

УДК 541.64:547.458.81:543.422

## АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМНЫХ ГРУПП ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПЛАСТИФИКАТОРАМИ МЕТОДОМ ОБЕРТОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2001 г. Б. В. Озерковский, Л. И. Сучкова, Ю. М. Михайлов

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 23.05.2000 г.  
Принята в печать 11.07.2000 г.

Измерены основные частоты и обертона, вычислены параметры ангармоничности валентных колебаний атомных групп для нитрата целлюлозы, ди-*n*-бутилфталата, N,N'-диэтил-N,N'-дифенилмочевины и растворов на их основе. Параметры ангармоничности исследуемых групп изменяются при формировании растворов в зависимости от природы низкомолекулярного компонента. Это может быть использовано для характеристики межмолекулярных взаимодействий в растворах.

Известно большое количество исследований нитратов целлюлозы (НЦ) и их растворов методами колебательной спектроскопии [1–6]. Вместе с тем сведения об использовании обертонов активных групп для описания этих систем отсутствуют. Учитывая, что переходы на более высокие колебательные уровни происходят с большими амплитудами, можно предположить, что параметры внутримолекулярных колебаний обертонов окажутся более чувствительными к межмолекулярным взаимодействиям, чем основные переходы. Исследование обертонов позволяет получить дополнительные данные об активных группах полимера и пластификаторов, их взаимодействии в растворах в возбужденном состоянии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали НЦ с содержанием азота 12.2 мас. % и его растворы в ди-*n*-бутилфталате (ДБФ) и N,N'-диэтил-N,N'-дифенилмочевине (ДЭДФМ). Системы, содержащие 20, 40, 60 мас. % ДБФ и ДЭДФМ, готовили растворением компонентов в общем для них растворителе – этилацетате. Пластифицированный НЦ в виде пленок отливали из 2%-ных растворов в этилацетате на пластинках из хлористого натрия с последующим удалением растворителя вакуумированием при 348 К и  $p_{\text{ост}} \approx 10^{-3}$  мм рт. ст. Все использованные растворители были квалификации хх и дополнительной очистке не подвергались. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20 в области 700–4000 см<sup>-1</sup>. Спектры целлюлозы

и ДЭДФМ получали для образцов в вазелиновом масле, поэтому анализировали участки спектра, не закрытые поглощением самого вазелинового масла. Для исследования спектров в области основных колебаний использовали пленки толщиной ~10 мкм, а в области обертонов и колебаний гидроксильных групп – толщиной ~50 мкм. Поглощение в данном случае составляло соответственно 70 и 25%. Исследование образцов пластифицированного НЦ разной толщины обусловлено тем, что при толщине пленки ~10 мкм поглощение валентных колебаний групп O=N=O составляет 70%, а поглощение в области групп OH представляет собой слабое, трудно анализируемое плато. В связи с этим поглощение в области 3300–3600 см<sup>-1</sup> записывали на пленках толщиной ~50 мкм.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные трудности, которые, как следует из экспериментальной части, возникают при исследовании растворов НЦ методами колебательной спектроскопии, связаны с малым содержанием активных групп OH. Содержание OH-групп в НЦ составляет ~2%, поэтому соответствующая полоса поглощения очень слабая и размытая. Увеличения интенсивности полосы поглощения групп OH достигают просто изменением толщины исследуемого образца. Эта, казалось бы, безобидная операция качественно изменяет поглощение в области 3300–3560 см<sup>-1</sup>. Увеличение толщины образцов приводит к тому, что на широкую об-

