

УДК 678.01:53:661.728.86

ИК-СПЕКТРЫ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ОБЛАСТИ
ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ГРУПП ОН И СН*В. П. Панов, Р. Г. Жбанков, [Р. А. Малахов]*

Нитраты целлюлозы — важные промышленные полимеры, сочетающие хорошие эксплуатационные качества со сравнительно простой технологией получения и широкой доступностью сырья. Выяснение тонкой структуры нитрата целлюлозы (НЦ) представляет большой практический интерес, поскольку его свойства во многом определяются природой внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Для этих целей перспективно применение метода ИК-спектроскопии — одного из основных средств структурного анализа макромолекул полимеров. Несмотря на широкое использование этого метода в исследовании производных целлюлозы [1], в случае НЦ он применялся совершенно недостаточно.

Известно лишь очень ограниченное число работ по ИК-спектрам НЦ в области валентных колебаний ОН и СН. Никитиным были изучены спектры НЦ в области обертонаов и основных частот валентных колебаний гидроксилов [2, 3]. Вывод автора о наличии в НЦ свободных от водородных связей гидроксильных групп, сделанный на основании анализа спектров в области обертонаов водородных связей, а также спектров, полученных в области основных частот на спектрометре с призмой NaCl, не может быть признан достаточно надежным. В работах [4—6] методы ИК-спектроскопии были применены для изучения взаимодействия НЦ с $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и различными пластификаторами, содержащими карбонильные группы. В спектрах рассмотренных соединений было установлено длинноволновое смещение полосы валентных колебаний групп ОН, что было интерпретировано молекулярным связыванием растворителей и пластификаторов посредством Н-связей. Рядом авторов метод ИК-спектроскопии был привлечен для исследования механизма нитрации [7], определения степени этерификации [8] и доступности ОН-групп в НЦ посредством дейтерирования [9]. В работах [1, 10] была установлена специфика спектров НЦ в области валентных колебаний ОН-групп по сравнению с другими эфирами целлюлозы и высказано пожелание более подробного исследования природы водородных связей в их структуре.

Таким образом, до сих пор не произведено достаточно подробного выяснения структуры полосы валентных колебаний ОН-групп в НЦ и природы водородных связей в этом полимере.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали стандартные НЦ с различными степенями замещения.

Образец, №	1	2	3	4	5	6
Содержание азота в образце, %	9,69	10,06	10,24	10,32	10,42	12,10
Образец, №	7	8	9	10	11	12
Содержание азота в образце, %	12,15	12,18	12,3	13,36	13,5	13,85

Образцы 11 и 12 были получены обработкой хлопковой целлюлозы кислотной смесью весового состава 64% HNO_3 : 26% H_3PO_4 : 10% P_2O_5 при 17°; модуль нитрации 1:100, время реакции 2 часа (образец 11) и 4 часа (образец 12) [11].

Пленки НЦ толщиной 20—25 мк готовили из 1%-ных растворов НЦ в ацетоне на поверхности ртути; полученные пленки тщательно вакуумировали при 40° для полного удаления остаточного ацетона.

В качестве модельных соединений были синтезированы тетранитрат *d*-ксилозы (TH-*d*-К), тетранитрат *L*-арabinозы (TH-*L*-А), пентанитрат *d*-глюкозы (ПН-*d*-Г) и

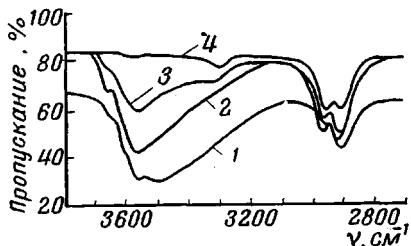


Рис. 1

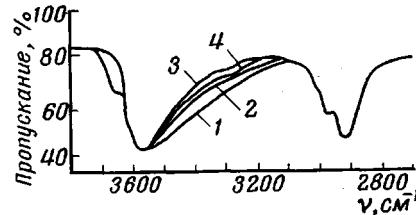


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры воздушно-сухих нитратов целлюлозы образцов 1 (1); 8 (2); 10 (3) и 12 (4)

