

УДК 541.64:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕЙТЕРООБМЕНА
РАЗЛИЧНЫХ ПО СТРУКТУРЕ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

B. П. Панов, B. П. Дубина, P. Г. Жбанков

Важной характеристикой любого волокнистого материала, в том числе нитрата целлюлозы (НЦ), является доступность его реакционноспособных групп, которая играет существенную роль в процессах набухания, растворения и пластификации полимера. Мы исследовали влияние кислотного гидролиза, механического помола и степени замещения НЦ на доступность его непроэтерифицированных OH-групп для дейтерообмена с D₂O с использованием метода ИК-спектроскопии. Следует заметить, что данный метод в сочетании с реакцией замещения атомов водорода на дейтерий успешно применялся для количественного определения «кристалличности» и «доступности» различных целлюлозных препаратов, выяснения типов водородных связей, изучения строения щелочной целлюлозы и механизма нитрации целлюлозы кислотными смесями различного состава [1—5].

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны нитраты целлюлозы с различным содержанием азота: 11,1; 12,1; 13,3%. В работе применены различные способы структурной модификации образцов НЦ. Разупорядоченные аморфные препараты из самых разнообразных материалов обычно получают путем сухого помола в вибрационной шаровой мельнице [6]. Для более интенсивного и однородного помола к волокнистому НЦ подмешивали с большим избытком абразивный материал — хлористый калий, что обеспечивало также необходимую безопасность процесса. Вибропомол во всех случаях проводили непрерывно в течение 4 час., после чего хлористый калий вымывали водой.

При частичном гетерогенном гидролизе целлюлозы раствором серной кислоты, согласно результатам работ [4, 7], образуются продукты с более высокой степенью упорядоченности. По аналогии гидролиз НЦ также проводили в водном растворе H₂SO₄ (c = 10%) при температуре кипения. В силу большей гидролитической устойчивости НЦ [8, 9] время обработки раствором кислоты было увеличено до 1,5 час. Негидролизованный остаток отделяли, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод.

Из предварительно вакуумированных образцов НЦ готовили пленки толщиной 30—40 мк методом прямого прессования [4]. Пленки помещали в специальную кювету, изготовленную по образцу, описанному в [10]; материал окошек — флюорит. Кювету эвакуировали и при разряжении в камеру кюветы вводили определенное количество жидкой окиси дейтерия (99,9%). Процесс дейтерообмена продолжался во всех случаях в течение 2 час., после чего производили повторное вакуумирование до полного удаления влаги.

Запись спектров осуществляли в области 2300—3800 см⁻¹ на двухлучевом спектрометре UR-10 по стандартной программе [11].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры НЦ до и после дейтерирования. Как видно из рисунка, наблюдается значительное уменьшение поглощения в области 3200—3700 см⁻¹ и появление новой широкой полосы в области

2400 — 2700 cm^{-1} с рядом максимумов и выступов, которую следует однозначно отнести к валентным колебаниям групп OD, ассоциированных водородными связями. Основной максимум полосы группы OD в спектрах дейтерированных образцов НЦ с высокими степенями замещения расположен около 2640 cm^{-1} . С понижением содержания азота в НЦ максимум поглощения полосы валентных колебаний группы OD смещается в длинноволновую область. Проводя корреляцию между величиной смещения этой

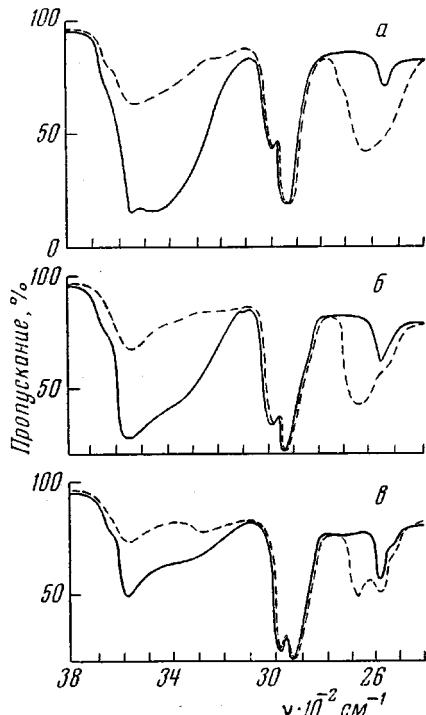


Рис. 1. ИК-спектры НЦ разных степеней замещения до (сплошная линия) и после (пунктир) дейтерирования:
а — 11,1; б — 12,1; в — 13,3% N