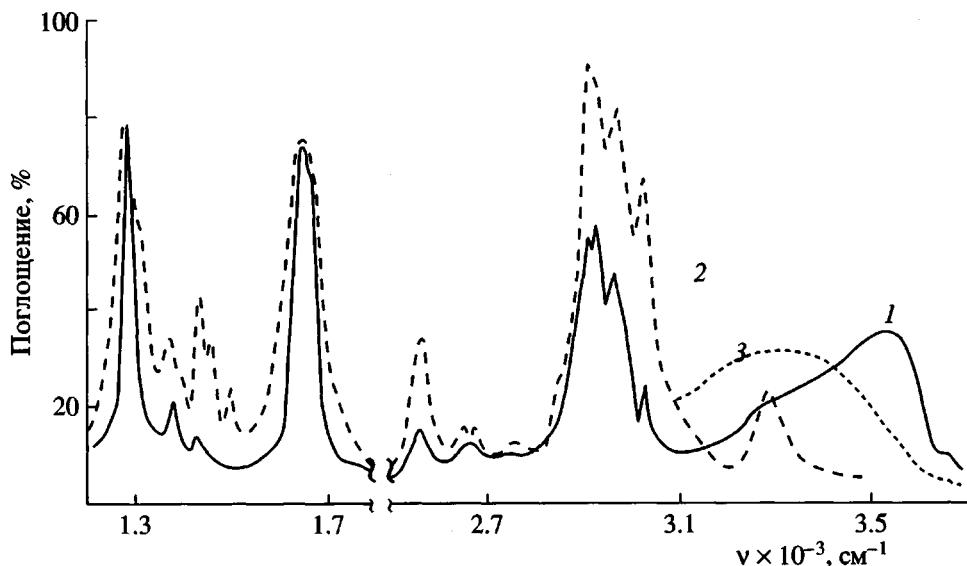


Рис. 1. ИК-спектры НЦ (1), нитроглицерина (2), целлюлозы (3) в области колебаний основного тона и первого обертона групп  $O=N=O$  и валентного колебания групп OH.

ласть поглощения  $3300\text{--}3560\text{ cm}^{-1}$  кроме поглощения самой группы OH накладываются полосы поглощения обертонов нитратных групп ( $O=N=O$ ) НЦ и обертонов групп  $\text{C}-\overset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{O}}-\text{C}$  и  $N-\overset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{N}$ ,

относящихся соответственно к ДБФ и ДЭДФМ, интенсивность которых возрастает с увеличением толщины образца.

ИК-спектр чистого НЦ содержит две сильные полосы поглощения, связанные с антисимметричным  $v_{01}^{as}$  ( $1655\text{ cm}^{-1}$ ) и симметричным  $v_{01}^s$  ( $1287\text{ cm}^{-1}$ ) валентными колебаниями групп  $O=N=O$  (рис. 1, кривая 1). На приведенном для сравнения (рис. 1, кривая 3) спектре целлюлозы видно, что имеет место поглощение групп OH с сильной водородной связью, которое представляет собой широкую полосу поглощения с максимумом  $3300\text{ cm}^{-1}$ . Переход от целлюлозы к НЦ приводит к ее исчезновению. При этом максимум полосы поглощения групп OH лежит при  $v = 3560\text{ cm}^{-1}$ . В области  $3300\text{ cm}^{-1}$  наблюдается хорошо выраженное "плечо" — поглощение без четко выраженного максимума (рис. 1, кривая 1).

Остановимся более подробно на том, с чем может быть связано поглощение в области "плеча" в чистом НЦ. Можно предположить, что, несмотря

на нитрование, сохранилось некоторое количество групп OH исходной целлюлозы, образующих водородные связи.

Однако соотношение интенсивностей полос поглощения противоречит этому предположению. Действительно, чтобы обеспечить интенсивность поглощения на уровне "плеча", участков с компактным сосредоточением групп OH в НЦ (таких, как в чистой целлюлозе) должно быть много. С другой стороны, полоса  $3560\text{ cm}^{-1}$  свободных групп OH сильная, что указывает на преобладание в НЦ изолированных групп OH. Другими словами, соотношение интенсивности полос  $3560\text{ cm}^{-1}$  и "плеча"  $3300\text{ cm}^{-1}$  не обеспечивалось бы только перераспределением интенсивности широкой полосы ассоциированных групп OH чистой целлюлозы (рис. 1, кривые 1 и 3).

Другим источником поглощения в области "плеча" НЦ может служить переход на второй колебательный уровень антисимметричного колебания  $v_{02}^{as}$  групп  $O=N=O$ , частота основного тона которых составляет  $1655\text{ cm}^{-1}$ . Чтобы определить частоту поглощения обертонов  $v_{02}$  групп  $O=N=O$ , был получен спектр нитроглицерина.

