АРАСЛАНКИН С. В., МОИСЕЕВА Д. Н., ЮРОВА В. Ю.,
ШМЕЛЬКОВА Н. М., КОСТРЮКОВ С. Г.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ГИДРОКСИЭТИЛМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

Аннотация. Методом ИК-Фурье-спектроскопии исследовано строение смешанных эфиров целлюлозы, содержащих гидроксиэтильные и метильные группы. Проведено определение содержания различных заместителей путем сравнительного анализа относительных интенсивностей полос поглощения, индексов симметрии и кристалличности для каждого исследуемого образца гидроксиэтилметилцеллюлозы.

Ключевые слова: гидроксиэтилметилцеллюлоза, ИК-Фурье-спектроскопия, индекс симметрии, индекс кристалличности.

ARASLANKIN S. V., MOISEEVA D. N., YUROVA V. YU.,
SHMELKOVA N. M., KOSTRYUKOV S. G.

STRUCTURAL ANALYSIS OF HYDROXYETHYL METHYL CELLULOSE BY FOURIER-TRANSFORMED IR SPECTROSCOPY

Abstract. The chemical structure of mixed cellulose ethers containing methyl and hydroxyethyl groups was determined by FTIR spectroscopy. The content of various substituents was determined by the comparative analysis of the relative intensities of the absorption bands, symmetry index and crystallinity index for each hydroxyethyl methyl cellulose sample.

Keywords: hydroxyethyl methyl cellulose, FTIR spectroscopy, symmetry index, crystallinity index.

В настоящее время водорастворимые эфиры целлюлозы находят широкое применение в пищевой, строительной, фармацевтической, бумажной и нефтедобывающей промышленности. Как правило, данные вещества являются продуктами неполной этерификации целлюлозы при ее обработке метилхлоридом и этиленоксидом. Степень замещения образующегося эфира, а также положение метильных и гидроксиэтильных групп в пиранозном цикле определяется последовательностью введения реагирующих компонентов и их мольным соотношением. При промышленном получении эфиров целлюлозы этерифицирующие вещества, как правило, вводят одновременно. Таким образом, образующееся соединение представляет собой смешанный эфир целлюлозы, в котором изначально неизвестно точное положение заместителей, степень этерификации и замещения. Данное обстоятельство вызывает определенные затруднения, связанные с контролем и управлением производственным процессом получения эфиров целлюлозы заданного

строения, обеспечивающего набор определенных физических свойств. В связи с этим возникает потребность в создании унифицированной методики определения строения водорастворимых эфиров целлюлозы типа гидроксиэтилметилцеллюлозы (ГЭМЦ).

В данной работе мы приводим результаты ИК-спектрофотометрического исследования ГЭМЦ и методику определения степени молекулярного замещения (МЗ) гидроксиэтильными группами в пиранозном кольце.

Теоретическое обоснование. На рисунке 1 представлена структурная формула целлюлозы и ее основных эфиров, применяемых в строительной отрасли. Данные молекулы отличаются количеством гидроксильных групп и количеством связей С–О–С, приходящихся на три пиранозных звена. Данное обстоятельство было положено в основу ИК- спектрометрического определения строения смешанных эфиров целлюлозы. В таблице 1 представлено соответствующее количество связей различных эфиров целлюлозы, содержащихся в последовательности из трех пиранозных звеньев.

