

УДК 547.458.81:541.64:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
С НЕКОТОРЫМИ СЕРУ- И АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ  
МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*М. М. Тулляганов, М. В. Рахимова, А. Адылов,  
Ю. Т. Ташиулатов, Т. Г. Гафуров, Х. У. Усманов*

Известно, что присутствие серы и азота в целлюлозных материалах повышает их свето- и гнилостойкость. Среди химических соединений различных классов, повышающих эксплуатационные свойства целлюлозных материалов, наибольший интерес представляют производные меркапто-бензимидазола, роданина, тиомочевины и т. п. [1—4].

В литературе отсутствуют работы по модификации целлюлозных материалов тиосемикарбазидом и присоединения тиомочевины к целлюлозе с участием гексаметилендиизоцианата (ГМД).

Данная работа посвящается ИК-спектроскопическим исследованиям реакции взаимодействия целлюлозы с тиомочевиной и тиосемикарбазидом с участием спивающего реагента — ГМД.

Для повышения реакционной способности целлюлозы 20 г очищенного хлопкового волокна пропитывали диметилформамидом (ДМФ) в течение 1 часа при 50—60°. Волокно отжимали на плюсовке и 15 мин. обрабатывали в 5-, 8- и 10%-ных водных растворах тиомочевины и спирто-водном растворе тиосемикарбазида. Волокно вторично отжимали, сушили на воздухе и помещали в 10-, 16- и 25%-ные бензольные растворы ГМД на 10 мин., а катализатором служил триэтиламин. Затем волокно отжимали, сушили при 90° и термообрабатывали при 140° в течение 30 мин.

Обработанные образцы промывали мыльно-содовым раствором при 60° в течение 1 часа, экстрагировали от гомополимера этанолом и о-крезолом.

Для выяснения взаимодействия тиомочевины и тиосемикарбазида с ГМД, а также продуктов их реакции с целлюлозой исследовали ИК-спектры образующихся соединений. Для снятия ИК-спектров тиомочевину и тиосемикарбазид трехкратно перекристаллизовывали из дистиллированной воды и этанола, выделяли чистые продукты — тиомочевину, т. пл. 182°, и тиосемикарбазид, т. пл. 181—183° (с разложением). ГМД неоднократно перегоняли под вакуумом (105°/2 мм).

Получены следующие продукты.

Тиомочевина с ГМД. К измельченной тиомочевине (7,6 г) добавляли при перемешивании 16,8 мл ГМД в 225 мл сухого бензола, несколько капель триэтиламина (как катализатора), кипятили с обратным холодильником в течение 3,5 часа. Высущенный продукт в виде твердого белого осадка промывали в чистом безводном бензоле. После сушки осадок размельчали и вторично промывали в безводном бензоле для более полного удаления остатков ГМД. Затем осадок тщательно промывали холодной и горячей дистиллированной водой для освобождения от непрореагированной тиомочевины.

Тиосемикарбазид с ГМД. К тиосемикарбазиду (9,1 г) добавляли 16,8 мл ГМД в 225 мл метаксилола, несколько капель триэтиламина (катализатор), 3,5 часа кипятили с обратным холодильником. Высущенный продукт в виде твердого белого осадка неоднократно промывали в м-ксилоле, сушили, измельченный осадок еще раз промывали в м-ксилоле для полного удаления остатков ГМД, а затем тщательно промывали холодной и горячей дистиллированной водой и нагретым этанолом для освобождения непрореагированного тиосемикарбазида.

ИК-спектры полученных препаратов снимали на спектрофотометре UR-10 в областях 3700—2000 (призма из LiF), 1800—700 (призма из NaCl) и 700—400  $\text{cm}^{-1}$  (призма из KBr). Для снятия ИК-спектров твердые образцы готовили в виде таблеток с бромистым калием под вакуумом, а спектры жидких веществ снимали в кювете (толщина слоя 12  $\mu\text{m}$ ).

В ИК-спектре тиомочевины (рис. 1) полосы поглощения при  $3390$ ,  $3290$  и  $3190 \text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям групп  $\text{NH}_2$ ,  $1623$  и  $1420 \text{ см}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям  $\text{NH}_2$  и валентным колебаниям связей  $\text{C}=\text{S}$  соответственно [4, 5, 6]. В спектре ГМД — (рис. 1, спектр 2) полосы поглощения  $2970$ ,  $2890 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{CH}_2$ -групп), интенсивная полоса поглощения  $2280 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ -групп) [7] и  $1470$ ,  $1360 \text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания  $\text{CH}_2$ -группы).