Частоты основных колебаний  $v_{01}^s$  и  $v_{01}^{as}$  групп  $O=N=O$  нитроглицерина лежат в области  $1282\text{ cm}^{-1}$  и  $1650\text{ cm}^{-1}$  соответственно. Обе полосы сильные, и эти переходы регистрируются в "тонком" слое

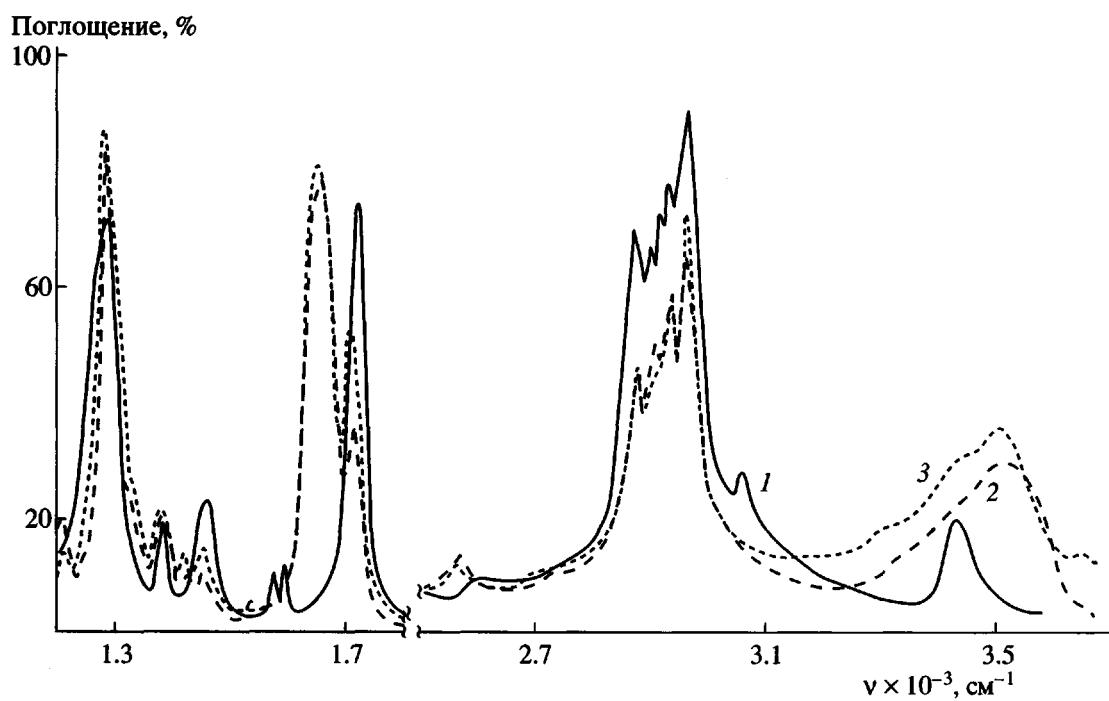


Рис. 2. ИК-спектр ДБФ (1) и растворов НЦ–ДБФ с 20 (2), 60 мас. % ДБФ (3) в области колебаний основного тона и первого обертона групп  $O=N=O$  и  $C-O-C$  и валентного колебания групп OH.

(рис. 1, 2). Для наблюдения первых обертонов  $v_{02}^s$  и  $v_{02}^{as}$  был взят “толстый” слой, в спектре которого хорошо видны полосы поглощения, связанные с этими переходами как симметричного  $2560\text{ cm}^{-1}$ , так и антисимметричного  $3290\text{ cm}^{-1}$  колебаний групп  $O=N=O$ . При этом полоса  $v_{02}^{as}$  не может быть закрыта гидроксильной полосой поглощения ввиду ее отсутствия в нитроглицерине.

Частоты поглощения  $v_{01}^s$  и  $v_{01}^{as}$  нитроглицерина и НЦ очень близки, поэтому можно ожидать, что частоты  $v_{02}^s$  и  $v_{02}^{as}$  нитроглицерина и НЦ также существенно не отличаются. Экспериментальное подтверждение, указывающее, что в поглощение НЦ при  $\nu = 3300\text{ cm}^{-1}$  существенный вклад вносит  $v_{02}^{as}$ , состоит в следующем. Поглощение групп  $O=N=O$  представляет собой две полосы  $v_{01}^s$  и  $v_{01}^{as}$ , при этом если на полосу  $v_{02}^{as}$  в НЦ может в принципе накладываться поглощение групп OH, связанных сильной водородной связью, то полоса  $v_{02}^s$  остается открытой, а она присутствует как в чистом НЦ, так и во всех растворах на его основе.