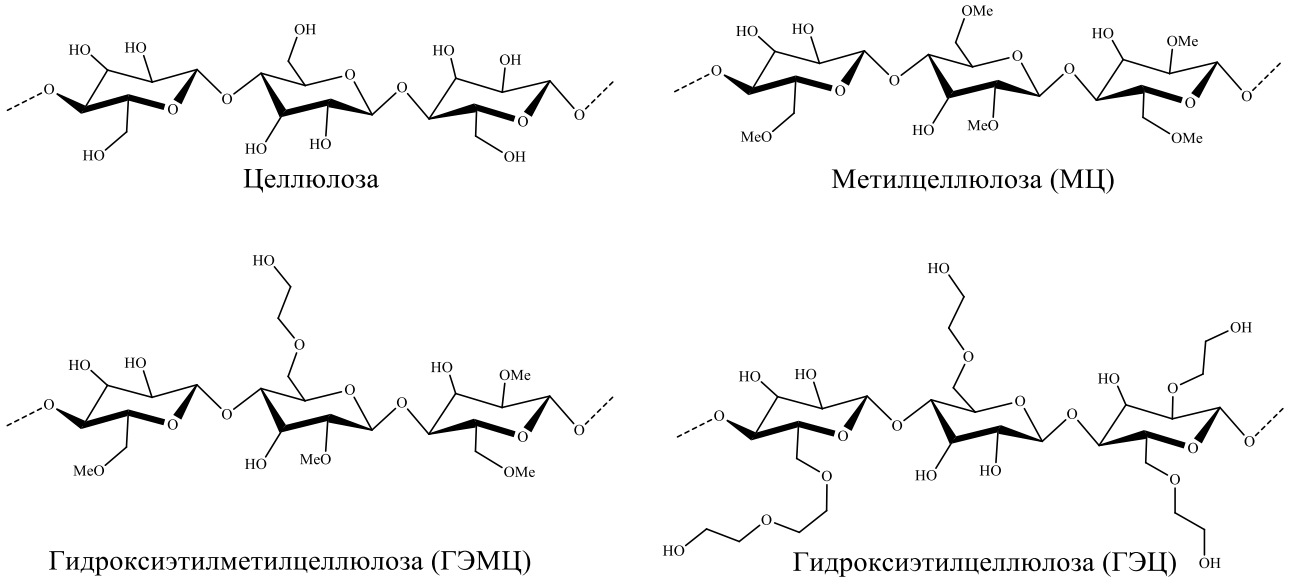

Рис. 1. Фрагменты полимерных цепей целлюлозы, метилцеллюлозы (МЦ), гидроксиэтил-метилцеллюлозы (ГЭМЦ) и гидроксиэтилцеллюлозы (ГЭЦ).

МЦ, ГЭЦ и ГЭМЦ в значительной степени отличаются количеством связей (***N***) О–Н, С–Н и С–О. Таким образом, становится очевидным, что ИК спектры данных соединений будут отличаться интенсивностью полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям ОН-групп (3470–3490 см$^{-1}$), С–Н связей (2930–2950 см$^{-1}$) и деформационным колебаниям связи С–О (1050–1060 см$^{-1}$). Для упрощения анализа полученных результатов мы использовали численные значения относительных интенсивностей, равные отношению интенсивности характеристической полосы поглощения связи к интенсивности полосы поглощения, отвечающей деформационным колебаниям пиранозного кольца, равной 940 см$^{-1}$ [1].

Так как мы не располагали всеми эфирами целлюлозы, представленными на рисунке 1, соответствующие расчеты были сделаны на примере спектров, заимствованных из спектральной базы SDBS [2]: метилцеллюлоза (SDBS № 6149) (см. рис. 2а), гидроксиэтилцеллюлоза (SDBS № 6148) (см. рис. 2б), гидроксиэтилметилцеллюлоза (SDBS № 19085) (см. рис. 2в).

