

SUZANA CAKIĆ<sup>1</sup>, LJILJANA KOSTIĆ-DESPOTOVIĆ<sup>2</sup>,  
ČASLAV LAČNJEVAC<sup>3</sup>, DRAGAN ĐORĐEVIĆ<sup>1</sup>,  
MIROLJUB BARAČ<sup>3</sup>, MILOŠ RAJKOVIĆ<sup>3</sup>,  
MILADIN GLIGORIĆ<sup>4</sup>

Originalni naučni rad  
UDC:620.193.6:667.528.5=861

## Praćenje fotodegradacije nitrolakova FTIR spektroskopijom

*U radu je korišćena FTIR spektroskopija za praćenje procesa fotodegradacije nitrolakova, merenjem površina traka koje su karakteristične za nitro grupu. Nitratni estri podležu degradaciji što se odražava na kvantitativni odnos površina IR traka koje potiču od nitratnog estra. Dobijeni rezultati pokazuju da dužina dejstva UV zraka na uzorke u vremenskim intervalima od 240, 480 i 960 min., direktno utiče na izgled spektra istog uzorka pre i posle zračenja. Što je duže vreme dejstva UV zraka kao i maseni udeo nitroceluloze u nitrolaku površina traka se sve više smanjuje tj. stepen degradacije je veći. Za potvrdu degradacije nitrolakova praćen je i stepen umreženosti određivanjem tvrdoće po König-u.*

### UVOD

Sintetička makromolekulska jedinjenja imaju veliku praktičnu primenu, koja se iz godine u godinu sve više povećava. Primenjuju se u proizvodnji plastičnih masa, sintetičkih vlakana, boja, lakova, elektroizolacionog materijala, u industriji automobila, kosmičkoj industriji itd [1].

Industrijska nitroceluloza (tačnije, nitrat celuloze, pošto se radi o estru) je jedna od najstarijih i dosta korišćenih materija koja se nanosi u vidu filma. Iako je poznata više od 1000 godina, do kraja prvog svetskog rata najviše se upotrebljavala za proizvodnju celulozoida, foto filmova i veštačke kože, a upotreba u industriji lakova svodila se uglavnom na impregnacione premaze. Njene izvanredne osobine došle su u punoj meri do izražaja tek po osvajanju proizvodnje niskoviskoznih tipova, što je omogućilo povećanje sadržaja suve materije u filmu i smanjilo potreban broj premazivanja.

Istovremeno je došlo i do uvođenja viskoviskoznih tipova, čime je počela nova epoha u industriji lakova. Do tada korišćeni uljni lakovi pokazivali su neke nedostatke, prvenstveno uslovljene prirodom sušenja, koje se odvija hemijskim putem vezivanjem kiseonika iz vazduha. Ovaj proces se nepotrebno produžava i nakon očvršćavanja filma, usled čega dolazi do njegovog prskanja. Nasuprot tome, kod nitrolakova sušenje se odvija čisto fizičkim procesom isparavanja rastvarača i raz

ređivača. Premaz se, sastoji od filma nitroceluloze, koji poseduje veliku elastičnost i postojanost na razne fizičke i hemijske uticaje: temperaturne promene, vlažnost, alkohol, razblažene kiseline itd.

Zahvaljujući većoj brzini sušenja, nitrolakovi su omogućili uvođenje pokretnih traka u automobilske industriji, usled čega je naglo porasla produktivnost rada. Zbog svega ovoga upotreba industrijske nitroceluloze jako se proširila i nitroceluloza je postala osnovni sastojak lakova za drvo i metale, premaza za papir, folije, filmove, kao i u proizvodnji štamparskih boja i lepila. Poslednjih godina, usled naglog razvoja na polju sintetičkih materija nitroceluloza stiže veliki broj konkurenata, ali i dalje ostaje glavna materija koja se nanosi u vidu filma, u mnogim industrijskim granama [2].

### DEGRADACIJA

Postoji veliki broj reakcija koje dovode do pogoršanja svojstava polimera. Tu se misli pre svega, na reakcije raskidanja veza u makromolekulima, pri čemu se dobijaju proizvodi znatno manjih molskih masa ili, čak, dolazi do izdvajanja jedinjenja male molske mase.

