

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ВОЗДУХЕ

О. Б. Запольский

В настоящей работе при помощи оптических методов исследована деструкция регенерированной целлюлозы (целлофановой пленки) под действием ультрафиолетовых лучей.

Источником излучения служила квартцевая ртутная лампа высокого давления ПРК-7. Образец зажимался в металлическом держателе, который служил радиатором для отвода тепла и одновременно позволял производить измерения на различных приборах, не прикасаясь к образцу. В результате деструкции целлюлоза становится чрезвычайно хрупкой и легко может быть повреждена. Для устранения сильного нагрева образцы во время облучения непрерывно охлаждались потоком воздуха комнатной температуры. Спектры поглощения регистрировались: в ультрафиолетовой части спектра на спектрофотометре СФ-4, в инфракрасной — на спектрофотометре ИКС-14. Спектры люминесценции, возбуждавшиеся линией 366 мк, регистрировались прибором ИСП-51 с фотоприставкой ФЭП-1.

В процессе исследования было установлено, что непрерывное облучение ультрафиолетовыми лучами и облучение в течение такого же времени, но с перерывом, приводят к различным изменениям образца. Поэтому регистрация спектров производилась только после непрерывного облучения тотчас после его окончания.

Как видно из приведенных на рис. 1 инфракрасных спектров поглощения образцов, подвергнутых различному световому воздействию, в результате фотохимических превращений происходит сильное увеличение поглощения в области 1740 см^{-1} и, следовательно, накопление карбонильных и карбоксильных групп. Вместе с тем в спектрах не наблюдается полосы 1635 см^{-1} , характерной для связи $\text{C} = \text{C}$, появляющейся при термодеструкции [1].

В остальной части спектра наблюдаются лишь незначительные изменения, на которых мы остановимся немного подробнее. В участке спектра от 1450 до 650 см^{-1} находятся полосы, принадлежащие различным деформационным колебаниям CH_2 - $, \text{CH}$ - и OH -групп. Изменение числа этих групп естественно вызывает изменения в интенсивности соответствующих полос.

Как показали Ермоленко и Жбанков [2], интенсивность полосы 1430 см^{-1} , принадлежащей деформационному колебанию групп CH_2 , уменьшается соответственно степени окисления при окислении первичных гидроксильных групп, и параллельно увеличивается интенсивность полосы 1740 см^{-1} . Ими обнаружено также соответствие увеличения интенсивности полосы 1740 см^{-1} и уменьшения интенсивности полосы в области 3300 см^{-1} , характерной для групп OH , т. е. постоянство отношения числа образовавшихся карбоксильных групп к числу окисленных гидроксилов.

На рис. 2 приведена зависимость интенсивности полос 1422 , 1380 и 1284 см^{-1} , приписываемых деформационным колебаниям групп CH_2 и

СН, от времени облучения. Как видно из этих данных, в начале облучения происходит падение интенсивности, а затем вновь некоторое ее увеличение. Вероятно, при поглощении ультрафиолетовой радиации вначале происходит окисление спиртовых групп, уменьшающее число связей СН

