

ИЗУЧЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В ПОЛИМЕРАХ

1. ПРИМЕНЕНИЕ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ К ИССЛЕДОВАНИЮ
АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

Р. Г. Жбанков, Р. В. Зуева, П. В. Козлов, Л. В. Савельева,

Известно лишь небольшое число работ по инфракрасным спектрам ацетилцеллюлозы. В основном они относятся к изучению пленок ацетилцеллюлозы, полученных путем их формирования из раствора. Несколько из таких работ посвящены изучению растворов этих продуктов [1—4]. Браун, Холлидей и Троттер изучали, например, спектры ацетилцеллюлозы разной степени замещения в области основных частот групп ОН и СН [5]. В конечном продукте ацетилирования наблюдалась полоса при 3480 см^{-1} с выступами 3384 и 3558 см^{-1} . По мнению авторов, полоса 3558 см^{-1} указывает на наличие групп ОН у шестого углеродного атома, которые вследствие стерических эффектов становятся не способными к водородной связи. В работе Никитина [6] было отмечено смещение гидроксильных в спектрах пленок нитро- и ацетилцеллюлозы по сравнению с целлюлозой с 3 до $2,8\text{ м}$. Этот факт справедливо объяснялся разрывом водородных связей. Спектры волокнистых ацетатов α -целлюлозы в области $2,5\text{—}7\text{ м}$ рассматривались в работе Скригана, Шишко и Жбанкова [7]. Авторы установили, что введение в структуру волокон α -целлюлозы ацетильных радикалов не сопровождается разрывом водородных связей. Однако слабая дисперсия применяемой для исследования в этой области призмы (NaCl) не дала возможности детализировать это явление. Жербо [8] воспользовался анализом симметрии полосы гидроксильных в области основных частот для определения характера внутри- и межмолекулярного взаимодействия этих групп в пленках ацетилцеллюлозы.

Экспериментальная часть

В настоящей работе проведено сравнение спектров волокон ацетилцеллюлозы в широком спектральном интервале ($3700\text{—}400\text{ см}^{-1}$).

Объектом исследования служили волокна всего полимераналогического ряда, начиная от триацетата целлюлозы и кончая почти полностью омыленным продуктом.

В таблице приведена характеристика исследуемых продуктов.

Для получения спектров применен двулучевой регистрирующий спектрометр UR-10. Измерения проводились в трех областях: $3700\text{—}2000\text{ см}^{-1}$ (призма LiF), $2000\text{—}700\text{ см}^{-1}$ (NaCl) и $700\text{—}400\text{ см}^{-1}$ (KBr). Перед снятием спектров образцы выдерживали в эксикаторе над P_2O_5 под вакуумом в течение нескольких суток. Приготовление образцов для анализа производили по методике [9].

Полученный экспериментальный материал иллюстрирован кривыми спектрального поглощения. На рис. 1 представлены спектры триацетата целлюлозы и этого же продукта, омыленного продолжительное время (146, 384 и 696 час.); для сопоставления приведены также спектры древес-

ной целлюлозы, хлопковой целлюлозы и нитроцеллюлозы¹. Спектры в области валентных колебаний групп ОН и СН 3700—2000 см^{-1} всех изученных продуктов омыления триацетата целлюлозы сопоставлены на рис. 2. На рис. 3, 4 и 6 приведены кривые зависимости поглощения в разных участках контура полосы гидроксильных и в области валентных колебаний групп СН от времени омыления, т. е. от удаления связанной уксусной кислоты. На рис. 7 приведены спектры продуктов начальной, конечной и одной из промежуточных стадий омыления триацетата целлюлозы в области 700—400 см^{-1} .

Характеристика ацетилцеллюлоз

Образцы	Время омыления, часы	% связанной уксусной кислоты	% ацетильных групп	Число замещенных ОН-групп на 100 звеньев
1	0	62,57	44,80	300
2	24	61,08	43,77	288
3	35	60,30	43,24	282
4	46	58,24	41,79	266
5	72	57,45	41,22	260
6	80	55,71	39,97	247
7	97	53,73	38,45	232
8	146	49,73	35,64	206
9	384	37,90	27,12	139
10	696	24,63	17,59	80
11	1850	1,47	1,05	4

Примечание: Омыление триацетата целлюлозы протекало при комнатной температуре, которая колебалась в пределе от 21 до 26°.

Область 3700—2000 см^{-1} . В этой области лежат основные частоты валентных колебаний групп СН и ОН [10]. В спектрах волокнистых целлюлоз различного происхождения — хлопковой, льняной, древесной и т. д. — наблюдалась интенсивная размытая полоса с основным максимумом в области 3280—3480 см^{-1} (ОН) и полоса значительно меньшей интенсивности с максимумом 2890 см^{-1} (СН) (см., например, рис. 1). Размытый характер полосы гидроксильных характерен для полимерных структур и обусловлен различием набора силовых постоянных и межатомных расстояний в разных ОН... О-связях.