Ove reakcije se nazivaju reakcije degradacije, a odvijaju se pod dejstvom toplote, svetlosti, jonizujućeg zračenja, kiseonika, ozona, mehaničkog napona itd. Reakcije degradacije su, uglavnom, nepoželjne jer dovode do pogoršanja fizičko-mehaničkih a i drugih svojstava polimera. Tako, na primer, za razliku od reakcije umrežavanja, reakcija degradacije dovodi do obrazovanja polimera sa

Adresa autora: <sup>1</sup>Tehnološki fakultet, Leskovac, <sup>2</sup>Pomoravlje, Niš, <sup>3</sup>Poljoprivredni fakultet, Zemun, <sup>4</sup>Tehnološki fakultet, Zvornik

manjom molskom masom, što uslovljava naglo pogoršanje mehaničkih svojstava i omogućuje pojavu tečenja na nižim temperaturama.

### FOTODEGRADACIJA

Degradacija u polimerima može nastati i pod dejstvom svetlosti (UV – zraci); ovaj proces se naziva fotodegradacija. Zavisno od talasne dužine UV–zraka, tj. od njihove energije, može doći do raskidanja veza između bočnih atoma ili grupa i osnovnog lanca makromolekula, kao i do raskidanja veza u samom osnovnom lancu makromolekula.

Kao posledica dejstva svetlosnih zraka na polimer, raskidanja hemijskih veza i obrazovanja aktivnih centara–radikala, može doći kako do lančanog procesa degradacije, tako i do prisajedinjavanja molekula monomera, zavisno od uslova u kojima se nalazi dati polimer. Svakako, sa porastom temperature raste stepen fotodegradacije. Stepenn fotodegradacije zavisi od: građe polimera, talasne dužine UV – svetlosti i uslova pod kojim se polimer nalazi.

S obzirom da pri fotodegradaciji dolazi do raskidanja primarnih, hemijskih veza, u makromolekulima, jasno je da će stepen fotodegradacije zavistiti od jačine ovih veza, tj. od sastava i strukture polimera. Ukoliko su veze slabije, dolazi lakše do njihovog raskidanja jer je, pri ostalim jednakim uslovima, potrebna manja energija i obratno.

Kod fotodegradacije je bitan i uticaj talasne dužine UV – svetlosti. Ukoliko su veze koje se raskidaju slabije, utoliko je potrebna manja energija UV – zraka, tj. veća je njihova talasna dužina ( $E$  i  $\lambda$  su obrnuto proporcionalne veličine).

Povećanje intenziteta svetlosti ubrzava reakciju fotodegradacije. Razlaganje polimera pod uticajem UV – svetlosti poznato je i pod nazivom fotoliza [1].

### FOTODEGRADACIJA NITROCELULOZE

U određenim primenama, a naročito u premezima, UV–degradacija kao primarni uzrok molekulske razgradnje je veoma važna. Fotohemijska degradacija je mnogo složenija jer zračenje ne izaziva samo primarnu degradaciju već aktivira i proizvode degradacije dovodeći ih u stanje veće energije, što može izazvati početak autokatalitičke faze [3].

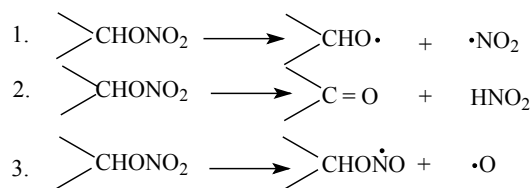
Odavno se zna da je nitroceluloza podložna fotohemijskoj degradaciji. Još 1867. god. primećeno je da pri izlaganju nitroceluloze jakim svetlu dolazi do postepenog gubitka važnih fizičkih svojstava i na kraju do kompletne degradacije. Kako termička degradacija na sobnoj temperaturi neznatno

doprinosi nestabilnosti nitroceluloze, važno je proračunati i razumeti uticaj fotohemijske degradacije pod ovim uslovima. Čak i difuzno svetlo u laboratoriji vremenom ozbiljno razgrađuje nitrocelulozu naročito ako je rastvorena.