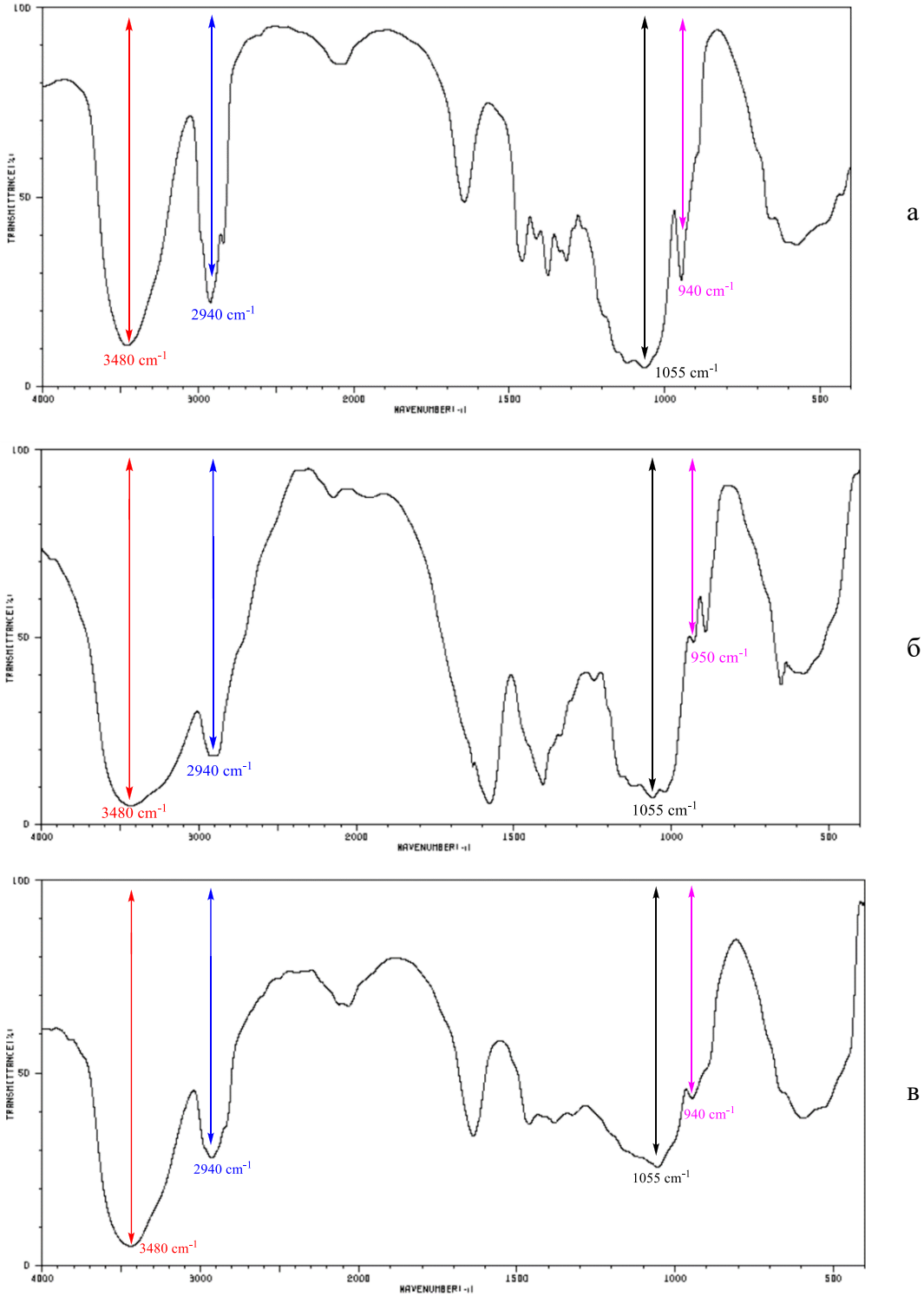

Рис. 2. ИК спектры эфиров целлюлозы, заимствованных из спектральной базы SDBS: МЦ (а), ГЭЦ (б) и ГЭМЦ (в) (в таблетках KBr).

