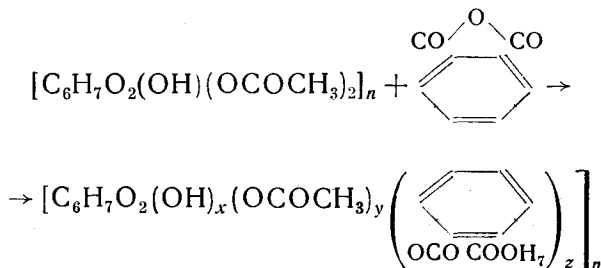


В. В. ТУРКЕВИЧ, В. Д. СНИГУР, Є. В. СВИРИДА, З. П. ШИБИСТА

ІНФРАЧЕРВОНІ СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ КОМПОНЕНТИ ФОТОПОЛІМЕРНОЇ КОМПОЗИЦІЇ — АЦЕТОФТАЛАТУ ЦЕЛЮЛОЗИ

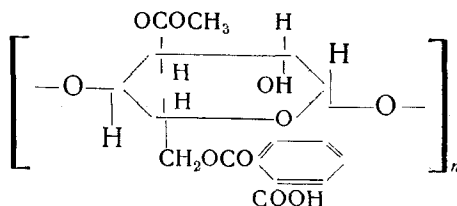
У комплексних дослідженнях створення гнучких фотополімерних друкарських форм значне місце займає всебічне вивчення фізичних і хімічних властивостей, будови матеріалів, які є основою фотополімерної композиції. У таких дослідженнях широко використовуються методи молекулярної спектроскопії.

У цій роботі за допомогою інфрачервоних спектрів поглинання вивчено кінетику реакції етерифікації ацетилцелюлози (АЦ). Припускається [1, 2], що ця реакція відбувається за такою схемою:



тобто частина гідроксильних груп ацетилцелюлози замінюється залишком фталевої кислоти і утворюється змішаний складний ефір целюлози — ацетофталат целюлози (АФЦ).

Напівструктурна формула ангідроглюкозної ланки молекули АФЦ така:



Для підтвердження того, що під час хімічної взаємодії ацетилцелюлози з фталевою кислотою гідроксил заміщується фталатною групою $OSO \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOH} \end{array}$, вивчались коливні спектри поглинання АЦ та АФЦ

з різним процентним складом фталатних груп в області $400-5000 \text{ см}^{-1}$.

Зразки для дослідження готували у вигляді плівки товщиною 25—30 μ , відлиті з розчину АЦ та АФЦ в діоксані. Спектри реєструвались на спектрофотометрі ИКС-14А.

На рисунках 1 і 2 подано спектри досліджуваних ефірів целюлози відповідно в областях $400-1900 \text{ см}^{-1}$ і $2000-5000 \text{ см}^{-1}$. У спектрі АЦ, як видно з рис. 1, спостерігаються смуги 557, 605, 832, 868, 884, 946, 1375,

1435, 1752 cm^{-1} , які інтерпретовані докладно в роботах [3, 4]. У спектрі ефіру целюлози, отриманого в результаті етерифікації, з'являються нові смуги поглинання з частотами 1610, 1585, 1489, 789, 746, 638, 667 cm^{-1} . Їх, природно, слід пов'язати зі зміною будови молекули, появою нових груп та радикалів, а в нашому випадку — з наявністю фталатної групи.

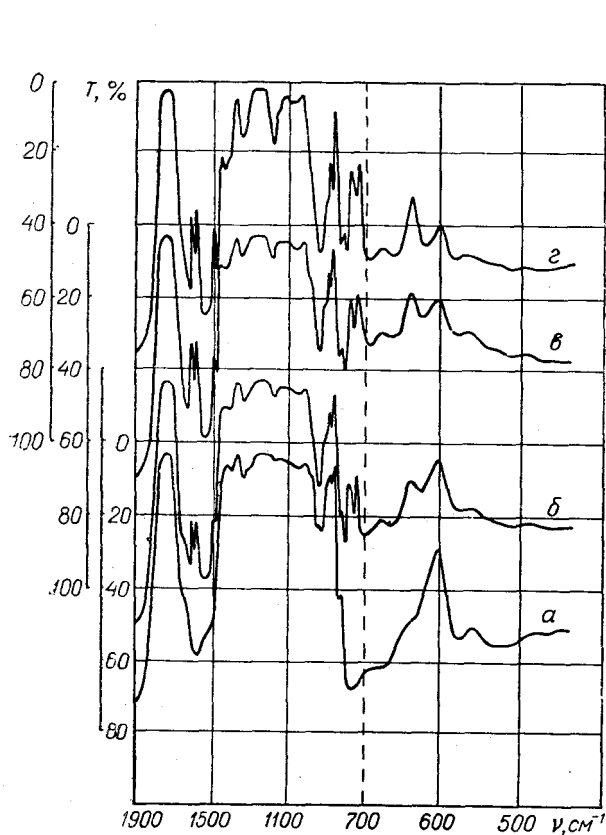


Рис. 1. ІЧ-спектри поглинання АЦ та АФЦ в області 400—1900 cm^{-1} :

а — спектр АЦ; б — спектр АФЦ з 17,4% фталатних груп; в — спектр АФЦ з 27,7% фталатних груп; г — спектр АФЦ з 34,6% фталатних груп.