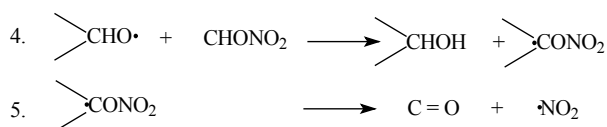
Istraživanja fotohemije nitroceluloze išla su mnogo sporije nego termičke studije delom zbog nedostatka interesovanja naučnika, a delom zbog težine izvođenja eksperimenata. Interesovanje za ovaj problem povećala se upotrebom nitroceluloze u industriji lakova. U opsegu od 410 nm do 200 nm (od ljubičaste do daleke UV – oblasti) apsorpciona kriva nitroceluloze, koja sadrži od 10,9 % do 14,1 % azota, kontinualno raste bez dostizanja maksimuma.

U bliskoj UV–oblasti (350 nm) hidroksilne grupe su podložnije apsorpciji od nitratnih, dok za kraće talasne dužine važi obrnuto.

Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da priroda reakcije zavisi od frekvencije zračenja. Kratke talasne dužine izazivaju uglavnom promenu viskoznosti bez značajnijeg gubitka azota, dok veće talasne dužine izazivaju veći gubitak azota i manju promenu viskoznosti. Dva mehanizma koja se javljaju pri dekompoziciji nitroceluloze UV–svetlošću su isti kao modeli termičke razgradnje. Gubitak azota sa malom promenom viskoznosti, do koje dolazi pri velikim talasnim dužinama, javlja se zbog raspadanja nitratnog estera. Ovaj isti mehanizam se koristi za objašnjenje termičke degradacije pri većim temperaturama. Istraživanja sa prostim alkil nitratima pokazala su da se u bliskoj UV oblasti javljaju tri primarna procesa:



Prvi proces je favorizovan. Reakcija se nastavlja na sledeći način:



Ovaj mehanizam dovodi do gubitka azota, ali ne i do skraćenja lanca. S druge strane, kraće talasne dužine UV oblasti, dovode do promene viskoznosti uz malu promenu sadržaja azota. Ovom fazom se objašnjava mehanizam dezintegracije prstena pri spontanoj dekompoziciji na nižim tem-

peraturama. Gubitak jednog prstena u lancu, od nekoliko stotina, smanjuje molsku masu na pola, dok su svi elementi, ugljenik, vodonik, kiseonik i azot eliminisani u skoro istom odnosu koji postoji u polaznom polimeru, pa će udeo azota biti nepromenjen.

Ozračivanje čvrste nitroceluloze UV svetlošću od 290 nm dovodi do bržeg gubitka azota iz nitroceluloze sa stepenom supstitucije 1,9 nego iz nitroceluloze sa stepenom supstitucije od 2,6.

Polimer sa stepenom supstitucije 1,9 sadrži uglavnom glukozu dinitrat. Mehanizam disocijacije estra dominira i dovodi do smanjenja odnosa azot/ugljenik. Mehanizam dezintegracije prstena može se javiti samo u prstenovima koji sadrže tri nitratna estra, kao kod nitroceluloze sa stepenom supstitucije 2,6 i on dovodi do manjeg gubitka azota [3].

## EKSPERIMENTALNI DEO

*Priprema uzoraka bezbojnog nitrolaka sa različitim masenim udelima nitroceluloze*

Uzorci su pripremani najpre kao smeša nitrozređivača, n-butanola, butilacetata, di-oktilftalata. Smeši je dodata nitroceluloza (15%) i izvršena je homogenizacija od 10 min. Posle dodavanja nitroceluloze dodate su smole: AZALCHID RD 25 T, AZALCHID S 37, POLICOL N i opet izvršena homogenizacija. Vreme potrebno za ovu homogenizaciju je bilo nešto duže od prethodnog (oko 20 minuta), zbog prisustva dodatih viskoznih smola.

Nakon toga je dodata nitroceluloza sa povećanim masenim udelima i uzorci se nanešeni na staklene ploče, pri čemu su formirani suvi filmovi nitrolaka (vreme potrebno za formiranje potpuno suvog filma je bilo oko 15 min.). Suvi filmovi su izloženi UV zračenju u vremenskom intervalu od 240, 480 i 960 min. pri čemu su praćena njihova fizičko-mehanička svojstva pre i posle zračenja.

