

УДК 678.01:53:661.728.82

**ОСОБЕННОСТИ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ
АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ
ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И ОРИЕНТАЦИИ**

Р. Г. Жбанков, В. П. Комар, Р. В. Зуева, П. В. Козлов

В последние годы внимание исследователей все больше начинают привлекать различия ИК-спектров, обусловленные особенностями взаимного пространственного расположения макромолекул или их отдельных частей.

Эти различия в общем случае могут определяться: а) конформацией отдельных групп атомов в химическом звене макромолекул полимера; б) пространственным расположением звеньев или сегментов цепи полимера; в) взаимным пространственным расположением цепей в целом.

Отсутствие систематизированных данных в этом направлении может привести и приводит к неточностям и ошибкам в отнесении отдельных полос поглощения к «аморфным» и «кристаллическим» полосам в разработке спектроскопических методов оценки фазового состояния полимера.

Несмотря на важность подобных исследований, имеются лишь первые попытки классификации полос поглощения в колебательных спектрах полимеров в изложенном выше аспекте. Можно сослаться, например, на общее рассмотрение спектроскопических данных по изучению процесса кристаллизации полимеров [1, 2]. К сожалению, практически отсутствуют работы по разделению спектроскопических признаков, обусловленных процессами ориентации и трехмерной упорядоченности полимерных цепей.

Эта проблема имеет особое значение в случае жесткоцепных полимеров, к которым относятся такие высокомолекулярные соединения, как целлюлоза и ее производные.

В предыдущих работах [3, 4] рассмотрены особенности инфракрасных спектров простых и сложных эфиров целлюлозы в аморфном и кристаллическом состояниях, а также ацетатов целлюлозы, ориентированных при температуре выше температуры стеклования, т. е. в условиях возможного осуществления в них фазовых превращений.

В данной работе подвергнуты изучению особенности ИК-спектров ацетатов целлюлозы и сделана попытка выявления чувствительности ме-

Таблица 1
Характеристика исходных ацетатов целлюлозы

Образец, №	% свя- занной уксусной кислоты	[η]	Образец, №	% свя- занной уксусной кислоты	[η]
1	62,4	2,80	7	57,7	—
2	62,1	2,72	8	62,45	2,61
3	61,5	2,80	9	61,0	2,64
4	60,8	2,88	10	60,0	2,63
5	60,6	2,80	11	58,9	2,66
6	59,4	2,88	12	55,8	—

тода ИК-спектроскопии к процессам ориентации и кристаллизации в отдельности и их взаимосвязи.

В работе исследованы спектры пропускания образцов ($T, \%$) ацетатов целлюлозы с различным содержанием связанный уксусной кислоты, подвергнутых ориентационной вытяжке.

Характеристика изученных объектов приведена в табл. 1.

Ацетаты целлюлозы I—7 (см. табл. 1) были изготовлены путем частичного гетерогенного омыления волокнистого триацетата целлюлозы I. Полученные продукты подвергали очистке от низкомолекулярных фракций переосаждением растворов в метиленхлорид — метаноловой (9 : 1) смеси кипящей дистиллированной водой. Концентрация полимера в растворе составляла 5%. Образцы 9—12 были изго-

тотены тем же методом из триацетата целлюлозы 8. В отличие от предыдущих их не подвергали переосаждению. Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли по методике, описанной в работе [5].

Как следует из табл. 1, обе серии образцов показали близкие значения $[\eta]$. Молекулярный вес ацетатов целлюлозы составлял $\sim 130\ 000$ — $140\ 000$. Поскольку образцы 7 и 12 имели повышенное значение $[\eta]$ в результате недостаточной растворимости в указанной выше смеси метиленхлорида с метиловым спиртом, их характеристики по вязкости не приводятся.