Таблица 1

Относительная интенсивность полос поглощения О–Н, С–Н и С–О связей в различных эфирах целлюлозы

№ п/п	Эфир целлюлозы	$\frac{D_{\sim 3480}(\mathbf{OH})}{D_{\sim 940}} / N(\mathbf{O-H})$	$\frac{D_{\sim 2940}(\mathbf{CH})}{D_{\sim 940}} / N(\mathbf{C-H})$	$\frac{D_{\sim 1090}(\mathbf{CO})}{D_{\sim 940}} / N(\mathbf{C-O})$
1.	МЦ	1,25 / 4	1,08 / 36	1,33 / 14
2.	ГЭЦ	1,90 / 9	1,62 / 41	1,84 / 17
3.	ГЭМЦ	1,69 / 5	1,265 / 38	1,33 / 15

Из данных, приведенных в таблице 1, видно, что гидроксиэтилцеллюлоза имеет наибольшие значения относительных интенсивностей полос поглощения в области 3480 см$^{-1}$, 2940 см$^{-1}$ и 1090 см$^{-1}$, а метилцеллюлоза – наименьшие значения. Данные результаты хорошо согласуются с предполагаемым строением указанных эфиров целлюлозы и отражают явную зависимость относительной интенсивности поглощения и количества связей, приходящихся на три пиранозных звена. Однако следует учитывать, что данная закономерность является качественной, так как остается неизвестной степень замещения указанных эфиров целлюлозы.

В данной статье мы предприняли попытку на основе ИК-спектров определить степень замещения гидроксиэтилметилцеллюлозы.

Перечень исследуемых образцов ГЭМЦ и их общая характеристика представлены в таблице 2.

Таблица 2

Характеристика коммерческих образцов ГЭМЦ

№	Вязкость по Брукфильду (2% водный раствор, 20°С), мПа·с	Степень модификации
1	42000–60000	средняя
2	56000–65000	низкая
3	42000–47000	низкая
4	35000–45000	низкая
5	56000–71000	средняя
6	38000–47000	высокая

Все образцы представляли собой порошкообразные вещества белого и слегка кремового цвета.

Ниже мы приводим подробное описание процедуры определения строения ГЭМЦ по ИК-спектрам.

Спектры пропускания регистрировались с помощью ИК-Фурье-спектрометра ИнфраЛЮМ ФТ-02 в таблетках KBr (5 мг эфира целлюлозы и 100 мг KBr). Спектры регистрировались в диапазоне от 4000 см$^{-1}$ до 400 см$^{-1}$, 48 сканирований, шаг 2 см$^{-1}$. Спектры в электронном виде обрабатывались с помощью программного обеспечения СпектраЛюм, v. 1,02 и ACD/SpectrumProcessor 2016.1.

На рисунке 3 представлено наложение ИК-спектров эфиров целлюлозы (1-6).