Tabela 1. Recepturni sastav pripreme bezbojnog nitrolaka

Komponenta	Uzorak I mas. %	Uzorak II mas. %	Uzorak III mas. %	Uzorak IV mas. %
nitrozređivač	36.8	36.8	36.8	36.8
n – butanol	7.0	7.0	7.0	7.0
butilacetat	17.0	17.0	17.0	17.0
di – oktilftalat	4.0	4.0	4.0	4.0
nitroceluloza WOLFF	15	18	20	25
AZALCHID RD 25 (alkidna smola)	5.0	5.0	5.0	5.0
AZALCHID S 37 (alkidna smola)	10.0	10.0	10.0	10.0
POLICOL N (fenol-formaldehidna smola)	3.0	3.0	3.0	3.0

## METODE

Proces degradacije nitroceluloze praćen je FTIR spektroskopijom na spektroskopu BOMEM Hartmann & Braun MB-100, u oblasti talasnih brojeva 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  pri rezoluciji 2  $\text{cm}^{-1}$ .

FTIR spektri bezbojnog nitrolaka snimani su metodom pravljenja KBr – pastila (150 mg KBr i 1 mg uzorka). Nitrocelulozu možemo identifikovati po karakterističnoj IR traci nitratne grupe na: 1660  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$ ) i 1280  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}$ ) [4].

Uzorci bezbojnog nitrolaka sa različitim masenim udelima nitroceluloze WOLFF ozračivani su UV-lampom (Helling Super Light C 10 A) talasne dužine  $\lambda = 365 \text{ nm}$  i to u vremenskom trajanju od 240, 480 i 960 min.

Određivanje tvrdoće lak filmova po König – u, vršeno je metodom (JUS H. C. 8.055), koja pro-

pisuje određivanje tvrdoće indirektnim putem, merenjem vremena u kojem se smanjuje amplituda oscilacije klatana koje je oslonjeno na polimerni osušeni film.

Za ispitivanje po ovom standardu korišćene su pločice ravnog i glatkog stakla dimenzija 100 x 100 x 5 mm. Srednja vrednost tri uzastopna merenja dobivenih vremena, izražena u sekundama, predstavlja tvrdoću filma.

## REZULTATI I DISKUSIJA

*Stepen degradacije nitrolaka praćen određivanjem tvrdoće po König-u*

Rezultati tvrdoće suvih filmova sa različitim masenim udelima nitroceluloze pre zračenja i nakon ozračivanja UV lampom u vremenskom trajanju od 240, 480 i 960 min., dati su u tabeli 2.

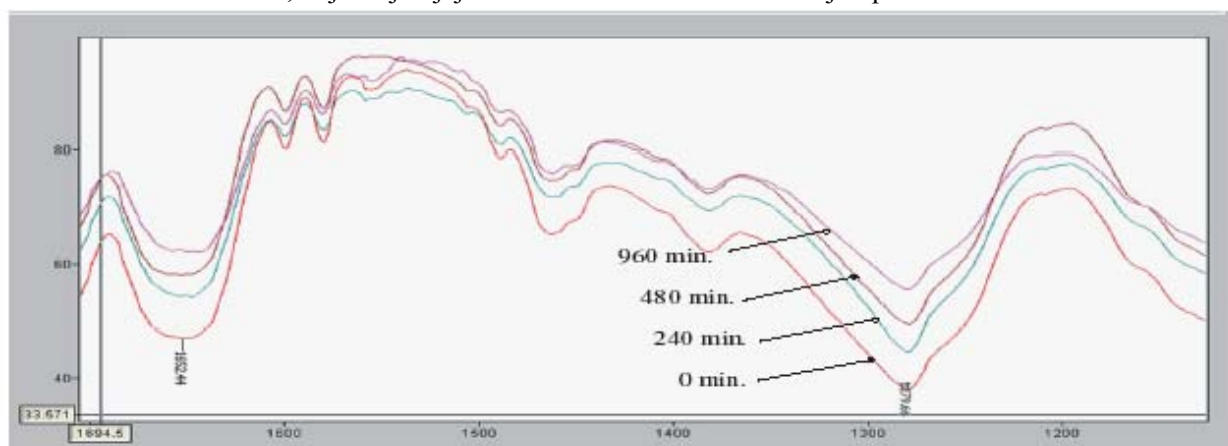
Tabela 2 - Vrednosti tvrdoće suvog filma nitrolaka pre i posle. dejstva UV zraka

