

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

О. В. Януш, О. Ю. Деркачева, Т. С. Гусарова

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2017

УДК 535.243 (075)

ББК 22.344 я 7

Я 657

Януш О. В., Деркачева О. Ю., Гусарова Т. С. ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРОВ: учебное пособие/ под общ. ред. Е.А.Яшкевич - ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2017. – 46 с.

Учебное пособие содержит главы 1, 2, 5 и 6 по соответствующим темам курса лекций дисциплин «Спектральные методы анализа высокомолекулярных соединений» и «Современные методы идентификации высокомолекулярных соединений». Предназначены для бакалавров, обучающихся по направлению «Химическая технология» дневной и заочной форм обучения.

Рецензенты: д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры физики ВШТЭ СПбГУПТД В. И. Лейман;
д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С. И. Вавилова» Л. В. Максимов.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД в качестве учебного пособия

Редактор и корректор Т.А. Смирнова

Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2017 г., поз. 35

Подп. к печати 12.04.17 г. Формат 60х84/16. Бумага тип. № 1.

Печать офсетная. Объем 3,0 печ. л.; 3,0 уч.-изд. л.

Тираж 60 экз. Изд. № 35. Цена «С». Заказ №

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД,
198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.

© Высшая школа технологии
и энергетики СПбГУПТД, 2017

© Януш О. В., Деркачева О. Ю.,
Гусарова Т. С., 2017

Тема 1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. Предмет курса, понятие спектра, характеристики электромагнитного излучения, объекты и возможности спектроскопии

Физические методы оптической спектроскопии (главным образом, изучение пропускания, отражения, светорассеяния и люминесценции в УФ, видимом и ИК диапазонах) являются на сегодняшний день наиболее распространенными и результативными при изучении строения и свойств молекул, входящих в состав полимеров, а также при контроле качества исходного сырья, технологии производства и свойств готовой продукции. Практика показывает, что методы оптической спектроскопии имеют даже "излишнюю чувствительность" при решении большинства прикладных задач. Это означает, что некоторые второстепенные, но все еще вполне надежно регистрируемые изменения спектральных характеристик, могут в ряде случаев и не проявляться в сколько-нибудь заметном изменении других физических, химических, технологических и эксплуатационных свойств материала. И, наоборот, если свойства материала (цвет, удельный вес, твердость, температура фазового превращения, скорость распространения ультразвука и т.д.) изменились, то это обязательно найдет отчетливое проявление в оптических спектрах. Физические принципы, положенные в основу спектральных методов исследования свойств материалов, и выработанные приемы изучения химической структуры вещества являются базой для создания необычайно широкого класса приборов для контроля технологических процессов и качества готовой продукции. Например, в целлюлозно-бумажной промышленности это - всевозможные датчики влажности, толщины, белизны, содержания и длины волокон целлюлозы, шероховатости и толщины бумаги, степени ее флокулярности и т.д. Спектральными приборами оснащены все заводские лаборатории.

Спектральные методы исследования находят широкое применение при исследовании и оптимизации промышленных процессов получения волокнистых полуфабрикатов (процессов делигнификации, кислородно-щелочной обработки, различных типах предгидролиза и отбелки), позволяя контролировать содержание лигнина в целлюлозе, степень его окисленности, химическое модифицирование самой целлюлозы в ходе различных стадий производства. Методы УФ- и ИК- спектроскопии оказываются незаменимыми при анализе сульфатных щелоков и лигносульфонатов, из которых могут быть получены биологически активные вещества.

Существует большое количество отечественных, переводных и зарубежных изданий, посвященных систематическому изложению физических основ и технике применения методов оптической спектроскопии (см. список цитируемой литературы, с.16). К сожалению, существующие издания, как правило, не могут быть использованы в качестве учебных пособий на первых этапах знакомства с предметом. В целях доступности изложения в предлагаемом курсе оптической спектроскопии будет уделено внимание определению и пояснению всех используемых понятий.

1.2. Содержание курса

В целом, **спектроскопия** охватывает круг явлений, связанных с взаимодействием электромагнитного излучения с веществом. **Спектром** называется зависимость какой-либо характеристики взаимодействия излучения с веществом от длины волны λ или частоты излучения (энергии квантов). Например, **спектр пропускания** показывает зависимость интенсивности прошедшего через образец света (в долях или в процентах от интенсивности исходного излучения) от длины волны. При этом интенсивность (энергию проходящего излучения) рассчитывают на некоторый интервал $\Delta\lambda$. Для работы со спектрами полезно напомнить основные понятия, характеризующие волновую природу света. **Периодом T** (с) называется время одного полного колебания. **Частотой ν** (Гц; с^{-1})

называется число колебаний в единицу времени. Очевидно, что $T = 1/\nu$. Известно, что скорость распространения света в вакууме является универсальной постоянной и составляет $c = 3 \cdot 10^8$ м/с, а в веществе $v = c/n$, где n – показатель преломления на определенной длине волны. **Длиной волны λ** (в оптическом диапазоне она измеряется в нм или мкм) называется расстояние между ближайшими точками, колеблющимися в одной фазе (рис.1). Из этих определений вытекает соотношение $\lambda = c/\nu$.

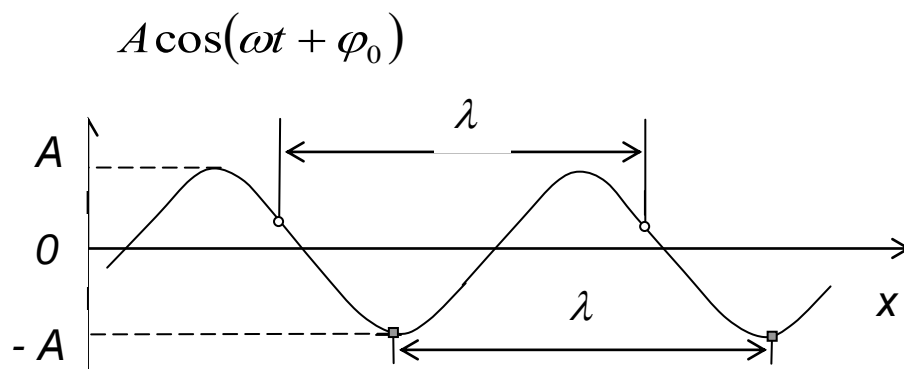


Рис.1.1. График распространения волны, где A – амплитуда волны; ω – циклическая частота ($\omega = 2\pi\nu$), Гц, с^{-1} ; φ – фаза колебаний, o и $\blacksquare$ – примеры ближайших точек, колеблющихся в фазе.

Наряду с частотой в спектроскопии принято использовать понятие «**волнового числа**» $\tilde{\nu} = 1\text{см}/\lambda$, которое определяется числом длин световых волн, укладывающихся в 1 см, и измеряется в см^{-1} . При длине волны $\lambda = 1\text{мкм}$ $\tilde{\nu} = 10000\text{см}^{-1}$. Сравнивая выражение для волнового числа с известной формулой Планка $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, можно видеть, что как частота ν , так и «волновое число» $\tilde{\nu}$, с точностью до постоянного множителя характеризует энергию кванта света – фотона. Поэтому в дальнейшем и частоту колебаний, измеряемую в Гц, и волновое число, измеряемое в см^{-1} , мы будем обозначать одним и тем же символом ν (без тильды). Полезно иметь в виду часто используемое в спектроскопии соотношение $\nu(\text{см}^{-1}) =$

$=10^7/\lambda(\text{нм})$. Соотношения между различными единицами для измерения энергии, употребляемыми в спектроскопии и молекулярной физике, приведены в табл. 1.1. Оптический диапазон длин волн (0,1нм – 10мм) составляет лишь небольшую часть всего известного диапазона электромагнитных колебаний (рис. 1.2, табл. 1.2).

Таблица 1.1. Соотношения между различными единицами энергии.

Различные единицы энергии	Энергия, Дж	Температура, К	Волновое число, см ⁻¹	Энергия, электронов-вольты
Энергия, Дж	1	$7.245 \cdot 10^{22}$	$5.035 \cdot 10^{22}$	$0.624 \cdot 10^{19}$
Температура, К	$0.138 \cdot 10^{22}$	1	0.695	$0.0861 \cdot 10^{-3}$
Волновое число, см ⁻¹	$19.86 \cdot 10^{-24}$	$143.91 \cdot 10^{-46}$	1	$0.124 \cdot 10^{-3}$
Энергия, электронов-вольты	$1.6 \cdot 10^{-19}$	$11.592 \cdot 10^3$	$8.0675 \cdot 10^3$	1

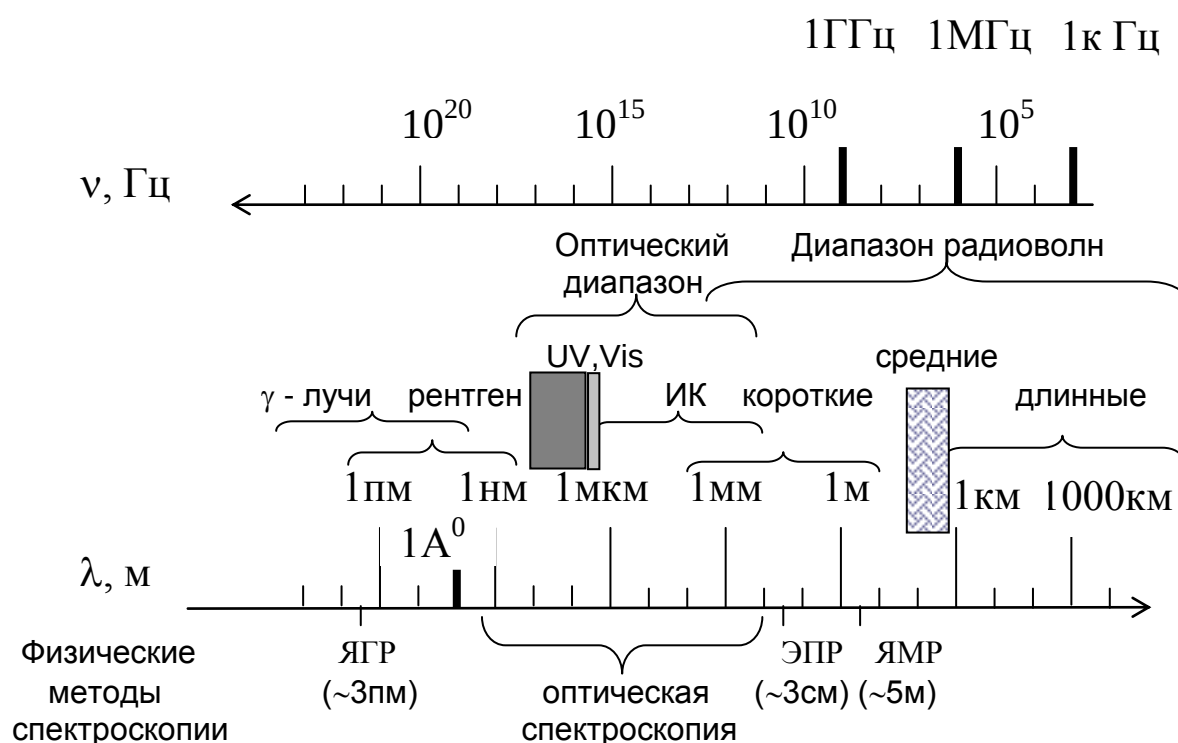


Рис. 1.2. Шкала электромагнитных волн

Таблица 1.2. Методы оптической спектроскопии.

