

УДК 661.728.89+678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ ПРИВИТЫХ
СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ***

**Н. И. Гарбуз, Р. Г. Жбанков, А. Я. Короткова,
Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин**

В данной работе изучались ИК-спектры карбонилсодержащих привитых сополимеров целлюлозы и полиметилвинилкетона (ПМВК), полиметакролеина (ПМА), а также поли-2-метил-5-винил-N-этанальпиридинийхлорида.

Спектры изученных объектов были получены на двухлучевом инфракрасном спектрометре ИК-10 в области 2600—3800 см^{-1} (призма из LiF), 700—1800 см^{-1} (призма из NaCl); 400—700 см^{-1} (призма из KBr). Для получения спектров исследуемых материалов использовали методику прямого прессования волокон [1, 2], а спектров гомополимеров — методику прессования в KBr [3]. Для исключения влияния сорбиированной влаги образцы привитых сополимеров тщательно сушили в вакууме. Спектральная ширина щели составляла 2—4,5 см^{-1} в области 2600—3800 см^{-1} , 3—6 см^{-1} в области 700—1800 см^{-1} и 5—6 см^{-1} в области 400—700 см^{-1} . Скорость сканирования — 50 $\text{см}^{-1}/\text{мин}$.

Привитые сополимеры целлюлозы и ПМВК получали методом радикальной полимеризации с образованием макрорадикала путем разложения в присутствии мономера и восстановителя ароматической аминогруппы, предварительно введенной в макромолекулу целлюлозы [4]. В качестве восстановителя была взята соль Cu^+ . Реакция привитой сополимеризации протекала без одновременного образования гомополимера.

На рис. 1 приведены ИК-спектры привитого сополимера целлюлозы и ПМВК (1), гомополимера (2) и исходного эфира целлюлозы, содержащего ароматическую аминогруппу (3). Из сопоставления этих спектров видно, что в спектре привитого сополимера, в отличие от спектра исходного эфира наблюдаются новые полосы или выступы при 2920, 1710 и 1360 см^{-1} . Следует отметить, что все наблюдаемые изменения связаны с наложением полос спектра ПМВК, что может свидетельствовать о присутствии последнего в структуре привитого сополимера. Полосу 2920 см^{-1} следует отнести к валентным колебаниям метильных и метиленовых групп, полоса 1360 см^{-1} связана с симметричными деформационными колебаниями группы CH_3 [5, 6]. Наличие полосы 1715 см^{-1} свидетельствует о присутствии в структуре привитого сополимера C=O -групп [5, 6].

Кроме того, в спектре привитого сополимера наблюдается уменьшение интенсивности полосы ароматического поглощения 1520 см^{-1} , что следует связать со спецификой заместителя бензольных колец исходного эфира целлюлозы при сополимеризации.

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

Для установления зависимости содержания C=O-групп в привитых сополимерах от температуры сополимеризации была измерена оптическая плотность в максимуме полосы 1710 см^{-1} для ряда образцов привитых сополимеров. Значения оптической плотности в максимуме полосы 1710 см^{-1} по отношению к оптической плотности в максимуме стабильной полосы 1320 см^{-1} в сопоставлении с результатами химического анализа [4] приведены в таблице.

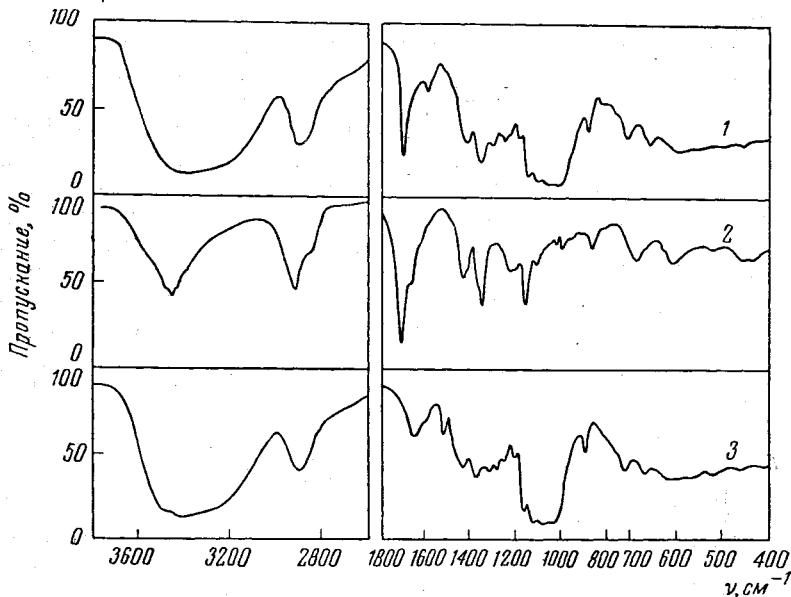
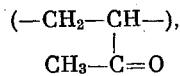