Рис. 2. ИК-спектры образца 8:

1 — воздушно-сухой; 2 — вакуумированный; 3 — вакуумированный и нагретый до 110°; 4 — вакуумированный, нагретый и охлажденный до комнатной температуры

октанитрат β -целлюбиозы ($\text{OH}-\beta-\text{Ц}$). Синтез модельных соединений проводили следующим образом. В реактор заливали 100%-ную азотную кислоту, полученную методом [12], и при перемешивании охлаждали реактор до -40 — -50 °. Затем проводили ввод и растворение нитруемого вещества. Для проведения предварительной нитрации температуру смеси повышали до комнатной. Далее в охлажденную реакционную смесь вносили с небольшим избытком фосфорный ангидрид для связывания воды, выделяющейся в процессе нитрации, и после растворения P_2O_5 температуру вновь поднимали до комнатной. На этой стадии проходит собственно процесс нитрации. После завершения этерификации охлажденную смесь выливали на лед. Нитрованные продукты промывали большим избытком холодной воды до нейтральной реакции, растворяли в ацетоне и осаждали смесью метанола с водой; процесс растворения с последующим осаждением продуктов реакции неоднократно повторяли. Продукты вакуумировали и сразу же производили запись их спектров, ввиду нестойкости нитратов сахаров.

Запись спектров проводили на спектрометре UR-10 в области 4000—2500 cm^{-1} при следующих условиях: щелевая программа 4; скорость сканирования 50 $\text{см}^{-1}/\text{мин}$; время записи полной амплитуды 32 сек.; скорость подачи бумаги 12 и 32 $\text{мм}/100 \text{ см}^{-1}$; ток глобара 12 а.

Спектры НЦ при различных температурах получали с помощью температурной вакуумной кюветы.

Спектры изучаемых соединений приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, спектры рассматриваемых неполностью замещенных воздушно-сухих образцов НЦ характеризуются наличием широкой асимметричной полосы поглощения в области 3100—3700 cm^{-1} с основными максимумами около 3570 и 3500 cm^{-1} (образцы 1—5) и 3570—3590 cm^{-1} (образцы 6—12), полосы 3660 cm^{-1} и двух слабых выступов в области 3610 и 3300 cm^{-1} . В спектре полностью этерифицированных НЦ присутствует лишь слабая полоса около 3300 cm^{-1} .

Для исключения влияния адсорбированной влаги было проведено тщательное вакуумирование образцов НЦ (рис. 2). Как видно из рис. 2 при этом происходит исчезновение полосы 3660 cm^{-1} и уменьшение полуширины основной полосы групп OH за счет уменьшения поглощения в ее длинноволновой части. Аналогичные изменения в спектрах НЦ происходят и при длительной выдержке образцов над фосфорным ангидридом. При выдержке этих препаратов на воздухе происходит постепенное обратное восстановление полосы 3660 cm^{-1} и увеличение поглощения в области 3550—3100 cm^{-1} .

Представляло интерес изучение спектров НЦ при повышенных температурах. При нагревании НЦ в его спектре, наряду с уменьшением поглощения в области 3660 cm^{-1} , происходит значительное уменьшение полуширины полосы OH при сохранении неизменной ее интенсивности в максимуме. Следует отметить, что наблюдается аналогичный характер изменений в спектрах НЦ как при нагревании образцов, так и при их вакуумировании.

На рис. 3 приведено изменение контура полосы OH в спектре НЦ в процессе его нагревания. Каждому значению температуры соответствует свое разновесное значение вида полосы OH; чем выше температура нагревания образца, тем больше время выдержки.