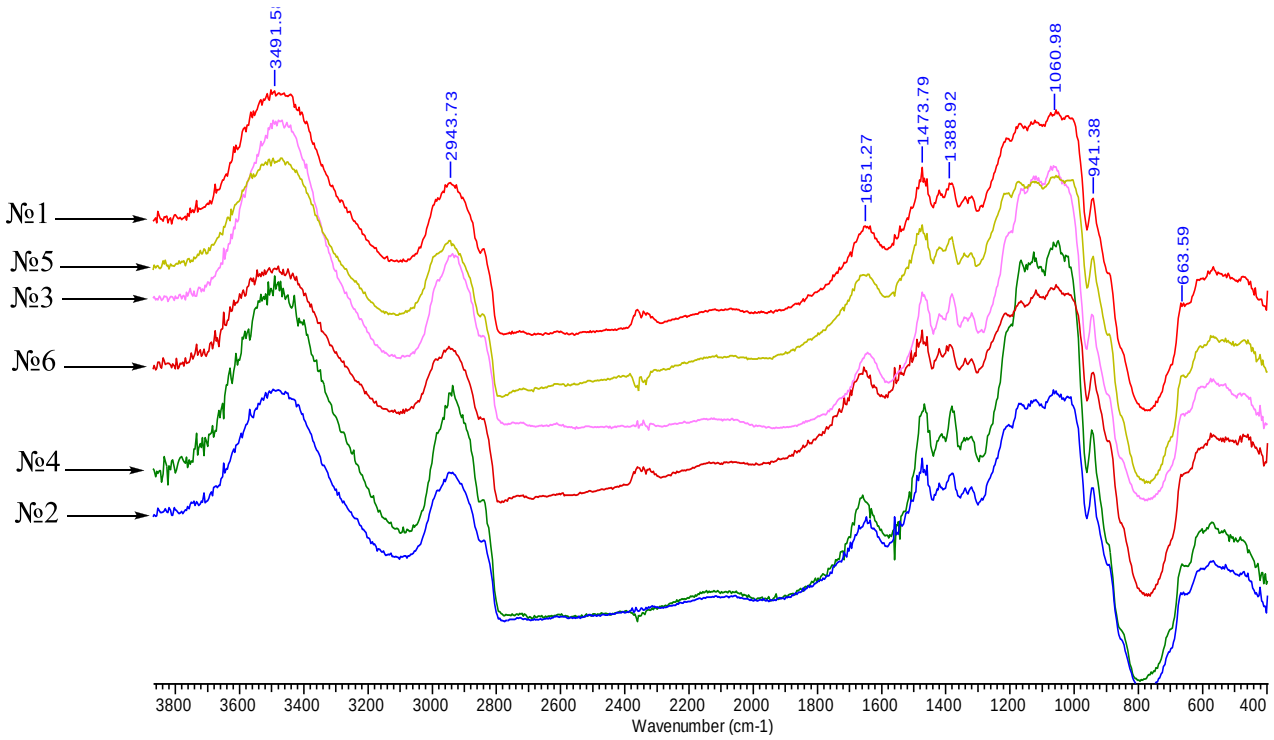

Рис. 3. ИК-спектры образцов ГЭМЦ.

Все образцы имеют полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям ОН-связей (3400–3500 см$^{-1}$), СН-связей (2900–2950 см$^{-1}$), деформационным колебаниям адсорбированной воды (1640–1650 см$^{-1}$), плоскостным деформационным колебаниям ОН (1460–1470 см$^{-1}$), деформационным колебаниям СН (1380 см$^{-1}$), валентным колебаниям С–О (1000–1150 см$^{-1}$), валентным колебаниям пиранозного кольца (940–950 см$^{-1}$), внеплоскостным деформационным колебаниям ОН (660–670 см$^{-1}$) [3].

Для сравнительной оценки соотношения метильных и гидроксиэтильных заместителей было проведено сравнение относительных интенсивностей полос поглощения в области 1049 см$^{-1}$ и 2940 см$^{-1}$ ($D_{\sim1049}/D_{\sim941}$ и $D_{\sim2940}/D_{\sim941}$). Для сравнительной оценки числа гидроксилов сравнивали относительные интенсивности полос в области 3480 см$^{-1}$ ($D_{\sim3480}/D_{\sim940}$). Учитывая, что нами использовались значения относительных интенсивностей,

погрешность взвешивания не оказывала влияние на полученные значения. В связи с этим нормализация базовой линии спектров не проводилась.

Как известно [3], химическое модифицирование целлюлозы приводит к изменениям в области 3700–3100 см$^{-1}$. Для характеристики данной полосы мы использовали следующие параметры:

– индекс симметрии (отношение левой и правой частей ширины полосы поглощения ОН-групп, измеренных от середины перпендикуляра, проведенного через максимум);

– положение максимума поглощения ν(ОН).

Таким образом, уменьшение индекса симметрии свидетельствует об увеличении степени замещения при химическом модифицировании целлюлозы [4]. Кроме того, нами был произведен расчет индекса кристалличности (отношение оптических плотностей D_{1471}/D_{890}) для каждого образца. В работе [3] в качестве показателя кристалличности было предложено использовать отношение интенсивностей 1375 см$^{-1}$ и 2900 см$^{-1}$. Результаты исследования представлены в таблице 3.