Vreme dejstva UV zraka (min.)	Tvrdoća po König – u (")			
	Uzorak I	Uzorak II	Uzorak III	Uzorak IV
0	118	162	179	182
240	129	154	169	176
0	140	176	185	192
480	166	166	178	181
0	133	170	175	188
960	148	169	172	182

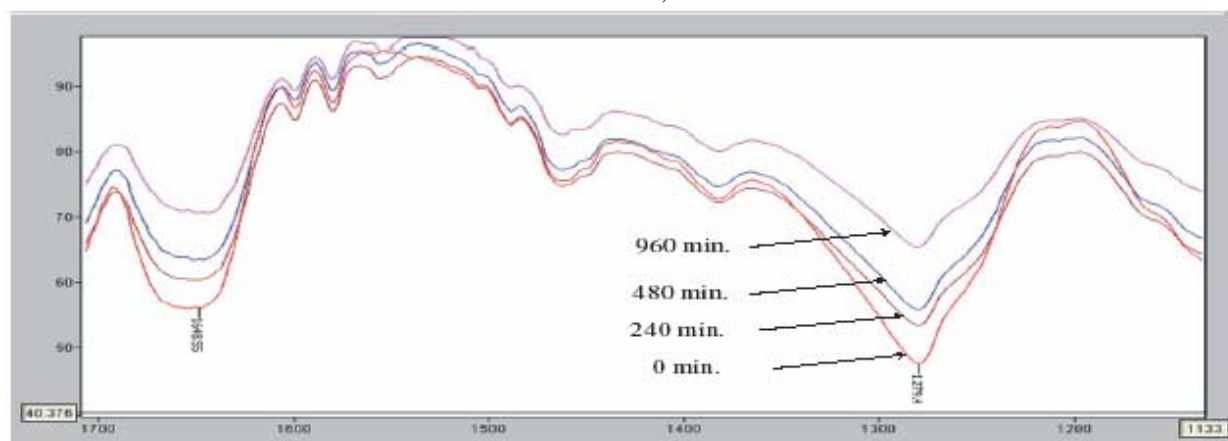
Iz prethodne tabele se može videti da samo kod uzoraka sa najmanjim udelom nitroceluloze (I) nije došlo do smanjenja stepena umreženosti. Kod svih ostalih uzoraka sa većim udelom nitroceluloze nakon 240, 480 i 960 min. dejstva UV zraka dolazi do smanjenja stepena umreženosti tj. dolazi do degradacije što ukazuje da je fotoliza dovela do raskidanja veza u makromolekulu, pri čemu dolazi do pogoršanja fizičko-mehaničkih svojstva polimera [5].

#### Stepen degradacije nitrolaka praćen FTIR spektroskopijom

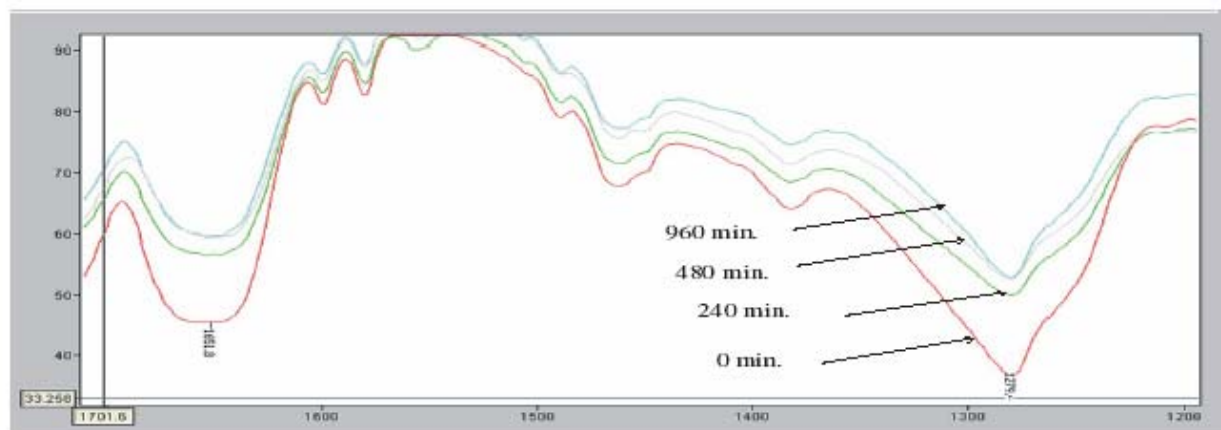
Kod ispitivanja degradacionih procesa pod dejstvom UV zračenja, posebna pažnja je posvećena izučavanju oblasti spektara u kojima se javljaju valencione vibracije nitratne grupe i to na  $1660\text{ cm}^{-1}$  (asimetrična valenciona vibracija) i na  $1280\text{ cm}^{-1}$  (simetrična valenciona vibracija). Pri degradaciji nitroceluloze UV-svetlošću dolazi do raspadanja nitratnog estra što se zapaža smanjenjem intenziteta karakterističnih IR-traka, koje se javljaju na  $1660\text{ cm}^{-1}$  i  $1280\text{ cm}^{-1}$  što je i prikazano na slici 1.