Рис. 1. Спектры привитого сополимера целлюлозы и ПМВК (1), гомополимера ПМВК (2) и эфира целлюлозы, содержащего ароматическую аминогруппу (3)

Следует отметить хорошее совпадение полученных результатов (за исключением образца привитого сополимера, полученного при 40°) с результатами химического анализа. Максимальное содержание C=O-групп наблюдается в привитом сополимере, полученном при 80° (см. рис. 2).

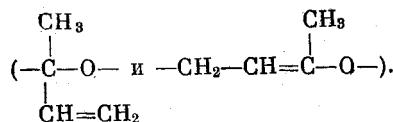
В спектре гомополимера ПМВК, полученного при 80° в тех же условиях, что и привитый сополимер целлюлозы с ПМВК, наблюдается отчетливый выступ при 1665 см^{-1} , который следует отнести к валентным колебаниям C=C-связей [5, 6]. В спектрах привитых сополимеров этот выступ или не наблюдается, или проявляется слабо. Исходя из наличия в структуре гомополимера C=O- и C=C-групп можно сделать вывод, что в условиях реакции полимеризация МВК протекает как по связям C=C



Значения приведенной оптической плотности в максимуме полосы 1710 см^{-1} и содержание C=O-групп в привитом сополимере

Температура реакции, $^\circ\text{C}$	Значение приведенной оптической плотности в максимуме полосы 1710 см^{-1}	Содержание C=O-групп в привитом сополимере, % от веса	Температура реакции, $^\circ\text{C}$	Значение приведенной оптической плотности в максимуме полосы 1710 см^{-1}	Содержание C=O-групп в привитом сополимере, % от веса
0	0,63	0,26	60	1,28	4,25
20	0,78	0,41	80	1,79	5,05
40	0,66	2,60	100	1,39	4,70

так и по связям $C=O$



При синтезе привитых сополимеров полимеризация проходит в основном путем раскрытия $C=C$ -связей.

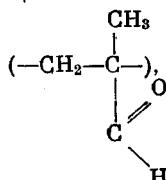
Привитые сополимеры целлюлозы и ПМА были получены по двум методам [7]. По первому методу образование макрорадикала осуществлялось путем разложения предварительно введенной в макромолекулу целлюлозы ароматической диазогруппы. Образование макрорадикала целлюлозы по второму методу осуществлялось в окислительно-восстановительной системе $\text{Fe}^{++}/\text{H}_2\text{O}_2$. Для удобства продукт реакций будем называть соответственно сополимер I и II и гомополимер I и II. Спектры полученных сополимеров в сопоставлении с исходными целлюлозными материалами и образующимися гомополимерами приведены на рис. 3 и 4.

Из сопоставления спектров привитых сополимеров со спектрами гомополимеров видно, что все наблюдаемые изменения в спектрах привитых сополимеров являются наложением сильных полос ПМА: 2925 (CH_2 , CH_3), 1720 ($C=O$), 1460 и 915 cm^{-1} . Полоса 1460 cm^{-1} может быть отнесена к деформационным колебаниям метиленовых и метильных групп [5, 6].

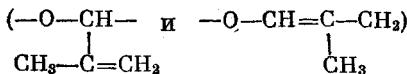
Сравнивая спектр привитого сополимера I со спектром исходного эфира целлюлозы, наблюдаем значительное уменьшение интенсивности полосы 1515 cm^{-1} , характерной для ароматического кольца. Как уже отмечалось раньше, этот факт свидетельствует об изменении заместителя бензольного кольца при прививке.

Рис. 2. Спектры привитых сополимеров целлюлозы и ПМВК, полученных при 0° (1), 20° (2), 40° (3), 60° (4), 80° (5), 100° (6)

Представляло интерес сопоставление спектров привитых сополимеров, полученных разными методами, и соответствующих гомополимеров в области $1600-1800$ cm^{-1} . В этой области в спектре гомополимера II наблюдаются две интенсивные полосы 1725 и 1670 cm^{-1} , тогда как в спектре гомополимера I вместо полосы 1670 cm^{-1} проявляется слабый выступ. Полосы 1725 и 1670 cm^{-1} следует отнести соответственно к валентным колебаниям $C=O$ и $C=C$ -групп. Наличие в структуре ПМА групп $C=O$ и $C=C$ свидетельствует о том, что полимеризация метакролеина (МА) осуществлялась как по связям $C=C$.