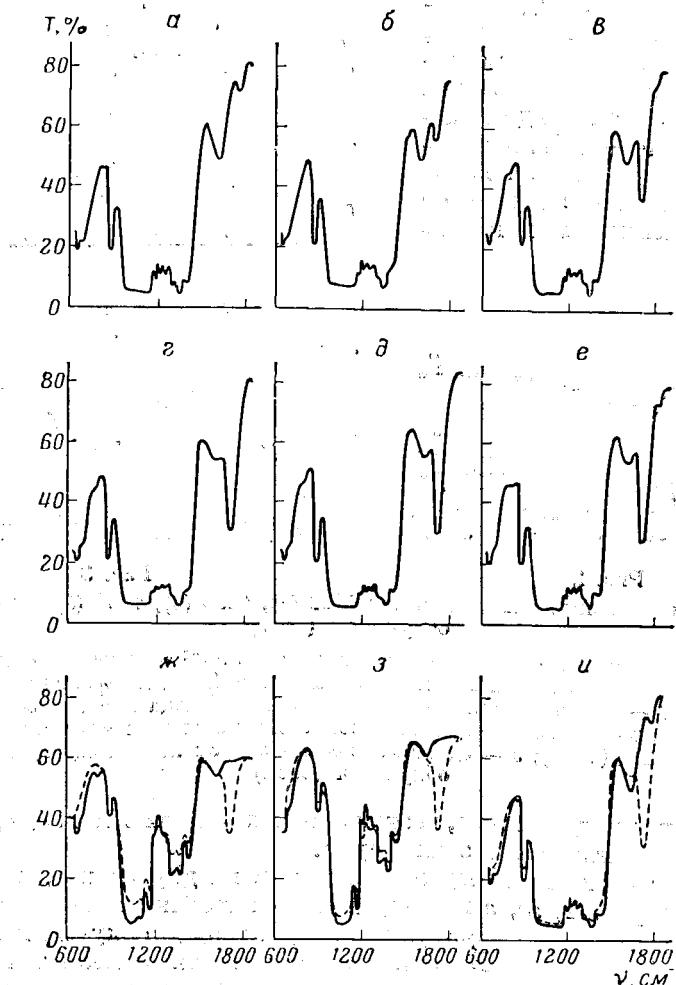


Рис. 1. Инфракрасные спектры облученной целлюлозы

Регенерированная целлюлоза: *а* — необлученная; *б* — облучения 9 час.; *в* — 15 час.; *г* — 20 час.; *д* — 30 час.; *е*, *ж*, *з* — сульфитные целлюлозы, облученные 20 час.; *и* — регенерированная целлюлоза, облученная 20 час.

в молекуле целлюлозы. На дальнейших этапах облучения падение интенсивности этих полос прекращается, а затем она даже несколько увеличивается, т. е. появляются новые связи СН. Таким образом, в процессе фотодеструкции мы имеем эффект, подобный декарбоксилированию при химическом окислении.

Как указывалось выше, если процесс ограничен только окислением спиртовых групп, то наблюдается увеличение интенсивности полосы 1740 см^{-1} и параллельное уменьшение интенсивности полос деформационных колебаний групп CH_2 и СН. В противоположность этому при фотодеструкции наблюдается значительный рост интенсивности полосы 1740 см^{-1} и сравнительно незначительное изменение интенсивности полос 1422 и 1380 см^{-1} .

Это показывает, что под действием ультрафиолетовой радиации хотя и происходит окисление спиртовых групп, однако в общем процессе он

играет лишь незначительную роль. Накопление связей $C = O$ происходит в основном за счет их образования при разрывах глюкозидных связей, что подтверждается известным фактом падения степени полимеризации. По данным, полученным Ляунером и Вильсоном [3], падение степени полимеризации идет примерно по такому же закону, как и полученное нами суммарное накопление числа связей $C = O$ (рис. 3, а). Рядом исследователей [4–8] было показано, что интенсивность полосы 1740 см^{-1} линейно зависит от числа карбоксильных и карбо-

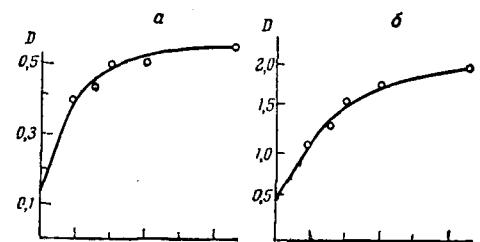


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость интенсивности полос 1422 (1), 1380 (2), 1284 (3) см^{-1} от времени облучения (часы)

Рис. 3. а — зависимость интенсивности полосы 1740 см^{-1} от времени облучения (часы); б — изменение оптической плотности образца при $\lambda = 212 \text{ мкм}$ от времени облучения (часы); в: 1 — изменение оптической плотности образца при $\lambda = 366 \text{ мкм}$ от времени облучения, 2 — изменение интенсивности люминесценции в максимуме полосы от времени облучения (часы); г — сдвиг максимума полосы люминесценции от времени облучения (часы)

нильных групп в целлюлозе, поэтому по ее изменению можно однозначно судить об изменении числа этих групп.

Подобные эффекты наблюдались также и на других целлюлозных материалах. На рис. 1, ж, з приведены инфракрасные спектры различных сульфитных целлюлоз, облученных 20 час.

В результате облучения появляется интенсивная полоса 1740 см^{-1} , а также уменьшается интенсивность полос 1430 , 1380 , 1290 см^{-1} , что свидетельствует об уменьшении содержания спиртовых групп.

Из рис. 3, а видно, что в начале облучения происходит довольно быстрое образование групп, содержащих связи $C = O$. На более поздних этапах облучения, когда степень полимеризации уже значительно ниже, дальнейшая деструкция идет медленнее.

Аналогичная картина наблюдалась и в ультрафиолетовых спектрах поглощения в области 210 – 400 мкм . На рис. 4 приведены ультрафиолетовые спектры образцов, подвергнутых различному световому воздействию. Как известно, карбонильные и карбоксильные группы обладают характеристическим поглощением и в ультрафиолетовой области спектра. Соответственно с увеличением числа этих групп происходит увеличение оптической плотности образцов в местах

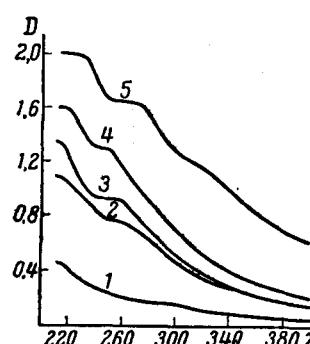


Рис. 4. Ультрафиолетовые спектры поглощения регенерированной целлюлозы:
1 — необлученная; 2 — облученная 9 час.; 3 — 15 час.; 4 — 20 час.; 5 — 55 час.