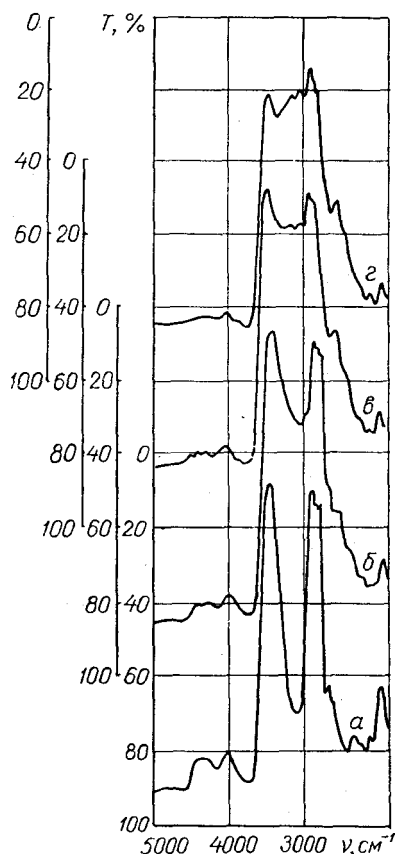


Рис. 2. ІЧ-спектри поглинання АЦ та АФЦ в області 2000—5000 cm^{-1} :

а — спектр АЦ; б — спектр АФЦ з 17,4% фталатних груп; в — спектр АФЦ з 27,7% фталатних груп; г — спектр АФЦ з 34,6% фталатних груп.

Численні дослідження [5, 6] свідчать, що основною характерною ознакою коливального спектру ароматичної структури (бензольного кільця) є одночасна наявність смуг поглинання біля 1600 та 1500 cm^{-1} (скелетні коливання кільця). Про наявність ароматичного кільця свідчать особливості поглинання в області валентних С—Н коливань. Для ароматичних зв'язків С—Н є характерною смуга з частотою в інтервалі 3030—3090 cm^{-1} [5, 6]. Оцінити ступінь та місце заміщення, а часто і природу замісників можна за наявністю і положенням смуг поглинання в області 680—800 cm^{-1} (площинні і позаплощинні коливання СН груп та різних за природою замісників). Отже, смуги поглинання 1610, 1586, 1489 cm^{-1} , які ми спостерігаємо у спектрі АФЦ, відносимо до коливань ароматичної структури фталатної групи. Ці смуги відсутні у спектрі ацетилцелюлози. Поглинання в області деформаційних С—Н коливань менш характерне для ідентифікації аліфатичних та

ароматичних груп СН. У зв'язку з цим смугу близько 1435 см^{-1} ми пов'язуємо з коливаннями груп CH_2 та СН АФЦ.

Інтенсивне поглинання з частотами 746 та 786 см^{-1} (рис. 1, б, в, г) є ще одним підтвердженням ароматичної структури. Поглинання у цій області дає інформацію про ступінь і місце заміщення в ароматичному кільці. Смуги, які спостерігалися, вказують на те, що в цьому випадку бензолне кільце дизаміщене в ортоположенні.

Область скелетних коливань $1000\text{--}1250\text{ см}^{-1}$, яка є характерною для складних ефірів, в тому числі і для ефірів целюлози, важко проаналізувати. Тут у спектрах АЦ та АФЦ спостерігається широка інтенсивна смуга поглинання без чітко виявленої структури, що свідчить про складну хімічну будову цих полімерів.

На рис. 2 подано спектри зразків в області $2000\text{--}5000\text{ см}^{-1}$. Поглинання у цій області є характерним для валентних коливань груп СН і ОН, коливань груп CH_3 , CH_2 , СН. Тут виявляються особливості, пов'язані з проявами внутрішнього та міжмолекулярного водневого зв'язків. Як видно з порівняння спектрів АЦ і АФЦ, в останньому дуже зростає поглинання в області $3000\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, що пов'язане з введенням в АЦ ароматичної структури та збільшенням її концентрації. Разом з тим помічено зміни в поглинанні гідроксилу 3516 см^{-1} , особливо на довгохвильовому крилі цієї смуги. Деяке зменшення цієї смуги свідчить, мабуть, про те, що фталатна група заміщує саме гідроксильну. Поглинання в області $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ на довгохвильовому крилі смуги 3516 см^{-1} може зростати за рахунок утворення міжмолекулярного водневого зв'язку під час зшивання полімерних ланцюгів.