Некоторые авторы в качестве нативной целлюлозы использовали пленки бактериальной целлюлозы или так называемые *Valonia Ventricosa* (см., например, [5, 11, 12]). Для *Valonia Ventricosa* получены следующие значения частот отчетливо выраженных полос О — Н: 3350, 3325 и 3274 см^{-1} [5].

Для спектров волокнистых целлюлоз характерно отсутствие резко выраженной структуры в области гидроксильных. Различие в спектрах пленок и волокон нативной целлюлозы в области групп ОН следует отнести за счет специфики меж- и внутримолекулярного взаимодействия гидроксильных в этих объектах. Для получения спектров целлюлозы применяют запрецовку размельченных волокон в среду щелочных галоидов (КВг [13] или КСl [14]). В последнем случае к анализу полосы групп ОН следует подходить осторожно из-за возможного изменения структуры водородных связей в процессе размола и возможности образования ряда поверхностных соединений гидроксильных со щелочными галоидами (см., например, [15, 16, 17]).

В спектре волокон триацетата целлюлозы было установлено наличие очень слабой полосы в области связанных групп ОН — 3480 см^{-1} (рис. 1, кривая Г). В процессе омыления триацетата целлюлозы интенсивность

¹ Из-за малого масштаба на этом и некоторых других рисунках не проявился ряд слабых полос поглощения.

полосы 3480 см^{-1} возрастает (см. рис. 1 и 2); одновременно с этим появляется и увеличивается по интенсивности полоса 3550 см^{-1} .

Браун с сотрудниками, анализируя спектры пленок ацетилцеллюлозы, относили полосу 3550 см^{-1} к группам ОН, свободным от водородной связи [5]. При анализе спектров волокон целлюлозы, подвергнутых различным обработкам, нами обнаружено появление полосы в области $3570 - 80\text{ см}^{-1}$, которую и следует отнести к свободным гидроксильным группам. Поэтому полосу 3550 см^{-1} нужно отнести к гидроксилам, включенным в водородную связь, по-видимому, со значительно меньшей энергией водородной связи. В спектрах образца, омыленного 24 часа (61,08% связанной уксусной кислоты), интенсивность полос 3550 и 3480 см^{-1} примерно одинакова. В спектрах образцов, омыленных более продолжительное время, полоса 3480 см^{-1} доминирует.

По мере уменьшения степени замещения происходит восстановление контура полосы ОН. Неравномерность восстановления отдельных участков является следствием неравноценности водородных связей в целлюлозе. Как видно из рис. 2, в начальной стадии процесса омыления наблюдается восстановление коротковолновой части контура этой полосы, где могут

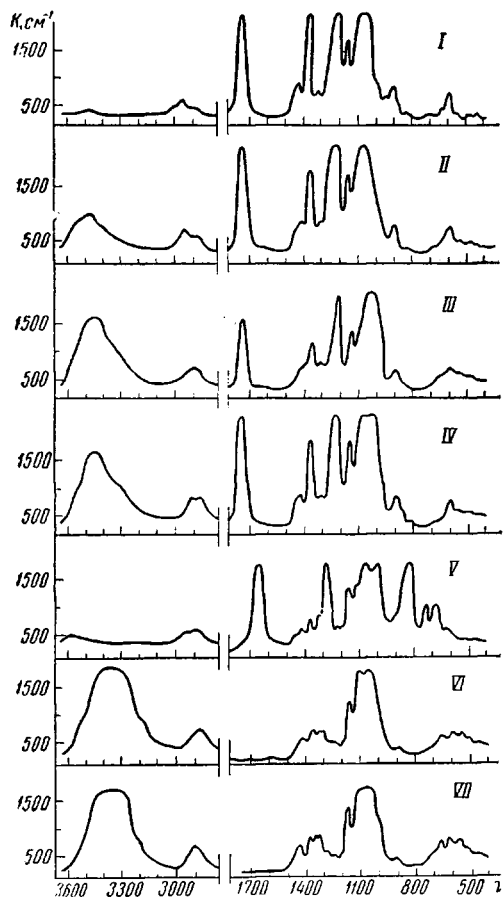


Рис. 1. Спектры в области $3700 - 400\text{ см}^{-1}$

I — триацетата целлюлозы; II — триацетата целлюлозы, омыленного 147; III — 696; IV — 384 час.; V — нитроцеллюлозы; VI — древесной целлюлозы; VII — хлопковой целлюлозы

располагаться полосы групп ОН с наименьшей энергией водородной связи. При дальнейшем омылении происходит преимущественное увеличение поглощения в более длинноволновых частях полосы. Например, в спектре ацетата целлюлозы, содержащем 37,9% связанной уксусной кислоты, наряду с полосами 3550 и 3480 см^{-1} , наблюдается заметная полоса в области 3360 см^{-1} . Появление этой полосы свидетельствует о возникновении нового типа водородной связи.