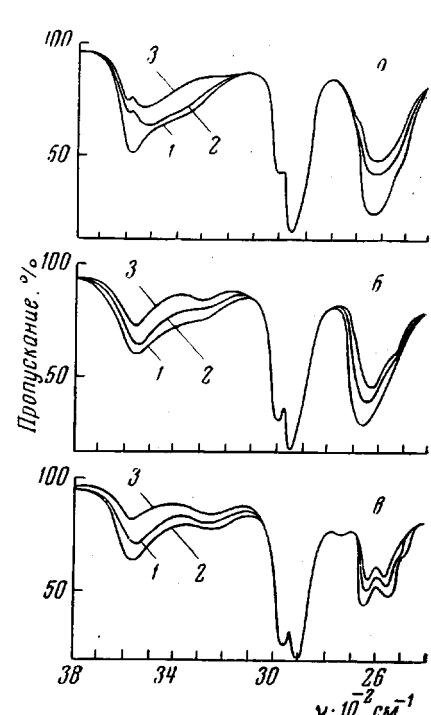


Рис. 2. ИК-спектры дейтерированных препаратов исходного (1), негидролизованного остатка (2) и размолотого (3) НЦ со степенями замещения: а — 11,1; б — 12,1; в — 13,3% N

полосы и энергией водородных связей [12], можно утверждать, что в дейтерированных образцах НЦ с высокими степенями этерификации основная часть группы OD включена в сравнительно слабые межмолекулярные водородные связи, по-видимому, типа OD...ONO₂ [11]. Причиной размытого контура полос групп OH и OD может быть присутствие разнообразных типов меж- и внутримолекулярных водородных связей.

Полоса с максимумом около 2550 cm^{-1} , которая наиболее отчетливо проявляется в спектрах высокозамещенных НЦ, следует отнести к обертонам симметричных валентных колебаний групп NO₂ (1280 \times 2). Слабый выступ при 2500 cm^{-1} , присутствующий в спектрах дейтерированных и недейтерированных препаратов, также, очевидно, обязан обертонам или составным частотам.

При дейтерировании высокоазотных образцов НЦ (рис. 1, б, в) происходит равномерное по контуру уменьшение интенсивности полосы гидроксильных групп. Следовательно, в процессе дейтерообмена происходит дейтерирование групп OH, включенных в различные типы меж- и внутримолекулярных H-связей, специфичных для неупорядоченных участков. В спектрах НЦ со средней степенью этерификации (N = 11,1%) при дейтерировании более интенсивное уменьшение поглощения наблюдается в

области $3200 - 3500 \text{ см}^{-1}$, при этом исчезает размытый максимум около 3500 см^{-1} . Избирательное дейтерирование в данном случае можно объяснить различной структурой водородных связей доступных и менее доступных для дейтерообмена OH-групп.

Особый интерес представляет сопоставление способности к дейтерированию образцов НЦ, подвергнутых различным типам обработок. При дейтерировании размолотых образцов НЦ происходит более интенсивное уменьшение поглощения в области $3200 - 3700 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2). Для спектра негидролизованного остатка высокозамещенного НЦ характерно менее

Доступность OH-групп НЦ для дейтерообмена

Образец	Содержание азота, %	$\epsilon = \frac{D_{OD}}{D_{OH}}$	Содержание доступных OH-групп, %
Исходный НЦ	11,1	1,21	52
Негидролизованный остаток НЦ	11,1	1,81	62
Размолотый НЦ	11,1	2,86	72
Исходный НЦ	12,1	1,53	58
Негидролизованный остаток НЦ	12,1	1,81	62
Размолотый НЦ	12,1	3,94	78
Исходный НЦ	13,3	1,11	50
Негидролизованный остаток НЦ	13,3	0,99	47
Размолотый НЦ	13,3	1,60	59
Целлюлоза [5]	0	—	45
Нитрат целлюлозы [5]	8,21	—	49
То же	10,02	—	56
»	12,62	—	59

значительное уменьшение поглощения в этой области. Доступность исследуемых препаратов характеризовалась величиной, пропорциональной отношению оптических плотностей полос OD и OH. Используя соотношения, установленные Манном и Марринаном [2], вычислено процентное содержание групп OH в доступных областях НЦ (таблица). В нижней части таблицы для сопоставления приведены значения доступности OH-групп в НЦ с различным содержанием азота по результатам работы [5]. Сопоставляя эти данные с результатами рентгенографических исследований [5, 13], можно считать, что по мере накопления нитратных групп происходит разрушение плотноупакованных участков в целлюлозе, при этом, естественно, увеличивается число OH-групп, доступных для дейтерообмена. При дальнейшем повышении содержания азота в НЦ ($N > 13\%$) доля доступных OH-групп уменьшается, что связано с увеличением упорядоченности наружных слоев волокна [5].