Таблица 3

Значения относительных интенсивностей полос поглощения 1049 см$^{-1}$, 2940 см$^{-1}$ и 3480 см$^{-1}$, индексов симметрии и индексов кристалличности

№ обр.	$\frac{D_{\sim1049}}{D_{\sim941}}$	$\frac{D_{\sim2940}}{D_{\sim941}}$	$\frac{D_{\sim3480}}{D_{\sim941}}$	Индекс симметрии	Индекс кристалличности	
					$\frac{D_{\sim1471}}{D_{\sim890}}$	$\frac{D_{\sim1375}}{D_{\sim2900}}$
1	1,18	1,05	1,23	0,74	1,26	1,10
2	1,20	1,03	1,21	0,84	1,24	0,99
3	1,31	1,12	1,41	0,94	1,27	0,92
4	1,41	1,08	1,31	0,87	1,37	0,97
5	1,17	1,03	1,20	0,75	1,26	1,01
6	1,18	1,03	1,22	0,81	1,24	1,00

Образцы эфиров целлюлозы (**3, 4**) имеют более высокие значения относительных интенсивностей полос поглощения в области 1049 см$^{-1}$, 2940 см$^{-1}$ и 3480 см$^{-1}$, что свидетельствует о большем содержании $HOCH_2CH_2$-групп по сравнению с другими образцами. Кроме того, данные образцы (**3, 4**) имеют наибольшие значения индексов симметрии, что свидетельствует о низкой степени связанности гидроксидных групп водородными связями. Данное обстоятельство подтверждает наличие большего количества

гидроксиэтильных фрагментов, которые содержат гидроксилы малосвязанные водородными связями. Индексы кристалличности для всех исследуемых образцов имеют близкие значения.

В области ~1650 см$^{-1}$ ИК-излучение поглощают молекулы адсорбированной воды. В таблице 4 представлены значения волновых чисел и относительная интенсивность полосы поглощения для адсорбированной воды.

Таблица 4

Полосы поглощения адсорбированной воды и их относительная интенсивность

№ обр.	**Волновое число νнон**	**Относительная интенсивность**
1	1654	1,01
2	1647	0,94
3	1643	0,92
4	1654	0,86
5	1654	0,97
6	1646	0,94

При увеличении содержания воды максимум полосы поглощения смещается в сторону больших волновых чисел [5]. Учитывая, что присутствие большого количества ОН-групп обеспечивает удержание на поверхности эфиров (**1–6**) большего количества адсорбционной воды, можно сделать вывод о высоком содержании ОН-групп в исследуемых образцах (**1, 4, 5**).

Для оценки количества гидроксиэтильных групп в образцах ГЭМЦ было проведено сравнение ИК-спектра, имеющегося у нас образца гидроксиэтилцеллюлозы (ГЭЦ), со спектрами образцов гидроксиэтилметилцеллюлозы (ГЭМЦ). На рисунке 4 представлена область 850–1000 см$^{-1}$, где видно различие в ИК-спектрах ГЭЦ и ГЭМЦ.