Таким образом, из анализа ИК-спектров нитроглицерина и НЦ следует, что основной вклад в полосу поглощения  $3300\text{ cm}^{-1}$  вносит обертон  $v_{02}^{as}$  нитратной группы самого полимера НЦ. Полосы поглощения  $v_{01}^s$  и  $v_{01}^{as}$  групп  $O=N=O$  в нитроглицерине гораздо шире, чем в НЦ. Это связано, по-видимому, с уменьшением поступательной подвижности атомных групп НЦ.

На рис. 2 приведены ИК-спектры ДБФ и растворов НЦ с содержанием 20 и 60 мас. % ДБФ (спектр раствора, содержащего 40 мас. % ДБФ, занимает промежуточное положение). Как видно, чистый ДБФ имеет сильную полосу поглощения валентного колебания группы  $-C-O-C$  в об-

ласти  $1725\text{ cm}^{-1}$  и ему соответствует обертон с частотой  $3430\text{ cm}^{-1}$ . ИК-спектр системы НЦ–20 мас. % ДБФ представляет собой наложение полос поглощения чистых НЦ и ДБФ, которые несколько смешены (таблица). Так, наблюдаются сильные полосы поглощения валентных колебаний  $v_{01}^s$ ,  $v_{01}^{as}$  групп  $O=N=O$ . Основное колебание карбонильной группы  $v_{01}$  остается сильным, но смеща-

Характеристики валентных колебаний активных групп НЦ, пластификаторов и их растворов в области основного тона и первого обертона

Вещество	Поглощающие группы	$\nu_{01}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{02}$ , см <sup>-1</sup>	$\Delta = 2\nu_{01} - \nu_{02}$
НЦ	O=N=Ov <sup>s</sup>	1287	2560	14
	O=N=Ov <sup>as</sup>	1655	3300 пл.*	10
	-OH	3560		
Нитроглицерин	O=N=Ov <sup>s</sup>	1282	2560	4
	O=N=Ov <sup>as</sup>	1650	3290	10
Целлюлоза	OH...OH	3300		
ДБФ	-C=O-C-	1725	3430	20
Система НЦ–ДБФ 20 мас. %	O=N=Ov <sup>s</sup>	1288	2560	16
	O=N=Ov <sup>as</sup>	1665	3310 пл.	20
	-OH	3510		
	-C=O-C-	1715	3420 пл.	10
Диэтилдифенилмочевина	N-C(=O)-N	1660	3275	45
Система НЦ–диэтилдифенилмочевина 20 мас. % (60 мас. %)	O=N=Ov <sup>s</sup>	1288 (1283)	2560 (2553)	16 (13)
	O=N=Ov <sup>as</sup>	1655 (1650)	3270 (3270 пл.)	40 (30)
	-OH	3520 (3500 пл.) 3330 (3330)		

\* Пл. – “плечо” – поглощение без четко выраженного максимума.

ется в сторону меньших частот 1715 см<sup>-1</sup>, а валентные колебания групп OH в растворе поглощают в области 3510 см<sup>-1</sup>. Смещение полос групп -C=O-C и OH связывают обычно с их взаимодействием в растворах [7, 8]. Кроме валентного колебания групп OH с максимумом 3510 см<sup>-1</sup> в этой области поглощает обертон  $\nu_{02}^{as}$  групп O=N=O (“плечо”  $\nu = 3310$  см<sup>-1</sup>) и обертон  $\nu_{02}$  группы -C=O-C (“плечо”  $\nu = 3330$  см<sup>-1</sup>).

Чо”  $\nu = 3420$  см<sup>-1</sup>). Наложение совокупности этих полос поглощения, которые могут при взаимодействии групп слегка сдвигаться, представляет собой широкую полосу поглощения 3300–3560 см<sup>-1</sup>. Поглощение, связанное с переходом  $\nu_{02}^s$  групп O=N=O не изменяется и находится в области 2560 см<sup>-1</sup> (рис. 2, кривая 2).