Для исследования ИК-спектров были получены пленки толщиной 5—7 и 30—32 μ . Получение пленок из ацетатов целлюлозы I—7 осуществляли из 1- и 3%-ных растворов полимеров в смеси метиленхлорид — метanol (9 : 1) на твердой подложке — стекле. Для сопоставления был получен образец на поверхности ртути (из ацетата целлюлозы 8). Пленки из ацетатов целлюлозы 8—12 были изготовлены на экспериментальной отливочной машине НИКФИ. Вытяжку пленок проводили при 200° на аппарате типа Поляни при скорости 6 $мм/мин$. Образцы предварительно выдерживали в течение 0,5 часа при заданной температуре. После вытяжки обогревательную печь снимали, а пленку оставляли в зажиме в течение часа для фиксации ориентированной структуры.

Так как вытяжку этих пленок осуществляли выше температуры стеклования ацетатов целлюлозы, которая была определена в пределах 160 — 190° , то, следовательно, в них протекали процессы кристаллизации.

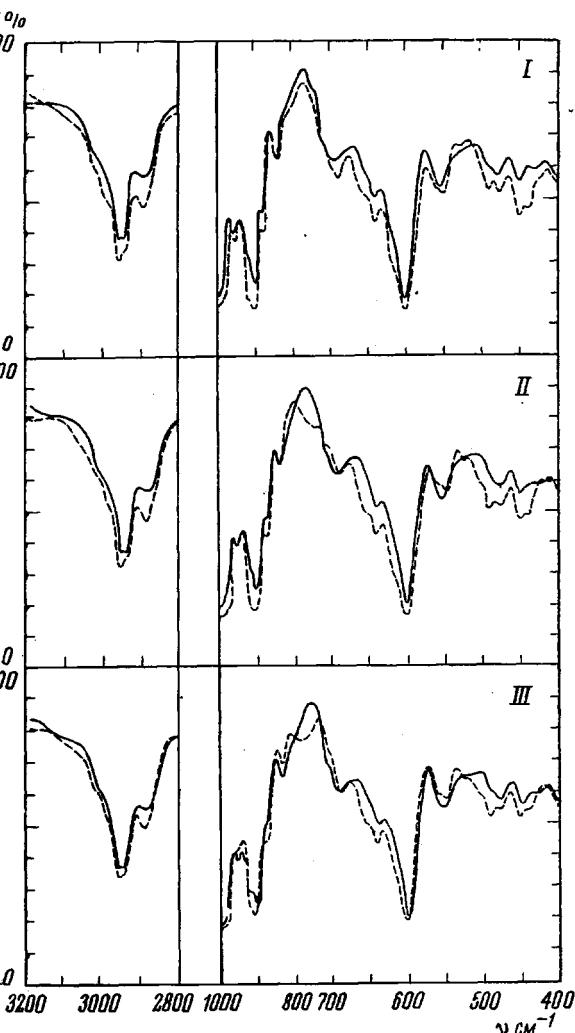


Рис. 1. Спектры пленок из триацетата целлюлозы до (сплошные) и после (штриховые кривые) термической обработки в течение 0,5 часа в вакууме при 200 — 205° :

I — неориентированные пленки; II, III — подвергнутые ориентационной вытяжке соответственно на 32 и 59%

Другую серию этих же пленок (1—7) вытягивали в набухшем состоянии на динамометре типа Шоппер при скорости вытяжки 50 $мм/мин$. Для получения приблизительно равной величины удлинения набухание пленок проводили в смеси ме-

тиленхлорид — метанол (1 : 1) различное время. Затем пленки после вытяжки оставляли сушить в клеммах динамометра на 1,5 часа для фиксации ориентированной структуры в условиях комнатной температуры. Образцы пленок, изготовленные из ацетатов целлюлозы 8—12, растягивали в специальном растягивающем механизме (рамке с винтом) непосредственно в набухающей смеси метиленхлорида с метиловым спиртом при соотношении 3 : 7, после чего рамку вынимали, и пленки выдерживали в растянутом состоянии не менее 24 час. при комнатной температуре. Термообработку ориентированных пленок в вакууме проводили при их фиксированном положении в держателях кювет спектрофотометра, что позволило свести к минимуму ошибки за счет отклонений в положении образца относительно щели спектрофотометра.