Спектральные диапазоны и типы спектров	Диапазон длин волн $\Delta\lambda$	Диапазон волновых чисел $\Delta\nu$, см^{-1}
Фотоэлектронные (спектры испускания)	3-700 нм	10^{16} - 10^{14}
Вакуумный УФ	185-200 нм	55000-50000
УФ	200-400 нм	50000-25000
Видимый: видимые лучи: фиолетовый синий зеленый желтый оранжевый красный	400-750 нм 400-450 нм 450-500 нм 500-550 нм 550-600 нм 600-650 нм 650-750 нм	25000-13000
ИК-ближняя	0,75-3 мкм	13000-3000
ИК-средняя (область фундаментальных полос колебаний)	3-50 мкм	3000-200
ИК-дальняя (колебания крупных фрагментов)	50 мкм – 3 мм	200-10
Вращательные	50 мкм – 10 мм	200-10-1

Тема 2. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА СПЕКТРАЛЬНОГО ПРИБОРА. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектрометрами называются однолучевые спектральные приборы, измеряющие спектральное распределение интенсивности светового потока. **Спектрофотометры** дополнительно по отношению к спектрометрам снабжены фотометрическим устройством, позволяющим измерять отношение световых потоков, проходящих через объект исследования и эталон. Блок-схема спектрального прибора и схема хода лучей изображены на рис. 2.1.

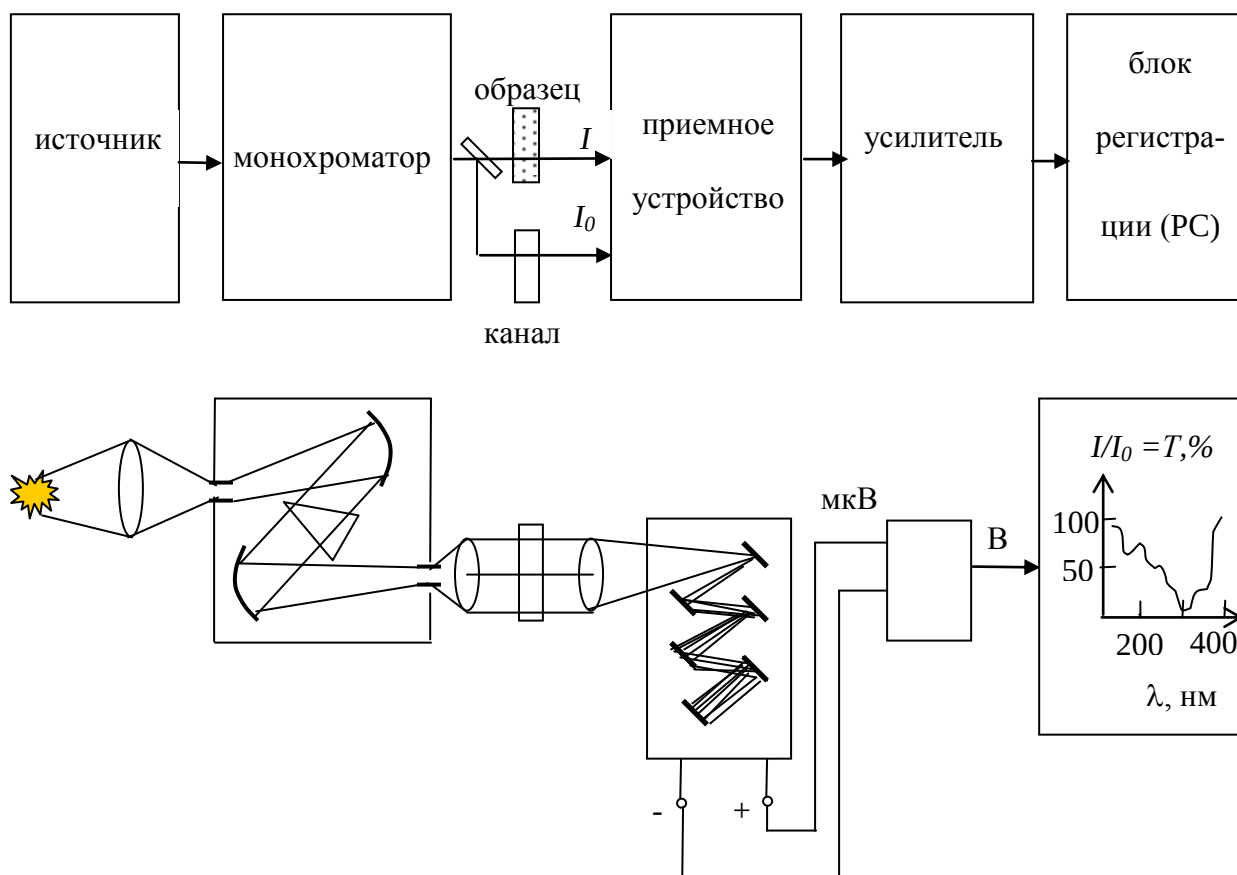


Рис. 2.1. Принципиальная схема спектрального прибора

Излучение (свет) от источника с помощью осветительного устройства подается во входную щель монохроматора. Монохроматор осуществляет последовательное выделение узких спектральных интервалов в исследуемом диапазоне длин волн. После монохроматора выделенный луч света с

определенной длиной волны с помощью светоделительной пластинки разделяется на два, один из которых проходит через исследуемый образец (**канал образца**), а другой направляется в канал сравнения, куда может быть помещен **эталон**, в качестве которого чаще всего используют растворитель исследуемого вещества. После прохождения каналов "образца" и "сравнения" лучи попадают в приемное устройство, где измеряется их интенсивность. Затем данные обрабатываются, сохраняются и демонстрируются в графическом виде с помощью компьютера.

2.1. Источники излучения

Источники излучения могут быть в целом подразделены на два типа:

1) источники излучения с непрерывным (сплошным) спектром или тепловые и 2) источники монохроматического (часто с примесью сплошного) излучения - электроразрядные и лазеры.

1) Источники излучения с непрерывным (сплошным) спектром представляют собой вакуумные ($T_{\text{накала}}=2500^{\circ}\text{C}$) или газонаполненные ($T_{\text{накала}}=2850^{\circ}\text{C}$) электролампы, тело накала которых изготавливается из тугоплавкого металла, обычно, вольфрама. Нить накала сворачивают в спираль, чтобы приблизить ее свойства к свойствам абсолютно черного тела и повысить излучательную способность. Долговечность этих ламп определяется процессами испарения раскаленного материала спирали и осаждением его в виде налета на внутренней поверхности колбы. В последние десятилетия появились кварцевые галогенные лампы (с йодным циклом, $T_{\text{накала}}=3200^{\circ}\text{C}$), с существенно возросшим сроком службы. В таких лампах испарившийся металл нити накала реагирует с заполняющим колбу галогеном с образованием летучих соединений, которые диссоциируют вблизи раскаленного тела накала, в результате чего вольфрам возвращается на спираль. Такие лампы накаливания применяются в диапазоне $0,3 - 2,5$ мкм.

В ИК-диапазоне в качестве источников излучения используют глобары и штифты Нернста:

- а) глобар (силитовый излучатель) – это стержень, изготовленный из карбида кремния. Рабочее напряжение составляет 30-50 В, температура светящейся части – 1300 К. Защитный слой из окиси тория позволяет кратковременно повышать температуру до 2200 К. Глобар не требует предварительного прогрева, коэффициент черноты глобара (отношение излучательных способностей глобара и абсолютно черного тела) колеблется в пределах 0,8 – 0,9 в диапазоне длин волн более 1 мкм;
- б) штифт Нернста представляет собой стержень, изготовленный из смеси оксидов редкоземельных элементов. Рабочее напряжение ~100 В, рабочая температура – 1700 К. Поскольку сопротивление штифта Нернста уменьшается с повышением температуры, он требует предварительного прогрева. Излучательная способность штифта Нернста для области, превышающей 5 мкм, сравнима с излучательностью глобара.

В качестве источников сплошного излучения при измерении спектров поглощения в УФ-диапазоне обычно используют водородные маломощные газоразрядные лампы. Внутри заполненного дейтерием (водородом) стеклянного или кварцевого баллона со специальным окном (увиолевым или тонким кварцевым) находятся электроды (анод и катод) при давлении водорода в несколько мм.рт.ст. Электрический разряд в водороде вызывает интенсивное излучение с непрерывным (сплошным) распределением энергии в обычно используемом диапазоне 165 – 330 нм (рис. 2.2).

2) Электроразрядные источники излучения используют для возбуждения спектров испускания (люминесценции) и некоторых специальных целей (например, градуировки спектрометра по длинам волн). Разряд обычно возбуждают в кварцевых трубках или шарообразных колбах, заполненных инертным газом при давлении от нескольких сотых до десятков атмосфер, в которые добавляют различные металлы.

Если в газовом разряде находятся пары ртути (ртутная газоразрядная лампа), то в излучаемом линейчатом спектре наиболее интенсивные линии наблюдаются при следующих длинах волн (нм): 253,7; 312,6/313,2; 334,1; 365/366,3; 404,7/407,8; 435,8; 546,1; 577/579. Соотношения интенсивностей линий зависят от параметров разряда, при варьировании которых удастся сосредоточить в одной линии до нескольких десятков процентов от общей мощности лампы. Повышение давления газа в лампе приводит к появлению сплошного спектра, на фоне которого продолжает наблюдаться линейчатый спектр паров ртути.

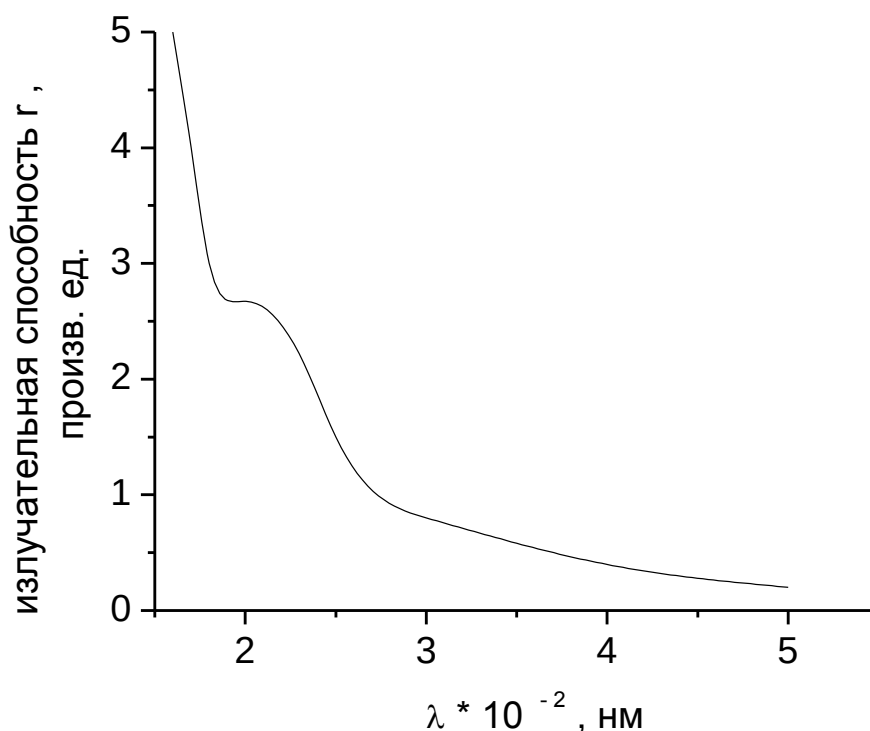


Рис. 2.2. Спектр излучения водородной лампы.

При добавлении натрия (натриевые электроразрядные лампы) излучение сосредоточено в дублете 589/589,6 нм (желтое свечение). Введение в разряд ионов металлов цинка, кадмия, таллия, цезия и др. позволяет получать монохроматические источники излучения на определенных длинах волн.

Особый интерес в качестве источников мощного светового излучения представляют ксеноновые лампы сверхвысокого давления, мощность

которых обычно составляет 0,1-2 кВт. Сплошной спектр таких ламп напоминает спектр Солнца и в первом приближении описывается планковской кривой ($T=5000-6000\text{ K}$). На фоне сплошного спектра присутствует большое количество узких линий, принадлежащих переходам между энергетическими уровнями ксенона.

В качестве источника монохроматического излучения при измерении спектров комбинационного рассеяния или люминесценции используют оптические квантовые генераторы – лазеры: твердотельные (самый распространенный - рубиновый), жидкостные (активная среда содержит ионы редкоземельных элементов), полупроводниковые и газовые (наиболее распространены гелий-неоновые (с длинами волн линий испускания 632.8 нм, 1.15 и 3.39 мкм) и аргоновые (488 и 514.5 нм)).