Для характеристики специфики восстановления контура полосы ОН в рассматриваемом случае мы отложили зависимость коэффициента поглощения в областях 3550 , 3480 , 3370 и 3300 см^{-1} от логарифма времени омыления (рис. 3) и от уменьшения величины связанной уксусной кислоты (рис. 4). Как видно из рисунков, в течение первых $100 - 150$ час. омыления происходит преимущественное увеличение интенсивности полос 3550 и 3480 см^{-1} ; поглощение же в области 3370 и 3300 см^{-1} увеличивается незначительно. В процессе дальнейшего омыления наблюдается «насыщение» увеличения интенсивности полосы 3550 , а затем и 3480 см^{-1} , в то время как поглощение в области 3370 и 3350 см^{-1} , наоборот, резко

возрастает. И в этом последнем случае наблюдается определенная закономерность: вначале наиболее резко увеличивается поглощение в области

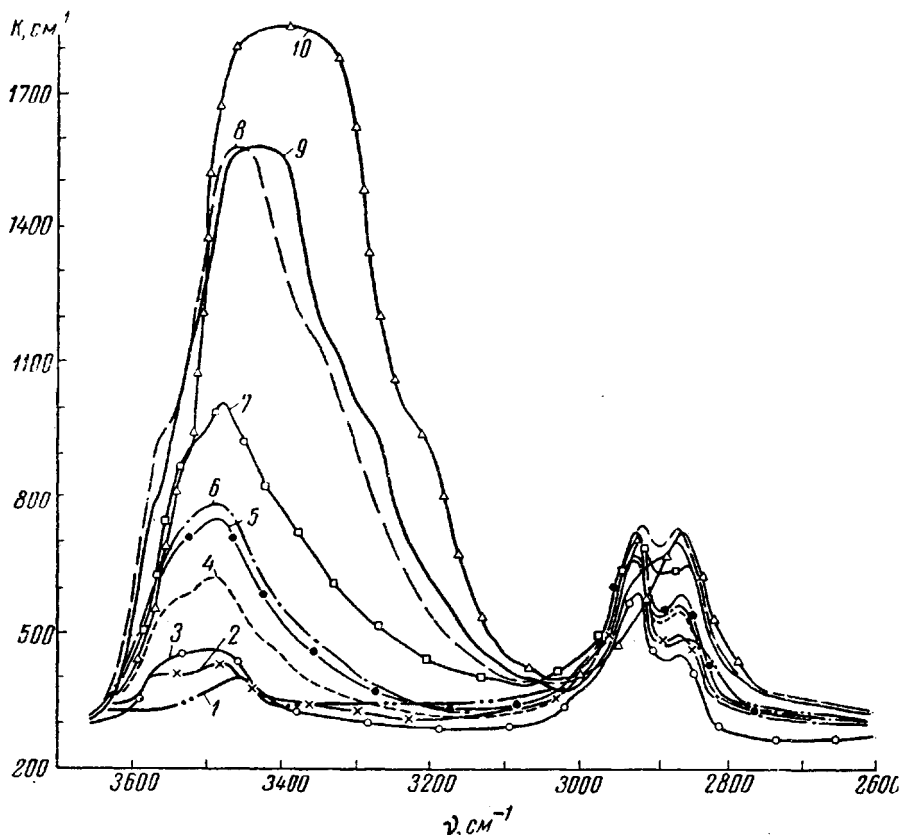


Рис. 2. Спектры в области 3700—2500 см^{-1} :

1 — триацетата целлюлозы; 2 — этого же продукта, омыленного 24; 3 — 35; 4 — 46; 5 — 86; 6 — 97; 7 — 146; 8 — 384; 9 — 696 час.; 10 — древесной целлюлозы

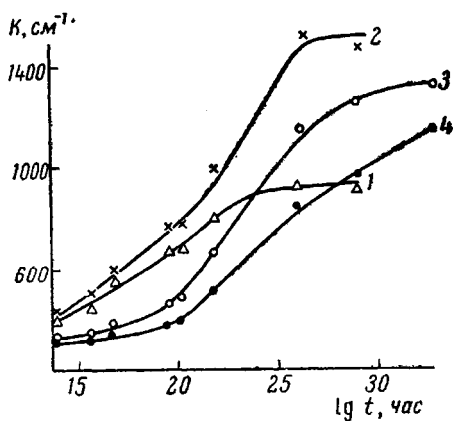


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость коэффициентов поглощения в спектрах ацетатов целлюлозы в областях: 1 — 3550; 2 — 3480; 3 — 3370; 4 — 3300 см^{-1} от логарифма времени омыления

