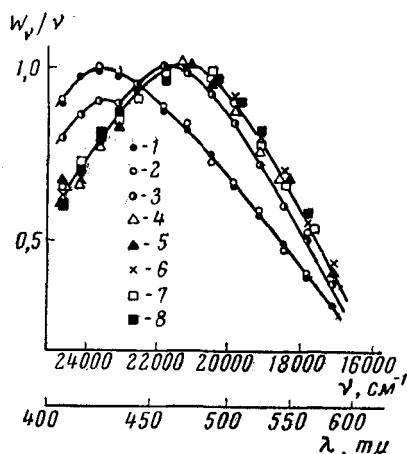


Рис. 3
Рис. 3. Спектры люминесценции препаратов этилцеллюлозы:

1, 2, 3 и 4 — до облучения соответственно H_1 , H_2 , T_1 и T_4 ; 5, 6, 7 и 8 — после облучения ультрафиолетом в течение 1 часа соответственно H_1 , H_2 , T_1 и T_4 .

Рис. 4. Изменение интенсивности люминесценции препаратов этилцеллюлозы в результате облучения им ультрафиолетом при $\lambda = 420 \text{ мкм}$ (1, 3, 5, 7) и при $\lambda = 470 \text{ мкм}$ (2, 4, 6)

1, 2 и 3, 4 и 5, 6 и 7 соответственно препараты T_4 , H_2 , H_1 , T_1 .

Дальнейшее облучение в течение нескольких часов не вызывает заметных изменений ни в спектрах люминесценции, ни в интенсивности люминесценции. Наблюданное превращение в образцах этилцеллюлозы, вызванное облучением, является необратимым, как показало исследование спектра после выдерживания облученных препаратов в темноте в течение нескольких дней.

Таким образом, изучение препаратов этилцеллюлозы методом люминесценции дает возможность с большим основанием судить о ходе процесса распада в самом начале фотохимических реакций, когда изменения, произошедшие в молекуле полимера, трудно улавливаются ультрафиолетовыми и инфракрасными спектрами. Однако на более глубоких стадиях фотодеградации метод люминесценции оказывается недостаточно чувствительным.

Как можно предполагать, различия в чувствительности спектров люминесценции препаратов этилцеллюлозы к облучению обязаны различному содержанию в этих препаратах карбоксильных групп. Чтобы проверить их роль, была произведена обработка образцов этилцеллюлозы водными растворами азотнокислого свинца и едкого натра.

Из рис. 5 видно, что замещение в этилцеллюлозе водорода карбоксильных групп ионами металлов приводит к повышению фотостабильности. Максимум полос люминесценции для всех образцов лежит при $\lambda = 420 \text{ мкм}$ и совпадает по положению с максимумом для необлученных препаратов. Но форма спектров люминесценции для облученных препаратов слегка изменена: правая часть спектра смешена в длинноволновую область. Смещение несколько больше для препарата T_1 возможно потому, что солеобразование для этого сильноокислого препарата прошло

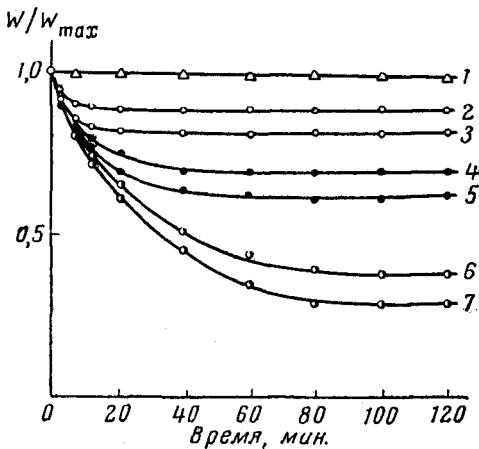


Рис. 4

неполностью. Практически облучение не приводит и к падению интенсивности люминесценции.

Таким образом, результаты наших опытов показывают, что присутствие свободных карбоксильных групп оказывает существенное влияние на светочувствительность этилцеллюлоз. Эти результаты согласуются с выводами, к которым мы пришли в предыдущих наших работах по изучению влияния карбоксильных групп и ионов металлов на термостабильность препаратов этилцеллюлозы [5, 6]. По-видимому, как при термич-

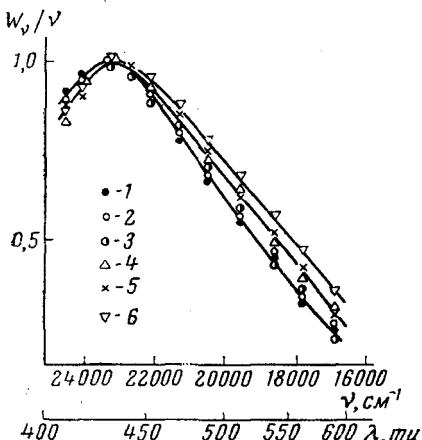


Рис. 5

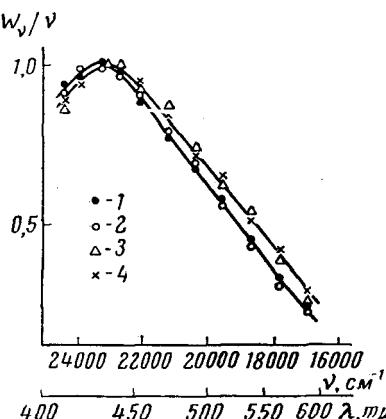


Рис. 6

Рис. 5. Спектры люминесценции препаратов этилцеллюлозы, обработанных $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. 1, 2, 3 — до облучения соответственно H_1 , H_2 , T_1 ; 4, 5, 6 — после облучения ультрафиолетом в течение 2 час. соответственно H_1 , H_2 , T_1

Рис. 6. Спектры люминесценции препаратов этилцеллюлозы, обработанных NaOH . 1, 2 — до облучения соответственно H_1 , H_2 ; 3, 4 — после облучения ультрафиолетом в течение 2 час. соответственно H_1 и H_2 .