В области валентных колебаний групп СН в спектрах НЦ проявляются две полосы поглощения в области $2905 - 2920 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1). Из приведенных на рис. 1 спектров видно, что с увеличением степени замещения НЦ происходит увеличение интенсивности полосы 2970 см^{-1} и смещение полосы 2905 см^{-1} до 2920 см^{-1} . Интенсивность и форма полос, положение их в спектре остаются неизменными при увеличении температуры НЦ в изученном интервале от 20 до 110° .

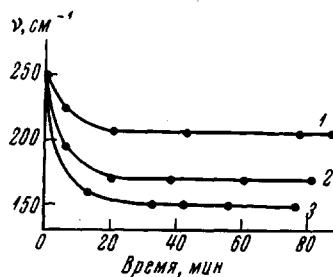


Рис. 3. Зависимость полуширины полосы валентных колебаний группы OH в спектрах образца 8 от времени нагревания при 50 (1); 70 (2) и 90° (3)

на в более слабые водородные связи по сравнению с другими эфирами целлюлозы. Спектры НЦ характеризуются также более размытым в длинноволновой части контуром полосы групп OH. По всей вероятности, гетерогенность процесса нитрации определяет наличие различных типов Н-связей, а также присутствие отдельных непроэтерифицированных целлюлозных участков [9].

Ранее указывалось на отсутствие полосы $3570 - 3590 \text{ см}^{-1}$ в спектрах других производных целлюлозы [1, 10]. Эта полоса исчезает при растворении НЦ в $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ [5, 6], а ее относительная интенсивность зависит от содержания азота в НЦ [8]. Все это дает основание отнести ее к колебаниям групп OH, ассоциированных слабыми межмолекулярными водородными связями типа $\text{OH} \dots \text{ONO}_2$. Для дополнительного доказательства были получены спектры растворов спирта разных концентраций в тринитрате глицерина (НГЦ). Как видно из рис. 4, в слабых растворах $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в НГЦ ($c = 0,4\%$) появляется полоса около 3590 см^{-1} , которую нужно отнести к колебаниям групп OH, возмешенных слабыми межмолекулярными водородными связями типа $\text{OH} \dots \text{ONO}_2$. Как и следует ожидать, в спектрах более концентрированных растворов ($c = 2\%$) происходит появление полосы в области 3400 см^{-1} , обусловленной межмолекулярными водородными связями спиртовых гидроксильных групп.

Полосу 3660 см^{-1} , исчезающую в процессе вакуумирования образца НЦ, следует однозначно отнести к поглощению адсорбированной влаги. Что касается выступа 3610 см^{-1} , то он заслуживает специального обсуждения. Поскольку эта полоса в отличие от полосы около 3570 см^{-1} не исчезает при растворении НЦ в ацетоне [5, 6], можно сделать предположение, что она обусловлена валентными колебаниями групп OH, включенных во внутримолекулярные водородные связи.

Слабая полоса 3300 см^{-1} , наиболее отчетливо проявляемая в спектрах высокозамещенных НЦ, обусловлена обертонами асимметричных валентных колебаний NO_2 . Полоса в этой области присутствует в спектрах различных соединений, содержащих нитратную группу [14].

Выше упоминалось, что для спектров НЦ характерно наличие диффузного, размытого в длинноволновой части контура полосы групп OH. Причиной этого может быть как присутствие разнообразных типов водородных связей, так и поглощение адсорбированной влаги. Наличие двух полос по-

Обсуждение результатов

Как уже упоминалось, в спектрах НЦ основной максимум полосы групп OH расположен в области $3570 - 3590 \text{ см}^{-1}$. В спектрах других простых и сложных эфиров целлюлозы аналогичных степеней замещения он лежит в более длинноволновой области — $3480 - 3520 \text{ см}^{-1}$ [1, 10]. Проводя корреляцию между смещением этой полосы и энергией водородных связей [13], можно утверждать, что в НЦ основная часть гидроксильных групп включе-

глещения адсорбированной влаги около 3660 см^{-1} и в области $3550 - 3100 \text{ см}^{-1}$ — свидетельствует о нескольких видах ассоциатов воды НЦ. Спектроскопическое исследование изотерм сорбции паров H_2O , по-видимому, объясняет характер взаимодействия молекул H_2O с НЦ.