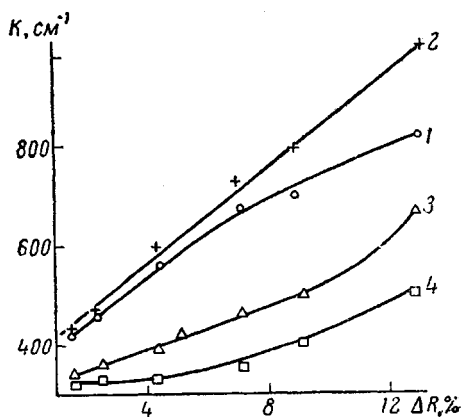


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость коэффициентов поглощения в спектрах ацетатов целлюлозы в областях: 1 — 3550; 2 — 3480; 3 — 3370; 4 — 3300 см^{-1} от разности величин связанной уксусной кислоты в этих образцах по отношению к триацетату целлюлозы

3370 см^{-1} , а в дальнейшем при его приближении к «насыщению» происходит преимущественное увеличение поглощения в области 3300 см^{-1} .

Полученные данные сопоставлены с результатами определения вязкости разбавленных растворов исследуемых продуктов (рис. 5). Из этого рисунка следует, что вязкость ацетатов целлюлозы в *m*-крезоле с отщеплением связанной уксусной кислоты возрастает. В ацетатах целлюлозы практически все гидроксилы включены в водородную связь. В соответствии с этим возрастание вязкости можно объяснить увеличением степени ассоциации за счет межмолекулярных водородных связей. Образцы триацетата целлюлозы, подвергнутые 146-часовому и более продолжительному омылению, становятся нерастворимыми в *m*-крезоле. Как

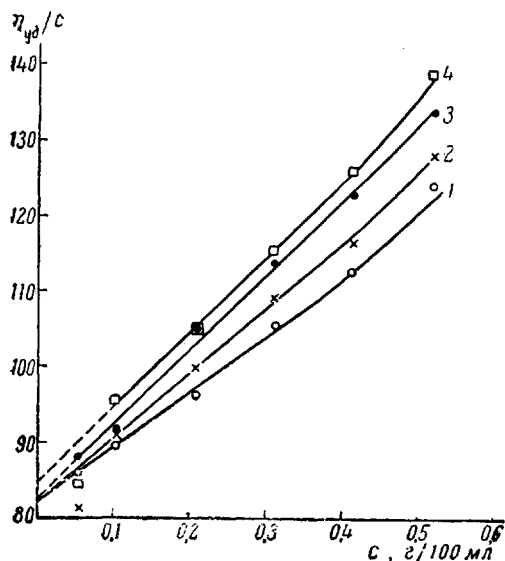


Рис. 5. Вязкость разбавленных растворов ацетатов целлюлозы в *m*-крезоле. Ацетаты целлюлозы с содержанием связанной уксусной кислоты: 1 — 62,5; 2 — 60,3; 3 — 58,2; 4 — 53,7%

видно из рис. 3, именно для этих образцов специфично резкое увеличение поглощения в области 3370 и 3300 см^{-1} . Согласно Конкину, Шигорину и Новиковой в этой области могут лежать частоты межмолекулярных водородных связей типа $\text{OH} \dots \text{OH} \dots \text{OH}$ [18]. Приведенная на рис. 4 зависимость дает возможность оценить увеличение поглощения в разных участках контура полосы гидроксильных в зависимости от ухода связанной уксусной кислоты. Как видно из этого рисунка, в начальной стадии процесс отщепления связанной уксусной кислоты приводит главным образом к восстановлению гидроксильных групп, частоты которых расположены в более коротковолновой части спектра.

Естественно, что характер кривых, приведенных на рис. 3 и 4, определяется природой отщепляемого радикала, расположением групп OH в продукте омыления, условием протекания самой реакции и т. д. В зависимости от изменения тех или иных условий будет изменяться и вид этих кривых. Сопоставление кинетики восстановления разных участков контура полосы гидроксильных может дать сведения о свойствах изучаемых целлюлоз, об условиях их обработки, растворимости и т. д.. Для этого необходимо предварительно построить эталонные графики на основании спектрального анализа модельных веществ.

Как видно из рис. 1 (кривая V), в спектре нитроцеллюлозы частота основного максимума полосы групп OH — 3580 см^{-1} , в то время как в спектре ацетатов целлюлозы максимум этой полосы расположен в области 3480 см^{-1} , а в спектре целлюлозы — в области 3300 см^{-1} . Как известно, ацетаты целлюлозы занимают промежуточное положение между нитроцеллюлозой и целлюлозой и по характеру растворимости, а растворимость

целлюлозных продуктов во многом определяется прочностью межмолекулярных водородных связей [19].

При характеристике полосы гидроксидов нужно в каждом отдельном случае удостовериться, что в этой области не проявляются обертоны различных функциональных групп, входящих в структуру изучаемого объекта. Полосу 3480 см^{-1} в спектре триацетата целлюлозы нельзя однозначно отнести к первому обертому полосы $\text{C}=\text{O}$ (1750 см^{-1}) ввиду закономерного увеличения интенсивности этой полосы в спектрах омыленных продуктов.