В таблице приведены значения параметра  $\Delta = 2\nu_{01} - \nu_{02}$ , который непосредственно связан с ангармоничностью колебания атомных групп и ви-

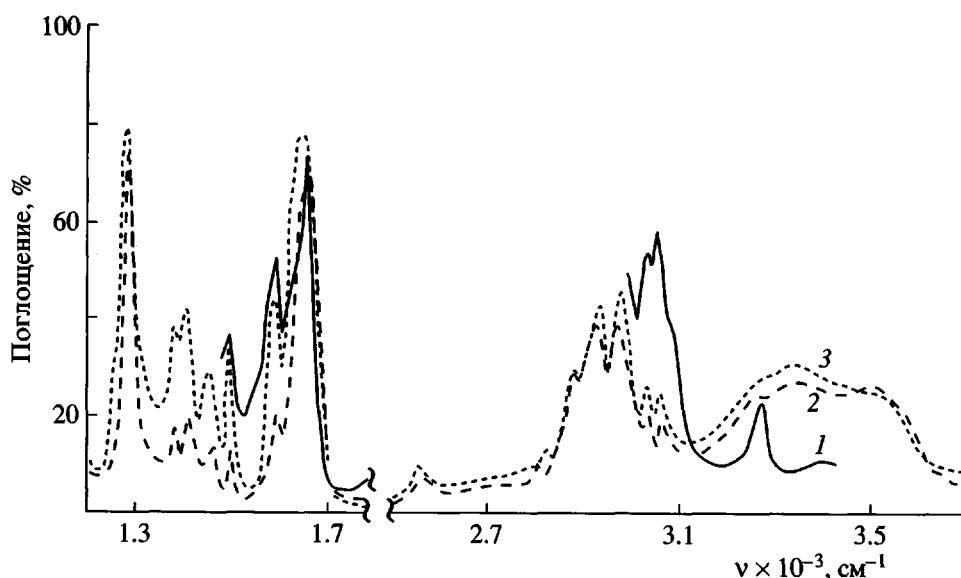


Рис. 3. ИК-спектры диэтилдифенилмочевины (1) и растворов НЦ-диэтилдифенилмочевина с содержанием 20 (2), 60 мас. % (3) в области колебаний основного тона и первого обертона групп  $O=N-O$  и  $N-C(=O)-N$  и валентного колебания групп ОН.

дом кривой потенциальной энергии связи [9, 10]. Изменение параметра ангармоничности в растворах по сравнению с индивидуальной НЦ указывает на трансформацию данной кривой, вызванную взаимодействием групп. При переходе от чистого НЦ к растворам с ДБФ  $\Delta$  для антисимметричного колебания групп  $O=N-O$  увеличивается с 10 до  $20 \text{ см}^{-1}$ . Это указывает на взаимодействие их в растворах, что находит подтверждение в смещении полос поглощения основных колебаний групп  $-C(=O)-O-C-$  и ОН. Следует отметить, что эти

численные характеристики экспериментальных данных, как видно из рис. 2, находятся на качественном уровне, так как поглощение (широкие контуры или “плечи”) не позволяют точно измерить частоты. В композиции НЦ–60 мас. % ДБФ интенсивность полосы  $v_{02}$  групп  $-C(=O)-O-C-$  естественно

увеличивается, а поглощение групп ОН смещается до  $3500 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2, кривая 3).

Основной особенностью ДЭДФМ является то, что его карбонильная группа поглощает при частоте  $1660 \text{ см}^{-1}$ , т.е. очень близкой к области поглощения основных колебаний групп  $O=N-O$  (рис. 3). Первый обертон  $N-C(=O)-N$ -групп ДЭДФМ поглощает в области  $3275 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 3 приведе-

ны также колебательные спектры чистого ДЭДФМ и системы НЦ–ДЭДФМ (20 и 60 мас. %). Видно, что спектр раствора представляет собой наложение спектров чистых компонентов основных полос поглощений и их первых обертонов (таблица). Исключение составляет новая полоса  $3330 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой увеличивается с ростом содержания ДЭДФМ от 20 к 60 мас. %. Наблюдается уменьшение интенсивности и смещение полос групп ОН при переходе от системы с содержанием 20 мас. % к 60 мас. % пластификатора. Поглощение обертонов  $O=N-O$  НЦ и  $N-C(=O)-N$