ультрафиолетовой области спектра. Соответственно с увеличением числа этих групп происходит увеличение оптической плотности образцов в местах

их характеристического поглощения, причем, как видно из графика, приведенного на рис. 3, б, оптическая плотность при $\lambda = 212 \text{ мкм}$ изменяется примерно так же, как и в инфракрасном спектре при $\lambda = 5,8 \mu \text{м} (1740 \text{ см}^{-1})$.

Этот участок спектра (212 мкм) примерно соответствует максимуму длинноволновой полосы карбоксильной группы и краю очень интенсивной коротковолновой полосы карбонильной группы (ее максимум лежит за пределами исследуемой области). Например, для карбонильной группы циклогептанона молярный коэффициент погашения в этой области равен примерно 50, в то время как для длинноволновой полосы поглощения карбоксильных групп карбоновых кислот молярный коэффициент погашения лежит в пределах от 40 до 70 [9, 10].

Таким образом, оптическая плотность целлюлозы при $\lambda = 212 \text{ мкм}$ может одинаково определяться поглощением как карбонильных, так и карбоксильных групп, и мы имеем такую же зависимость от времени облучения, как и для инфракрасной полосы 1740 см^{-1} .

Второй максимум в спектрах облученных образцов соответствует длинноволновой полосе поглощения карбонильных групп, вид которой сильно деформирован наложением длинноволновой полосы карбоксильных групп.

Из изложенных выше соображений следует, что как общий вид ультрафиолетового спектра, так и его изменение в зависимости от времени облучения объясняются образованием при фотодеструкции карбонильных и карбоксильных групп. По нашему мнению, вид спектра исходной, необлученной целлюлозы связан с поглощением имеющегося в ней небольшого количества карбонильных и карбоксильных групп, а также с рассеянием. Предположения [5, 11] о том, что фотодеструкция целлюлозы происходит под действием световых квантов, поглощенных группами

$\text{C} - \text{O}$ или $\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$, кажутся недостаточно обоснованными, поскольку

в более простых соединениях группы такого типа поглощают лишь в области $1400-1600 \text{ \AA}$, как и вообще всякие одинарные связи. Маловероятно, что именно в молекуле целлюлозы полоса поглощения подобных связей сместились на $600-800 \text{ \AA}$.

Из рис. 4 видно, что целлюлоза обладает в ультрафиолете непрерывным спектром. Поэтому, вероятно, не следует ожидать преимущественного влияния излучения какой-либо определенной длины волны. Излучение видимой и близкой ультрафиолетовой части спектра на целлюлозу не действует ввиду слабого поглощения и малой энергии фотонов. Поглощение в области ниже 360 мкм становится заметным и быстро возрастает с уменьшением длины волны. При этом энергия фотонов достаточна для разрыва связи $\text{C} - \text{O}$, и при их поглощении происходит фотохимическая реакция.

Как видно из рис. 5 и 3, в, г, одновременно с накоплением групп $\text{C} = \text{O}$ наблюдается увеличение интенсивности люминесценции образцов в зависимости от времени облучения, причем при этом происходит смещение максимума полосы люминесценции в сторону больших длин волн. Необлученный целлофан очень слабо люминесцирует голубоватым светом, облученный — гораздо более интенсивно желтым. С этим фактом,

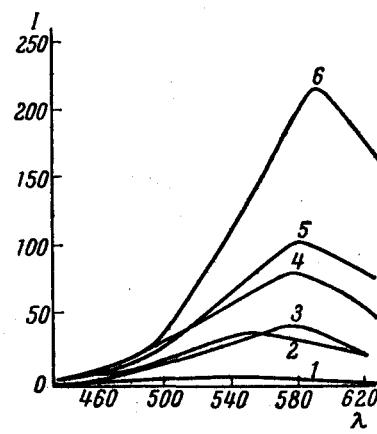


Рис. 5. Спектры люминесценции регенерированной целлюлозы

1 — необлученная; 2 — облученная 8 час.; 3 — 15 час.; 4 — 20 час.; 5 — 30 час.; 6 — 55 час.