В области валентных колебаний группы C-H в спектрах изучаемых объектов появляется полоса средней интенсивности 2950 см^{-1} (в спектрах пленок ацетатов целлюлозы проявляется дублетный характер этой полосы) с выступом 3020 см^{-1} и полоса 2880 см^{-1} . Полосы 2950 и 3020 см^{-1} можно отнести к симметричным и антисимметричным колебаниям группы C-H_3 , входящей в структуру ацетатного радикала [10]. Дублетное расщепление частоты 2950 см^{-1} объясняется влиянием двойной связи $\text{C}=\text{O}$, находящейся по соседству с метильной группой. Подобное явление наблюдали Фокс и Мартин, исследовавшие большое число углеводов [20]. В спектре немодифицированной целлюлозы в рассматриваемой области наблюдаются полосы 2890 см^{-1} с выступами 2850 и 2950 см^{-1} . Цубой с сотрудниками отнесли полосы 2950 и 2850 см^{-1} к антисимметричным и симметричным колебаниям группы C-H_2 , а полосу 2900 см^{-1} к связи $\text{C}-\text{H}$ [21]. Как известно, суммарное интегральное поглощение валентных колебаний групп C-H значительно меньше интегрального поглощения групп C-H_2 . Отношение числа групп C-H_2 к числу групп C-H в структуре элементарной ячейки макромолекулы целлюлозы $1:5$, в то время как отношение соответствующих интегральных интенсивностей $20:1$ [22]. Можно полагать, что интегральное поглощение в области $2800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ в спектре целлюлозы обусловлено в основном группами C-H_2 .

Для спектров ацетатов целлюлозы характерно значительное уменьшение интенсивности поглощения в области 2900 см^{-1} по сравнению с немодифицированной целлюлозой. Это явление можно объяснить влиянием на интенсивность полосы групп C-H_2 двойной связи ацетильного радикала. Отметим, что подобное явление наблюдалось в случае углеводов [22].

Как видно из рис. 1 [кривая V], уменьшение интенсивности полосы 2900 см^{-1} наблюдается и в спектре нитроцеллюлозы. По-видимому, это является характерным признаком наличия в структуре целлюлозы радикалов, содержащих двойные связи у шестого углеродного атома.

Следовательно, по характеру изменения интенсивности поглощения в области 2900 см^{-1} можно следить за кинетикой изменения числа радикалов у шестого углеродного атома. Подобного рода анализ по полосе 2900 см^{-1} удобно использовать во всех тех случаях, когда для этих целей нельзя применять полосу деформационных колебаний групп C-H_2 . Вообще для аналитических целей полосу деформационных колебаний групп C-H_2 нужно использовать весьма осторожно. Как показано в ряде работ [23—25], ее интенсивность весьма чувствительна к изменению пространственной структуры элементарных звеньев макромолекул целлюлозы.

Представляло интерес проследить кинетику уменьшения числа ацетильных радикалов у шестого углеродного атома в процессе омыления триацетата целлюлозы. Как видно из рис. 6, число ацетильных радикалов в этом положении наиболее резко уменьшается в начальной стадии процесса. Эти результаты хорошо согласуются с данными химических анализов. Например, согласно данным Кремера и Парверса в полученной омылением триацетата ацетилцеллюлозе с $\gamma=246$ около 50% общего числа гидроксидов приходится на первичные гидроксильные группы [26]. Как было показано ранее, в начальной стадии процесса происходит восстановление в основном высокочастотной части контура полосы гидроксидов. По-видимому, правомочен вывод, что первичные гидроксильные группы

в рассматриваемом случае вступают в энергетически менее прочные водородные связи, чем вторичные гидроксильные группы.

В спектрах изученных ацетилцеллюлоз в анализируемой области наблюдались также слабые полосы 2450, 2370, 2350, 2120, 2050 см^{-1} . Полосы 2370 и 2350 см^{-1} следует отнести за счет небольших количеств атмосферного CO_2 , содержащихся в волокнах ацетилцеллюлозы. Поглощение в области 2450, 2120, 2050 см^{-1} обусловлено, по всей вероятности, обертонами и составными частотами групп и связей в структуре ацетилцеллюлозы. Например, частота 2450 см^{-1} является первым обертоном частоты 1250 см^{-1} .

Область 1500—1900 см^{-1} . В этом спектральном интервале в спектрах ацетатов целлюлозы имеется размытая интенсивная полоса двойных связей $\text{C} = \text{O}$ с максимумом в пределах 1730—1770 см^{-1} и с выступом в области 1670 см^{-1} . Подобный характер этой полосы свидетельствует о ее сложной структуре, которая не разрешается из-за значительного светорассеяния волокон целлюлозы и малого различия в частотах проявляющихся здесь полос поглощения.