2.2. Монохроматоры

Одним из важнейших элементов спектрофотометра является монохроматор, функцией которого является выделение из светового потока, идущего от источника - монохроматического пучка. Свет из входной щели монохроматора попадает на фокусирующий элемент (линзу или вогнутое зеркало), преобразующий его в параллельный пучок. Диспергирующая система (чаще всего, призма или дифракционная решетка) разлагает параллельный пучок света на отдельные монохроматические составляющие, отклоняющиеся под различными углами. Объектив выходного коллиматора (собирающей линзы) фокусирует эти монохроматические пучки в плоскости выходной щели.

В призмных монохроматорах для получения монохроматических пучков света используется явление дисперсии – зависимость показателя преломления от частоты падающего света:

$$n = \frac{c}{v}$$

Преломленный свет сохраняет ту же частоту колебаний ν , что и падающий, но изменяет скорость своего распространения v , показатель преломления n и длину волны λ в зависимости от конкретных свойств среды. Совокупность монохроматических волн различной частоты в пустоте будет двигаться совместно с одной и той же скоростью c . Попадая в какую-либо среду, они начнут двигаться с различными скоростями, по-разному преломляться и разойдутся по различным направлениям – будут диспергировать. С увеличением показателя преломления n возрастает угол отклонения лучей. Следовательно, наиболее отклоняющиеся фиолетовые лучи обладают меньшей скоростью распространения в стекле, чем менее отклоняющиеся красные. Вещества призм отличаются не только показателями преломления, но и формой кривой зависимости его от частоты $n = \psi(\nu)$, то есть разные материалы обладают различной дисперсией.

Для разложения света, идущего от источника, в спектр в монохроматорах чаще всего используют дифракционную решетку. **Дифракционные спектры** имеют то существенное преимущество перед рассмотренными выше призматическими спектрами (получаемыми вследствие дисперсии лучей в призме), что взаимное расположение цветов в них не зависит от свойств материалов, из которых изготавливаются экраны и щели, а определяется однозначно длинами волн излучения и геометрией прибора, следовательно, может быть рассчитано.

Одним из наиболее распространенных приборов для получения спектров с помощью дифракции является **дифракционная решетка**. Чаще всего применяются прозрачные решетки, представляющие собой последовательность параллельных щелей равной ширины, разделенных также равными по ширине непрозрачными промежутками.

2.3. Приемники излучения

Приемники лучистой энергии подразделяются на две группы: к одной из них относятся тепловые приемники, к другой – фотоэлектрические. При измерениях в ультрафиолетовой и видимой областях спектра в качестве приемников излучения обычно используются фотоэлементы с внешним фотоэффектом – вакуумные или газонаполненные – и фотоумножители. В качестве приемников инфракрасного излучения широко применяются фотоэлементы с внутренним фотоэффектом – фотосопротивления – и ряд тепловых приемников – болометры, термоэлементы и оптико-акустические приемники.

Вакуумные и газонаполненные фотоэлементы представляют собой сходные по конструкции устройства (рис. 2.3): внутри кварцевого или стеклянного баллона 1 находятся электроды – анод 2 и фотокатод 3, между которыми создается разность потенциалов за счет внешнего источника питания 5; последовательно с фотоэлементом и источником питания, как правило, вводится защитное сопротивление 6 и электроизмерительный прибор 4.

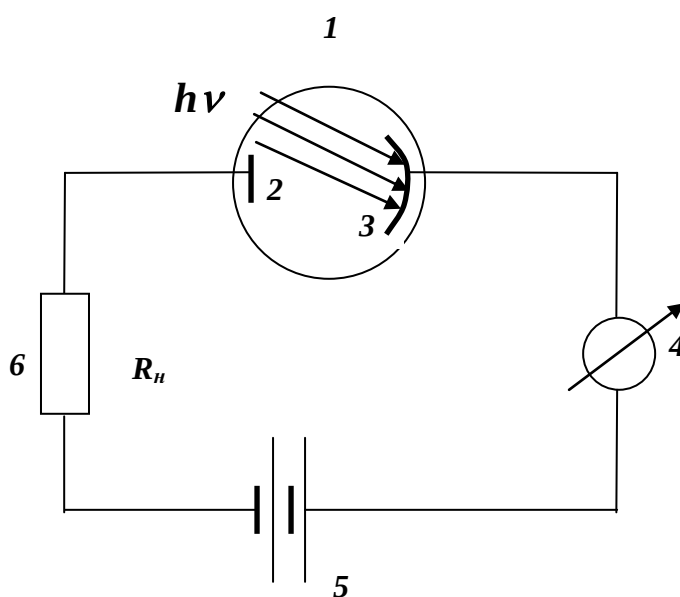


Рис. 2.3. Принципиальная схема вакуумного фотоэлемента

Фотоумножителями принято называть вакуумные фотоэлементы, в которых для усиления фототока используется явление вторичной эмиссии. Внутри кварцевого или стеклянного баллона находится фотокатод, несколько электродов-эммиттеров и анод. На электроды подаются последовательно нарастающие потенциалы; при 9-13 каскадах усиления фототок, составляющий в обычных вакуумных фотоэлементах $\sim 10^{-8}$ А, может быть усилен в 10^6 раз.

Фотосопротивлениями (фоторезисторами) называются полупроводники, способные изменять свою электропроводность под действием лучистой энергии. При поглощении лучистой энергии в полупроводнике увеличивается число отрицательно и положительно заряженных носителей тока – электронов и дырок, перемещающихся под действием приложенного напряжения к электродам.

Болометр – это приемник излучения, принцип действия которого основан на зависимости сопротивления металла или полупроводника от его температуры. Изменение температуры происходит под действием лучистого потока, который поглощается термочувствительным элементом болометра. В современных болометрах термочувствительный элемент изготавливается из материалов, имеющих максимальную зависимость сопротивления от температуры. Поверхность термочувствительного элемента обычно покрывают специальным материалом, обладающим сильным поглощением в инфракрасной области спектра.

Простейшим термоэлементом (термоэлектрическим преобразователем) является термопара. В основе ее действия лежит термоэлектрический эффект: в замкнутой цепи, состоящей из двух различных проводников, спаи которых находятся при разных температурах, возникает термоэлектродвижущая сила (термоЭДС). Величина термоЭДС зависит от материалов, из которых изготовлены проводники, и разности температур спаев. В термоэлементах, применяемых в качестве приемников излучения, изменение температуры происходит под действием измеряемого лучистого

потока. Падающее излучение изменяет температуру приемной пластинки, находящейся в тепловом контакте со спаем термопары, вызывая термоЭДС; приемная пластинка обычно покрывается специальными веществами – металлической чернью, сажей и т.п., хорошо поглощающей инфракрасное излучение.

Принцип работы оптико-акустического приемника (ячейки Голя) состоит в том, что под действием лучистого потока изменяется температура газа, заключенного в специальную камеру. Одна из стенок камеры представляет собой легко деформирующуюся мембрану. Изменение температуры газа сопровождается изменением его давления и, следовательно, деформацией мембраны. Деформация мембраны может быть зарегистрирована различными способами, в том числе оптическим. В качестве мембраны используется зеркало, отражающее пучок света от вспомогательного источника на фотоэлемент. Если первоначально направление отраженного светового пучка строго фиксировано, то небольшие отклонения от этого направления, вызванные деформацией мембраны вследствие нагревания газа лучистым потоком, вызовут изменения сигнала на выходе фотоэлемента. Оптико-акустические приемники могут быть использованы как в ближней и средней, так и в далекой инфракрасной области.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К ТЕМАМ 1 И 2

1. Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Бердинский В.Л. Физические методы исследования веществ. [Электронный ресурс]: учеб. пособие. Электрон. текстовые данные. - Оренбург: Оренбургский государственный университет. - 2014. – 141 с. Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/33663>. — ЭБС «IPRbooks»
2. Пентин Ю.А. Основы молекулярной спектроскопии. - М.: Бином, 2013. – 398 с.
3. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии: учебник для вузов. - М.: Мир, 2003. - 683 с.
4. Сайдов Г.В., Свердлов О.В. Основы молекулярной спектроскопии. - СПб.: Профессионал, 2008. - 338 с.
5. Зисман, Г.А., Тодес О.М. Курс общей физики: учеб. пособие для вузов. – СПб.: «Лань». 2006. Т.1-3.

Тема 3. ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЛИГНИНА

3.1. Понятие лигнина. Строение и химические свойства лигнина

Лигнин – это ароматическая часть древесинного вещества. В отличие от целлюлозы и других полисахаридов, выделенный из древесины лигнин не является индивидуальным веществом, а представляет собой смесь ароматических полимеров родственного строения.

Лигнин – это сетчатый многофункциональный полимер, структурным звеном которого является фенилпропановая единица (ФПЕ). Понятие «многофункциональность лигнина» означает наличие различных функциональных групп (гидроксильных, метоксильных, карбонильных, карбоксильных и т.д.) в его составе. Это приводит к тому, что структурные единицы лигнина отличаются друг от друга. По количеству и расположению метоксильных групп выделяют три структурные единицы лигнина: гваяцил-, сиригил- и *п* – гидроксифенилпропановую. Особенностью химического строения лигнина является отсутствие единого вида связи между структурными единицами. Для него характерно многообразие связей, в результате чего макромолекулы лигнина характеризуются высокой степенью разветвленности.

Различают природный лигнин (протолигнин) – лигнин, находящийся в древесине, и препараты лигнина – лигнины, выделенные из древесины. Природный лигнин в древесине неоднороден. Основная его масса имеет трехмерную сетчатую структуру и вследствие этого не растворяется в обычных растворителях. Для перевода природного лигнина в растворимое состояние с целью удаления (делигнификации) или выделения из древесины (получения растворимого препарата) требуется разрушение сетки с помощью жесткого химического воздействия.

Среди выделенных лигнинов различают препараты нерастворимых и растворимых лигнинов. Нерастворимые лигнины сохраняют сетчатую структуру. Растворимые лигнины, представляющие собой фрагменты сетки,

имеют структуру с высокой степенью разветвленности и неоднородны по молекулярной массе.

Любой лигнин, как лиственных, так и хвойных пород, представляет собой гетерополимер. Кроме различий в типе ФПЕ, в пропановых цепях ФПЕ одного и того же типа в пределах макромолекулы или сетки содержатся разные функциональные группы (гидроксильные, карбонильные, карбоксильные, двойные связи) и присутствуют связи разного типа с другими единицами. Следовательно, лигнин имеет высокую степень химической неоднородности. Разветвленные макромолекулы растворимых лигнинов и протяженные участки цепей в сетчатой структуре, в отличие от таких важнейших биополимеров растительных и животных тканей, как целлюлоза и белки, имеют нерегулярное строение.

Лигнин – это органический гетероцепной кислородсодержащий полимер, но в отличие от полисахаридов, относящихся к полиацетатам, у лигнина отсутствует единый тип связи между мономерными звеньями. Наряду с углерод-кислородными (простыми эфирными) связями С-О-С присутствуют и углерод-углеродные связи С-С между звеньями, характерные для карбоцепных полимеров. В структурных единицах лигнина содержатся различные полярные группы и, в том числе, способные к ионизации (кислые) фенольные гидроксилы и в небольшом числе карбоксильные группы, вследствие чего лигнин является полярным полимером, проявляющим свойства полиэлектролита.

Лигнин – аморфный полимер, как природный, так и выделенный. Из-за высокой степени разветвленности макромолекулы выделенных растворимых лигнинов имеют глобулярную форму, и такие препараты представляют собой порошки. В лигнине, благодаря наличию большого числа гидроксильных и других полярных групп, значительно развиты водородные связи (внутри- и межмолекулярные). В процессе образования лигнина одновременно возникают химические ковалентные и межмолекулярные, в том числе, водородные связи лигнина с углеводами - гемицеллюлозами, и, таким

образом, строится лигнин-гемицеллюлозная матрица, в которой заключены микрофибриллы целлюлозы.

Лигнин чувствителен даже к сравнительно мягким обработкам. Поэтому он претерпевает значительные изменения при выделении: лишь после сравнительно жесткого воздействия он переходит в раствор в виде фрагментов сетки, которые в зависимости от метода выделения содержат различное количество примесей углеводов.