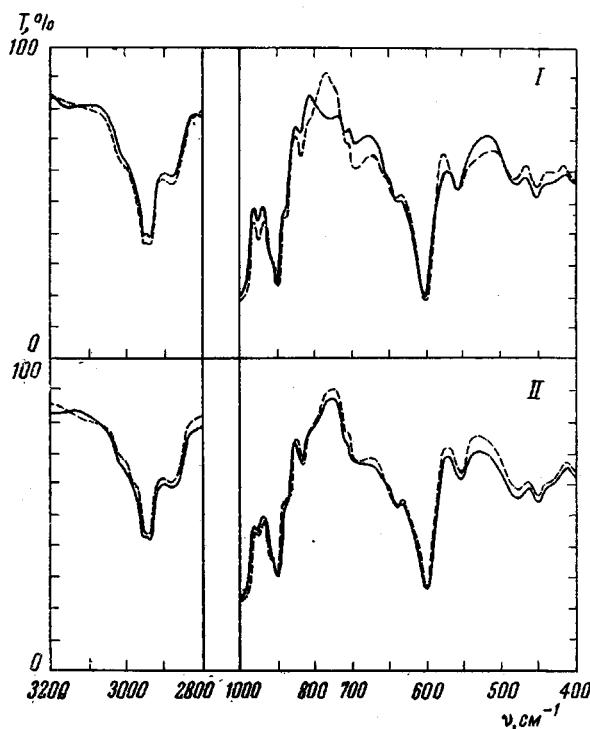


Рис. 2. Спектры пленок из ацетатов целлюлозы с содержанием 61,0% (9) (сплошные кривые) и 62,45% (8) (штриховые кривые) связанной уксусной кислоты:

I — неориентированные пленки; II — подвергнутые ориентационной вытяжке на 48%

Все приведенные в работе спектры получены на спектрофотометре UR-10 при следующих условиях: спектральная ширина щели в области $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ равна $5\text{--}6\text{ cm}^{-1}$, в области $700\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ — $1\text{--}6\text{ cm}^{-1}$, в области $2600\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ — $2\text{--}4\text{ cm}^{-1}$, время записи полной амплитуды — 32 сек., скорость сканирования — $50\text{ cm}^{-1}/\text{мин}$, масштаб регистрации — $12\text{ мм}/100\text{ cm}^{-1}$ и $32\text{ мм}/100\text{ cm}^{-1}$, накал глобара — 12 А . ИК-спектры ацетатцеллюлозных пленок обозначены в соответствии с нумерацией табл. 1.

Как видно из рис. 1—2, спектры ориентированных пленок ацетатов целлюлозы характеризуются появлением новой полосы 920 cm^{-1} , уменьшением интенсивности полосы 955 cm^{-1} и изменением соотношения пикивых интенсивностей полос 455 и 480 cm^{-1} . Эти изменения спектров, характеризующие процесс ориентации пленок ацетатов целлюлозы, чувствительны к количеству связанной уксусной кислоты. Наиболее отчетливо увеличение относительной интенсивности полосы 920 cm^{-1} выражено в спектрах триацетата целлюлозы, тогда как спектры ориентированных и неориентированных пленок из ацетатов целлюлозы с содержанием связанной уксусной кислоты 58,9 и 55,8% уже практически совпадают (рис. 3).

В спектре пленки из триацетата целлюлозы, подвергнутой ориентационной вытяжке на 87%, пиковые интенсивности полос 920 и 905 cm^{-1} практически идентичны (рис. 4).