Сопоставляя различия в спектрах образцов НЦ при вакуумировании и при нагревании, можно отметить, что наибольшие изменения в спектрах НЦ при повышенных температурах происходят в результате удаления влаги.

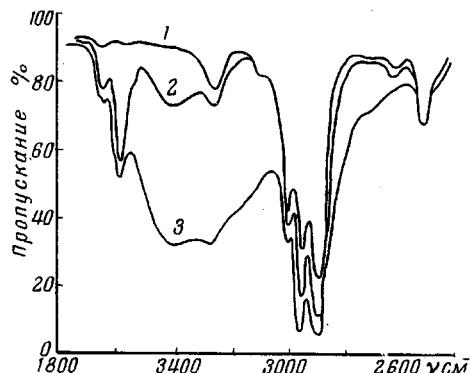


Рис. 4. Спектры НГЦ (1), растворов этилового спирта НГЦ концентрации 0,4 (2) и 2% (3)

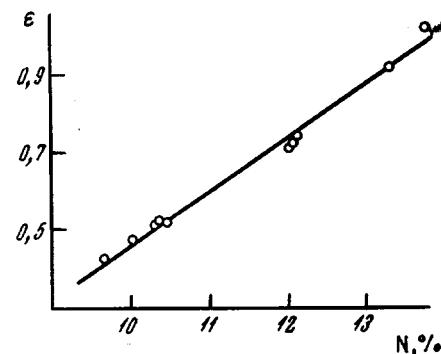


Рис. 5. Зависимость пиковой интенсивности полосы 2970 см^{-1} по отношению к полосе 2920 см^{-1} от степени этерификации НЦ

ти. Наряду с процессом удаления влаги нельзя было исключить возможность преобразования при этом и структуры водородных связей. Действительно, в процессе повторного нагревания образца в вакууме после его охлаждения до комнатной температуры наблюдается уменьшение полуширины полосы OH на $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ с последующим неполным уширением полосы на $\sim 15 \text{ см}^{-1}$ при охлаждении (рис. 2).

Следует специально отметить, что в спектрах НЦ, независимо от степени этерификации (образцы 1—12), не обнаружено полосы поглощения незамещенных гидроксильных групп, которую можно было бы с достоверностью отнести к свободным OH-группам. Следовательно, и в этих эфирах целлюлозы все непроэтерифицированные группы OH включены в водородную связь.

В литературе имеется лишь очень небольшое количество сведений о влиянии нитратных групп на частоту и интенсивность валентных колебаний групп CH. С этой точки зрения появление в спектрах НЦ новой полосы 2970 см^{-1} и смещение полосы 2905 до 2920 см^{-1} с увеличением содержания азота представляет определенный интерес. Изменение спектра в этой области с введением объемных нитратных групп может быть обусловлено сильным влиянием этих групп, по-видимому, прежде всего, стерическим, на частоты валентных колебаний групп CH_2 и CH.

График зависимости относительной интенсивности полосы 2970 см^{-1} от содержания азота в НЦ, имеющий прямолинейный характер, представлен на рис. 5. Уравнение этой прямой, рассчитанное по методу наименьших квадратов, выражается в виде:

$$\epsilon \approx -0,81 + 0,13N$$

Эта зависимость дает основание предполагать сравнительно равномерное распределение NO_2 -групп вдоль молекулярных цепей полимера в процессе этерификации, она может быть использована в аналитических целях для определения степеней замещения НЦ.

На рис. 6 для сопоставления приведены спектры ряда сахаров и их нитратов. Несмотря на значительную специфичность спектров неэтерифицированных сахаров в области валентных колебаний групп СН, в спектрах нитратов этих сахаров наблюдаются в основном две полосы, смещенные в коротковолновую часть спектра, в области 2920—2930 и 2970—2980 cm^{-1} .

