

## ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ТЕРМОЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЯМР- и ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Смотрина Т.В.

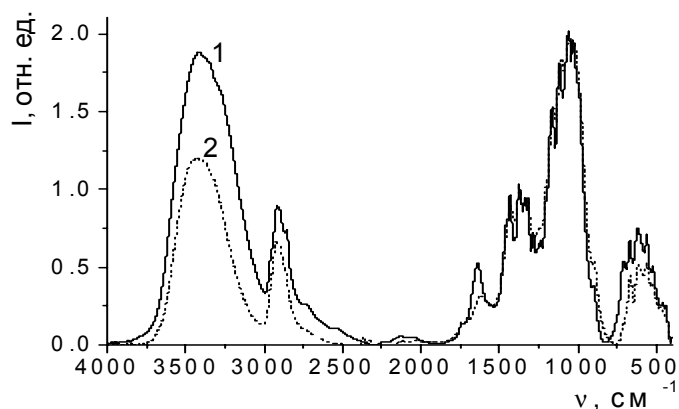
*Марийский государственный технический университет*

В работе изучены изменения химической и надмолекулярной структуры целлюлозы при изотермическом термолитзе в интервале температур 230–260 °С.

Исследовали образцы хлопковой целлюлозы, подвергнутые предварительной термической обработке при 230, 240, 260 °С в течение различных промежутков времени (0-12 часов). Параметры ЯМР-релаксации измеряли на импульсном релаксметре ЯМР с частотой резонанса на протонах 37 МГц. Времена спин-решеточной релаксации ( $T_1$ ) определяли путем снятия кривой восстановления продольной намагниченности. ИК-спектры снимали на ИК-фурье-спектрометре “VECTOR-22” фирмы Bruker в таблетках с KBr.

Для высокотемпературных ИК-спектров целлюлозы по сравнению с аналогичными, записанными при комнатной температуре, характерно сужение полос валентных колебаний ОН-групп ( $3420 \text{ см}^{-1}$ ) и изменение интенсивностей поглощения отдельных характеристических полос в области  $1700 - 500 \text{ см}^{-1}$ . (рис. 1). Указанные изменения обусловлены, по нашему мнению, высокой сегментальной подвижностью макромолекул, ведущей к частичному разрушению водородных связей в неупорядоченных областях целлюлозы, и повышением интенсивности теплового движения отдельных группировок атомов и функциональных групп.

Анализ образцов целлюлозы, подвергнутых термической обработке и охлажденных до комнатной температуры, показал, что кратковременное термическое воздействие и последующее охлаждение до комнатной температуры ведет к перестройке системы водородных связей между гидроксильными группами в аморфных областях целлюлозы. На это указывает расщепление максимума полосы поглощения в области  $3650-3100 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2), а также характеристический рост времен спин-решеточной релаксации протонной намагниченности целлюлозы на начальном этапе деструкции (рис. 3, кривые 1, 2).



**Рис. 1** ИК-спектры хлопковой целлюлозы, записанные при температурах 20 °С (1) и 240 °С (2)

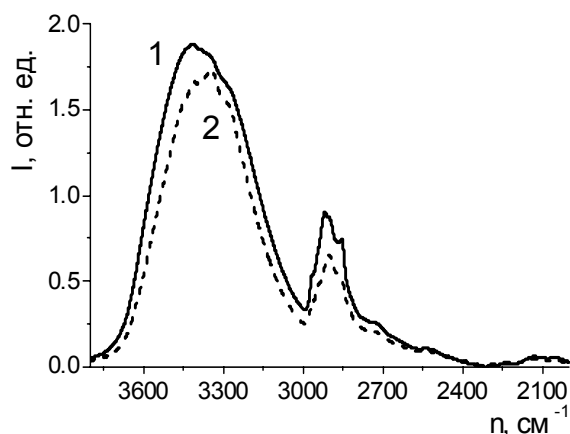


Рис. 2. ИК-спектры исходной (1) и термически обработанной (240 °С, 20 мин) (2) хлопковой целлюлозы

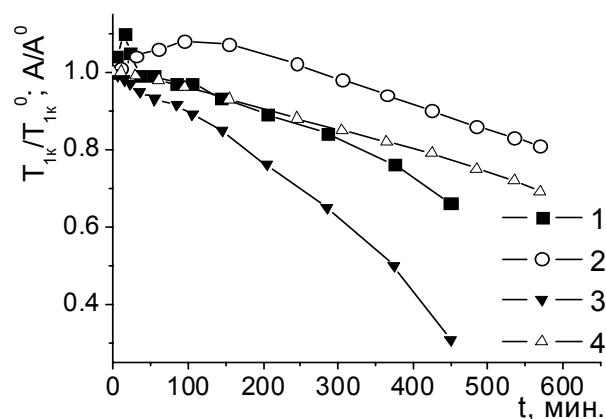


Рис. 3. Зависимость относительных величин времен спин-решеточной релаксации (1, 2) и амплитуды ССИ (3, 4) целлюлозы от времени термообработки: 1, 3 – 260 °С; 2, 4 – 240 °С

Уменьшение интегральной интенсивности полосы валентных колебаний ОН-групп и снижение амплитуды сигнала свободной индукции, рост интенсивности карбонильного поглощения и незначительное повышение кристалличности образцов с увеличением времени термического воздействия указывают на то, что в выбранном температурно-временном интервале протекает термоокислительная деструкция преимущественно в аморфных областях полимера по механизму меж- и внутримолекулярной дегидратации.

