

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНОКИСЛОТАМИ И ПРИВИТЫХ  
СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИАМИДОВ МЕТОДАМИ  
ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ<sup>1</sup>

С. С. Гусев, Сунь Тун, И. Н. Ермоленко, З. А. Роговин

В последнее время двумя из нас [1] был синтезирован новый класс эфиров целлюлозы с алифатическими  $\beta$ -,  $\epsilon$ - и  $\xi$ -аминокислотами. Изменяя условия этерификации при действии на целлюлозу хлоргидрата и хлорангидрида  $\xi$ -аминоэнантовой кислоты, получили привитый сополимер целлюлозы с полиэнантоамидом. Представляло значительный интерес исследование строения этих новых производных целлюлозы методом ИК-спектроскопии. Использование этого метода дает возможность непосредственно определить наличие амидных связей в молекуле привитого сополимера полиамидов и целлюлозы, а также установить влияние строения ацильного радикала, введенного в молекулу эфира целлюлозы, на характер ИК-спектров поглощения. Результаты, полученные при исследовании указанных производных целлюлозы методом ИК-спектроскопии, интерпретация этих результатов и сопоставление с данными химического анализа излагаются в данном сообщении.

В литературе приводятся ИК-спектры поглощения некоторых препаратов модифицированной целлюлозы и эфиров целлюлозы [2]. Была показана возможность применения методики прессования исследуемых образцов в бромистом калии при качественном определении строения исследованных препаратов методом ИК-спектроскопии. Исследовались также ИК-спектры поглощения препаратов карбоксиметилцеллюлозы [3].

Для спектрального исследования использовали метод приготовления образцов в среде хлористого калия. Проведенные предварительные опыты показали, что при исследовании эфиров целлюлозы применение жидких иммерсионных средств, а также прессование волокон без добавления примесей [4] менее целесообразно для уменьшения светорассеивания образцов в ИК-области и получения достаточно прозрачных образцов с известной толщиной слоя.

Прессование таблеток проводили при давлении 10 000 ат. Рабочая концентрация образца к весу KCl составляла 1%. Спектры поглощения снимали на спектрометре ИКС-12 с призмой из NaCl. Точность определения положения полос поглощения составляла  $\pm 5 \text{ см}^{-1}$  (в области 700—1900  $\text{см}^{-1}$ ). Оптическую плотность  $D$  приводили к единице толщины. Ошибки воспроизведения, расчета и приведения интенсивностей не превышали  $\pm 10\%$ . На рис. 1, а приведены ИК-спектры поглощения эфиров целлюлозы с различными алифатическими аминокислотами.

При рассмотрении спектров поглощения наиболее надежно можно идентифицировать полосы в области 1800—1400  $\text{см}^{-1}$ . При 1730  $\text{см}^{-1}$

<sup>1</sup> 99 сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

поглощение относится к валентному колебанию  $C=O$  сложноэфирных групп. В области  $1600-1700\text{ см}^{-1}$  накладывается слабое поглощение деформационных колебаний аминогрупп и интенсивное поглощение валентных колебаний  $C=O$  групп  $CONH$  (амид I).

Определение содержания амидных и аминных групп в этой области спектра затруднительно. Однако при  $1540\text{ см}^{-1}$  наблюдается интенсивная полоса поглощения, которая также связана с поглощением группы  $CONH$  и известна под названием полосы амид II [5]. В области  $900-1500\text{ см}^{-1}$  интерпретация полос поглощения затруднена из-за наложения

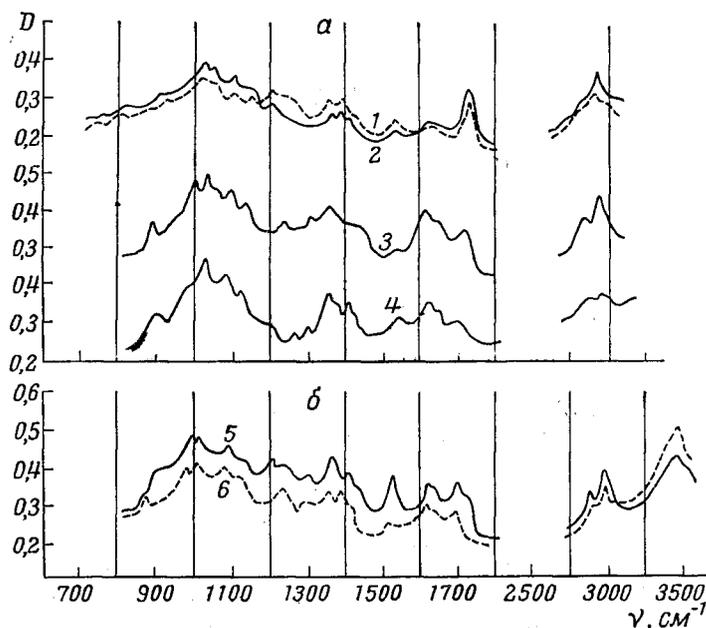


Рис. 1. ИК-спектры поглощения эфиров целлюлозы с алифатическими аминокислотами.