ДЭДФМ близки, и поэтому в системе НЦ–ДЭДФМ происходит наложение поглощений этих групп, что приводит к ярко выраженной полосе с максимумом  $3270 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, спектр 2). Следует отметить очень большую ангармоничность кривой потенциальной энергии карбонильной связи группы  $N-C(=O)-N$   $\Delta = 45 \text{ см}^{-1}$  в чистом ДЭДФМ. Высокая ангармоничность этой группы сохраняется в растворах НЦ–ДЭДФМ (20 и 60 мас. %), которая  $\Delta = 40$  и  $30 \text{ см}^{-1}$  соответственно (таблица).

Исходя из анализа обертонов рассмотренных систем можно предположить, что ДБФ в растворе с НЦ в возбужденном состоянии не теряет своей индивидуальности, т.е., взаимодействуя своими активными группами с НЦ, энергетически он остается “замкнутым”. Несколько иначе обстоит

дело в растворах НЦ–ДЭДФМ, так как в этом случае возбужденное состояние  $\text{N}-\overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{N}$ -групп

ДЭДФМ очень близко по энергии к возбужденному состоянию  $\text{O}=\overset{\mid}{\text{N}}-\text{O}$ -групп НЦ. В связи с этим система в возбужденном состоянии образует как бы единую энергетически однородную систему. Вследствие высокой ангармоничности  $\text{N}-\overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{N}$ -групп в

растворах второй колебательный уровень их находится несколько ниже, чем колебательный уровень  $\nu_{02}$   $\text{O}=\overset{\mid}{\text{N}}-\text{O}$ -групп НЦ, и можно предположить, что если  $\text{O}=\overset{\mid}{\text{N}}-\text{O}$ -группы НЦ расположены в матрице, состоящей из  $\text{N}-\overset{\parallel}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{N}$ -групп ДЭДФМ,

то энергия возбужденного состояния легко диссирирует, потому что они находятся в окружении групп, требующих меньшей энергии для перехода  $\nu_{02}$ . Следствием этого является более интенсивное взаимодействие НЦ с ДЭДФМ, чем с ДБФ.

Обращает на себя внимание инертность симметричного валентного колебания нитратной группы, так как очень сильное основное поглощение и первый обертон обнаруживается во всех ИК-спектрах с участием нитратных групп без заметных изменений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панов В.П., Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура нитратов целлюлозы. Минск: Изд-во Ин-та физики АН БССР, 1970.
2. Панов В.П., Жбанков Р.Г., Малахов Р.А. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 10. С. 2254.
3. Watanabe S., Hayashi J., Imai K. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1969. V. 23. № 2. P. 809.
4. Коваленко В.И. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 8. С. 803.
5. Коваленко В.И., Кузьмин А.А., Мазитова В.А., Маклакова Л.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 5. С. 855.
6. Михайлов Ю.М., Чуканов Н.В., Смирнов В.С. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. № 3. С. 484.
7. Varriono-Maarston E. // J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 33. № 1. P. 107.
8. Brodman B.W., Devine M.P., Gurbary M.T. // J. Appl. Polym. Sci. 1974. V. 18. № 4. P. 943.
9. Роцупкин В.П., Озерковский Б.В., Королев Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 679.
10. Роцупкин В.П., Озерковский Б.В., Роцупкина О.С., Королев Г.В. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 1. С. 145.

## Overtone Spectroscopy Analysis of Interactions between Atomic Groups of Cellulose and Plasticizers

B. V. Ozerkovskii, L. I. Suchkova, and Yu. M. Mikhailov

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Noginskii raion, Moscow oblast, 142432 Russia

**Abstracat**—Fundamental and overtone frequencies were measured and anharmonicity parameters were calculated of stretching vibrations of atomic groups for nitrocellulose, di-*n*-butyl phthalate, N,N'-diethyl-N,N'-diphenylurea, and their solutions. The anharmonicity parameters of groups under study change in solution, depending on the nature of low-molecular-mass component. This can be used to characterize intermolecular interactions in solutions.