Таким чином, усі ці відмінності в ІЧ-спектрах ацетилцелюлози та продукту її етерифікації, а саме: поява і зростання поглинання в області $3000\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, поява смуг з частотами 1610 , 1590 , 1495 , 786 , 746 см^{-1} — з достатньою переконливістю свідчать, що взаємодія відбувається за описаною вище схемою.

Слід відзначити, що під час переходу від АЦ до АФЦ та зі збільшенням кількості введених в АЦ фталатних груп помічено деякий зсув у короткохвильову ділянку спектра більшості смуг поглинання, що є характерними для фталатної групи. Частота ж коливань карбонільної групи, навпаки, зміщується у довгохвильову частину спектра. У спектрі АЦ значення частоти смуги поглинання карбонілу дорівнює 1752 см^{-1} , а в спектрі АФЦ — зміщується до 1735 см^{-1} . Такий зсув частоти валентних коливань карбонільної групи відбувається за рахунок уведення у структуру АЦ фталатної групи і є ще одним підтвердженням утворення в результаті реакції етерифікації АФЦ [7].

Значно перерозподіляються інтенсивності смуг поглинання 638 , 667 , 832 , 868 та 886 см^{-1} . Одночасно набагато зростає інтенсивність характерних для фталатної групи смуг поглинання з частотами 1610 , 1590 та 1495 см^{-1} . Особливо помітною є зміна відносно інтенсивності смуг поглинання 605 і 638 см^{-1} зі збільшенням кількості фталатних груп. У спектрі АЦ спостерігаються дві смуги: 556 і 605 см^{-1} (рис. 1, а), — а в спектрі АФЦ (рис. 1, б, в, г) з'являється нова смуга — 638 см^{-1} . Інтенсивність смуги 638 см^{-1} дуже зростає з одночасним зменшенням інтенсивності смуги 605 см^{-1} . Такі зміни цілком природні, оскільки, згідно з припущеннями [3], у цій області спектра знаходяться частоти коливань функціональних груп, які вводяться у целюлозу. Тому появу в ІЧ-спектрах АФЦ смуги 638 см^{-1} можна пов'язати з наявністю фталатної групи, а зміни в її інтенсивності зі змінами концентрації цих груп. Аналіз ІЧ-спектрів поглинання АФЦ з трьома різними концентраціями фталатних груп показує, що більш детальне вивчення концентраційної чутливості смуг 1610 , 1590 , 1495 , 789 , 746 , 638 , 605 см^{-1} дозволить вирішити досить актуальну задачу техноло-

тічного процесу виготовлення друкарських форм, а саме: розробити швидкий, економічно вигідний та надійний метод визначення концентрації фталатних груп в АФЦ, який входить до складу фотополімерної композиції та визначає якість друкарської форми.

ЛІТЕРАТУРА

1. Є. В. Свирида, В. Д. Снігур, В. Н. Кряжев. Труды Всесоюзного научно-исследовательского института комплексных проблем полиграфии. Т. XX, вып. 2, 1970.
2. В. Н. Кряжев Ю. Л. Погосов. Фталирование ацетилцеллюлозы в уксусно-кислой среде. «Пластические массы», № 10, 1969.
3. Р. Г. Жбанков. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. Минск, «Наука и техника», 1964.
4. С. А. Ташмухамедов [и др.] Синтез и исследование физико-химических свойств привитых сополимеров ацетилцеллюлозы с 2-винилпиридином. «Высокомолекулярные соединения» (А) X, № 8, 1968.
5. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963.
6. Д. Р. Дайер. Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений. М., «Химия», 1970.
7. Н. И. Гарбуз [и др.]. Изучение привитых сополимеров ацетатов целлюлозы с полиметакриловой кислотой и волокон на их основе методом ИК спектроскопии, ЖПС, VIII, 1968, № 3.

*TURKEVITCH V. V., SNEGUR V. D., SVYRYDA Ye. V.,
SHIBISTAYA Z. P.*

THE IR-ABSORPTION SPECTRA OF THE PHOTOPOLYMER COMPOSITION COMPONENT — CELLULOSE-ACETOPHTHALATE

Summary

In this paper the ocetylcellulose and cellulose-acetophtalate are investigated by the IR-spectroscopy with the aim of the etherification reaction course control.

The question about the possibility of quantitative determination of the phtalate number in cellulose-acetophtalate by IR-spectroscopy is discussed.