*a*: 1, 2 — эфиры целлюлозы и аминоксантовой кислоты ( $\gamma$  40—44); 3 — эфир целлюлозы и аминокпроновой кислоты ( $\gamma$  25); 4 — эфир целлюлозы и  $\beta$ -аланина ( $\gamma$  15); *b*: 5 — эфир целлюлозы и аминоксантовой кислоты ( $\gamma$  52); 6 — эфир целлюлозы и аминокпроновой кислоты ( $\gamma$  35)

поглощения молекул самой целлюлозы. В области  $2700-3000\text{ см}^{-1}$  две полосы при  $2820$  и  $2900\text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям  $C-H$ .

При сравнении спектров поглощения эфиров целлюлозы с разными алифатическими аминокислотами существенных изменений в поглощении не обнаруживается, за исключением области валентных колебаний  $C-H$ . Уменьшение интенсивности поглощения в этой области соответствует уменьшению числа метиленовых групп при переходе от аминоксантовой кислоты к  $\beta$ -аланину. Анализ по полосе поглощения валентных колебаний  $C=O$  сложноэфирных групп при  $1730\text{ см}^{-1}$  может характеризовать степень этерификации полученных эфиров целлюлозы. При сравнении интенсивностей полос  $C=O$  (кривые 2, 3 и 4) видно, что для эфира целлюлозы с аминоксантовой кислотой интенсивность поглощения наибольшая, а для эфира целлюлозы с аланином — наименьшая. Этот вывод совпадает с результатами химического определения степени этерификации. Наличие в спектрах поглощения исследованных препаратов эфира целлюлозы с аминоксантовой кислотой полос поглощения амидов подтверждает сделанные ранее предположения [1] о том, что, кроме эфирных групп, в этих препаратах содержатся связанные при помощи эфирных связей остатки низкомолекулярного полиамида.

На рис. 1, б приведены спектры эфиров целлюлозы с теми же алифатическими аминокислотами. В качестве исходного препарата для этерификации был применен не хлопок, а гидратцеллюлоза (вискозный шелк). Интерпретация основных полос поглощения для этих эфиров целлюлозы остается той же.

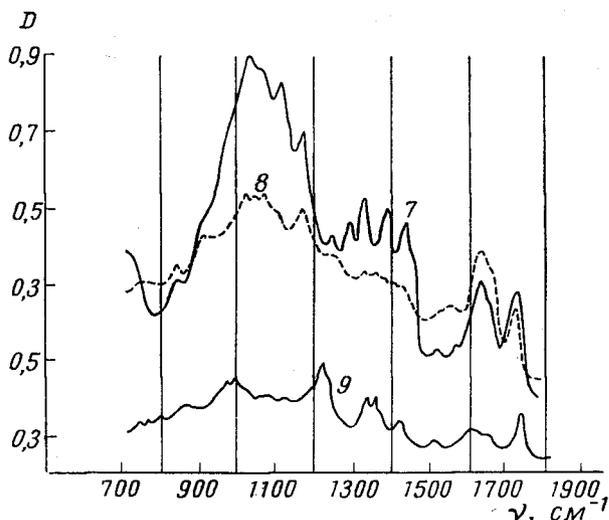


Рис. 2. ИК-спектры поглощения привитых сополимеров целлюлозы и ацетилцеллюлозы с полиамидом.

7—8—привитый сополимер целлюлозы с полиэнантоамидом;  
9—привитый сополимер ацетилцеллюлозы с полиэнантоамидом

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, б, интенсивность полосы поглощения сложноэфирной группы  $C=O$  (область  $1730\text{ см}^{-1}$ ) и поглощение групп  $CONH$  (область  $1540\text{ см}^{-1}$ ) для эфиров целлюлозы с аминоксантовой кислотой ( $\gamma$  52) выше, чем для эфира целлюлозы с аминокпроновой кислотой ( $\gamma$  35). Следовательно, методом ИК-спектроскопии можно полуколичественно определить степень этерификации различных производных целлюлозы.