Растворимость препаратов лигнина, как и других полимеров, определяется строением и молекулярной массой, а также природой растворителя, главным образом, полярностью. Препараты лигнина могут растворяться в некоторых органических растворителях (диметилсульфоксид, диметилформамид, диоксан и др.), тогда как в других они не растворяются или растворяются частично. Препараты лигнина в воде не растворимы, за исключением лигносульфонатов и модифицированных лигнинов с гидрофильными кислыми функциональными группами. В водных растворах щелочей растворяются щелочные лигнины (сульфатный и натронный), лигнины, подвергнутые окислению, галогенированию и нитрованию, а также лигнины, выделенные из растительного сырья полярными органическими растворителями. Можно добиться растворимости препаратов лигнина в малополярных растворителях, заменяя гидрофильные группы на менее полярные (органофильные). Ацетилирование лигнина приводит к его растворению в таких растворителях, как дихлорэтан и хлороформ.

Интересные эффекты наблюдаются при использовании смесей растворителей, в особенности, смешанных водно-органических растворителей. Например, многие препараты лигнина с высокой массовой долей фенольных и карбоксильных групп, не растворимые в безводных растворителях, становятся растворимыми при добавлении небольшого количества воды к растворителю.

3.2. Происхождение УФ-спектра лигнина

Вследствие ароматической природы лигнина его УФ-спектр определяется строением бензольного кольца, которое является хромофорной группировкой. Атомы углерода в молекуле бензола находятся в состоянии sp^2 – гибридизации. Помимо электронов, «задействованных» в гибридизации, у каждого из шести атомов углерода имеется еще по одному p_z – электрону.

Согласно теории молекулярных орбиталей, в основном состоянии шесть негибридизованных p_z – электронов располагаются на трех π -связывающих молекулярных орбиталях (рис. 3.1). При этом π^* -разрыхляющие молекулярные орбитали остаются свободными. При поглощении квантов света с необходимой энергией π -электроны со связывающих орбиталей могут переходить на разрыхляющие молекулярные орбитали, совершая так называемые π - π^* -переходы. Энергии, необходимой для таких переходов, соответствуют кванты УФ. Поэтому, спектры бензола наблюдаются в УФ-диапазоне спектра.

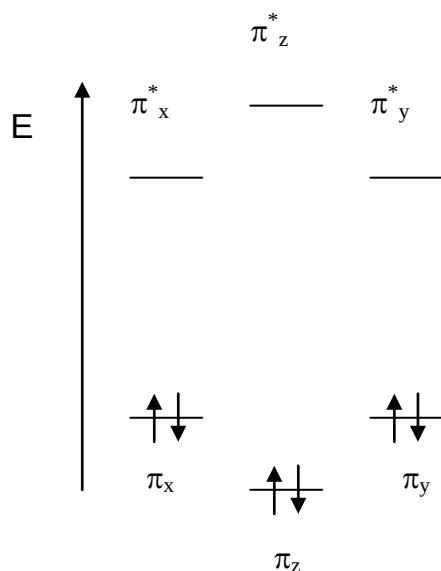


Рис. 3.1. Система π - молекулярных орбиталей бензола

В электронном спектре бензола наблюдаются три полосы поглощения с положениями максимумов на следующих длинах волн (в скобках указаны коэффициенты экстинкции ϵ в относительных единицах):

- 1) $\lambda_{\max} = 184 \text{ нм}$ ($\epsilon = 60000$);
- 2) $\lambda_{\max} = 203.5 \text{ нм}$ ($\epsilon = 7400$);
- 3) $\lambda_{\max} = 254 \text{ нм}$ ($\epsilon = 204$).

В зависимости от числа, природы и положения заместителей в бензольном кольце полосы поглощения смещаются в длинноволновую область (испытывают батохромный (красный) сдвиг) и увеличиваются по интенсивности. Этот же эффект проявляется и с увеличением числа конденсированных циклов.

Замещение в бензольном кольце обуславливает изменение энергии переноса (за счет индуктивного эффекта и/или эффекта сопряжения), поскольку деформирует симметричную электронную структуру бензольного кольца, что способствует увеличению интенсивности поглощения.

Если заместители бензольного кольца разделить на орто-пара-направляющие (электронно-донорные) и мета-направляющие (электронно-акцепторные), то смещение полос бензола (180 и 203 нм) увеличивается в порядке, указанном ниже для некоторых групп:

орто-пара-направляющие: $\text{CH}_3 < \text{Cl} < \text{OH} < \text{OCH}_3 < \text{NH}_2 < \text{O}^-$;

мета-направляющие: $\text{NH}_3 < \text{COO}^- < \text{COOH} < \text{COCH}_3 < \text{CHO}$

Оба типа заместителей понижают энергию электронных переходов путем стабилизации возбужденного состояния и, таким образом, смещают полосы поглощения в более длинноволновую область и увеличивают их интенсивность. Из указанных групп ионизированная гидроксильная группа и, соответственно, карбонильная группа вызывают более сильное смещение полос поглощения.

3.3. Характеристика УФ-спектров лигнина

Для УФ-спектра лигнина характерно наличие трех полос поглощения с максимумами 205, 230 и 280 нм (у хвойных лигнинов - при 280...282 нм, у лиственных 275...279 нм), интенсивности которых уменьшаются в направлении увеличения длины волны. Все три полосы относятся к спектру

поглощения ФПЕ лигнина. Главное различие между лигнинами хвойных и лиственных пород (длинноволновое расположение максимума 280 нм в спектрах хвойных лигнинов) является следствием большего содержания синрингильных групп в лигнинах лиственной древесины. В соответствии с теоретическими предсказаниями о том, что симметричное замещение смещает полосы поглощения бензола в меньшей степени, чем несимметричное, длинноволновые полосы несопряженных синрингильных производных оказываются в более коротковолновой области и имеют заметно меньшую интенсивность, чем у соответствующих гваяцильных производных. Измерение интенсивности поглощения при 280 нм используют при спектрофотометрическом определении лигнина в растворах очищенных выделенных лигносульфонатов и лигнинов (рис.3.2).

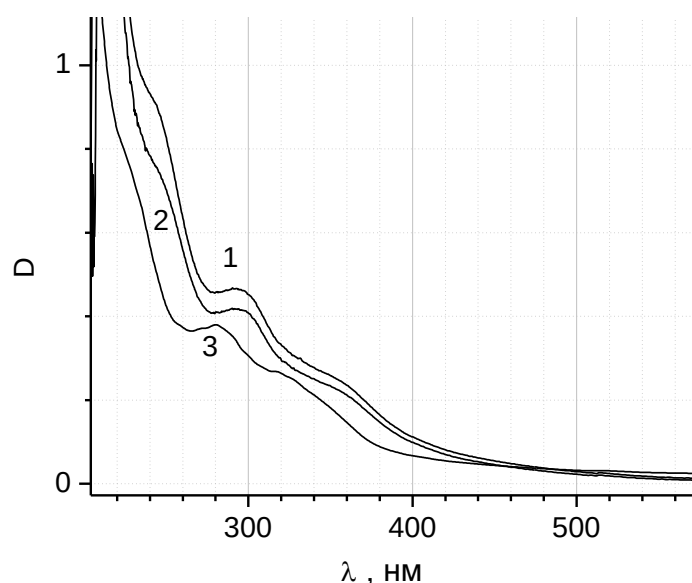


Рис. 3.2. УФ-спектры хвойного органосольвентного лигнина в водно-этанольных растворах в присутствии щелочей (кривые «1» (KOH) и «2» (NaOH)) и их отсутствии (кривая «3»).

В черных варочных щелоках (как сульфатном, так и сульфитных) на поглощение образцов лигнина при 280 нм (рис.3.3) значительное влияние могут оказывать примеси продуктов распада полисахаридов (например, фурфурол), при этом в интенсивность пика 205 нм вносят вклад

кислородсодержащие соединения серы. Поэтому содержание лигнина в спектрах черных щелоков определяется по интенсивности полосы 230 нм.

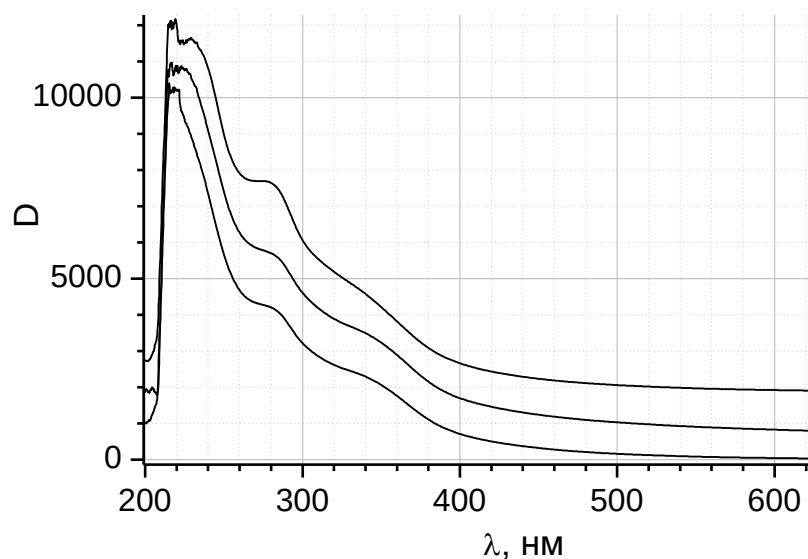


Рис. 3.3. УФ-спектры поглощения фракций хвойного черного щелока, получаемых при его расщеплении в присутствии электролита.

При определении остаточного лигнина в целлюлозе на интенсивность полос поглощения 205 и 230 нм влияют карбоксильные группы в составе целлюлозы и гемицеллюлоз, а также содержащие их продукты окисления лигнина и перечисленных полисахаридов (рис.3.4).

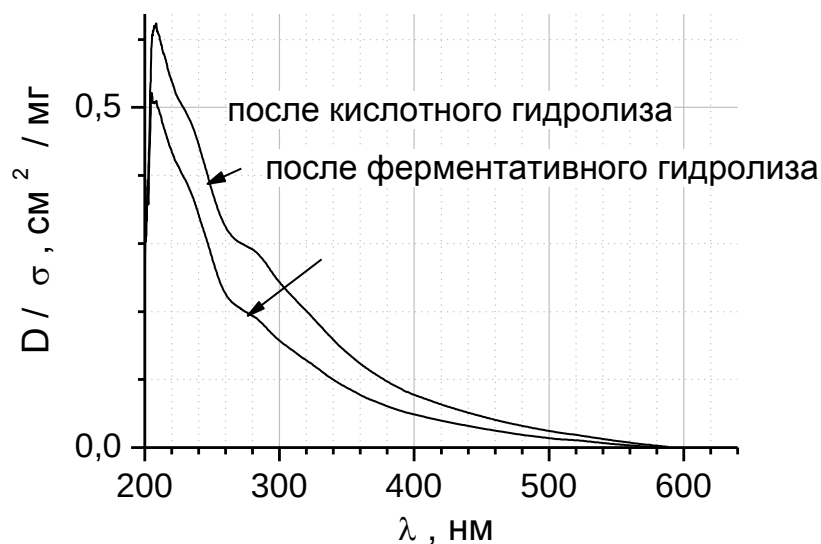


Рис. 3.4. УФ-спектры поглощения остаточного лигнина в образцах лиственной сульфатной небеленой целлюлозы, обработанной кислотным или ферментативным гидролизом.

Появление плеча при 300...360 нм в спектрах лигнина обусловлено наличием структурных единиц, имеющих сопряженные с бензольным кольцом карбонильные группы или двойные C=C связи. Соотношение интенсивностей поглощения при 350 и 280 нм используют для оценки «степени окисленности» лигнинов.

3.4. Функциональные группы лигнина и методы их определения

1) фенольные ОН-группы

Свободные и этерифицированные ОН-группы способствуют образованию максимума поглощения около 280 нм (277-282 нм). В нейтральном растворе спектры свободных и этерифицированных фенолов почти идентичны, тогда как в щелочных растворах ионизация ОН-группы вызывает смещение полос поглощения для соединений со свободными фенольными группами в сторону более длинных волн.