так и по связям $C=O$



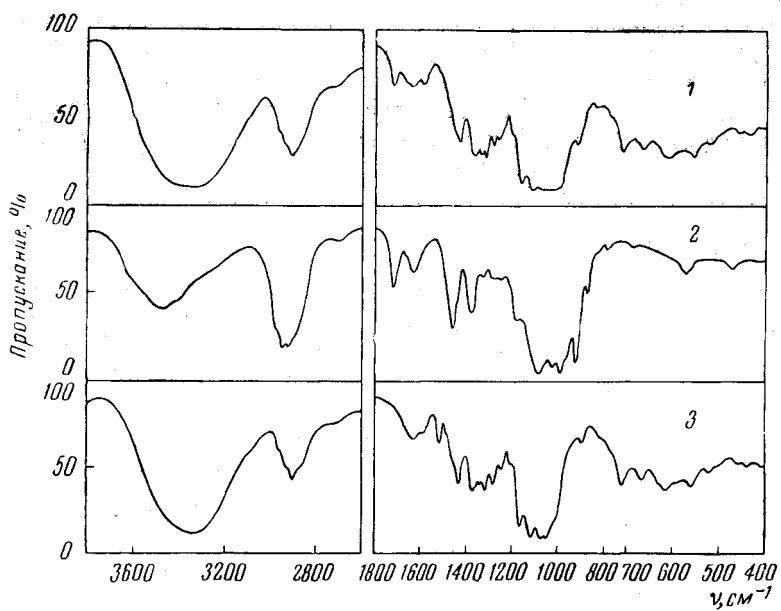


Рис. 3. Спектры привитого сополимера целлюлозы и ПМА I (1), гомополимера I (2) и исходного эфира целлюлозы, содержащего ароматическую диагруппу (3)

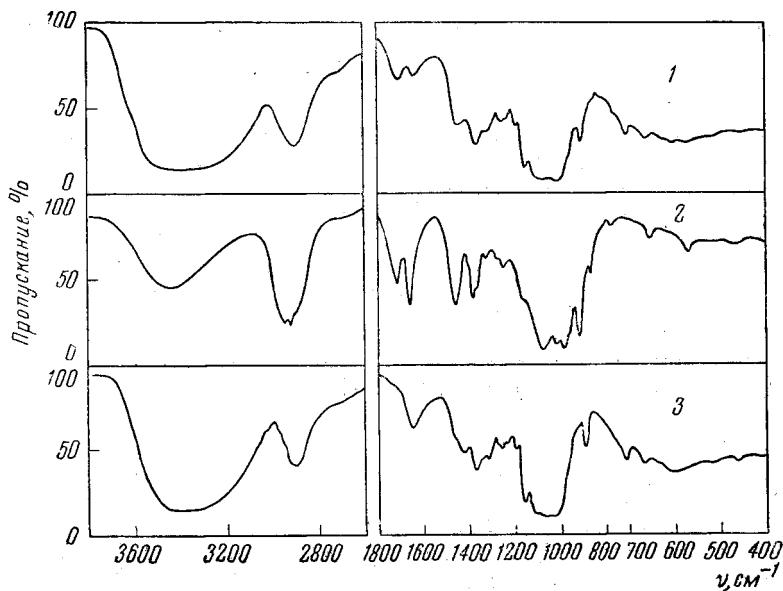


Рис. 4. Спектры привитого сополимера целлюлозы и ПМА II (1), гомополимера ПМА II (2) и исходной целлюлозы (3)

При образовании гомополимера I полимеризация МА протекает по первой схеме, а гомополимера II преимущественно по второй схеме. В привитом сополимере цепочки ПМА образуются в результате полимеризации МА путем раскрытия С=С-связей.

ИК-спектры привитых сополимеров целлюлозы и поли-2-метил-5-винилпиридинина (ПМВП) исследовались раньше [8]. В данной работе привитый сополимер обрабатывали хлорацетальдегидом (МХАА) с целью введения в привитый сополимер карбонильных групп [7].