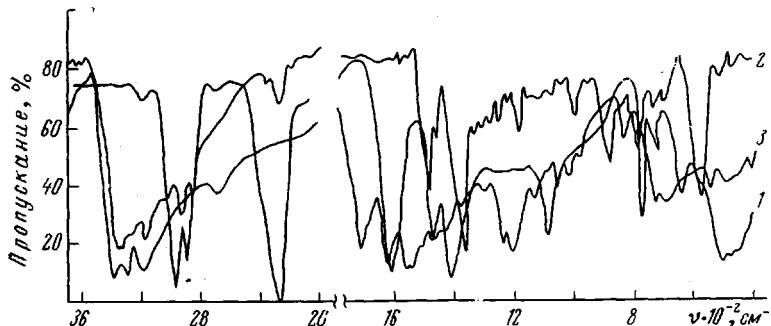


Рис. 1. ИК-спектры поглощения тиомочевины (1), гексаметилендиизоцианата (2) и продукта взаимодействия тиомочевины с ГМД (3)

В продукте взаимодействия тиомочевины с ГМД имеются полосы поглощения  $3350$ ,  $3270$  и  $3290 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям  $\text{NH}_2$ -групп. Интенсивность же полосы поглощения  $3270 \text{ см}^{-1}$  несколько уменьшается относительно полосы поглощения при  $3290 \text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения  $2930$  и  $2870 \text{ см}^{-1}$  относятся к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям  $\text{CH}_2$ -групп, а полоса поглощения при

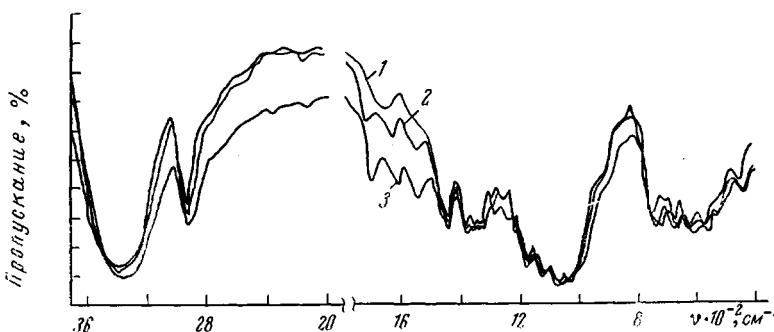


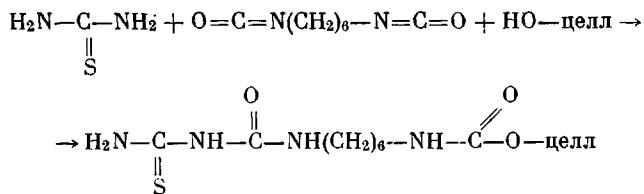
Рис. 2. ИК-спектры поглощения целлюлозы, модифицированной тиомочевиной в присутствии ГМД. Содержание азота  $0,66$  (1),  $2,0$  (2) и  $4,16\%$  (3); серы —  $0,33$  (1),  $0,94$  (2) и  $2,95\%$  (3)

$2280 \text{ см}^{-1}$  — к изоцианатной группе  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ . Новые полосы поглощения при  $1710$ ,  $1500$  и  $1550 \text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$ -групп и деформационным колебаниям  $\text{NH}$ -групп. Они дают основание предполагать химическое взаимодействие тиомочевины с ГМД с образованием этих групп.

ИК-спектры целлюлозы, модифицированной тиомочевиной в присутствии ГМД с различным содержанием азота и серы (рис. 2), отличаются от ИК-спектра контрольного образца. В спектре целлюлозы, обработанной тиомочевиной в присутствии ГМД, новые полосы поглощения при  $1720 \text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям групп  $\text{C}=\text{O}$ , при  $1620$  и  $1550 \text{ см}^{-1}$  — к деформационным колебаниям  $\text{NH}_2$ - и  $\text{NH}$ -групп. Интенсивность этих полос поглощения возрастает в целлюлозе с увеличением

содержания тиомочевины и ГМД. Кроме того, в спектрах не появляется полоса поглощения при  $2280 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к группам  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ .

Исчезновение полосы поглощения при  $2280 \text{ см}^{-1}$  в спектре целлюлозы, обработанной тиомочевиной в присутствии ГМД, и появление новых полос поглощения при  $1720$  и  $1550 \text{ см}^{-1}$  приводят к предположению о том, что ГМД, с одной стороны, взаимодействует с гидроксильной группой целлюлозы, а с другой — с  $\text{NH}_2$ -группой тиомочевины.



В ИК-спектре тиосемикарбазида (рис. 3, спектр 1) полосы поглощения  $3380$ ,  $3280$ ,  $3290 \text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям  $\text{NH}_2$ - и  $\text{NH}$ -групп, деформационные колебания которых поглощают  $1647$ ,  $1625$

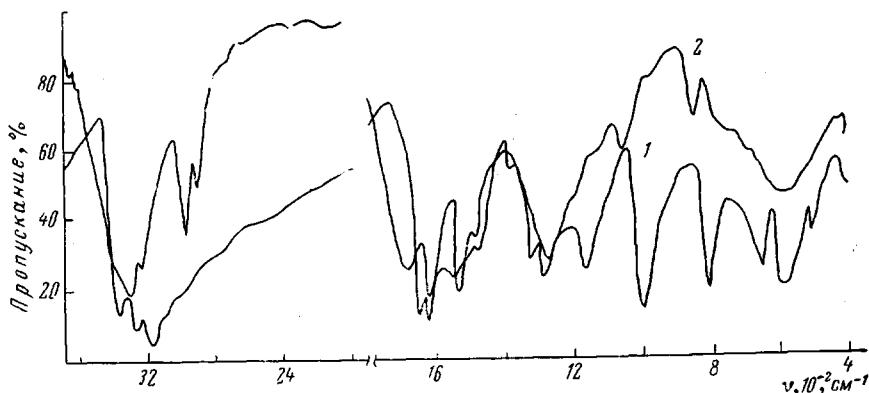


Рис. 3. ИК-спектры поглощения тиосемикарбазида (1) и продукта взаимодействия тиосемикарбазида с ГМД (2)

и  $1535 \text{ см}^{-1}$ . По данным работы [8], полосы поглощения при  $1340$  и  $1000 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям  $\text{C}=\text{S}$ -связи, а  $1135 \text{ см}^{-1}$  — к  $\text{C}=\text{N}$ -связи [7].

Спектр 2 (рис. 3) продуктов взаимодействия тиосемикарбазида и ГМД содержит полосы поглощения  $3380$ ,  $3290$  и  $3190 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{NH}_2$ - и  $\text{NH}$ -групп),  $1625 \text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания  $\text{NH}_2$ -групп). Полоса поглощения при  $1680 \text{ см}^{-1}$  относится к  $\text{C}=\text{O}$ -связи, а  $1550 \text{ см}^{-1}$  — к деформационным колебаниям  $\text{NH}$ -групп. Появление полос поглощения  $1680$  и  $1550 \text{ см}^{-1}$  в спектре продуктов взаимодействия тиосемикарбазида и ГМД свидетельствует о химическом взаимодействии указанных реагентов.

В спектрах (рис. 4) целлюлозы, модифицированной тиосемикарбазидом в присутствии ГМД с различным содержанием азота и серы, нет полос поглощения изоцианатной группы, а появляются полосы при  $1720$ ,  $1680$ ,  $1560$  и  $1540 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которых с увеличением привеса возрастает. Появление этих полос поглощения в спектрах целлюлозы, обработанной тиосемикарбазидом в присутствии ГМД, свидетельствует о том, что гидроксильная группа целлюлозы реагирует с изоцианатной группой, образуя  $\text{C}=\text{O}$ - и  $\text{NH}$ -группы. В результате в спектре появляются полосы поглощения при  $1680$  и  $1650 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, модификация целлюлозы тиомочевиной в присутствии ГМД дает привитый сополимер целлюлозы с ГМД и тиомочевиной,

что свидетельствует об исчезновении в спектре полосы поглощения  $2280 \text{ см}^{-1}$  и появлении новых полос поглощения при  $1720$  и  $1550 \text{ см}^{-1}$ .

При обработке целлюлозы тиосемикарбазидом в присутствии ГМД также образуются группы С=О и NH, что подтверждается появлением в спектре полос поглощения  $1720$ ,  $1680$ ,  $1560$  и  $1540 \text{ см}^{-1}$ .

Модифицированные образцы целлюлозы испытывали также на светостойкость под ртутно-кварцевой лампой ПРК-2 в течение  $30$ ,  $60$  и  $100$  час.