В спектрах образцов начальной стадии процесса омыления наблюдается весьма незначительное уменьшение интенсивности полосы $\text{C} = \text{O}$ в максимуме поглощения, но заметно уменьшается ее интегральная интенсивность. Для точной оценки кинетики изменения общего содержания связей $\text{C} = \text{O}$ в целлюлозах, в частности в ацетилцеллюлозе, целесообразно проводить сравнение общих интегральных интенсивностей поглощения в области этих связей. В большинстве же случаев ограничиваются лишь сопоставлением интенсивностей в максимуме полосы поглощения.

Слабую полосу в области 1670 см^{-1} нельзя отнести за счет связанной воды, которая может находиться в небольшом количестве в структуре целлюлозных волокон. Эта полоса наиболее интенсивна в спектре триацетата целлюлозы.

Область 1500—1200 см^{-1} . В спектре целлюлозных волокон в этой области проявляются деформационные колебания групп CH_2 и первичных гидроксиллов [24]. Применение более совершенной аппаратуры позволило точнее определить расположение полос в спектре. В этой области наблюдаются полосы 1430, 1370, 1335, 1320, 1280, 1260, 1240 и 1200 см^{-1} . Все эти частоты весьма чувствительны к различным химическим и структурным превращениям целлюлозы [23, 24, 28].

Для спектра триацетата целлюлозы характерна полоса 1435 см^{-1} со слабым выступом 1450 см^{-1} , полосы 1380 и 1320 см^{-1} , а также широкая размытая полоса 1200—1270 см^{-1} .

Увеличение поглощения в области 1420—1470 см^{-1} в спектрах ацетатов целлюлозы по сравнению со спектром целлюлозы можно объяснить наличием в структуре ацетатов групп CH_3 (антисимметричные деформационные колебания метильных групп [22, 29]).

Полоса 1380 см^{-1} однозначно относится к симметричным деформационным колебаниям группы CH_3 . По этой полосе можно анализировать общее содержание группы CH_3 в ацетатах целлюлозы. Слабую полосу 1320 см^{-1} можно приписать внешним деформационным колебаниям метильных групп.

В спектрах ацетатов целлюлозы наблюдается сильная размытая полоса 1200—1270 см^{-1} , имеющая, по-видимому, сложную структуру.

Полосу 1200—1270 см^{-1} следует приписать валентным колебаниям группы типа $\text{C} - \text{O} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{R} \end{array}$. Размытый характер этой полосы определяется различным положением остатка в структуре макромолекулы целлюлозы.

Область 1200—1000 см^{-1} . В спектрах триацетата целлюлозы в этом спектральном интервале наблюдается полоса 1170 см^{-1} , а также интен-

сивная широкая полоса $1000-1060\text{ см}^{-1}$ с выступом в области 1000 см^{-1} . Сильное поглощение в этой области вообще типично для соединений, имеющих сходное с целлюлозой строение. Ряд авторов ошибочно интерпретируют некоторые полосы поглощения в этой области [11, 12, 30].

В спектрах ацетатов целлюлозы в области $1000-1030\text{ см}^{-1}$ наблюдается увеличение поглощения по сравнению со спектром целлюлозы.

Область $1000-700\text{ см}^{-1}$. В спектре волокон триацетата целлюлозы в этой области проявляется слабая полоса 995 см^{-1} , интенсивная полоса 910 см^{-1} с выступами 920 и 880 см^{-1} , а также слабые полосы 720 и 700 см^{-1} . В спектрах пленок триацетата, полученных формированием из раствора в метиленхлориде и смеси метанола и метиленхлорида, наблюдается новая полоса 740 см^{-1} . Сопоставление спектров пленок ацетилцеллюлозы показывает, что поглощение в области $850-700\text{ см}^{-1}$ чувствительно к природе растворителя.

Как уже отмечалось ранее, область $700-950\text{ см}^{-1}$ для ряда производных целлюлозы оказалась весьма характеристичной [27]. В спектре диальдегидцеллюлозы наблюдалась интенсивная полоса 900 см^{-1} , которая была отнесена к симметричному валентному колебанию гемиацетальной связи $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Не исключена возможность наличия подобных связей и в структуре ацетилцеллюлозы. Отметим, что существенное изменение интенсивности этой полосы происходит лишь на конечных стадиях процесса омыления.

Полоса 955 см^{-1} наблюдалась и в спектре монокарбоксилцеллюлозы и была отнесена к неплоским деформационным колебаниям ОН-групп в карбоксилах. Возможно, что полоса 955 см^{-1} в спектре триацетата целлюлозы имеет ту же природу. Последнее подтверждается отсутствием этой полосы в продукте 147-часового омыления (49,73% связанной уксусной кислоты).

Область $700-400\text{ см}^{-1}$. Эта область для волокон целлюлозы исследуется впервые. Для целлюлозы в этом спектральном интервале наблюдается сильное поглощение, на фоне которого проявляются полосы 660 , 615 , 590 , 560 , 520 , 500 и 430 см^{-1} (см. рис. 1). Примененная методика получения образцов волокон целлюлозы путем прессования под высоким давлением оказалась весьма удобной для исследования. Запрессовка размельченных образцов в КВг или КС1 дает менее оптически однородную систему, что затрудняет анализ.