Интересно отметить, что спектры ориентированных пленок из триацетата целлюлозы и частично омыленного продукта (61,0% (образец 9) связанный уксусной кислоты) практически совпадают, тогда как спектры неориентированных образцов заметно различны. Так, например, в случае пленки из частично омыленного триацетата целлюлозы по сравнению с пленкой из триацетата целлюлозы наблюдается уменьшение интенсивности полос 955, 840 и 700 cm^{-1} и появление новой полосы 740 cm^{-1} . Исчезновение этих различий в процессе ориентации свидетельствует о том,

что они носят чисто структурный характер. Нужно допустить, что уже в самых начальных стадиях процесса омыления наряду с химическими процессами происходят и определенного рода конформационные превращения.

Представляло интерес сопоставление спектров ориентированных и неориентированных пленок из ацетатов целлюлозы, подвергнутых термической обработке в вакууме при $200-205^\circ$.

Термическая обработка пленок из триацетата целлюлозы в течение 0,5 часа приводит к появлению спектроскопических признаков, характерных для кристаллических пленок ацетатов целлюлозы: общего увеличения интенсивности в максимуме ряда полос поглощения, расщепления полосы 480 cm^{-1} на две 495 и 475 cm^{-1} , возникновения новых полос 525 и 440 cm^{-1} (рис. 5). Важно отметить, что наряду с общими признаками спектры закристаллизованных образцов имеют свои особенности в зависимости от степени ориентации исходной пленки. В работе [3] было показано, что процесс

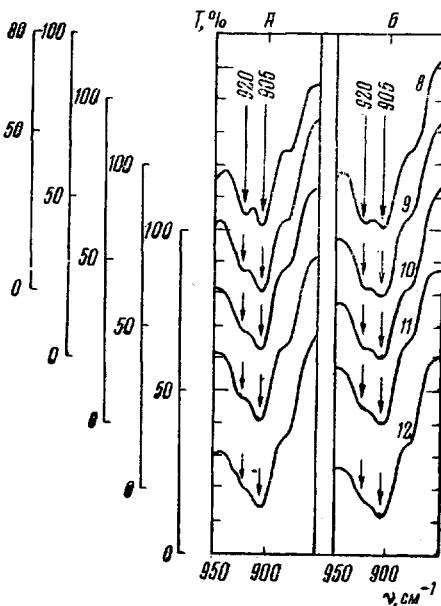


Рис. 3. Спектры ориентированных пленок из ацетатов целлюлозы с содержанием 62,45% (8), 61,0% (9), 60,0% (10), 58,9% (11) и 55,8% (12) связанный уксусной кислоты:

A — 8, 9, 10, 11, 12 — пленки, ориентированные соответственно на 49, 50, 50, 52 и 51%; *B* — 8, 9, 10, 11, 12 — ориентированные соответственно на 87, 96, 98, 100 и 73%

кристаллизации эфиров целлюлозы сопровождается увеличением пиковых интенсивностей всех или большинства полос поглощения. С увеличением степени ориентации образца до его термической обработки эти спектральные изменения проявляются в меньшей степени. Наиболее заметны изменения спектров, связанные с предварительной ориентацией образцов до кристаллизации в области 2960, 2890, 900, 480, 455 и 440 cm^{-1} (см. рис. 1). С увеличением степени ориентации пленок триацетата целлюлозы происходит постепенное изменение на обратное соотношение интенсивностей полос 495 и 475 cm^{-1} .

Ранее [4] было установлено, что ориентация пленок из ацетатов целлюлозы при температуре выше температуры стеклования в отличие от предыдущего случая, наоборот, приводит к увеличению спектральных изменений, специфических для кристаллических образцов (увеличение интенсивностей полос 440 , 495 , 655 , 690 cm^{-1} и т. д.).

Из изложенного следует, что ориентация в процессе кристаллизации и до кристаллизации оказывает различное влияние на степень упорядоченности конечных кристаллических структур.

