

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 11

УДК 547.458.81—134.622+678.01:535.34

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ СОПОЛИМЕРА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИСТИРОЛА МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ \*

*A. A. Гулина, Р. Марупов, Р. Г. Жбанков,  
Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин*

Некоторыми из нас был осуществлен синтез привитого сополимера целлюлозы и полистирола методом образования макрорадикала при разложении ароматических диазогрупп, предварительно введенных в макромолекулу целлюлозы [1].

Для выяснения строения этого продукта, полученного в работе, исследовали ИК-спектры привитого сополимера и полимера, выделенного при гидролизе или ацетолизе целлюлозы, содержащейся в привитом сополимере. Кроме того, для сравнения были получены спектры простого эфира целлюлозы и 4-β-оксиэтилсульфонил-2-аминоанизола, применявшегося в качестве исходного продукта для синтеза привитого сополимера, а также спектры гомополимера стирола, полученного в условиях, аналогичных тем, в которых осуществлялась реакция привитой сополимеризации.

Предполагаемое химическое строение исследованных продуктов приведено в таблице.

На рис. 1 приведены спектры простого эфира целлюлозы и 4-β-оксиэтилсульфонил-2-аминоанизола (1), использованного в качестве исходного продукта, привитого сополимера целлюлозы и полистирола (2) и гомополимера стирола (3).

Полоса около  $1630 \text{ см}^{-1}$  в спектре исходного эфира (рис. 1, кривая 1) связана с деформационными колебаниями аминогрупп, а  $1590$  и  $1520 \text{ см}^{-1}$  — с валентными колебаниями  $\text{C}=\text{C}$  ароматических колец [1—2]. В спектре привитого сополимера целлюлозы и полистирола в области  $3100$ — $3000 \text{ см}^{-1}$  проявляются новые полосы при  $3080$ ,  $3060$ ,  $3025$  и  $3000 \text{ см}^{-1}$ , а в области  $3000$ — $2800 \text{ см}^{-1}$  — некоторое увеличение интенсивности полос поглощения, по сравнению с исходным продуктом (рис. 1, кривые 1 и 2), с проявлением выступов около  $2970$  и  $2850 \text{ см}^{-1}$ . Основной максимум полосы поглощения ( $2900 \text{ см}^{-1}$ ) сдвинут в сторону больших частот ( $2920 \text{ см}^{-1}$ ).

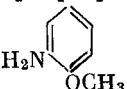
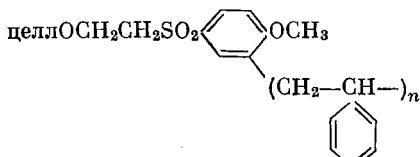
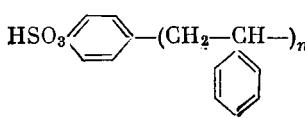
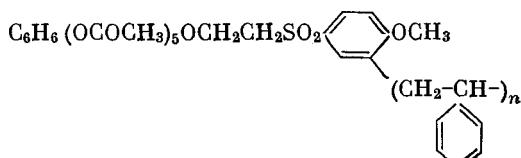
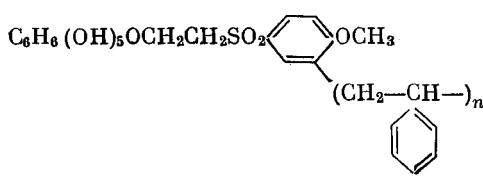
В работе [3] был рассмотрен спектр привитого сополимера целлюлозы и полистирола, полученного под действием жестких излучений. В области  $3100$ — $3000 \text{ см}^{-1}$  из-за низкой дисперсии призмы  $\text{NaCl}$  авторы работы не смогли выявить наличия каких-либо полос. Полосы поглощения при  $3080$ ,  $3060$ ,  $3025$  и  $3000 \text{ см}^{-1}$  следует отнести к валентным колебаниям  $\text{CH}$  ароматических колец [1]. Появление выступов около  $2970$ ,  $2850$  и смещение максимума полосы до  $2920 \text{ см}^{-1}$  в спектре привитого сополимера

\* 162-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

целлюлозы и полистирола следует объяснить наложением полос поглощения полистирола.

Полоса с максимумом около 2920 и выступом около  $2850 \text{ см}^{-1}$ , по-видимому, относится к асимметричным и симметричным валентным колебаниям метиленовых групп. Так, например, в спектре гомополимера стирола, продуктов гидролиза и ацетолиза привитого сополимера целлюлозы и полистирола наблюдаются две резкие полосы метиленовых групп при  $2920$  и  $2850 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2).