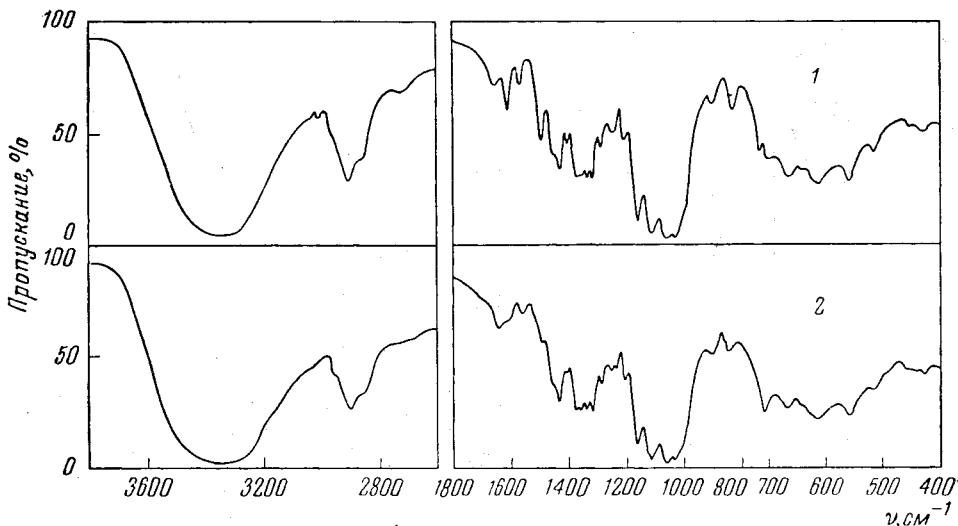


Рис. 5. Спектры привитого сополимера целлюлозы и ПМВП исходного (1) и обработанного хлорацетальдегидом (2)

На рис. 5 приведены ИК-спектры исходного и обработанного сополимеров. Из сопоставления этих спектров видно, что при обработке исчезает полоса 3010 cm^{-1} , а полосы 1600 , 1570 и 1490 cm^{-1} заметно уменьшаются по интенсивности. Как известно, все эти полосы присущи пиридиновым кольцам [5]. Наблюдаемые изменения в спектре обработанного сополимера могут свидетельствовать о присоединении МХАА к пиридиновому циклу привитого сополимера целлюлозы и ПМВК. Однако характерной полосы карбонильного поглощения в области 1700 cm^{-1} в спектре обработанного привитого сополимера не наблюдается, что, по всей вероятности, связано с образованием полуациетальных связей. Следует отметить, что полоса валентных колебаний С=О-групп отсутствовала также в спектре диальдегидцеллюлозы [9].

Выводы

1. Исследованы ИК-спектры привитых сополимеров целлюлозы с полиметилвинилкетоном (ПМВК), полиметакролеином (ПМА), полученных в разных условиях, и с полиметилвинилпиридином (ПМВК), обработанным хлорацетальдегидом, а также гомополимеров ПМВК и ПМА, образующихся в тех же условиях, что и привитые сополимеры.
2. Изучена особенность поглощения карбонильных групп в исследованных привитых сополимерах и гомополимерах.
3. Исследован механизм полимеризации метилвинилкетона и метакролеина при образовании привитых сополимеров целлюлозы с ПМВК и ПМА, а также гомополимеров ПМВК и ПМА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Г. Жбанков, И. Н. Ермоленко Изв. АН БССР, Серия физ.-техн. наук, 1956, 1.
2. Б. И. Степанов, Р. Г. Жбанков, Р. Марупов, Высокомолек. соед., 3, 1633, 1961.
3. R. T. O'Connell, E. F. Durre, E. R. McCall, Analyt. Chem., 29, 988, 1957.
4. А. Я. Короткова, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1571, 1965.
5. А. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., 1963.
6. Применение спектроскопии в химии, Изд. иностр. лит., 1959.
7. А. Я. Короткова, Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 6, 1980, 1964.
8. Р. Марупов, Р. Г. Жбанков, Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные. Изд. АН СССР, 1963, стр. 150.
9. Р. Г. Жбанков, Оптика и спектроскопия, 4, 318, 1958.

STUDYING OF CARBONYL CONTAINING GRAFT-COPOLYMERS OF CELLULOSE BY MEANS OF IR-SPECTROSCOPY

*N. I. Garbuz, R. G. Zhbankov, A. Ya. Korotkova,
Yu. G. Kryazhev, Z. A. Rogovin*

Summary

It were studied the IR-spectra of graft — copolymers of cellulose with polymethacrolein, polymethylvinylketone, poly-2-methyl-5-vinyl-N-ethanolpyridinium chloride and corresponding homopolymers prepared at similar conditions. The presence of carbonyl groups in above mentioned polymers was shown.