Спектр волокон триацетата целлюлозы в данном спектральном интервале имеет ряд характерных полос поглощения. Для него специфична резкая полоса 600 см^{-1} с выступом 640 см^{-1} , а также ряд слабых полос 560 , 540 , 520 , 490 , 450 , 380 см^{-1} . Общее поглощение в области $440-550$ и $600-700\text{ см}^{-1}$ значительно уменьшается. По-видимому, область $400-700\text{ см}^{-1}$, как и $700-900\text{ см}^{-1}$, является характеристичной для ряда производных целлюлоз. Например, спектр нитроцеллюлозы отличается резкой интенсивной полосой 690 см^{-1} , полосой 640 см^{-1} со слабыми выступами 610 , 600 и 580 см^{-1} , а также наличием трех слабых полос 540 , 510 и 490 см^{-1} . Интересно отметить, что в спектре нитроцеллюлозы также происходит общее уменьшение поглощения в области $400-550\text{ см}^{-1}$. При восстановлении гидроксильных групп в процессе омыления триацетата целлюлозы наблюдается закономерное увеличение интенсивности поглощения в области $400-550\text{ см}^{-1}$ (рис. 7). Уменьшение поглощения в области $400-550\text{ см}^{-1}$ нельзя связать с процессом деструкции, так как степень полимеризации изученных ацетатов целлюлозы практически одинакова. Маловероятно, что в этой области могут проявляться частоты деформационных колебаний гидроксильных групп. В области $400-550\text{ см}^{-1}$ лежит частота первого обертона валентных колебаний самой водородной связи. Большой набор различных типов водородных связей в целлюлозных продуктах и определяет, по-видимому, широкий фон поглощения в их спектрах в рассматриваемой области.

С уменьшением гидроксидов в процессе этерификации число водородных связей уменьшается. Последнее согласуется с наблюдаемыми изменениями спектра.

Если подобная интерпретация подтвердится, то анализ спектрального участка $400\text{--}550\text{ см}^{-1}$ даст возможность анализировать характер самой

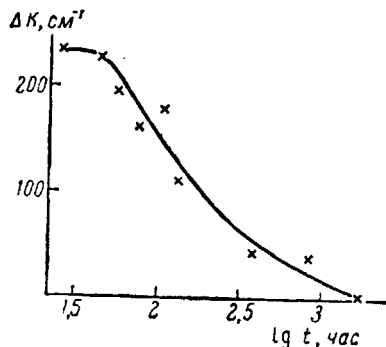


Рис. 6

Рис. 6. Кинетика уменьшения ацетильных радикалов у шестого углеродного атома

По оси ординат отложена разность коэффициентов поглощения в области 2880 см^{-1} в образцах различного времени омыления по отношению к образцу, омыленному 1820 час.; по оси абсцисс отложен логарифм времени омыления

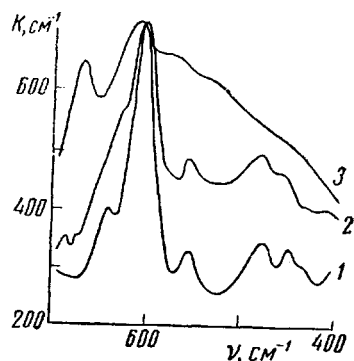


Рис. 7

Рис. 7. Спектры в области $700\text{--}400\text{ см}^{-1}$: 1 — триацетата целлюлозы; 2 — этого же продукта, омыленного 146; 3 — 1820 час.

водородной связи. Спектральный участок $400\text{--}550\text{ см}^{-1}$ также может оказаться удобным для косвенного определения степени этерификации, особенно в тех случаях, когда подобный анализ по другим областям спектра затруднителен.

В заключение авторы считают своим долгом выразить благодарность В. А. Каргину, Б. И. Степанову и Н. А. Борисевичу за интерес к работе и плодотворное обсуждение ее результатов.

Выводы

1. Изучены инфракрасные спектры волокон целлюлозы всего полимераналогического ряда, начиная от триацетата и кончая почти полностью омыленным продуктом. Спектры ацетатов целлюлозы сопоставлены со спектрами волокон целлюлозы и нитроцеллюлозы.

2. Сделана интерпретация основных полос поглощения в спектрах изученных продуктов в области $3600\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

2. Спектральный анализ ацетатов целлюлозы дал возможность оценить специфику водородных связей в их структуре и установить особенности кинетики реакции омыления.

4. Исследована вязкость разбавленных растворов ацетатов целлюлозы в *m*-крезоле. Показано, что с отщеплением связанной уксусной кислоты вязкость возрастает в результате усиления ассоциации макромолекул за счет межмолекулярных водородных связей. Образцы с содержанием менее 50% связанной уксусной кислоты полностью теряют способность к растворению в *m*-крезоле.

