

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

II. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ И СВЕТОСТОЙКОСТИ ЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

И. Н. Ермоленко, М. А. Катибников, А. И. Сомова

В предыдущем сообщении [1] было показано, что спектры поглощения, и особенно спектры люминесценции, этилцеллюлозы чувствительны к содержанию продуктов, возникающих в препаратах этилцеллюлозы под действием термической обработки, а также под действием ультрафиолетового облучения.

Ранее одним из нас было установлено [2], что длительная обработка этилцеллюлозы кипящей водой приводит к значительному повышению теплостойкости. Предположительно это было приписано удалению низкомолекулярных окисленных фракций и продуктов их распада, содержащих карбоксильные и карбонильные группы: очищенная от этих фракций этилцеллюлоза не подвержена термическому распаду. Если так, то удаление фракций, содержащих окисленные группы, должно отразиться на характере спектров поглощения и люминесценции. Изучение спектров поглощения и люминесценции таких препаратов может подтвердить это предположение и показать, как влияет удаление окисленных фракций не только на теплостойкость, но и на светостойкость.

Объектами исследования служили препараты этилцеллюлозы, различающиеся по содержанию низкомолекулярных окисленных фракций. Характеристикой их теплостойкости может служить изменение предельного числа вязкости их растворов после 8 час. термической обработки сухих образцов при 130° (таблица).

Таблица 1
Изменение предельного числа вязкости растворов
этилцеллюлозы

| Образец | Время обработки кипящей водой | Предельное число вязкости растворов | |
|---------|-------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| | | до нагревания | после 8 час. нагревания |
| T-0 | Без обработки | 1,64 | 0,88 |
| T-2 | 2 часа | 1,64 | 1,40 |
| T-10 | 10 час. | 1,64 | 1,56 |

Спектры поглощения изученных препаратов приведены на рис. 1. Полоса поглощения в области 210 м μ и намечающийся максимум в области 280 м μ , как мы уже отмечали ранее [1, 3, 4], могут быть связаны с наличием карбоксильных и карбонильных групп. Результаты исследования показали, что препараты T-2 и T-10, освобожденные от низкомолекулярных окисленных фракций, не обнаруживают повышенного по-

глопщения в области 210—400 м μ и не изменяются при термообработке в течение 8 час. Между тем, исходный препарат Т-0 уже до термообработки отличается более сильным поглощением в рассматриваемой области по сравнению с препаратами Т-2 и Т-10. После же термического воздействия в течение 8 час. этот препарат обнаруживает значительное увеличение коротковолновой полосы поглощения. Отсутствие заметного увеличения поглощения в области 210 и 280 м μ для образцов, отмытых от

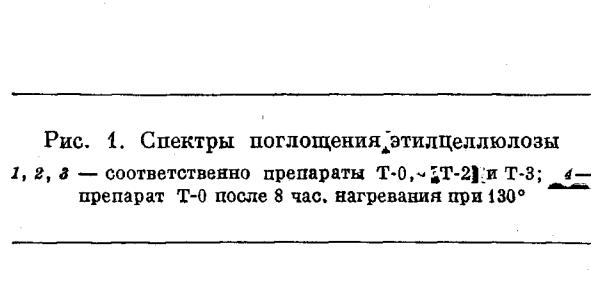
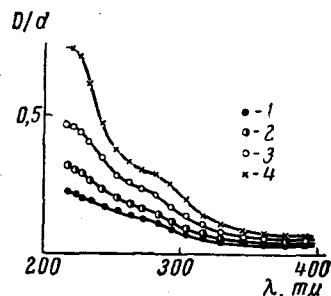


Рис. 1. Спектры поглощения этилцеллюлозы
1, 2, 3 — соответственно препараты Т-0, Т-2 и Т-3; 4 —
препарат Т-0 после 8 час. нагревания при 130°



низкомолекулярных окисленных фракций, и наличие такого у исходного препарата до и после термической обработки подтверждают предположение о том, что низкомолекулярные фракции содержат сравнительно большое количество окисленных групп.

На рис. 2 представлены спектры люминесценции 2%-ных спиртовых растворов тех же образцов.