Следует отметить, что в процессе кристаллизации ориентированных пленок из триацетата целлюлозы в их спектрах возникает новая полоса в области $760-800 \text{ см}^{-1}$, положение максимума которой изменяется в зависимости от степени ориентации образца.

Выше отмечались особенности спектров ориентированных образцов частично омыленных ацетатов целлюлозы. Представлялось существенным выяснить и особенности спектров частично омыленных ацетатов целлюло-

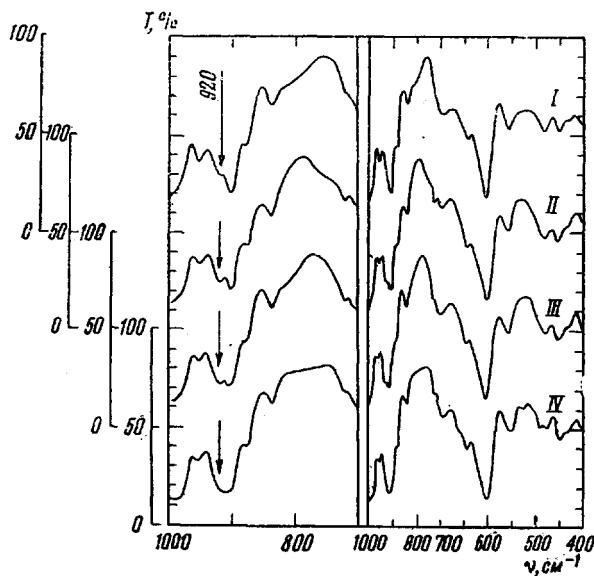


Рис. 4. Спектры пленок из триацетата целлюлозы (8):
исходные неориентированные пленки (I), пленки, подвергнутые
ориентационной вытяжке на 49% (II) и 87% (III), подвергнутые
ориентационной вытяжке на 87% и закристаллизованные (IV)

зы после их термической обработки при $200-205^\circ$. Из сопоставления спектров рис. 6 видно, что термическая обработка пленок из ацетата целлюлозы с 61,0% связанный уксусной кислоты при вышеуказанных условиях не приводит к появлению полос поглощения, характерных для кристаллических образцов (даже при увеличении времени термической обработки до 3 час.). Однако в процессе такой обработки в спектрах рассматриваемых образцов наблюдается ряд изменений, зависящих от времени, направления и степени ориентации исходной пленки.

В спектрах неориентированных пленок ацетатов целлюлозы, содержащих 61,0% связанный уксусной кислоты, после часа термической обработки происходит увеличение пиких интенсивностей полос поглощения $2960, 2940, 2890, 955, 905, 605, 555 \text{ см}^{-1}$. В спектрах же предварительно ориентированных образцов наблюдается появление новой полосы 790 см^{-1} , увеличение интенсивностей полос $2890, 905, 645, 605, 555, 459 \text{ см}^{-1}$ и уменьшение полос $840, 690, 480 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 2, сплошная кривая II и рис. 5, сплошная кривая II).

Таким образом, изучение ИК-спектров пленок ацетатов целлюлозы в аморфном, неориентированном, ориентированном и кристаллическом состояниях позволяет выделить полосы поглощения, характеризующие

Таблица 2

Полосы, характеризующие процессы, см^{-1}		Полосы, которые могут возникнуть в спектрах ориентированных и закристаллизованных образцов, см^{-1}
кристаллизации	ориентации	
525	955	760
495	920	780
475	—	790
440	—	800

процесс кристаллизации, и полосы, характеризующие процесс ориентации (табл. 2).

Наряду с этим в области $700-800 \text{ см}^{-1}$ возникают полосы, которые можно наблюдать как в спектрах ориентированных, так и подвергнутых термической обработке образцов. Полоса в этой области отсутствует в спектре пленки триацетата целлюлозы, полученной на ртутной поверхности (табл. 1, образец 8), и может возникать в случае пленок, сформированных другими способами (табл. 3).