В процессе размола НЦ в шаровой вибрационной мельнице наблюдалось значительное увеличение доступности OH-групп, однако при использованном режиме измельчения не удалось получить препарат НЦ с полностью замещенными на дейтерий гидроксильными группами. В процессе этерификации внутри волокна сохраняются небольшие довольно плотноупакованные целлюлозные участки. Не исключено, что увеличение доступности OH-групп образцов НЦ, подвергнутых механическому помолу, во многом обязано обнажению внутренних слоев.

Незначительное уменьшение доступности OH-групп негидролизованного остатка высокозамещенного НЦ ($N = 13,3\%$) нужно объяснить некоторым возрастанием доли более плотноупакованных областей. Поскольку не наблюдается заметных различий спектров дейтерированных образцов исходного НЦ и подвергнутого гидролизу, можно допустить, что в данном НЦ не существует участков, резко отличающихся по степени упорядоченности. Интересно отметить, что при гетерогенном гидролизе НЦ со средними степенями замещения наблюдалось увеличение доступности

ОН-групп для дейтерообмена, несколько большее в случае образца с меньшим содержанием азота. Увеличение доли доступных ОН-групп может быть связано, по-видимому, с пониженной гидролитической устойчивостью НЦ с неполностью этерифицированными гидроксильными группами, что явилось причиной более сильной деструкции волокон в процессе обработки их раствором серной кислоты.

Обращают на себя внимание различия спектров дейтерированных образцов НЦ с $N = 11,1\%$, подвергнутых различным типам обработок. В спектре негидролизованного остатка НЦ при дейтерировании наблюдается более резкое уменьшение интенсивности полосы 3570 см^{-1} по отношению к полосе 3500 см^{-1} . Можно предполагать, что увеличение доли доступных для дейтерообмена ОН-групп при гидролизе данного НЦ происходит главным образом за счет гидроксилов, включенных в межмолекулярные водородные связи типа $\text{OH} \dots \text{ONO}_2$ [11]. Дейтерирование аморфных препаратов не специфично.

Выводы

1. Изучены спектры дейтерированных препаратов нитратов целлюлозы (НЦ) в области частот валентных колебаний групп ОН и OD и сделано отнесение частот к возможным типам колебаний. В спектрах дейтерированных НЦ высоких степеней замещения основная часть групп OD включена в сравнительно слабые межмолекулярные водородные связи.

2. Установлено, что доступность незамещенных гидроксильных групп НЦ для дейтерообмена определяется не только содержанием ONO_2 -групп, но зависит также от характера воздействий на полимер, от его физической структуры.

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

Поступила в редакцию
17 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. H. J. Marginan, J. Mann, J. Appl. Chem., 4, 204, 1954.
2. J. Mann, H. J. Marginan, Trans. Faraday Soc., 52, 481, 1956.
3. J. Mann, H. J. Marginan, J. Polymer Sci., 27, 595, 1958.
4. Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, изд-во «Наука и техника», 1964.
5. H. Sakata, N. Komatsu, Sen-i Gakkaishi, 19, 337, 1963.
6. P. H. Hermans, A. Weidinger, J. Amer. Chem. Soc., 68, 2547, 1946.
7. G. Jayme, R. Edmon, Papier, 23, 1, 1969.
8. А. П. Закошников, Нитроцеллюлоза, изд-во «Оборонгиз», 1959.
9. F. D. Miles, Cellulose Nitrate, London — Edinburgh, 1955.
10. Новейшие методы исследования полимеров, гл. II, под ред. В. А. Каргина, Н. А. Платэ, изд-во «Мир», 1966.
11. В. П. Панов, Р. Г. Жбанков, Р. А. Малахов, Высокомолек. соед., A11, 2554, 1969.
12. Н. Д. Соколов, Успехи физ. наук, 57, 205, 1955.
13. S. Watanabe, T. Akahori, Hokkaido Daigaku Kogakubu Keukyu Hokoku, 43, 95, 1967.

IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF THE DEUTERIUM-EXCHANGE PRODUCTS OF CELLULOSE NITRATES OF DIFFERENT STRUCTURE

V. P. Panov, V. P. Dubina, R. G. Zhbankov

Summary

The spectra of deuterated cellulose nitrate samples in the range of stretching vibrations of the OH and OD groups have been examined. For cellulose nitrate samples with modified structure the OH groups content has been determined in the regions accessible to deuterium-exchange. Some considerations are given regarding the effect of acid hydrolysis and mechanical grinding on the accessibility of hydroxyl groups.