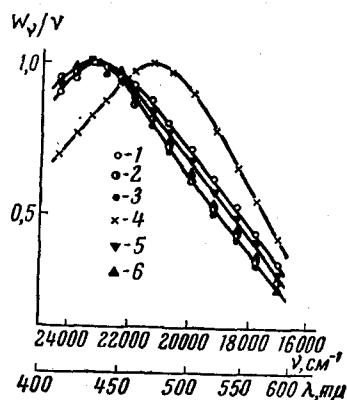


Рис. 2

Рис. 2. Влияние термообработки на спектры люминесценции этилцеллюлозы:

1, 2 и 3 — препараты этилцеллюлозы до термообработки соответственно Т-0, Т-2 и Т-10; 4, 5 и 6 — после термообработки соответственно Т-0, Т-2 и Т-10

Рис. 3. Влияние облучения ультрафиолетом на спектры люминесценции этилцеллюлозы:

1, 2, 3 — до облучения соответственно Т-1, Т-2, Т-10; 4 и 5 — после облучения соответственно Т-2, Т-10

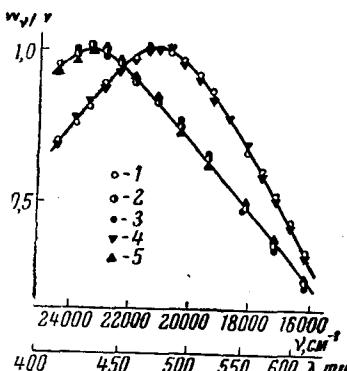


Рис. 3

Все образцы этилцеллюлозы, не подвергавшиеся термообработке, имеют полосу люминесценции с максимумом в области 420 м μ . Форма и положение спектров, полученных для этих препаратов, сходны со спектрами люминесценции ранее изученных нами необлученных препаратов этилцеллюлозы [1]. После термообработки препаратов в течение 8 час. изменения в спектрах люминесценции происходят в заметной степени только для исходного препарата Т-0. Подобно тому как было обнаружено нами ранее [1] для карбоксилсодержащих облученных этилцеллюлоз, термообработка препаратов Т-0 вызывает большое смещение спект-

ров люминесценции в длинноволновую область ($\lambda_{\max} = 475 \text{ мкм}$). Для препаратов Т-2 и Т-10, подвергнутых термообработке, не наблюдается такого смещения спектра.

Однако дополнительное облучение ультрафиолетом в течение 1 часа вызывает длинноволновое смещение спектра люминесценции также для препарата Т-2, подвергнутого термической обработке в течение 8 час. (рис. 3).

В то же время облучение исходного препарата Т-2 и Т-10 в течение такого же времени к подобному смещению спектров не приводит. Почти не происходит для них и падения интенсивности люминесценции со временем облучения, как это было обнаружено для карбоксилсодержащих этилцеллюз [1]. При облучении же ультрафиолетом препарата Т-0, не подвергавшегося термической обработке, уже через 10 мин. происходит смещение спектров люминесценции в длинноволновую область, сопровождающееся одновременным падением интенсивности люминесценции. Таким образом, не очищенный от окисленных низкомолекулярных фракций препарат Т-0 оказывается не только нетермостабильным, но и несветостойким. Препараты же этилцеллюзы, очищенные от низкомолекулярных продуктов, содержащих окисленные группы, обнаруживают наряду с высокой теплостойкостью значительную светостойкость.

Выводы

Изучение спектров поглощения и люминесценции препаратов этилцеллюзы до и после их термической обработки или освещения ультрафиолетом показало, что теплостойкость и светостойкость этилцеллюзы в значительной степени зависят от содержания в ней низкомолекулярных окисленных фракций.

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

Поступила в редакцию
19 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

- М. А. Катибников, И. Н. Ермоленко, А. И. Сомова, О. Г. Ефремова, С. А. Гликман, Высокомолек. соед., 2, 1805, 1960.
- С. А. Гликман, О. Г. Ефремова, И. К. Косярева, А. И. Сомова, Ж. прикл. химии, 31, 1087, 1958.
- М. М. Павлюченко, И. Н. Ермоленко, Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 546, 1956.
- И. Н. Ермоленко, Спектроскопия в химии окисленных целлюлов, Изд. АН БССР, Минск, 1959, стр. 131

SPECTROSCOPIC STUDY OF CELLULOSE ETHERS. II. INVESTIGATION OF THE THERMAL AND LIGHT STABILITIES OF ETHYLCELLULOSE

I. N. Ermolenko, M. A. Katibnikov, A. I. Somova

Summary

The absorption and luminescence spectra of ethylcellulose preparations differing in their oxidized low molecular fraction contents have been studied before and after thermal treatment or ultraviolet irradiation. It has been shown that the thermal and light stabilities of ethylcellulose depend to a considerable degree upon its content of oxidized low molecular fractions.