ских, так и световых воздействиях изменению подвергаются одни и те же чувствительные участки молекулы этилцеллюлозы и образуются близкие по составу продукты распада.

Проведенные опыты не позволяют установить, какие фотохимические превращения являются непосредственной причиной изменений в спектрах люминесценции. Они указывают лишь на то, что в этих превращениях существенная роль принадлежит карбоксильным группам. Ясно также, что протекание таких фотохимических превращений на ранних стадиях процесса вызывает соответственные изменения в люминесцентных характеристиках.

Выводы

1. Исследованы спектры поглощения в ультрафиолетовой и инфракрасной областях и спектры люминесценции препаратов этилцеллюлозы, содержащих различные количества карбоксильных групп.

2. Установлено, что спектры люминесценции и интенсивность люминесценции изменяются по мере облучения препаратов ультрафиолетом. Изменения эти особенно заметны в начале облучения, что дает возможность судить о самых ранних стадиях деградации цепеобразных молекул этилцеллюлозы.

3. Показано, что светочувствительность растет с содержанием карбоксилов в препаратах этилцеллюлозы. Нейтрализация этих групп катионами Pb и Na приводит к стабилизации этих препаратов в отношении действия света.

4. Высказано предположение, что наличие карбоксильных групп в препаратах этилцеллюлозы ускоряет фотохимические реакции под

действием ультрафиолетового облучения. Это согласуется с ранее высказанным выводом о роли карбоксильных групп в термоокислительном распаде этилцеллюлозы.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского
Институт общей и неорганической
химии АН БССР

Поступила в редакцию
19 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. L. F. McBurney, *Industr. and Engng. Chem.*, **41**, 1251, 1949.
2. E. F. Evans, L. F. McBurney, *Industr. and Engng. Chem.*, **41**, 1256, 1949.
3. А. Фрейман, Б. Барташев и др., *Ж. прикл. химии*, **25**, 626, 1952.
4. О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, *Докл. АН СССР*, **114**, 789, 1957.
5. С. А. Гликман, О. Г. Ефремова, М. С. Кудряшова, А. Н. Маркман, *Ж. прикл. химии*, **28**, 877, 1955.
6. С. А. Гликман, О. Г. Ефремова, И. К. Косярева, А. И. Сомова, *Ж. прикл. химии*, **31**, 1087, 1958.
7. О. П. Козьмина, В. И. Курлянкина, Е. Н. Матвеева, М. К. Александрович, *Ж. общей химии*, **28**, 3202, 1958.
8. И. Н. Ермоленко, М. З. Гаврилов, Сб. докладов I научно-технического совещания по применению методов молекулярного спектрального анализа, Минск, 1958.
9. T. S. Lawton, H. K. Nason, *Industr. and Engng. Chem.*, **36**, 1128, 1944.
10. N. A. Milas, *J. Amer. chem. Soc.*, **53**, 224, 1931.
11. E. Ott, H. M. Spurlin, M. W. Grafflin, *Cellulose and cellulose derivatives*, part II. New York-London, Interscience Publ., 1954, 201.
12. K. Thinius, *Farbe und Lack*, **56**, 3, 1950.
13. О. Г. Ефремова, И. К. Косярева, А. Ф. Кондрашова, С. А. Гликман, *Ж. прикл. химии*, **30**, 142, 1957.
14. М. М. Павлюченко, И. Н. Ермоленко, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **20**, 546, 1956.
15. И. Н. Ермоленко, Труды ин-та физики и математики АН БССР, 1956, вып. 1, 117.
16. И. Н. Ермоленко, С. С. Гусев, *Высокомолек. соед.*, **1**, 1462, 1959.
17. A. Rousset, R. Lochet et J. Darrigne, *Compt. rend.*, **1**, 237, 1953.

SPECTROSCOPIC STUDY OF CELLULOSE ETHERS. I. ON THE APPLICABILITY OF SPECTRAL METHODS TO CHARACTERIZE THE PHOTOCHEMICAL REACTIONS OF ETHYLCELLULOSE

*M. A. Katibnikov, I. N. Ermolenko, A. I. Somova, O. G. Efremova,
S. A. Glikman*

Summary

The ultraviolet, infrared and luminescence spectra of ethylcellulose preparations with varying carboxyl group contents have been investigated. The luminescence spectra and intensities have been found to change as the preparations are irradiated with ultraviolet light. The changes are particularly marked in the initial steps of irradiation, thus allowing one to assert the very first stages of degradation of ethylcellulose molecular chains. Light sensitivity has been shown to increase with the carboxyl content of the ethylcellulose specimens. Neutralization of the groups by Pd and Na cations leads to light stabilization of the compounds. It has been suggested that the presence of carboxyl groups in the ethylcellulose compounds accelerates the ultraviolet induced photochemical reactions. This is in accord with the earlier expressed assumption on the part played by carboxyl groups in the thermooxidative degradation of ethylcellulose.