#### Характеристика исследованных продуктов

Исследуемый продукт	Предполагаемое химическое строение
Простой эфир целлюлозы и $4\beta$ -оксиэтилсульфонил-2-аминоанизола	$\text{целлOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$ 
Привитый сополимер целлюлозы и полистирола	$\text{целлOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$ 
Гомополимер стирола, полученный при инициировании полимеризации стирола солью диазония сульфаниловой кислоты	$\text{HSO}_3$ 
Гомополимер стирола, выдержанный в условиях ацетолиза	То же
Полистирол, выделенный из привитого сополимера при ацетолизе	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{OCOCH}_3)_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$ 
Полистирол, выделенный из привитого сополимера при ацетолизе и подвергнутый дезацетилированию	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$ 
Привитый сополимер целлюлозы и полистирола, подвергнутый гидролизу 72%-ной серной кислотой	То же

Из сопоставления спектра простого эфира целлюлозы и  $4\beta$ -оксиэтилсульфонил-2-аминоанизола со спектром привитого сополимера целлюлозы и полистирола (рис. 1, кривые 1, 2 соответственно) видно также, что в спектре последнего наблюдается ряд дополнительных полос при  $1600$ ,  $1495$ ,  $1450$ ,  $850$ ,  $760$ ,  $700 \text{ см}^{-1}$ , а также уменьшение интенсивности полосы  $1630 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с полосой  $1495 \text{ см}^{-1}$ . Это наглядно видно из спектра, приведенного в области  $1700$ — $1500 \text{ см}^{-1}$ , после тщательной сушки\* исследуемых образцов толщиной  $\sim 10$ — $11 \mu$  (рис. 1).

\* Сушку образцов проводили в сушильном шкафу при  $100 \pm 2^\circ$ .

Полоса 1600, 1495, 850, 760 и 700  $\text{см}^{-1}$  связана с поглощением ароматических колец полистирола, а 1450  $\text{см}^{-1}$  — с деформационными колебаниями метиленовых групп.

Уменьшение интенсивности полосы 1630  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о том, что в реакции привитой сополимеризации участвуют аминогруппы. Таким образом, приведенные данные подтверждают предполагаемый механизм реакции [4] и строение привитого сополимера целлюлозы и полистирола.

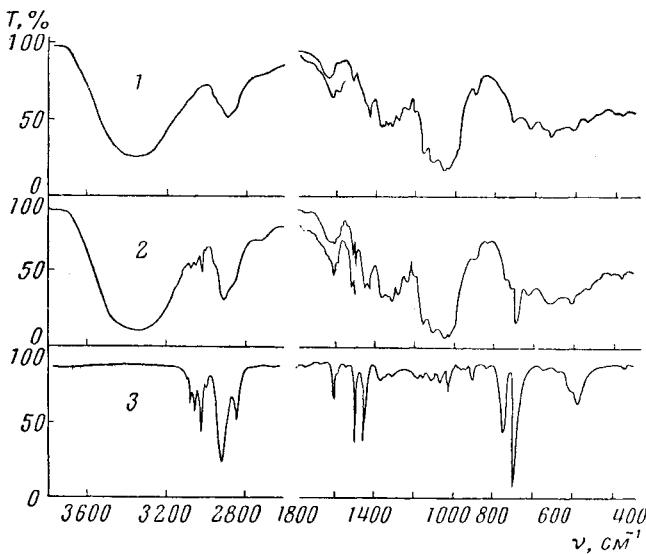


Рис. 1. Спектры простого эфира целлюлозы и 4- $\beta$ -оксиэтилсульфонил-2-аминоацизала (1), привитого сополимера целлюлозы и полистирола (2) и гомополимера стирола (3).

В области 1700—1500  $\text{см}^{-1}$  приведены спектры тех же пленок после сушки в специальной кювете в вакууме

Из сравнения спектров гомополимера стирола (рис. 1, кривая 3) и полистирола, выделенного из привитого сополимера методом ацетолиза (рис. 2, кривая 2) видно, что в спектре последнего наблюдается новая полоса при 680  $\text{см}^{-1}$ . Для выяснения причин этих отличий был исследован гомополимер стирола, обработанный в условиях, в которых проводился ацетолиз привитого сополимера. Спектр обработанного гомополимера стирола (рис. 2, кривая 1) идентичен спектру полистирола, выделенного из привитого сополимера методом ацетолиза (рис. 2, кривая 2). Вероятно, появление новых полос в спектре полистирола может быть объяснено реакциями замещения в ароматическом ядре, протекающими в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , являющейся катализатором реакции ацетолиза.

Как видно из данных таблицы, полистирол, выделенный при ацетолизе из привитого сополимера, должен содержать на конце макромолекулы ацетилированный глюкозный остаток. Однако определение ацетильных групп в этом продукте не однозначно из-за наложения полос самого полистирола в области поглощения  $\text{C=O}$  ацетильных групп. В связи с этим было проведено омыление ацетильных групп выделенного полимера. В спектре продукта, подвергнутого дезацетилированию (рис. 2, кривая 3), по сравнению со спектром гомополимера наблюдается тенденция к увеличению поглощения в области гидроксильных групп ( $3800—3200 \text{ см}^{-1}$ ).