Поскольку вклад небольшого числа структур с ионизирующимися фенольными группами в спектр лигнина невелик, по сравнению со вкладом большого количества структур с неионизирующимися этерифицированными группами, смещение спектра в случае лигнина невелико. Однако, поскольку поглощение неионизирующимися структурами не изменяется, когда раствор становится щелочным, это смещение можно зафиксировать вычитанием спектра нейтрального раствора из спектра щелочного раствора.

Получающийся в результате дифференциальный спектр представляет по существу только поглощение ионизирующимися фенольными структурными единицами. Для лигнинов получена дифференциальная кривая ионизации с максимумами около 250 и 300 нм. Путем сравнения высот максимумов на дифференциальных кривых для препаратов лигнина с высотами соответствующих максимумов для модельных соединений можно вычислить содержание фенольных ОН-групп в препаратах лигнина.

Степень ионизации и, следовательно, интенсивность поглощения в дифференциальном спектре лигнина зависят от природы и концентрации

щелочи. Увеличение концентрации щелочи до 2 н вызывает скачкообразный рост величины поглощения на 50 %. Поэтому концентрация щелочи выше 1н недопустима, так как при этом возможны деструктивные превращения лигнина; целесообразно использовать 0,2 н щелочи.

Описанный выше метод определения ОН-групп методом дифференциальной спектроскопии применим только для хвойных лигнинов. У лиственных присутствие в структурных единицах различных группировок затрудняет точную интерпретацию дифференциальных спектров вследствие более сложной хромофорной системы.

2) карбонильные группы

В лигнине выделяют сопряженные (с бензольным кольцом) и несопряженные карбонильные группы. Присутствие и относительное содержание сопряженных карбонильных групп (например, α -карбонильных групп) можно легко установить с помощью дифференциальной УФ-спектроскопии (восстанавливая карбонильные группы боргидридом натрия в 0.01н NaOH), но характер и содержание несопряженных карбонильных групп четко установить трудно. На большом числе модельных соединений было показано, что восстановление сопряженных α -карбонильных групп приводит к уменьшению и исчезновению полос в длинноволновой области УФ-спектра (в области 305-350 нм).

Все рассмотренные группы, а также карбоксильные группы (до 80 % от их общего количества находится в виде сложно-эфирных группировок в связи с γ - CH_2OH – группами), которых в природном лигнине мало, можно обнаружить с помощью ИК-спектров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К ТЕМЕ 3:

1. Азаров В.И., Буров В.А., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник для вузов. – СПб.: Лань, 2010. - 624 с.
2. Лигнины /под ред. К.В. Сарканена, К.Х. Людвиг. - М.: Лесная промышленность, 1975. – 632 с.

Тема 4. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

4.1. Колебательные спектры полиэтилена

Полиэтилен (ПЭ) — термопластичный полимер этилена (рис. 4.1). Цепь полиэтилена в виде плоского зигзага, как наиболее выгодной конформации цепи, показана на рис. 4.1. Трансляционно-повторяющаяся единица одномерной решетки содержит две CH_2 -группы. Имеем 6 атомов в повторяющейся ячейке, следовательно $6 \cdot 3 - 4 = 14$ нормальных колебаний. В табл. 4.1 приведены частоты нормальных колебаний. На рис. 4.2 показаны инфракрасные (ИК) и спектры комбинационного рассеяния (КР) полиэтилена.

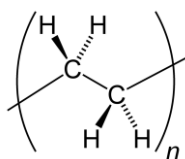


Рис. 4.1. Трансляционно-повторяющаяся единица одномерной решетки ПЭ.

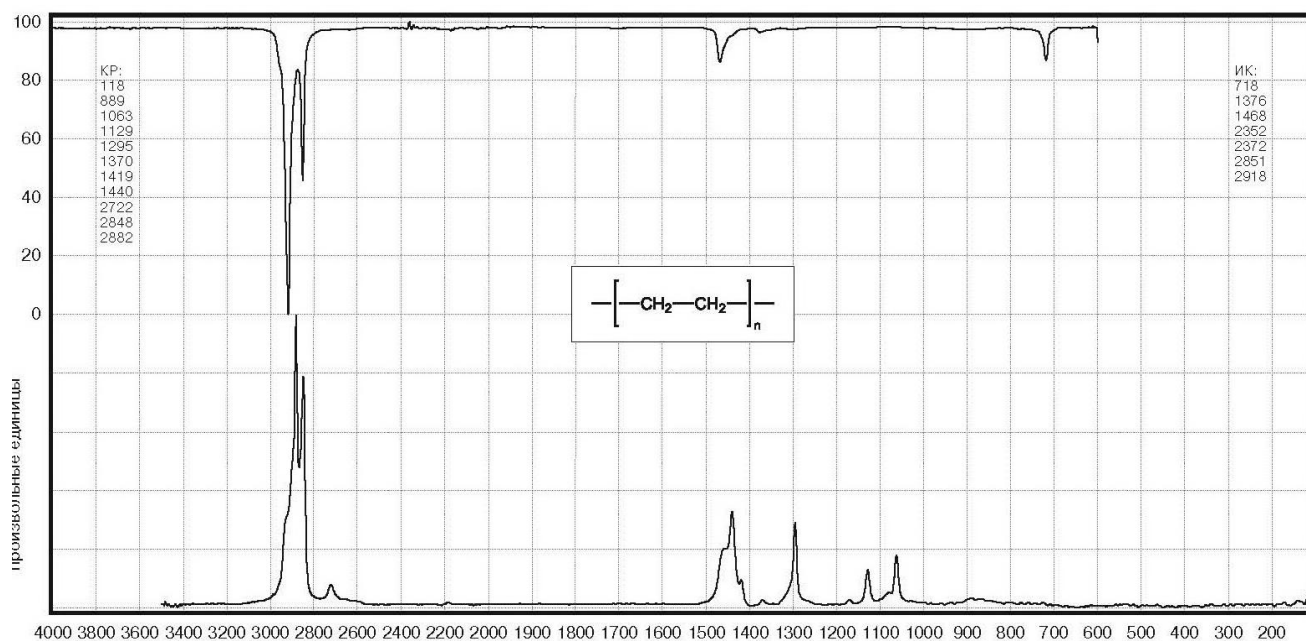


Рис. 4.2. ИК- и КР-спектры полиэтилена [1].

Таблица 4.1. Частоты колебаний ПЭ [2]

Колебание	$\nu_{\text{расч.}},$ см^{-1}	Приближенное описание колебаний
$\theta=0$		
ν_1	2864	симметричное растяжение CH_2
ν_2	1133	растяжение цепи
ν_3	2928	антисимметричное растяжение CH_2
ν_4	1176	всестороннее движение CH_2
ν_5	1170	маятниковое движение CH_2
ν_6	1439	деформация угла CH_2
ν_7	1063	крутильно- деформационное движение CH_2
ν_8	0	трансляция в направлении оси z
ν_9	0	вращение вокруг оси z
$\theta=\pi$		
ν_1	2850	симметричное растяжение CH_2
ν_2	1060	растяжение цепи
ν_3	2910	антисимметричное растяжение CH_2
ν_4	1385	всестороннее движение CH_2
ν_5	716	маятниковое движение CH_2
ν_6	1472	деформация угла CH_2
ν_7	1301	крутильно- деформационное движение CH_2
ν_8	0	трансляция в направлении оси x
ν_9	0	вращение вокруг оси y

4.1.1. Структурные задачи.

Цепь ПЭ может иметь различные конформации. Для определения по спектрам этих данных используются конформационно-чувствительные полосы поглощения. Эти полосы связаны с конформацией отдельных звеньев полимерной макромолекулы. Модель молекулы ПЭ, состоящая из различных поворотных изомеров (транс- и гаус-изомеры), показана на рис. 4.3. Отнесение и коэффициенты поглощения основных конформационно-чувствительных полос поглощения в ИК-спектре ПЭ даны в табл. 4.2.

4.1.1.1. Определение молекулярной неоднородности полимеров

Реальные молекулы ПЭ имеют дефекты, обусловленные наличием разветвлений, ненасыщенных связей, концевых групп, нерегулярностей в присоединении мономерных звеньев по типу «голова-хвост» и «голова-голова» и т.д.

- При высоком давлении в присутствии инициатора ПЭ содержит большое количество ответвлений, среди которых преобладают этильные и бутильные группы. Количество ответвлений колеблется от 15 до 30 на 1000 атомов углерода;

- в присутствии металлоорганических катализаторов при низком давлении приводит к значительно меньшему количеству групп CH_3 - 1.5-3 на 1000 атомов С.

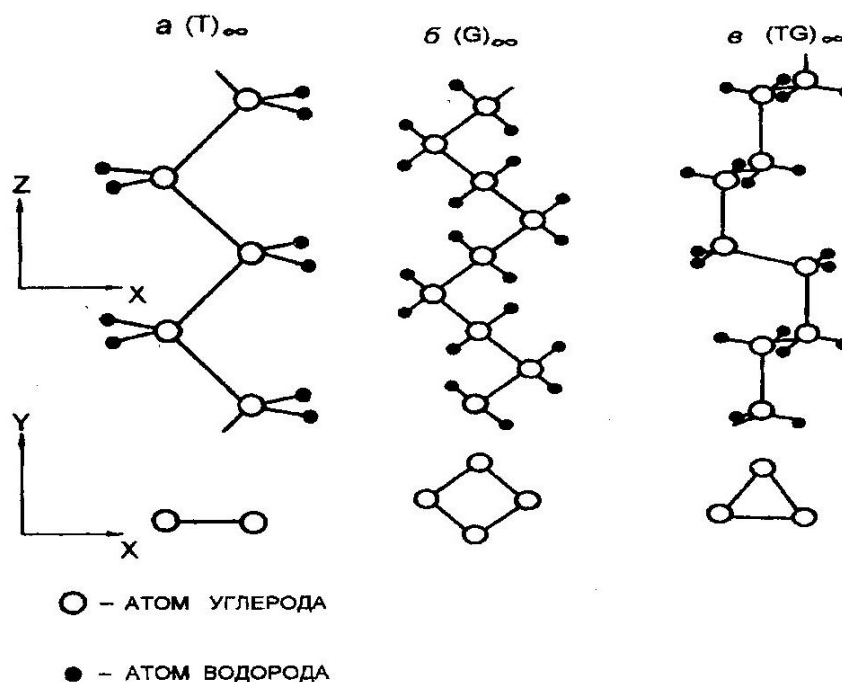


Рис. 4.3. Различные поворотные изомеры молекулы полиэтилена.

Таблица 4.2. Коэффициенты поглощения и отнесение основных конформационно-чувствительных полос поглощения в ИК-спектре ПЭ [3].

ν , см ⁻¹	Тип колебания	Конформация	Фаза	$\Delta\nu_{1/2}$, см ⁻¹	$D_{\text{макс}}/d$, см ⁻¹	D_s/d , см ⁻²	$K_{\text{макс}} \cdot 10^{21}$, см ²	$K_s \cdot 10^{20}$, см
720	$\gamma_r(\text{CH}_2)$	$T_m(m=2-7)$	аморф.	22,0	70,0	1540	6,0	13,0
730	$\gamma_r(\text{CH}_2)$	$T_m(m>7)$	крист.	6,7	200,0	1350	10,0	5,4
1075	$\nu(\text{CC})$	TGT	аморф.	26,0	6,7	174	1,0	2,6
1305	$\gamma_w(\text{CH}_2)$	GTG	аморф.	34,0	27,0	920	6,3	21,0
1350	$\gamma_w(\text{CH}_2)$	GG	аморф.	30,0	20,0	600	5,0	15,0
1370	$\gamma_w(\text{CH}_2)$	GTG	аморф.	26,0	19,0	494	4,5	12,0
1440	$\delta(\text{CH}_2)$	GG	аморф.	20,0	110,0	2200	26,0	55,0
1894	$\nu(\text{CC}) + \gamma_r(\text{CH}_2)$	$T_m(m=2-7)$	крист.	10,0	4,2	42	0,15	0,4

Метильные CH_3 группы находятся не только на концах цепи, но и на концах ее боковых ответвлений. Поэтому количество метильных групп принято считать за меру его разветвленности. На рис. 4.4 представлены ИК-спектры пропускания линейного и разветвленного полиэтилена. Полоса поглощения при 1378 см^{-1} - деформационные ножничные колебания CH_3 группы. Из рисунка видно, что полоса перекрывается с другими полосами, связанными с веерными колебаниями метиленовых групп CH_2 - 1368, 1352, 1340, 1305 см^{-1} .