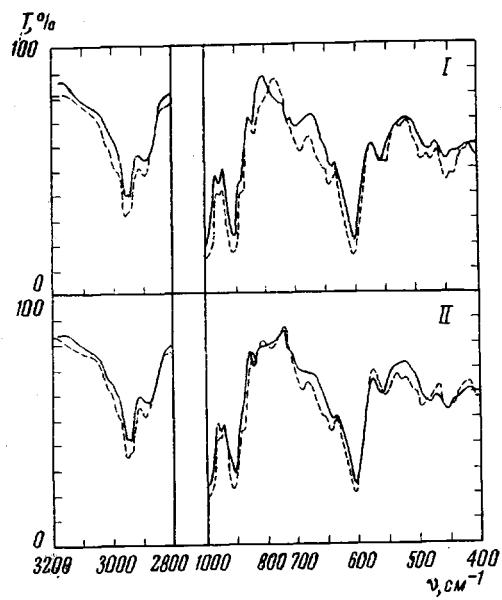


Рис. 5. Спектры пленок из ацетатов целлюлозы с содержанием 61,0% (9) (сплошная кривая) и 62,45% (8) (штриховая кривая) связанный уксусной кислоты после термической обработки в течение 0,5 часа в вакууме при 200–205°.

I — неориентированные; II — подвергнутые предварительной ориентационной вытяжке на 48%

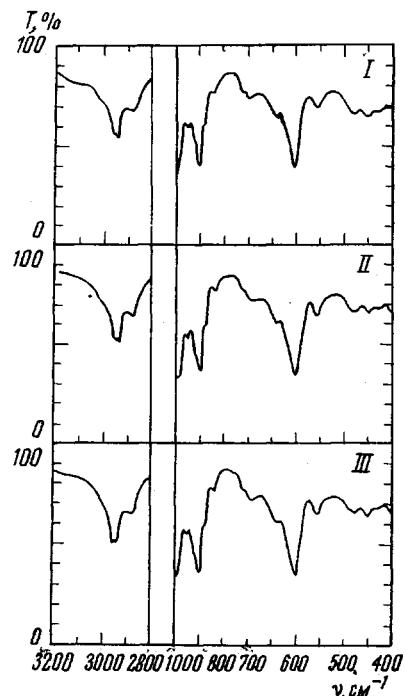


Рис. 6. Спектры пленок из ацетата целлюлозы с содержанием 61,0% (9) связанный уксусной кислоты после термообработки в вакууме при 200–205°:

I — 0,5; II — 1; III — 3 часа

Как видно из табл. 3, для триацетата целлюлозы и образцов, содержащих не менее 62,1% связанный уксусной кислоты, полоса в области $760-800 \text{ см}^{-1}$ не зависит от степени ориентации пленки, тогда как в случае образцов, содержащих менее 62,1% связанный уксусной кислоты, она появляется в процессе ориентации, если отсутствует в спектрах неориентированных образцов, и наоборот. Появление этой полосы в процессе кристаллизации пленок триацетата целлюлозы свидетельствует об их предварительной ориентации, а наличие в спектрах аморфных образцов — что данная пленка не получена на ртутной поверхности.

Из изложенного следует, что методы ИК-спектроскопии дают принципиальную возможность раздельного исследования процессов ориентации и кристаллизации с разработкой в дальнейшем количественных спектроскопических методов определения этих важных характеристик.

Описанные особенности спектров ориентированных и затем закристаллизованных пленок ацетатов целлюлозы свидетельствуют о влиянии упорядоченности в аморфном полимере на процесс его кристаллизации.

Предварительная ориентационная вытяжка пленок ацетатов целлюлозы оказывает отрицательное влияние на процесс кристаллизации. Аналогичным образом влияет и наличие непроэтерифицированных гидроксильных группы. Полученные спектроскопические данные свидетельствуют о том, что уже в образцах с 61,0% связанный уксусной кислоты после их термической обработки в вакууме при 200—205° не происходит появления спектроскопических признаков, характерных для кристаллических образцов (даже при шестикратном увеличении времени термической обработки по сравнению с триацетатом целлюлозы).