по-видимому, связано заметное на глаз пожелтение целлюлозы, подвергшейся достаточно интенсивному либо достаточно продолжительному световому воздействию. Необлученная целлюлоза обладает очень малым поглощением в видимой области и слабо люминесцирует. Ввиду этого в обычных условиях мы не замечаем этой люминесценции.

В результате облучения возрастают как поглощение, так и люминесценция, и свечение целлюлозы становится заметным, причем возбуждение люминесценции происходит за счет поглощения, карбонильными группами, которое доходит до видимой области. Нами наблюдалась люминесценция при возбуждении через фильтр, не пропускающий свет с длиной волны <390 мк. При возбуждении же через фильтр, не пропускающий радиации ниже 450 мк, люминесценция не наблюдалась, и облученная и необлученная целлюлозы не имели разницы в окраске.

Так как в электронном и колебательном спектрах не происходит никаких значительных изменений, кроме изменений, связанных с появлением групп $C = O$, то увеличение интенсивности люминесценции можно объяснить, если предположить, что при разрыве глюкозидной связи в молекуле целлюлозы образуется центр свечения, связанный с $C = O$. Слабая люминесценция необлученной целлюлозы, по-видимому, также обусловлена наличием в ней небольшого числа групп $C = O$, которые, как показывается ниже, вероятно, и служат инициаторами фотохимической реакции.

Исходя из вышеизложенных соображений, можно предположить следующую приблизительную схему протекания процесса фотохимической реакции: квант света поглощается какой-либо из имеющихся связей $C = O$, переводя ее в возбужденное состояние. Поглощенная энергия может перейти в тепло, либо опять излучиться в виде кванта, либо (с определенной вероятностью) путем миграции пройти по молекуле и в каком-то месте произвести ее разрыв или окисление спиртовой группы. Наличие на начальных стадиях облучения молекул с достаточно большим числом звеньев и все увеличивающееся числа поглощающих центров обеспечивает относительно быстрое протекание фотохимической реакции. По мере уменьшения степени полимеризации возрастает вероятность встречи мигрирующего кванта и образовавшегося ранее люминесцирующего центра с последующим излучением или переходом в тепло. Это приводит к увеличивающемуся замедлению фотохимической реакции на более поздних этапах облучения.

Подобный механизм предлагается Гордоном и Шентоном для термической деструкции линейных полимеров [12].

Автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность Б.И. Степанову за постоянный интерес к работе и ценные советы.

Выводы

1. Исследованы колебательные и электронные спектры образцов регенерированной целлюлозы, подвергнутых различному световому воздействию. Показано, что в основном воздействие ультрафиолетовой радиацией сводится к разрыву глюкозидных связей и часть поглощенных световых квантов производит окисление спиртовых групп.

2. В результате разрыва глюкозидной связи образуется люминесцирующий центр, связанный с группой $C = O$, причем с увеличением числа образовавшихся групп $C = O$ максимум свечения сдвигается в сторону больших длин волн.

Полученные результаты позволяют предположить, что имеющиеся в целлюлозе группы $C = O$ являются инициаторами фотохимической реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. G. Higgins, J. Polymer Sci., 28, 645, 1958.
2. И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков, Н. Я. Леншина, В. С. Иванова, В. И. Иванов, Изв. АН СССР, 1958, № 12, 1495.
3. H. I. Lawner, W. K. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 71, 958, 1949.
4. H. G. Higgins, Austr. J. Chemistry, 10, 496, 1957.
5. И. Н. Ермоленко, Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз. Изд-во АН БССР, Минск, 1959.
6. И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков, Изв. АН БССР, 1958, № 1, 35.
7. R. F. O'Connell, E. F. Du Pre, E. L. McCall, Analyt. Chem., 1957, № 7, 998.
8. F. H. Forziati, W. K. Stone, W. D. Appel, F. J. Res. Natl. Bur. Stand., 45, 109, 1950.
9. А. Гилем, Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, Изд. ин. лит., М., 1957.
10. Landolt-Börgenstein, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. I, Teil 3. Moleküle II. Springer Verlag, 1951.
11. I. H. Flynn, W. K. Wilson, W. L. Morrow, J. Res. Natl. Bur. Stand., 60, 229, 1958.
12. M. Gordon, L. R. Shenton, J. Polymer Sci., 28, 157, 1959.

INVESTIGATION OF THE PHOTOCHEMICAL DEGRADATION OF CELLULOSE
IN AIR*O. B. Zapolskii*

Summary

The vibrational and electronic spectra of regenerated cellulose specimens subjected to diverse light effects have been investigated. It has been shown that the action of ultraviolet radiation results mainly in the rupture of the glucoside bonds with the formation of luminescent centers. The results obtained lead to the assumption that the CO groups present in cellulose are the initiators of the photochemical reaction.