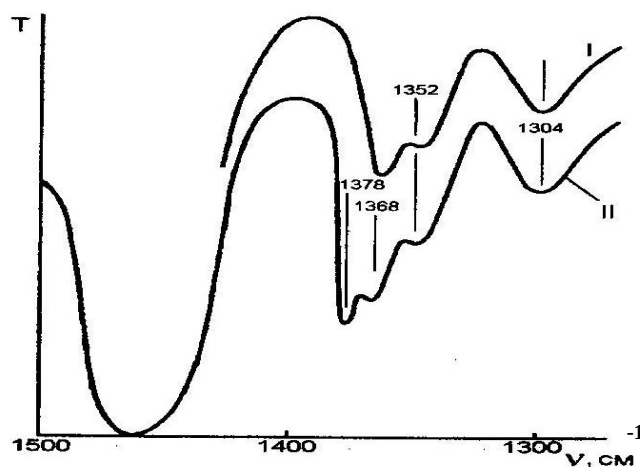


Рис. 4.4. ИК-спектры пропускания линейного (I) и разветвленного (II) ПЭ.

Методы оценки интенсивности полосы при 1378 см^{-1} :

1. Отношение оптических плотностей перекрывающихся полос поглощения при 1378 и 1368 дает грубую оценку степени разветвленности.
2. Можно сделать профильный анализ на компьютере – проведение разделения полос поглощения. Для построения калибровки зависимости интенсивности полосы при 1378 см^{-1} от степени разветвленности проводится измерение спектров ПЭ с известным разветвлением - обычно $0.5 - 30$ на 100^0 С .
3. Компенсация при помощи клина. Клин изготавливают из линейного ПЭ, который не содержит разветвлений. Вставляют клин в канал сравнения и записывают разностный спектр образца относительно клина. Подбирая толщину слоя клина, добиваются полной компенсации поглощения при 1305 см^{-1} . Остается только полоса метильных групп при 1378 см^{-1} . Такой метод позволяет определять, начиная с 0.5 СН_3 на 100^0 С .

4.1.1.2. Морфологический анализ ПЭ. КР спектры ПЭ.

Полимеры – полуупорядоченные системы, в которых могут быть кристаллические и аморфные области. Молекулярные спектры позволяют проводить структурный анализ ПЭ. На рис. 4.5 показан КР-спектр ПЭ [4]. Содержание кристаллической фазы – полоса при 1416 см^{-1} (все в транс-конформации). Содержание аморфной фазы – полоса при 1303 см^{-1} (принадлежат к аморфной фазе – ПЭ цепи в гош-конформации).

Внутренний стандарт - полоса при 1300 см^{-1} .

$$\alpha_c = I_c / (0.45 \cdot I_t) \cdot 100\%$$

$$\alpha_a = I_a / I_T \cdot 100\%$$

$$\alpha_b = 100\% - \alpha_c - \alpha_a,$$

где I_c – интеграл 1416 см^{-1} (кристаллическая фаза)

It – интеграл 1200-1350 cm^{-1}

Ia – интеграл 1303 cm^{-1} (аморфная фаза).

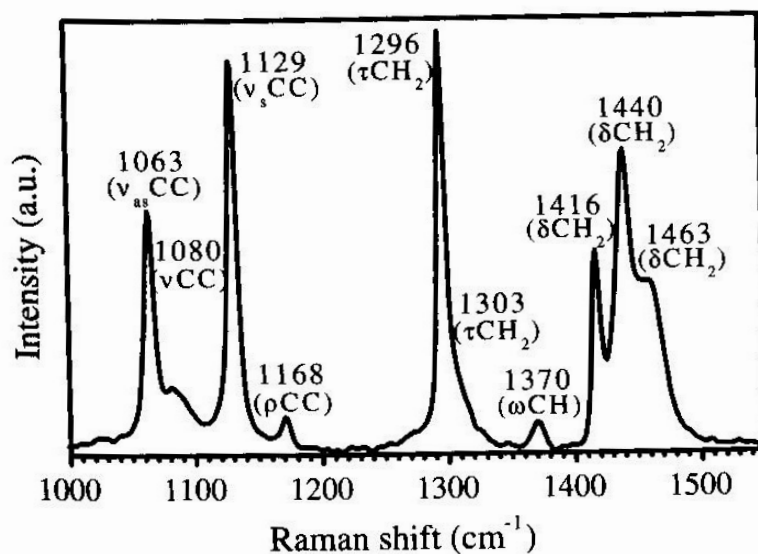


Рис. 4.5. КР спектры ПЭ.

4.2. ИК-спектры поглощения целлюлозы.

Целлюлоза – главный структурный компонент клеточных стенок растений. Целлюлоза – линейный полимер, построенный исключительно из D-глюкозных остатков, соединенных β -1,4 связями (рис. 4.6).

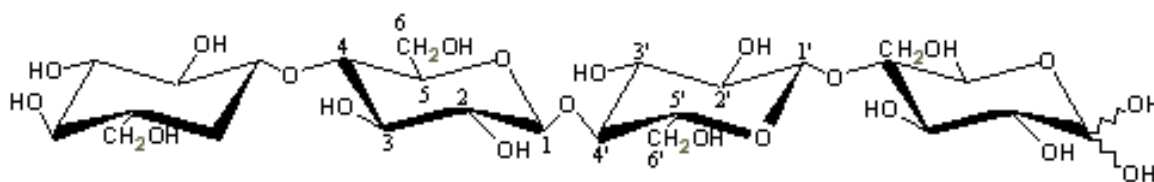


Рис. 4.6. Целлюлозная цепь.

Известно, что целлюлоза может существовать, по меньшей мере, в четырех кристаллических модификациях – I, II, III и IV. Целлюлоза CI встречается в природных волокнах и пленках. Целлюлоза CII получается из нативной целлюлозы регенерацией из раствора или мерсеризацией

(обработка едким натром). На рис. 4.7 представлены исходные ИК спектры природного хлопка и мерсеризованной хлопковой целлюлозы в области частот 2750 – 3050 см^{-1} . Частоты полос поглощения для целлюлозы природной конформации ЦІ представлены в табл. 4.3, где дана также интерпретация полос. Отметим, что точная интерпретация пока не сделана в силу сложности структуры мономерного звена, и также с сильной зависимостью спектра от надмолекулярной структуры. По данным спектроскопии было выявлено, что, несмотря на то, что спектры целлюлоз конформаций I и II показывают большое число совпадений между ними по частотам колебаний, основные различия состоят в перераспределении интенсивностей полос, причем наибольшие различия по частотам наблюдаются в интервалах 3000-2800 см^{-1} , 1450-1400 см^{-1} и 1270-1190 см^{-1} .

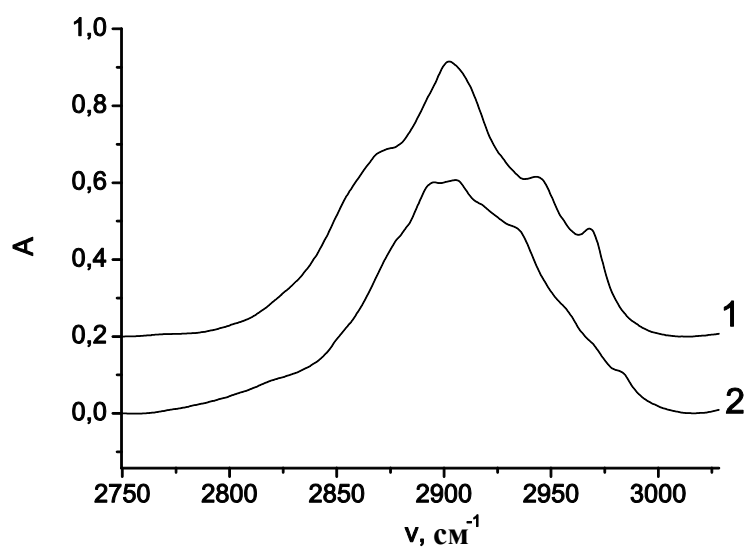


Рис. 4.7. Исходные ИК спектры природной (1) и мерсеризованной (2) хлопковой целлюлозы в области частот 2750 – 3050 см^{-1} .

Таблица 4.3. Отнесение полос поглощения природной целлюлозы ЦІ [5-8].

Область спектра, см^{-1}	Максимум полосы поглощения, см^{-1}	Отнесение полос поглощения	Примечания
1	2	3	4
4000...3000	3650 3570...3125	ВК свободных ОН-групп ВК ОН-групп, участвующих в межмолекулярных и внутримолекулярных Н-связях	Полоса практически отсутствует Используется для характеристики Н-связей
3000...2000	2970...2830	ВК связей СН и CH_2	Используется как внутренний стандарт
2000...1500	1640	ДК связей в молекулах Н-О-Н	Обусловлена присутствием прочно связанной воды
1500...1200	1455 1430 1374 1337 1318 1284 1250 1235 1205	ДК ОН и СН ДК CH_2 и СН ДК ОН и СН и ВК CH_2 ДК ОН и СН ДК СН ДК ОН и СН и ВК CH_2 То же То же ДК ОН и СН	Ряд полос различной интенсивности, чувствительных к химическим (например, окисление, этерификация, алкилирование) и структурным превращениям

1	2	3	4
1200...1000	1163 1110 1060 1035 1000	ДК ОН и CH ₂ ВК связей C-O То же То же То же	Характерные для полисахаридов полосы, обусловленные наличием ацетальных связей C-O-C и связей C-O в спиртах
1000...800	900	Отнесение неоднозначное: ДК групп CH ₂ или ДК связей C-H (у атома β-C ₍₁₎)	Используется при определении кристалличности; увеличивается при мерсеризации

В области 3100 – 3600 см⁻¹ находятся полосы поглощения валентных колебаний ОН-групп целлюлозы. Вклад в эту полосу вносят колебания воды, находящейся как внутри волокон, так и адсорбированной на поверхности целлюлозы.

В диапазоне 2750-3000 см⁻¹ проявляются полосы поглощения валентных колебаний СН- и СН₂-групп макромолекулы целлюлозы. В интервале частот 1800 – 1500 см⁻¹ поглощают молекулы воды (полоса около 1640 см⁻¹) и С=О- и С=С-связи в различных группах, возникающих в результате деструкции и окисления целлюлозы.

Область ниже 1500 см⁻¹ называется областью “отпечатков пальцев” вещества, так как она чувствительна к самым незначительным изменениям в его структуре. В диапазоне 1500-1200 см⁻¹ обнаруживаются деформационные колебания ОН-, СН- и СН₂-групп. Валентные колебания С-О- и С-С-групп гликозидного кольца проявляются в области 1200-950 см⁻¹.

Полосы в диапазоне частот $950 - 400 \text{ см}^{-1}$ возникают благодаря колебанию больших фрагментов макромолекул целлюлозы, а также внеплоскостным колебаниям гидроксильных групп.

Целлюлоза — полуупорядоченный полимер. Макромолекулы каждой конформации могут образовывать упорядоченные и неупорядоченные области. Стабилизация длинных молекулярных цепей целлюлозы в упорядоченных и неупорядоченных системах, т.е., образование надмолекулярных структур, обусловлена водородными связями.

Фазовый переход упорядоченных областей в неупорядоченные области можно наблюдать, например, в процессе механического воздействия. На рис. 4.8 показаны ИК-спектры неразмолотой и размолотой сульфатной беленой хвойной целлюлозы. Заметно, что с увеличением времени механического воздействия на волокна интенсивность ряда узких полос в спектрах уменьшается, и форма суммарной полосы также претерпевает изменения.