Институт физики АН БССР
Научно-исследовательский
кино-фотоинститут

Поступила в редакцию
28 IV 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Ellis, J. J. Bath, J. Amer. Chem. Soc., 62, 2859, 1940.
2. В. И. Никитин, Вестник ЛГУ, 1950, № 3.
3. F. M. Arschid, C. H. Giles, S. K. Jam, J. Chem. Soc., 1956, 1272.

4. J. A. Mitchell, C. D. Bockman, A. V. Lel, Anal. Chem., 29, 499, 1957.
5. L. W. Brown, P. Holliday, J. F. Trotter, J. Chem. Soc., 1951, 1532.
6. В. И. Никитин, Ж. физ. химии, 23, 775, 1949.
7. А. И. Скриган, А. М. Шишко, Г. Г. Жбанков, Изв. АН БССР, сер. физ. тех., 1957, № 1, 29; Докл. АН СССР, 115, 114, 1957.
8. R. Gerbaux, Bull. soc. chim. belg., 66, 5, 1952.
9. Р. Г. Жбанков, И. Н. Ермоленко, Изв. АН БССР, сер. физ. тех., 1956, № 1, 15.
10. Применение спектроскопии в химии (под редакцией Вестра). Изд. ин. лит., М., 1959.
11. F. H. Forziati, J. W. Rowen, J. Res. Nat. Bur. Stand, 46, 1, 1951.
12. R. Steele, E. Passu, Textile Res. Journ., 19, 730, 1949.
13. R. T. O'Connor, E. T. Dupre, E. K. McCall, Anal. Chem., 29, 998, 1957.
14. H. G. Higgins, Austral. J. Chemistry, 10, 501, 1957.
15. V. C. Farmer, Spectrochim. acta, 8, 374, 1954.
16. R. O. French, M. E. Wadsworth, M. A. Cook, J. R. Gutler, J. Phys. Chem, 58, 85, 1954.
17. S. A. Barker, E. J. Bourne, W. V. Weely, D. H. Whiffen, Chemistry and Industry, 46, 1418, 1944.
18. А. К. Конкин, Д. Н. Шигорин, Л. И. Новикова, Ж. физ. химии, 32, 894, 1958.
19. З. А. Роговин, Н. И. Шорыгина, Химия целлюлозы и ее спутников, Госхимиздат, М.—Л., 1953.
20. J. J. Fox, A. E. Martin, Proc. Roy. Soc, A 175, 208, 1940.
21. М. Тсубои, J. Polymer Sci., 25, 109, 1957.
22. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит., М., 1957.
23. Б. И. Степанов, Р. Г. Жбанков, А. И. Скриган, А. М. Шишко, Изв. АН БССР, сер. физ., 1957, № 4, 105.
24. Б. И. Степанов, Р. Г. Жбанков, А. Я. Розенберг, Ж. физ. химии, 33, 1907, 1959.
25. A. W. McKenzie, H. G. Higgins, Svensk papperstining, 61, 893, 1958.
26. C. Gramer, C. V. Purves, J. Amer. Chem. Soc, 61, 3458, 1939.
27. Р. Г. Жбанков, Опт. и спектр., 4, 319, 1958.
28. Р. Г. Жбанков, Сборник докладов 1-го научн.-техн. совещания по применению методов молекулярного спектрального анализа, Минск, 1958.
29. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. 2, М.—Л., 1949.
30. C. Y. Liang, R. H. Marschesauct, J. Polym er Sci, 39, 35, 1959.

STUDIES OF MOLECULAR INTERACTION IN POLYMERS. I. THE APPLICATION OF INFRARED SPECTROSCOPY TO STUDIES OF ACETYLCELULOSE

R. G. Zbankov, R. V. Zueva, L. V. Savel'eva, P. V. Kozlov

Summary

The specific features of the chemical structure of the entire series of polymer-analogs of cellulose acetate from the triacetate to the almost completely saponified product have been investigated by the aid of infrared spectroscopy. It has been found that at the beginning of the saponification process restoration takes place chiefly of the primary hydroxyl groups and the kinetics of restoration of the various regions of the hydroxyl band contour over the entire course of the reaction may yield certain information on the properties of the product. With respect to the OH frequencies the cellulose acetates have been shown to assume a position intermediate between nitrocellulose and cellulose. The increase in viscosity of dilute acetate solutions in *m*-cresol on liberation of the bound acetic acid has been explained by association of the macromolecules due to intermolecular hydrogen bonding. It has been suggested that the primary hydroxyl groups possess weaker hydrogen bonds¹ from an energy standpoint than the secondary. The insolubility of the product at a certain stage of saponification in *m*-cresol has been found to be accompanied by an abrupt increase in the absorption in the region of the probable position of the frequencies of hydroxyls participating in intermolecular hydrogen bonds of the type OH.....OH.....OH. The fundamental bands in the spectra of the products in the region 3600—400 cm⁻¹ have been interpreted.