

УДК 678.544

**ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЭТЕРИФИКАЦИИ И ПРИРОДЫ
НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
С МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ**

B. P. Панов, Р. Г. Жбанков, | Р. А. Малахов

Ранее [1] была произведена интерпретация ИК-спектров нитратов целлюлозы (НЦ) различных степеней замещения в области частот валентных колебаний гидроксильных групп. В этой работе было показано, что адсорбированная НЦ вода приводит к появлению полосы около 3665 см^{-1} и к увеличению поглощения в области $3200-3500 \text{ см}^{-1}$.

Адсорбированная НЦ влага оказывает существенное влияние на процессы смачивания волокна различными растворителями и пластификаторами, так как эффективность смачивания во многом определяется энергией взаимодействия молекул H_2O с полимером [2]. Вследствие гетерогенности процесса нитрации, различной реакционной способности гидроксильных групп возможно неравномерное распределение ОН-групп вдоль цепи полимера, наличие отдельных непроэтерифицированных участков [3, 4]. Физическая и химическая неоднородности НЦ оказывают существенное влияние на характер меж- и внутримолекулярных взаимодействий, конформационные и другие структурные свойства НЦ, а следовательно, на их гигроскопичность, растворимость, способность к пластифицированию.

Таблица 1

Изменение спектральных характеристик образцов НЦ при повышении их температуры от 30 до 110°

Образец, №	Происхождение НЦ	N, %	$\Delta v^{1/2}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta A^*,$ отн. ед.	$\operatorname{tg} \alpha \cdot 10^3$
1	Стандартный, на основе хлопковой целлюлозы	9,69	--	76,0	10,8
2	То же	11,09	—	55,0	13,2
3	»	13,3	—	20,0	18,9
4	»	12,12	90,0	23,0	15,9
5	»	12,18	107,0	24,5	15,5
6	На основе хлопковой гомогенизированной целлюлозы	12,0	130,0	34,5	14,3
7	На основе хлопковой целлюлозы, обработан $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	12,15	135,0	35,6	13,8
8	На основе хлопковой целлюлозы с повышенной вязкостью	12,15	123,5	32,0	14,0
9	Стандартный, на основе древесной целлюлозы	12,15	107,0	24,2	14,8
10	То же	12,18	130,0	31,5	14,5
11	На основе древесной целлюлозы, получен в лабораторных условиях	12,18	110,0	25,0	15,7

* $\Delta A = A_{30^\circ} - A_{110^\circ}$.

и т. п. Поэтому изучение специфики взаимодействия молекул H_2O с различными типами НЦ представляет интерес и для оценки структурной неоднородности образцов НЦ.

Данная работа посвящена исследованию методом ИК-спектроскопии взаимодействия молекул воды с образцами стандартных НЦ различных степеней этерификации и с различными по происхождению НЦ одинаковых степеней замещения.

Экспериментальная часть

Характеристика исследованных в работе НЦ представлена в табл. 1. Подготовку образцов к анализу производили следующим образом.

Нитраты целлюлозы растворяли в тщательно осужденном ацетоне. 1%-ные растворы выливали в металлические кольца, помещенные на ртутную поверхность. Сосуд с ртутью устанавливался в специальный бокс, где в течение трех дней в стандартных условиях происходило формирование пленок. Для удаления остаточного ацетона кольца с пленками выдерживали в ва-

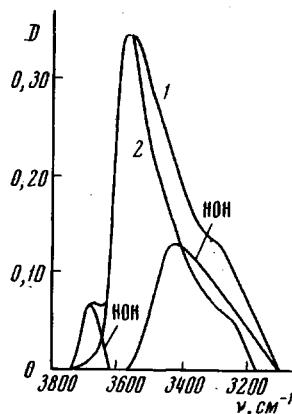


Рис. 1

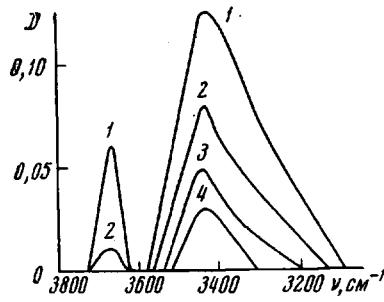


Рис. 2

Рис. 1. Спектры образца НЦ (12,15% N) при комнатной температуре (1) и нагретого до 110° (2)