Таблица 3

Наличие полосы или выступа (+) в области 700—800 см⁻¹ в спектрах ацетатов целлюлозы с различным содержанием связанный уксусной кислоты

Образец, №	Содержание связанный уксусной кислоты, %	Характеристики образцов			
		неориентированый	ориентированный	неориентированный закристаллизованный	ориентированный закристаллизованный
1	62,4	+	+	?	+
2	62,1	—	—	+	+
8	62,45	—	—	+	+
3	61,5	+	—	+	—
9	61,0	—	+	—	+
4	60,8	+	—	+	—
5	60,6	+	—	+	—
6	59,5	+	—	+	—
7	57,7	—	+	+	+

Результаты приведенных в работе спектроскопических исследований нуждаются, естественно, в дальнейшем развитии и дополнении. Однако уже на данной стадии они могут быть использованы для получения полезной информации о некоторых свойствах ацетатов целлюлозы.

Следует отметить также предварительные данные по изучению в рассматриваемой области особенностей спектров ацетатов целлюлозы, полученных по гомогенному и гетерогенному способам. Из полученных экспериментальных данных следует, что частично омыленные ацетаты целлюлозы, полученные по гомогенному способу, характеризуются несколько меньшей интенсивностью полосы 955 см⁻¹ по отношению к полосе 900 см⁻¹ при совпадении пиких интенсивностей других полос поглощения. Все вышеизложенное свидетельствует о том, что ацетаты целлюлозы, полученные по гомогенному способу ацетилирования и частичного омыления, характеризуются более высокой степенью упорядоченности по сравнению с образцами, полученными по гетерогенному способу.

Выводы

- Изучены особенности ИК-спектров пленок из ацетатов целлюлозы различной степени этерификации в зависимости от их ориентационной вытяжки и последующей термической обработки при 200—205°.
- Выделены полосы поглощения, характеризующие процесс кристаллизации (525, 495, 475, 440 см⁻¹), и полосы поглощения, характеризующие процесс ориентации (955, 920 см⁻¹).
- Установлено, что изотропные и ориентированные пленки из ряда ацетатов целлюлозы с различным содержанием связанный уксусной кислоты, подвергнутые последующей термической обработке при 200—205°, т. е. в условиях возможного фазового превращения, характеризуются постепенным ослаблением и, в конечном случае, исчезновением спектроскопических признаков, типичных для закристаллизованных образцов.

Институт физики АН БССР
Всесоюзный научно-исследовательский
институт химико-фотографической
промышленности

Поступила в редакцию
3 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Ciampelli, M. Cambini, M. P. Lachi, J. Polymer. Sci., C7, 213, 1964.
 2. G. Zerbi, F. Ciampelli, V. Zamboni, J. Polymer Sci., C7, 141, 1964.
 3. Р. Г. Жбанков, В. П. Комар, М. И. Родионова, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 8, 157, 1966.
 4. В. П. Комар, Р. Г. Жбанков, П. В. Козлов, Р. В. Зуева, Сб. Спектроскопия полимеров, изд-во «Наукова Думка», 1967.
 5. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 8, 1336, 1966.
-

INFRARED SPECTRA OF CELLULOSE ACETATES IN DEPENDENCE OF THE PHASE STATE AND ORIENTATION

R. G. Zhbankov, V. P. Komar, R. V. Zueva, P. V. Kozlov

Summary

Infrared spectra of amorphous and crystalline films of cellulose acetates and of the products of heterogeneous saponification of its oriented and unoriented samples have been compared in region of 400—1000 cm^{-1} . The bands characterizing oriented amorphous and crystalline state have been revealed. It indicates principle possibility of spectroscopic separation of orientation and crystallization processes in cellulose acetate films.