Каждое упрощение в этой области спектров нитратов сахаров может быть вызвано их аморфным состоянием и, следовательно, возможным увеличением числа изомеров.

Как видно из рис. 6, при переходе от спектров ТН-*d*-К и ОН- β -Ц к спектру ТН-*L*-А с измененной конфигурацией групп СН происходит изменение относительных интенсивностей полос поглощения в этой области. Следует отметить, что характер относительно расположения групп СН и ONO_2 в ОН- β -Ц, ТН-*d*-К и ПН-*d*-Г, а также в НЦ с высокими степенями этерификации, будет, по-видимому, аналогичным, так как спектры этих соединений в указанной области подобны. Влияние взаимного пространственного расположения групп СН и ONO_2 на интенсивности и частоты полос поглощения в этом участке спектра заслуживает дальнейшего исследования.

Наличие в спектрах всех рассмотренных нитратов сахаров и НЦ лишь двух полос поглощения в области 2800—3100 cm^{-1} дает основание полагать, что они, очевидно, являются характеристическими для данного класса соединений.

Выводы

1. В области частот валентных колебаний групп ОН и СН изучены ИК-спектры нитратов целлюлозы (НЦ) различных степеней замещения и ряда модельных соединений. Выявлены особенности спектров НЦ по сравнению с другими эфирами целлюлозы и сделано отнесение полос поглощения групп ОН к возможным типам меж- и внутримолекулярных водородных связей.

2. Установлено, что в НЦ, независимо от степени замещения, непротерифицированные гидроксильные группы включены в водородную связь. Высказано предположение, что основная часть групп ОН в высокозамещенных НЦ включена в слабые межмолекулярные водородные связи типа ОН... ONO_2 .

3. Даны некоторые практические рекомендации по использованию в аналитических целях характеристик полос поглощения НЦ в рассматриваемой области.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
18 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

- Р. Г. Жбаников, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, изд-во «Наука и техника», 1964.
- В. Н. Никитин, Ж. физ. химии, 23, 775, 1949.
- В. Н. Никитин, Вестник ЛГУ, 5, 33, 1950.
- В. Н. Никитин, Ж. физ. химии, 23, 786, 1949.
- М. Л. Iosien, G. Champetier, G. Cherubin, Compt. rend., 248, 685, 1959.

6. G. Cherubin, J. Chim. phys. et phys. chim. biol., 57, 361, 1960.
 7. B. A. Морозов, Ю. С. Пилипчук, Г. К. Четыркин, Труды Сибирского технологического института. Сб. статей 36, Красноярск, 1963.
 8. L. P. Kuhn, Analyt. Chem., 22, 276, 1950.
 9. H. Sakata, N. Komatsu, Sen-i Gakkaishi, 19, 337, 1963.
 10. Н. В. Иванова, Р. Г. Жбаников, Сб. Водородная связь, изд-во «Наука», 1964.
 11. W. I. Alexander, R. L. Mitchell, Analyt. Chem., 21, 1497, 1949.
 12. R. Nightingale, A. Downie, R. Rotenberg, J. Phys. Chem., 58, 1047, 1954.
 13. Н. Д. Соколов, Успехи физ. наук, 57, 205, 1955.
 14. R. A. G. Carrington, Spectrochim. acta, 16, 1279, 1960.
-

INFRARED SPECTRA OF NITRATECELLULOSE IN THE REGION OF VALENT VIBRATIONS OF OH AND CH

V. P. Panov, R. G. Zhbankov, [R. A. Malakhov]

Summary

Spectra of nitratecellulose with different substitution degree and of some model compounds have been considered. Absorption of OH-groups is related to different kinds of inter- and intramolecular hydrogen bonds. Changes in the spectra at heating and evaporation have been studied.