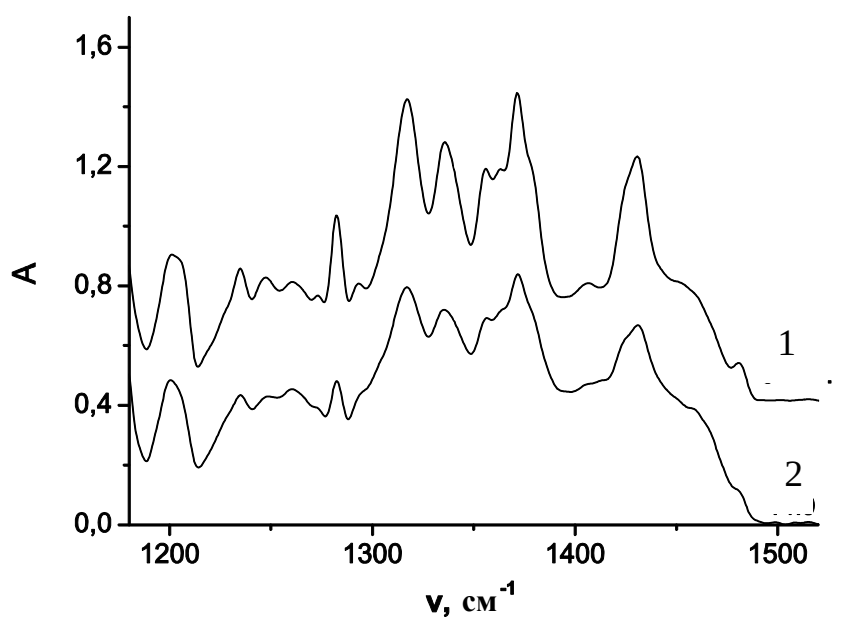


Рис. 4.8. ИК-спектры неразмолотой (1) и размолотой (2) сульфатной беленой хвойной целлюлозы в области частот $1200\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$.

ИК- и КР- спектроскопия, используя определенные полосы поглощения, позволяет количественно оценивать конформационный

переходом из природной целлюлозы ЦІ в регенерированную целлюлозу ЦІІ, фазовый переход упорядоченных областей в неупорядоченные области, процесс деструкции и другие важные структурные изменения.

В статье [9] было введено понятие «кристаллический индекс» как отношение поглощения на частотах 1429 и 893 см^{-1} , так как наблюдается уменьшение интенсивности полосы при 1429 см^{-1} и увеличение при 893 см^{-1} с уменьшением кристалличности. Отношение интенсивностей этих двух полос принято за эмпирический «показатель степени кристалличности», причем его значение коррелирует со значениями кристалличности, полученным рентгеноструктурным методом. Было показано, что этот индекс не может быть применен к мерсеризованной целлюлозе в связи с чувствительностью данных полос к конформационным превращениям. Показано, что в качестве показателя кристалличности более целесообразно использовать отношение интенсивностей полос при 1375 и 2900 см^{-1} . Это отношение не зависит от изменений в процессе мерсеризации и поэтому может быть использовано как для целлюлозы ЦІ, так и для целлюлозы ЦІІ, а также для их смеси. Данный метод показал хорошую корреляцию с рентгеноструктурным методом с коэффициентом 0.882.

В лаборатории спектроскопии целлюлозы СПбГТУРП была разработана модель оценки надмолекулярной структуры целлюлозы, которая рассчитывает долю упорядоченных и неупорядоченных областей природной целлюлозы и неупорядоченных (аморфных) областей целлюлозы модификации ЦІІ [6].

4.3. ИК-спектры поглощения лигнина.

Лигнин – природный биополимер ароматической природы, структурные единицы которого состоят из фенилпропановых производных различного строения. Для макромолекул лигнина характерны нерегулярность строения и поливариантность связей [10]. Лигнины различных растений разделяются на

три обширных класса: лигнины хвойной древесины, лигнины лиственной древесины и лигнины травянистых растений. В хвойной древесине эти единицы исключительно гваяцильного типа, в то время как в лиственной древесине имеется также значительное количество сирингильных единиц. Следовательно, хвойные и лиственные лигнины отличаются содержанием метоксильных групп и степенью связывания.

На рис. 4.9 можно видеть существенные различия между ИК-спектрами двух диоксанлигнинов, выделенных из хвойной и лиственной древесины. Сравнение ИК-спектров гваяцильных и гваяцилсирингильных лигнинов на основе данных табл. 4.4 и рис. 4.9 указывает на определенные различия этих двух типов лигнинов в отдельных областях спектра. В частности, в спектре гваяцильного лигнина выделяется интенсивная полоса поглощения с максимумом при 1270 см^{-1} , тогда как у гваяцил-сирингильного – около 1330 см^{-1} . У лиственных лигнинов интенсивности полос поглощения при 1510 см^{-1} и 1600 см^{-1} примерно одинаковы, а у хвойных интенсивность полосы при 1510 см^{-1} выше, чем полосы при 1600 см^{-1} . Отношение интенсивностей может изменяться в присутствии углеводных примесей, воды (полоса поглощения при 1640 см^{-1}), появления сопряженных с ароматическим кольцом структур, в спектрах которых интенсивность полосы около 1600 см^{-1} увеличивается относительно полосы при 1510 см^{-1} .

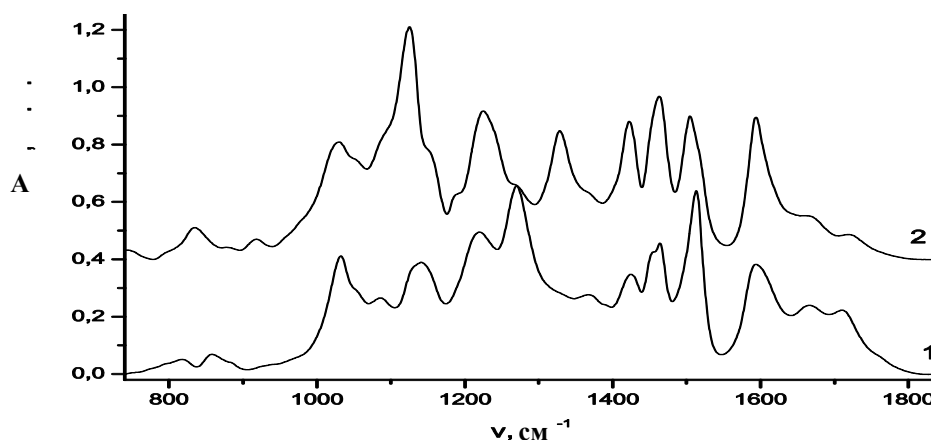


Рис. 4.9. ИК-спектры поглощения диоксанлигнина ели (1) и диоксанлигнина эвкалипта (2) в области частот 700-1900 см^{-1} [11].

Таблица 4.4. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах хвойных и лиственных лигнинов [7].

Положение максимума полосы поглощения (см ⁻¹)		Отнесение полосы поглощения
хвойный лигнин	лиственный лигнин	
1	2	3
3425...3400 (с)	3450...3400 (с)	ВК О-Н
2920 (с)	2940 (с)	ВК С-Н в –CH ₃ и –CH ₂ -
2875...2850 (сл)	2880 (сл)	То же
2820	2845...2835	То же
1715	1715...1710	ВК С=О (несопряженных)
1675...1660 (ср)	1660 (ср)	ВК С=О (сопряженных)
1605 (с)	1595 (с)	СК бензольного кольца
1515...1510 (с)	1505 (с)	То же
1470 (ср)	1470...1460 (ср)	ДК С-Н (антисимметричные)
1460	-	То же
1430 (ср)	1425 (ср)	СК бензольного кольца
1370 (сл) или (ср)	1370...1365 (сл) или (ср)	ДК С-Н (симметричные)
-	1330...1325 (с0	СК сиригильного кольца
1270 (с)	1275 (сл)	СК гваяцильного кольца
-	1235...1230 (с)	СК сиригильного кольца
1230 (сл)	-	Ск гваяцильного кольца
1140 (с)	1145 (плечо)	Плоскостные ДК С-Н в гваяцильном кольце
-	1130	То же в сиригильном кольце
1085 (с)	1085 (сл. плечо)	ДК С-О во вторичных спиртах и алифатических простых эфирах

1	2	3
1035 (с)	1030	Плоскостные ДК С-Н в гваяцильном кольце и деформационные колебания С-О в первичных спиртах
970 (с)	970 (сл)	Внеплоскостные ДК $C_{\alpha}=C_{\beta}$ (транс)
-	915	Внеплоскостные ДК С-Н в сиригильном кольце
855	860 (плечо)	То же
-	835 (с)	То же
815	-	То же в гваяцильном кольце
770...750 (плечо)	770...750 (плечо)	То же в бензольном кольце

Примечание: (с) – сильная, (ср) – средняя и (сл) – слабая интенсивности полос поглощения; ВК – валентные, СК – скелетные и ДК – деформационные колебания.

ИК-спектроскопию можно использовать и для количественного анализа лигнинов по изменению интенсивностей полос поглощения относительно определенной полосы поглощения, интенсивность которой слабо меняется. Такими полосами, используемыми в качестве внутреннего стандарта, могут служить полосы при 1510 или 1600 см^{-1} , соответствующие скелетным колебаниям бензольного кольца. Однако, на интенсивность этих полос оказывают сильное влияние заместители, поэтому метод внутреннего стандарта пригоден только для сопоставления малоизмененных образцов однотипных лигнинов. Для получения более достоверных данных используют вводимый в образец лигнина внешний стандарт, например, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, дающий характерную интенсивную полосу поглощения при 2110 см^{-1} . Для количественного анализа лигнинов следует использовать

интегральные интенсивности полос поглощения, определяемые по площади соответствующих полос. Возможности количественного анализа с помощью ИК-спектроскопии значительно увеличились с появлением Фурье-спектрофотометров, имеющих высокую разрешающую способность. Для измерения ИК-спектра поглощения необходимо выполнять следующие требования: в случае раствора – отсутствие или наличие слабых полос поглощения растворителя или материала подложки и минимальное межмолекулярное взаимодействие с исследуемым веществом. Предпочтительней измерять ИК-спектры образцов в виде пленок (запрессовок, отливок и т.д.).

ИК-спектроскопию можно использовать для качественного и количественного определения фракций черного щелока. Отнесение полос поглощения к отдельным фракциям приведено в табл. 4.5. ИК-спектры поглощения черного щелока, а также окисленных веществ смолы представлены на рис. 4.10 и 4.11.

Таблица 4.5. Отнесение полос поглощения к отдельным фракциям сульфатного черного щелока [5-7,12,13].