#### Условия получения и состав привитых сополимеров целлюлозы с полиамидами

Препарат, №	Условия синтеза	Состав привитых сополимеров			
		общее содержание азота, %	содержание аминокснтового азота, %	$\gamma$ эфира целлюлозы	средний коэффициент полимеризации полиамида в боковой цепи
7	Обработка целлюлозы хлоргидратом хлорангидрида аминокснтовой кислоты в присутствии триэтиламина	1,3	0,49	7	2,6
8	Обработка эфира целлюлозы с аминокснтовой кислотой хлоргидратом хлорангидрида аминокснтовой кислоты в присутствии триэтиламина	5,35	0,73	17	7,3

На рис. 2 приведены ИК-спектры поглощения привитых сополимеров целлюлозы с полиамидами (кривые 7, 8), а также ацетилцеллюлозы с полиамидом (кривая 9).

В таблице приведены основные данные об условиях получения и составе этих привитых сополимеров.

Как видно из данных, приведенных на рис. 2, в спектрах поглощения, так же как и в случае эфиров целлюлозы с аминокислотами, наблюдаются полосы поглощения, характерные для амидных групп (область  $1540$  и  $1640\text{ см}^{-1}$ ) и валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  сложноэфирных групп (область  $1730\text{ см}^{-1}$ ).

Для привитых сополимеров характерна высокая интенсивность полосы валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  групп  $\text{CONH}$  (полоса амид I) при сравнительно низкой интенсивности поглощения валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  сложноэфирных групп, что является дополнительным подтверждением образования привитого сополимера.

Отношение оптических плотностей  $D_{\text{CONH}}/D_{\text{CO}}$  может в известной степени характеризовать степень полимеризации полиамида в боковых цепях. Однако в области  $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  может накладываться поглощение алифатических аминогрупп (деформационные колебания  $\text{NH}_2$ -групп). Поэтому точность подобного определения среднего значения коэффициента полимеризации боковой цепи будет уменьшаться с увеличением содержания свободных аминогрупп в макромолекуле привитого сополимера. Некоторые выводы о коэффициенте полимеризации полиамида в боковых цепях можно сделать и по соотношению интенсивностей полос амида II и  $\text{C}=\text{O}$  сложноэфирных групп.

ИК-полосы поглощения привитого сополимера ацетилцеллюлозы с полиамидом (кривая 9) совпадают по положению с полосами поглощения привитого сополимера целлюлозы и полиамидов. Однако в области  $1200\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  относительная интенсивность поглощения увеличивается в результате наложения деформационных колебаний  $\text{C}-\text{H}$  метильных групп. Относительная интенсивность сложноэфирных групп по сравнению с поглощением амидных полос увеличена, по-видимому, в результате наложения полос валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  ацетильных групп.

### Выводы

1. Исследованы инфракрасные спектры поглощения эфиров целлюлозы с алифатическими аминокислотами ( $\beta$ -аланин,  $\epsilon$ -аминокапроновая и  $\xi$ -аминоэнантовая кислота), а также привитых сополимеров целлюлозы и ацетилцеллюлозы с полиамидами.

2. Полученные результаты подтверждают сделанные ранее на основании химических исследований выводы о строении этих новых классов производных целлюлозы.

Московский текстильный институт и  
Институт общей и неорганической химии  
АН БССР

Поступила в редакцию  
24 XII 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. Сунь Тун, В. А. Деревницкая, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **2**, 785, 1960.
2. R. O'Connor, E. Dupre, E. McCall, Text. Res. J., **28**, 382, 542, 1958.
3. H. Sobue, I. Tabata, J. Polymer Sci., **20**, 567, 1956; С. С. Гусев, М. А. Катибников, И. Н. Ермоленко, Коллоидн. ж., **23**, 140, 1961.
4. Р. Г. Жбанков, И. Н. Ермоленко, Изв. АН БССР, сер. физ.-техн. н., **1956**, № 1, 15; И. Н. Ермоленко, С. С. Гусев, Высокомолек. соед.; **1**, 466, 1959.
5. W. West, Chemical Applications of spectroscopy, 1956.

### INFRARED INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF CELLULOSE ESTERS OF AMINO ACIDS AND OF CELLULOSE — POLYAMIDE COPOLYMERS S. S. Gusev, Sun Tun, I. N. Ermolenko, Z. A. Rogovin

#### Summary

The IR absorption spectra of the cellulose esters of aliphatic amino acids ( $\beta$ -alanine,  $\epsilon$ -aminocaproic acid and  $\xi$ -aminonanthic acid) as well as of cellulose — polyamide graft copolymers have been investigated. The results confirm the conclusions made on the basis of chemical studies as to the structure of these new classes of cellulose derivatives. It has been shown that the optical density ratio  $D_{\text{CONH}}/D_{\text{CO}}$  may to a certain extent characterize the degree of polymerization of the polyamide in the side chains.