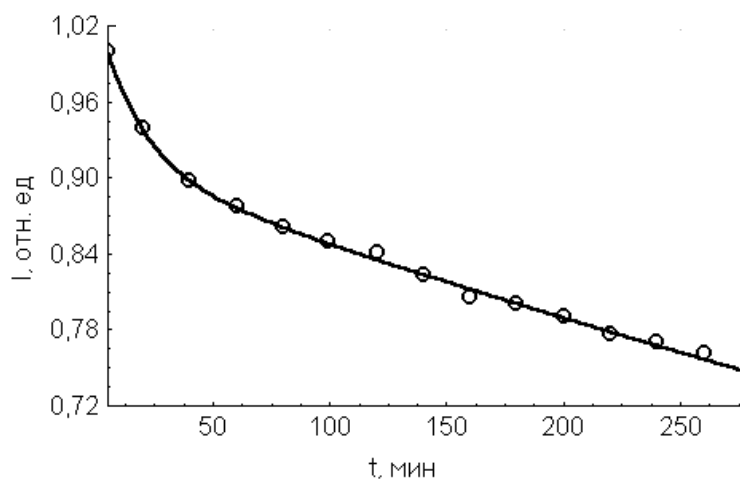
Для описания кинетики изотермической деструкции целлюлозы анализировались высокотемпературные ИК-спектры, записанные при температуре 240 °С. Процесс дегидроксилирования целлюлозы описывается суммой двух экспоненциальных функций ( $R=0,998$ ) (рис. 4)

$$I = I_{01} * \exp(-k_1 t) + I_{02} * \exp(-k_2 t)$$

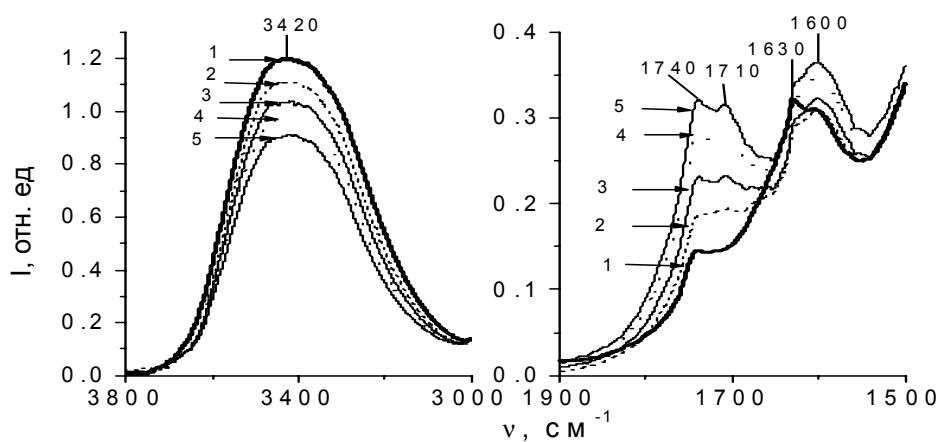
т.е. включает в себя две стадии процесса, каждая из которых описывается кинетическим уравнением первого порядка:

$$I/I_0 = \exp(-k t)$$

где  $I/I_0$  – относительная интенсивность полосы валентных колебаний гидроксильных групп (3420  $\text{cm}^{-1}$ );  $k$  – константа скорости реакции;  $t$  – время. Первая стадия соответствует удалению сорбированной воды ( $k_1 = 0,05 \text{ мин.}^{-1}$ ), что подтверждается уменьшением интенсивности полосы 1630  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей деформационным колебаниям молекул воды, а вторая – процессам меж- и внутримолекулярной дегидратации ( $k_2 = 7,05 * 10^{-4} \text{ мин.}^{-1}$ ). Данная стадия сопровождается деструкцией пиранозных циклов, на что указывает увеличение интенсивности карбонильного ( $\text{-C=O}$ ) поглощения карбоксильных (1710  $\text{cm}^{-1}$ ) и альдегидных (1740  $\text{cm}^{-1}$ ) групп, а также появление полосы колебаний этиленовых групп ( $\text{-CH}_2=\text{CH}_2\text{-}$ ) – 1600  $\text{cm}^{-1}$  (рис.5) [1].



**Рис. 4.** Зависимость интегральной интенсивности полосы поглощения  $3420\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $-\text{OH}$  групп) от времени термического воздействия (сплошная линия – аппроксимация экспериментальной зависимости суммой двух экспоненциальных функций)



**Рис. 5.** Высокотемпературные ИК-спектры целлюлозы ( $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Время термообработки: 1 – 5 мин., 2 – 20 мин., 3 – 80 мин., 4 – 180 мин., 5 – 280 мин.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.- 590 с.