Область спектра, см^{-1}	Максимум полосы поглощения, см^{-1}	Отнесение полос поглощения	Примечания
1	2	3	4
4000... 3000	3200-3400 3350-3400 3400-3425 (с)	ВК ОН-групп, участвующих в межмолекулярных и внутримолекулярных Н-связях	углеводы; окисленные в.-ва смолы (рис. 4.11); лигнин

1	2	3	4
3000... 2000	2940-2860	ВК связей в группах СН и СН ₂	углеводы; смола; (сл) лигнин
2000... 1500	1735 (с) 1700 (с) 1660 (с) 1605-1595 (с) 1515-1505 (с)	ВК С = О ВК С = О ДК Н-О-Н воды СК бензольного кольца	смола (смоляные кислоты, рис. 4.11); вода лигнин
1500... 1200	1465-1460 (с) 1430 (ср) 1420 1360 1280 1260 (с), 1270	ДК СН в = СН-О-СН ₃ СК бензольного кольца ДК СН в = СН-О-СН ₃ ДК ОН в СН ₂ ОН ДК СН ₂ в СН ₂ ОН СК гваяцильного кольца	лигнин лигнин лигнин углеводы углеводы лигнин
1200... 1000	1200 1160 1140 (с) 1118, 1040 1035 (с) 1010 (сл)	ДК ОН, включая пиранозное кольцо ВК С-О в С-О-С Плоскостные ДК СН в гваяцильном кольце ВК С-О в С-О-С ВК С-О в С-О-С Плоскостные ДК СН в гваяцильном кольце	углеводы углеводы лигнин углеводы углеводы лигнин

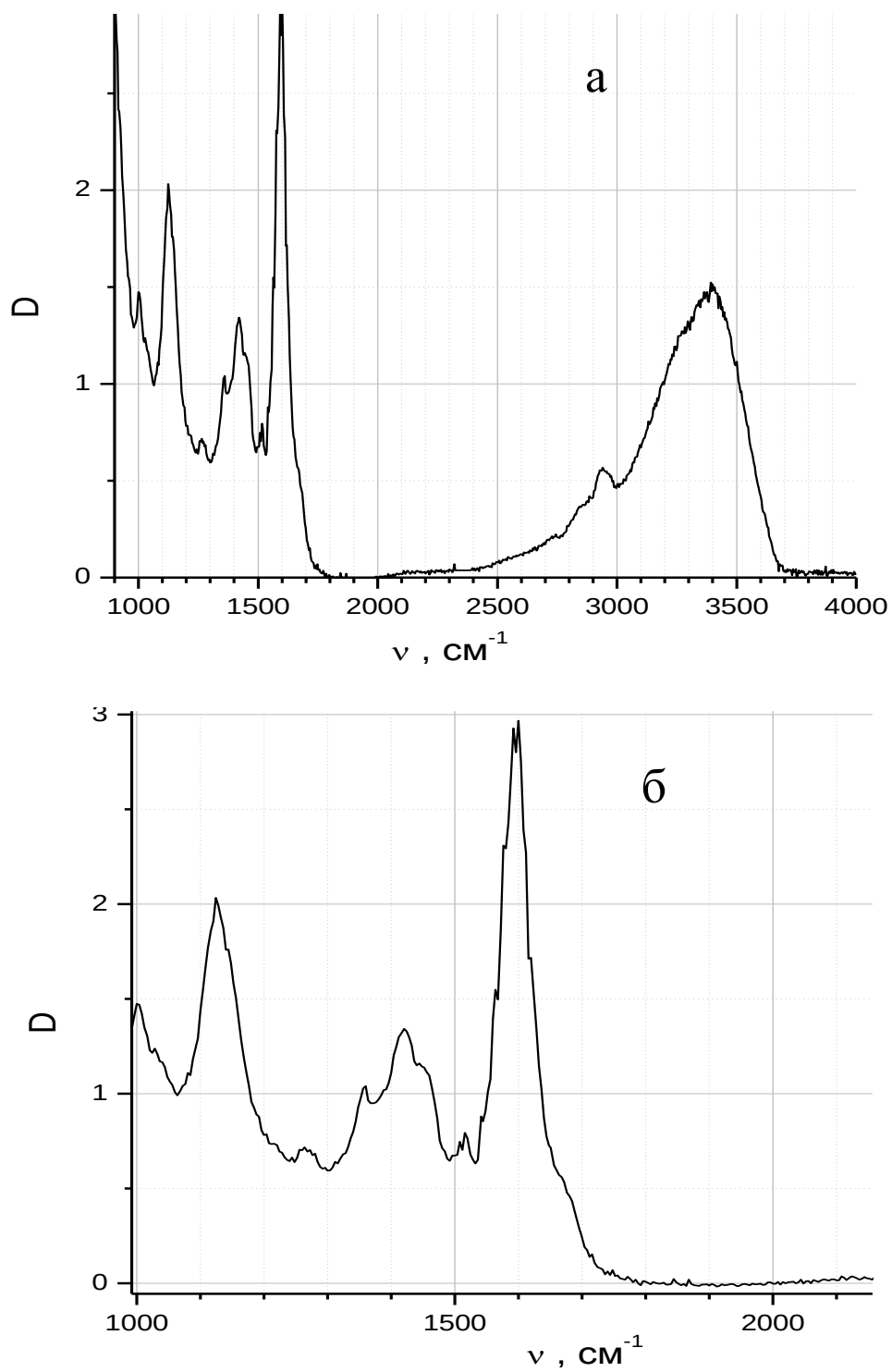


Рис. 4.10. ИК-спектры поглощения сульфатного черного щелока (образец в виде раствора щелока, высушенного на флюорите (CaF_2), прозрачном до 900cm^{-1}).

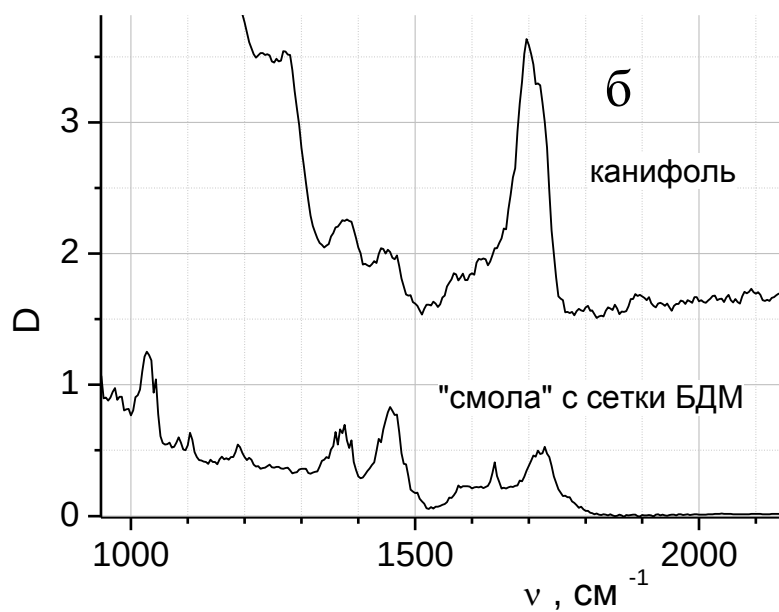
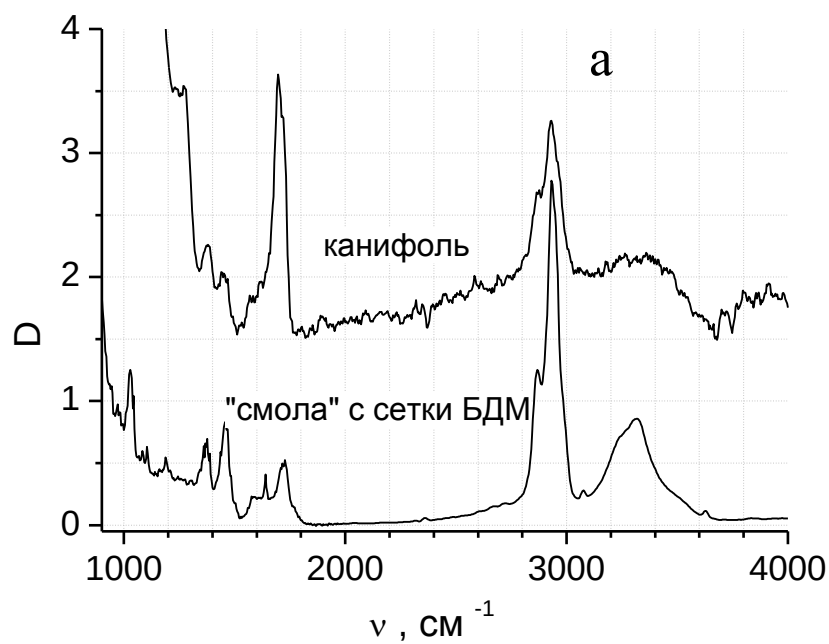


Рис. 4.11. ИК-спектры поглощения канифоли (образец в виде спиртового раствора канифоли, высушенного на флюорите) и «вредной смолы» с сетки БДМ на флюоритовой подложке.

4.3.1. Количественное определение лигнина в древесине и целлюлозе

Наиболее удобной для определения содержания лигнина в древесине и целлюлозе является полоса поглощения скелетных колебаний ароматического кольца лигнина при 1510 см^{-1} . Интенсивность пика при 1510 см^{-1} пропорциональна содержанию лигнина в древесине и целлюлозных волокнах. Полосу при 1600 см^{-1} трудно использовать из-за помех, связанных с полосой поглощения воды при 1640 см^{-1} . В любом случае, для целлюлоз, получающихся в варочных процессах различного типа, необходима эмпирическая корреляция площади пиков или интенсивностей поглощения с данными химического определения содержания лигнина.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К ТЕМЕ 4

1. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров [Электронный ресурс] / Электрон. текстовые данные. – М.: Техносфера, 2013. – 696 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/31880>. – ЭБС «IPRbooks»
2. Пейнтнер П., Коулмен М., Кениг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам/ пер.с англ.-М.:Мир,1986.-580 с.
3. Пахомов П.М., Хижняк С.Д. Спектроскопия полимеров: учеб. пособие.-2-е изд. перераб. - Тверь: Твер.гос.ун-т, 2010. – 188 с.
4. J. Fischer, G. M. Wallner, A. Pieber. Spectroscopical Investigation of Ski Base Materials. Macromolecular Symposia, 2008. V. 265. P. 28–36.
5. Деркачева О.Ю. Определение состава и структуры лигноцеллюлозных материалов методом ИК-Фурье спектроскопии: автореф. дис....канд.хим.наук. – СПб., 1997. - 16 с.
6. Сухов Д.А. Анализ взаимосвязи строения и свойств целлюлозных волокон по их колебательным спектрам: автореф. дис....д-ра.хим.наук. – СПб., 2002. – 34 с.
7. Азаров В.И., Буров В.А., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров: учебник для вузов. – СПб.: СПбЛТА, 1999. – 628 с.
8. Целлюлоза и ее производные /под ред. Н. Байклза и Л. Сегала. - М.: Мир, 1974. Т.1.
9. Nelson M.L., O'Connor R.T. Relation of Certain Infrared Bands to Cellulose Crystallinity and Crystal Lattice Type. Part I. Spectra of Lattice Types I, 11, I11 and of Amorphous Cellulose // J. Appl. Polymer Sci., 1964. V.8. P.1311-1324.

10. Methods in lignin chemistry. Eds. S.Y. Lin, C.W. Dence. Springer-Verlag (1992) P. 500.
 11. Деркачева О.Ю. Оценка содержания ароматических структур в лиственных лигнинах по ИК спектрам поглощения // ЖПС, 2013. Т. 80. № 5. С.688-694.
 12. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров - Л.: Химия, 1986. – 248 с.
 13. Исаев Б.П. и др. ИК-спектрофотометрическое исследование процесса возникновения смоляных затруднений при проклейке бумаги //Исследования в области химии бумаги: Сб. тр. ЦНИИБ. – М.: Лесная промышленность, 1980.- С.53-58.
-

ОГЛАВЛЕНИЕ

Тема 1. Введение.....	3
1.1. Предмет курса, понятие спектра, характеристики электромагнитного излучения, объекты и возможности спектроскопии.....	3
1.2. Содержание курса.....	4
Тема 2. Принципиальная схема спектрального прибора. Методика эксперимента.....	8
2.1. Источники излучения.....	9
2.2. Монохроматоры.....	12
2.3. Приемники излучения.....	14
Библиографический список к темам 1 и 2.....	16
Тема 3. Электронная спектроскопия лигнина.....	17
3.1. Понятие лигнина. Строение и химические свойства лигнина.....	17
3.2. Происхождение УФ-спектра лигнина.....	20
3.3. Характеристика УФ-спектров лигнина.....	21
3.4. Функциональные группы лигнина и методы их определения.....	24
Библиографический список к теме 3.....	25
Тема 4. Колебательные спектры синтетических и природных полимеров....	26
4.1. Колебательные спектры полиэтилена.....	26
4.1.1. Структурные задачи.....	27
4.1.1.1. Определение молекулярной неоднородности полимеров.....	28
4.1.1.2. Морфологический анализ ПЭ. КР спектры ПЭ.....	30
4.2. ИК-спектры поглощения целлюлозы.....	31
4.3. ИК-спектры поглощения лигнина.....	36
4.3.1. Количественное определение лигнина в древесине и целлюлозе.....	44
Библиографический список к теме 4.....	44

О. В. Януш, О. Ю. Деркачева, Т. С. Гусарова

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРОВ

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2017**