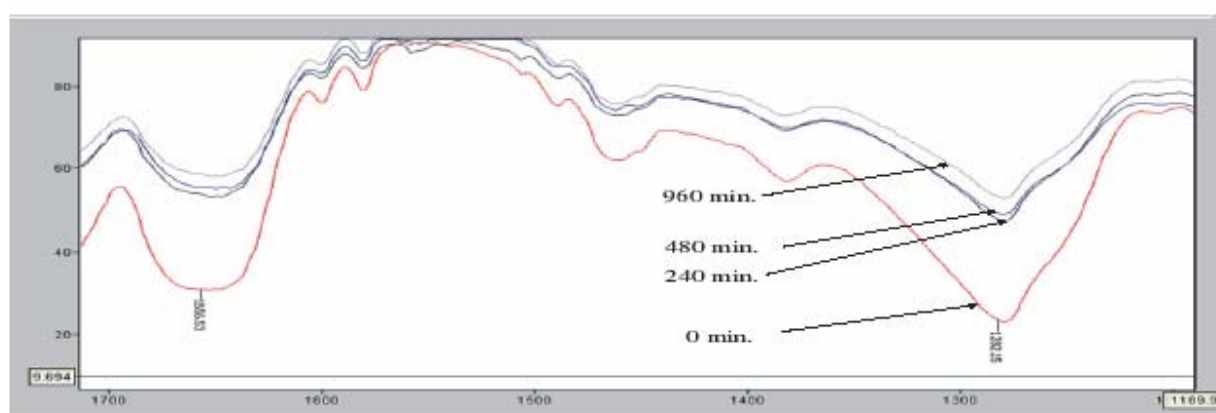
Slika 1a)



Slika 1b)



Slika 1c)



Slika 1d)

Slika 1 - Uporedni FTIR spektar nitratne grupe za: a) uzorak I, b) uzorak II, c) uzorak III i d) uzorak IV

Na osnovu FTIR spektara prikazanih na slici 1 jasno se uočava smanjenje intenziteta karakterističnih IR traka nitratne grupe na  $1280\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s$ ) i na  $1660\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}$ ). Intenzitet karakterističnih traka je najveći pre ozračivanja uzoraka UV-svetlošću. Što je dejstvo UV zraka na uzorke duže, to je intenzitet karakterističnih traka manji [6].

Ovo smanjenje površina IR traka upravo karakteriše fotodegradaciju nitratnog estera pod dejstvom UV zraka tj. potvrđuje prvi primarni proces fotodegradacije. Dobijeni rezultati pokazuju na reakcije raskidanja estarskih veza u samom makromolekulu, što može dovesti do pogoršanja fizičko-mehaničkih svojstava, kao i do obrazovanja polimera sa manjom molskom masom [3].

Radi poređenja i definisanja uticaja UV-zračenja na proces degradacije izračunate su površine tih karakterističnih IR traka nitratne grupe ( $1660\text{cm}^{-1}$ ;  $1280\text{cm}^{-1}$ ).