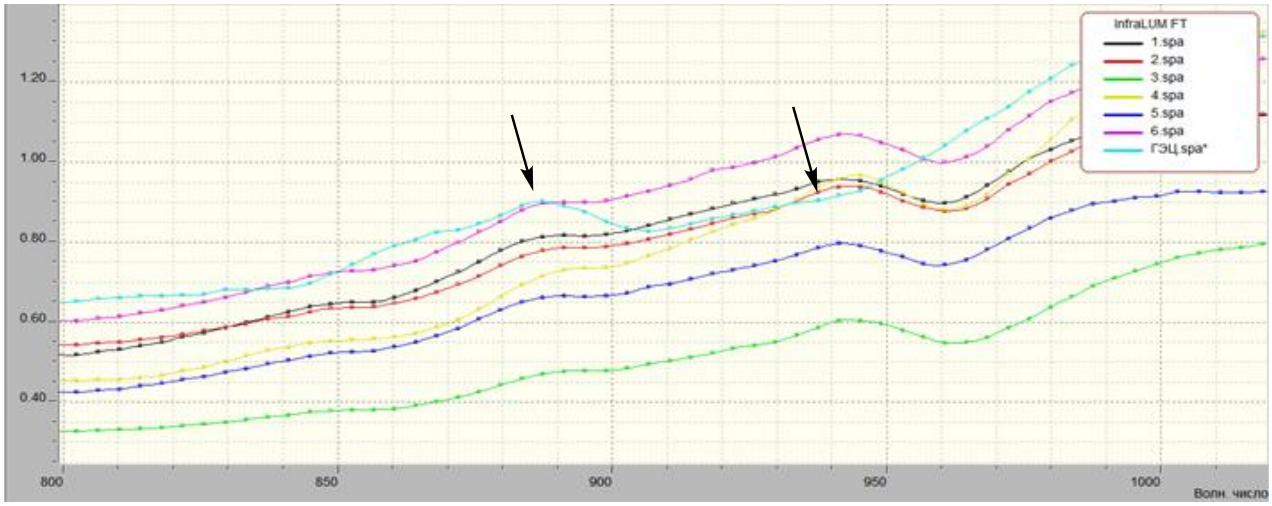

Рис. 4. ИК-спектры исследуемых образцов ГЭМЦ и ГЭЦ.

Полоса поглощения 887 см$^{-1}$ отвечает деформационным колебаниям фрагмента OCH_2CH_2O, а полоса поглощения 941 см$^{-1}$ – деформационным колебаниям пиранозного кольца [6]. Исходя из интенсивности полосы 887 см$^{-1}$, становиться возможным выявление образцов ГЭМЦ с наибольшим содержанием фрагментов OCH_2CH_2O. В таблице 5 приведены относительные интенсивности полосы 887 см$^{-1}$, относительное содержание OCH_2CH_2O фрагментов, а также рассчитанная относительная молекулярная степень замещения (МЗ) по отношению к ГЭЦ.

Таблица 5

Относительные значения интенсивности полосы 887 см$^{-1}$, содержания OCH_2CH_2O фрагментов и молекулярной степени замещения

№ обр.	$\frac{D_{\sim 887}}{D_{\sim 941}}$	Относительное содержание OCH_2CH_2O фрагментов	Молекулярная степень замещения
1	0,78	0,77	1,5–2,3
2	0,82	0,82	1,6–2,4
3	0,87	0,87	1,7–2,6
4	0,86	0,86	1,7–2,6
5	0,79	0,79	1,6–2,4
6	0,79	0,79	1,6–2,4
ГЭЦ	0,98	1	2–3*

Примечание – * данные, заявленные производителем.

Результаты, приведенные в таблице 5, свидетельствуют о том, что образцы ГЭМЦ №3 и № 4 содержат наибольшее количество гидроксиэтильных фрагментов.

Из выше изложенного следует, что ИК-спектроскопия является достаточно хорошим и информативным методом для установления строения гидроксиэтилметилцеллюлозы, определяющего физико-технические свойства строительных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Balan A., Moise A., Grigoriu A. A Comparative Rheological Study of Several Colloidal Systems Based on Cellulose Derivatives // Cellulose Chem. Technol. – 2010. – Vol. 44, № 7–8. – P. 231–238.

2. Spectral Database for Organic Compounds [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://sdbs.db.aist.go.jp/.

3. Целлюлоза и её производные / Под ред. Байклза Н. и Сегала Л. – М.: Мир, 1974. – 499 с.

4. Петропавловский Г. А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания / Ин-т высокомолекулярных соединений. – Л.: Наука, 1988. – 298 с.
5. Котенева И. В., Сидоров В. И., Котлярова И. А. Анализ модифицированной целлюлозы методом ИК спектроскопии // Химия растительного сырья. – 2011. – № 1. – С. 21–24.