Рис. 2. Спектры молекул H_2O , адсорбированных на поверхности НЦ (12,15% N) при 20 (1); 45 (2); 65 (3) и 80° (4)

куумном шкафу при 40° в течение 4 час. Толщину пленок варьировали навеской НЦ при заданном диаметре кольца. Перед записью спектров образцы НЦ выдерживали в рабочей кювете в условиях постоянной влажности. Материал окошек кюветы — флюорит. Запись спектров в широком интервале температур осуществляли на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14А по стандартным программам при следующих условиях: призма LiF ; скорость развертки спектра 115 и $344 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$; время пробега пира 4 сек.; скорость перемещения ленты 25 и $100 \text{ мм}/\text{мин}$.

Как видно из рис. 1, в спектрах воздушно-сухих НЦ присутствуют две характерные области поглощения сорбированной влаги: узкая полоса около 3665 см^{-1} и широкое размытое поглощение с максимумом около 3400 см^{-1} . При нагревании образца НЦ происходит уменьшение интенсивности этих полос без заметного смещения их максимумов (рис. 2). Следует отметить более значительное уменьшение интенсивности полосы 3665 см^{-1} , практически исчезающей при нагревании образца НЦ до 60—65°. Исчезновение полосы с максимумом около 3400 см^{-1} наступает лишь при нагревании образца до 95—100°.

Рис. 3 иллюстрирует изменение поглощения в области 3400 см^{-1} в процессе сушки НЦ при различных температурах. Кинетические кривые сушки получали следующим образом. Прибор настраивался на частоту 3400 см^{-1} , включалась протяжка бумагой ленты, после чего образец помещался в кювету, предварительно нагретую до нужной температуры.

Для всех исследуемых образцов НЦ (см. табл. 1) были вычислены изменения коэффициентов интегрального поглощения (ΔA_i) полос валентных колебаний групп OH, обусловленные удалением влаги при нагревании. Расчет ΔA_i осуществляли методом графического интегрирования с применением электронно-вычислительных машин по формуле (в относительных единицах)

$$\Delta A_i = \sum_j^n \lg \frac{I_j^0}{I_j} \cdot \Delta v_j,$$

где I_j^0 — пропускание на частоте ν_j при 110° , I_j — пропускание на частоте ν_j при $T = T_i$, $\Delta\nu_j = 5 \text{ см}^{-1}$.

Для получения более достоверных результатов при вычислении для каждого образца проводилась серия параллельных измерений. Средняя ошибка вычисления величины ΔA_i составляла $\sim 3\%$.

Обсуждение результатов

Как показали проведенные исследования, при тепловой сушке НЦ в принятых условиях эксперимента изменение интегрального поглощения в их спектрах в области частот валентных колебаний гидроксильных групп не зависит от толщины образца в пределах исследованных толщин $20-40 \mu\text{m}$ (табл. 2). Это дает основание сделать вывод, что упомянутые выше изменения интегрального поглощения обусловлены главным образом поверхностно-адсорбированной влагой.

Полосу поглощения адсорбированной влаги около 3665 см^{-1} следует отнести за счет свободных от водородных связей молекул H_2O , локализованных, по-видимому, на нитратных группах с помощью ориентационных ван-дер-ваальсовых сил. Как и следовало ожидать, интенсивность этой полосы наиболее резко уменьшается с повышением температуры. Поглощение адсорбированной влаги в области $3200-3500 \text{ см}^{-1}$ обусловлено молекулами воды, связанными относительно прочными водородными связями. С помощью зависимости смещения максимума полосы групп OH, ассоциированных водородными связями, от энергии этих связей [5] легко установить среднее значение энергии H-связи одной группы OH молекулы воды ($\sim 4,1 \text{ ккал/моль}$).