Tabela 3 - Površine karakterističnih IR traka nitro grupe za uzorake nitrolaka sa različitim sadržajem nitroceluloze

Vreme dejstva UV zraka (min.)	Uzorak I		Uzorak II		Uzorak III		Uzorak IV	
	$\nu_{as}$ ( $1660\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_s$ ( $1280\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{as}$ ( $1660\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_s$ ( $1280\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{as}$ ( $1660\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_s$ ( $1280\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{as}$ ( $1660\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_s$ ( $1280\text{cm}^{-1}$ )
0	38.28	66.70	41.86	67.86	45.60	68.44	47.53	70.21
240	37.41	65.55	40.05	66.70	43.71	67.86	46.56	68.15
480	36.55	64.41	39.16	65.55	42.78	66.70	44.65	67.57
960	35.28	63.84	38.28	64.98	41.86	65.55	43.24	66.12

Iz izračunatih vrednosti za površine traka asimetričnih i simetričnih valencionih vibracija nitratne grupe (tabela 3), jasno se vidi da se površine traka smanjuju nakon dejstva UV zračenja i to najviše kod uzorka IV. Sa povećanjem vremenskog intervala trajanja UV zračenja, površine traka se sve više smanjuju, pri čemu je najveće smanjenje kod uzorka IV, uzorka sa najvećim sadržajem nitroceluloze, što ukazuje da je stepen degradacije najveći kod uzorka IV, i to posle 960 min. dejstva UV zračenja.

#### 4. ZAKLJUČAK

Praćenjem promena fizičko–mehaničkih svojstava nitrolakova, različitih masenih udela nitroceluloze, može se zaključiti da se FTIR spektroskopija pokazala dobrom metodom u praćenju karakterističnih promena do kojih dolazi tokom procesa degradacije nitrolakova određivanjem površina karakterističnih traka nitratne grupe originalnim Win-Bomem&Easy softverom. Dužina dejstva UV zraka na uzorke u vremenskim intervalima od 0, 240, 480 i 960 min., direktno utiče na izgled spektra istog uzorka pre i posle zračenja. Što je duže vreme dejstva UV zraka kao i što je veći maseni udeo nitroceluloze u nitrolaku, stepen degradacije je veći, tj. površine traka karakteristične za nitro grupu se smanjuju. Smanjenje tvrdoće formiranih nitrolakova potvrđuje da se degradacija povećava sa povećanjem udela nitroceluloze u laku.

#### Acknowledgements

*Autori se zahvaljuju na finansijskoj podršci projektima od strane Ministarstva nauke i zaštite životne sredine, Republike Srbije na osnovu kojih je nastao ovaj rad (BTN 351004.B i BTN 351002.B).*

#### LITERATURA

- [1] D. N. S. Hon, L. G. Tang, Atmospheric Oxidation of Cellulose Nitrate Lacquers. *Journal of Coatings Technology*, 60 (1988) 73
- [2] C. M. Selwitz: Cellulose nitrate in conservation, *Research in Conservation*, The Getty Conservation Institute, United States of America, 1988.
- [3] G. Scott, Transformations of antioxidants during processing, *Pure and Appl. Chem.* 55 (1983) 1615.
- [4] I. Dehant, R. Danc, V. Kimmer, Инфракрасная спектроскопия полимеров, Москва, Издательство «Химия» (1976) 408.
- [5] Kutin, L. P., Catalytic Hydrogenolysis of Nitrate Esters. *Journal of the American Chemistry Society* 68 (1946) 1761
- [6] Hon, D. N. S. and L. G. Tang. Atmospheric Oxidation of Cellulose Nitrate Lacquers. *Journal of Coatings Technology* 60 (1988) 73.

#### ABSTRACT

##### MONITORING THE NITRODOPE PHOTODEGRADATION BY FTIR SPECTROSCOPY

*The FTIR spectroscopy has been employed in this research work to monitor the process of nitrodope photodegradation, by measuring surfaces of bands typical of a nitro group. Nitric esters are subject to degradation, which is reflected on a quantitative ratio of the surfaces of the IR bands that originate from the nitric ester. The obtained results show that the length of the UV rays activity on the samples over time intervals of 240, 480 and 960 min. directly affects the spectrum appearance of the same sample before and after the radiation. The longer the UV rays activity time and the larger a mass proportion of nitrocellulose in the nitrodope is, the smaller the bands surface becomes i.e. the degree of degradation is higher. To confirm the degradation of nitrodope the degree of reticulation has also been examined by determining the König hardness.*