По результатам физико-механических испытаний облученной целлюлозы, эффект светостойкости в случае применения тиомочевины не зависит от количества содержания серы. Целлюлоза, содержащая  $0,33$  и  $4,66\%$  серы, по стойкости почти идентична инсоляции в течение  $100$  час.

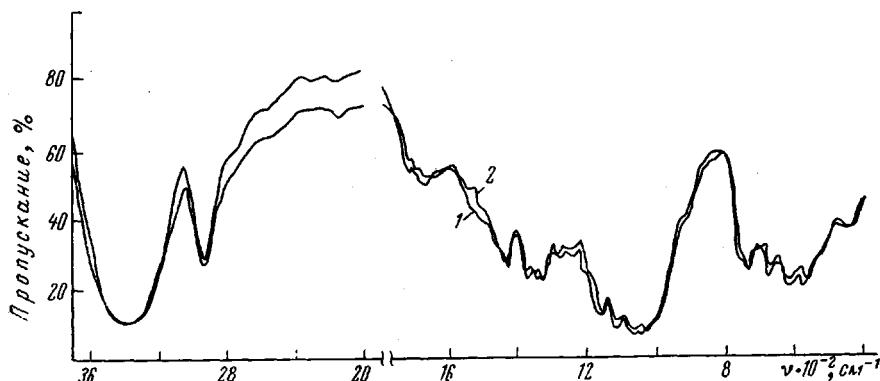


Рис. 4. ИК-спектры поглощения целлюлозы, обработанной тиосемикарбазидом в присутствии ГМД. Содержание азота  $1,15$  (1),  $1,47\%$  (2); серы —  $0,31$  (1),  $0,51\%$  (2)

При модификации целлюлозы с тиосемикарбазидом от величины содержания серы зависит эффект светостойкости, т. е. с увеличением количества серы возрастает светостойкость образцов.

Нужно отметить, что при одинаковом количестве содержания серы и азота в идентичных условиях инсоляции прочность образцов при модификации тиосемикарбазидом не снижается, тогда как модификация тиомочевиной уменьшает их прочность до  $15\%$ . Это, видимо, объясняется составом и свойством модификатора.

### Выводы

1. Образцы целлюлозы, модифицированные тиомочевиной и тиосемикарбазидом в присутствии гексаметилендиизоцианата (ГМД), исследованы методом ИК-спектроскопии; высказаны некоторые предположения об их строении.

2. В макромолекулу целлюлозы введен химически связанный тиосемикарбазид, который в отличие от известных светостабилизаторов целлюлозы дает наивысший эффект светостойкости.

3. При модификации хлопковой целлюлозы тиомочевиной с участием ГМД установлено, что модифицированные препараты целлюлозы приобретают довольно эффективную светостойкость.

Научно-исследовательский институт  
химии и технологии хлопковой целлюлозы

Поступила в редакцию  
2 II 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Адылов, Ю. Ташпулатов, А. Набиев, Т. Гафуров, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А9, 1217, 1967.
2. А. Набиев, М. М. Туляганов, Т. Гафуров, Структура и модификация хлопковой целлюлозы, изд-во «ФАН», вып. 4, 1969, стр. 149.
3. Н. Андер, Textil-Praxis, 16, 50, 1961.

4. О. П. Козьмина, Сб. Химия и технология производных целлюлозы, Верхне-Волжское книжное изд-во, 1964.
  5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
  6. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 456.
  7. М. И. Штильман, О. Я. Федотова, Г. С. Колесников, М. С. Устинова, Высокомолек. соед., А10, 2435, 1968.
  8. Т. Г. Гафуров, М. Я. Полосов, А. Адылов, Д. Маниanova, Е. В. Суворова, Ю. Т. Ташпулатов, Г. В. Никонович, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А12, 2515, 1970.
- 

**IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF THE INTERACTION  
OF CELLULOSE WITH SOME SULFUR- AND  
NITROGEN-CONTAINING COMPOUNDS**

***M. M. Tulyaganov, M. V. Rakhimova, A. Adylov,  
Yu. T. Tashpulatov, T. G. Gafurov, Kh. U. Usmanov***

Summary

The modification of cotton fibers by thiourea and thiosemicarbazide in the presence of hexamethylene diisocyanate has been carried out, triethylamine being used as catalyst. IR-spectroscopy and chemical methods have shown thiourea and thiosemicarbazide to interact chemically with cotton cellulose through the medium of a cross-linking agent hexamethylene diisocyanate.

---