В спектре привитого сополимера целлюлозы и полистирола, подвергнутого гидролизу 72 %-ной серной кислотой (рис. 2, кривая 4),

наблюдается слабая размытая полоса в области поглощения гидроксильных групп ( $3800-3200 \text{ cm}^{-1}$ ). Сравнение спектра этого продукта со спектром продукта, подвергнутого дезацетилированию (рис. 2, кривая 3), показывает, что полоса поглощения гидроксильных групп в спектре продукта, подвергнутого кислотному гидролизу, несколько больше.

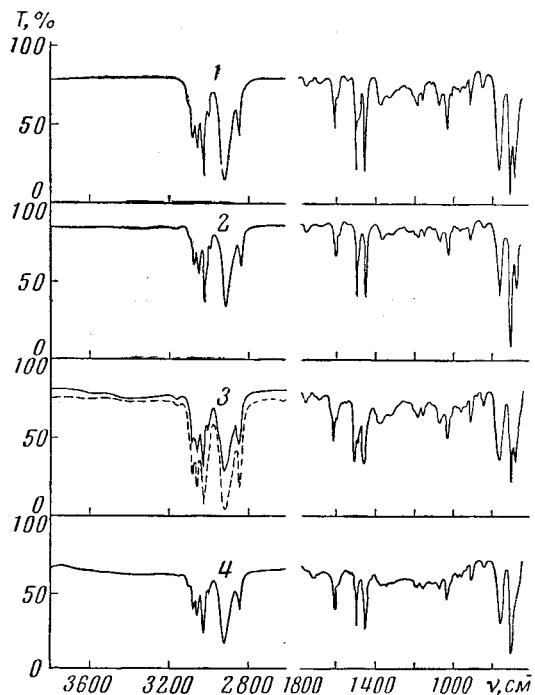


Рис. 2. Спектры гомополимера стирола, выделенного в условиях ацетолиза (1), полистирола, выделенного из привитого сополимера целлюлозы путем ацетолиза (2), полистирола, выделенного из привитого сополимера путем ацетолиза и подвергнутого дезацетилированию (3) и привитого сополимера целлюлозы и полистирола, подвергнутого гидролизу 72%-ной серной кислотой (4). Пунктирными линиями обозначен спектр продукта после сушки в специальной кювете под вакуумом

гона в течение 5 час. при  $55^\circ$ . Полученный полистирол осаждали добавлением метанола, промывали метанолом и сушили.

Простой эфир целлюлозы и 4-β-оксиэтилсульфонил-2-аминоанизола получали по методике [3].

ИК-спектры получали на инфракрасном спектрометре UR-10 в области  $3800-400 \text{ cm}^{-1}$ .

Образцы для исследования ИК-препараторов целлюлозы и привитого сополимера приготавливали по методике, описанной в работах [8], а для исследования полистирола — путем получения пленок толщиной  $10-11 \mu$  из растворов в бензole или хлороформе.

### Выводы

Методом инфракрасной спектроскопии исследовали привитый сополимер целлюлозы и полистирола, а также полистирол, выделенный из привитого сополимера методами гидролиза и ацетолиза.

Полученные данные подтверждают предполагаемое строение исследованных продуктов.

Московский текстильный институт  
Институт физики АН БССР

Поступила в редакцию  
9 I 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит., 1957.
2. Р. М. Лившиц, Р. Марупов, Р. Г. Жбанков, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 65.
3. У. Азизов, Х. У. Усманов, Ю. П. Путиев, Ю. Ташпулатов, Сб. Физика и химия природных и синтетических полимеров, Ташкент, 1962, вып. 1, стр. 29.
4. З. А. Роговин, Сунь Тун, А. Д. Вирник, И. М. Хвостенко, Высокомолек. соед., 4, 571, 1962.
5. J. Kobayashi, J. Polymer Sci., 51, 155, 359, 1961.
6. Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофеенко, Г. А. Корольченко, Г. В. Богданова, Практикум по химии углеводов, Росиздат, 1963, стр. 41.
7. Т. З. Фирц-Давид, Л. Бланже, Основные процессы синтеза красителей, Изд. ин. лит., 1957, стр. 335.
8. Р. Г. Жбанков, И. Н. Ермоленко, Изв. АН БССР, сер. физ.-техн. н., 1956, № 1, 15; Б. И. Степанов, Р. Г. Жбанков, Р. Марупов, Высокомолек. соед., 3, 1633, 1961.

## INFRARED STUDY OF THE STRUCTURE OF CELLULOSE—POLYSTYRENE GRAFT COPOLYMER

*A. A. Gulina, R. Marupov, R. G. Zhbankov, Yu. G. Kryazhev,  
Z. A. Rogovin*

### Summary

A cellulose—polystyrene graft copolymer and polystyrene isolated from the graft copolymer by hydrolysis and acetonolysis were subjected to an IR investigation. The results obtained confirmed the structures ascribed to these compounds.