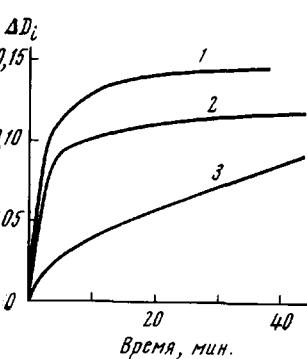


Рис. 3. Скорости сушки образца НЦ (12,15% N) при 110° (1); 70° (2) и 50° (3)

ности смещения максимума полосы групп OH, ассоциированных водородными связями, от энергии этих связей [5] легко установить среднее значение энергии H-связи одной группы OH молекулы воды ($\sim 4,1 \text{ ккал/моль}$).

Из уравнения Аррениуса для скорости сушки [6]

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H_a}{RT^2}$$

(где k — удельная константа скорости, R — универсальная газовая постоянная и T — температура в абсолютной шкале) следует, что энергия активации ΔH_a процесса сушки НЦ (12,1% N) равна $7,5-8 \text{ ккал/моль}$, т. е. по порядку величины близка к значению энергии разрыва двух водородных связей.

Таблица 2

Изменение интегрального поглощения полосы OH-групп при нагревании образцов НЦ различной толщины

Образец, №	ΔA , отн. ед.	Толщина, μm	Образец, №	ΔA , отн. ед.	Толщина, μm
3	20,0	30	5	24,6	22
3	20,5	24	7	24,5	31
3	20,0	20	7	24,8	25
5	24,5	32	7	24,2	21
5	25,0	26			

Как уже упоминалось, количество удерживаемой НЦ влаги не зависит от толщины пленки в анализируемых пределах толщин ($20-40 \mu\text{m}$), а определяется свойствами полимера (степенью этерификации, распределением ONO_2 -групп и т. д.). Из рис. 4 наглядно видно существенное влияние такой важной характеристики нитратов целлюлозы, как степень замещения, на характер их взаимодействия с молекулами воды.

Предположим, что имеется совокупность взаимодействующих друг с другом и с поверхностью полимера молекул H_2O , и потенциальная энергия взаимодействия между любыми двумя молекулами воды или молекулы H_2O с активным центром на поверхности НЦ будет функцией расстояния r между ними. Очевидно, полная потенциальная энергия будет равна сумме всех попарных взаимодействий. Вероятность того, что молекулы H_2O образуют ансамбль, характеризуемый заданными комбинациями расстояний

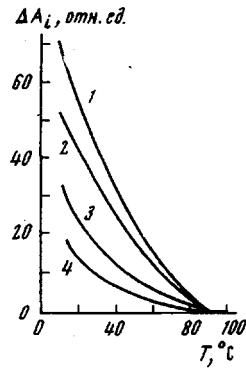


Рис. 4

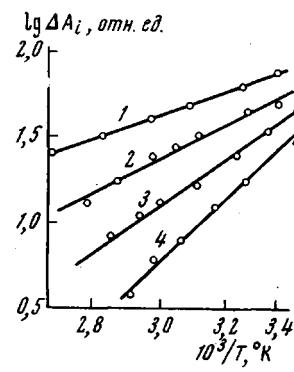


Рис. 5

Рис. 4. Влияние степени замещения НЦ на характер изменения интегрального поглощения в области валентных колебаний групп ОН при нагревании образцов 1 (1); 2 (2); 6 (3) и 3 (4)

Рис. 5. Графики функций $\lg \Delta A_i = f(1/T)$ для образцов НЦ с различными степенями замещения. Образцы: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 6, 4 — 3

$r_{i,i'}$ между молекулами H_2O и $r_{i,j}$ между молекулами H_2O и активными центрами НЦ, будет пропорциональна:

$$\exp \left[-\frac{1}{kT} \left(\sum_{i,i'} U(r_{i,i'}) + \sum_{i,j} U(r_{i,j}) \right) \right]$$

При низких температурах молекулы предпочтительно располагаться на расстоянии r_0 минимальной энергии; с увеличением температуры вероятность найти молекулу вблизи r_0 уменьшается и становится очень малой при больших T , когда средняя кинетическая энергия превосходит потенциальную энергию. Таким образом, количество удерживаемой НЦ влаги, а также легкость удаления влаги с поверхности будут зависеть от энергии взаимодействия H_2O с полимером. С увеличением степени замещения НЦ уменьшается число непроэтерифицированных гидроксильных групп. Можно ожидать, что при этом будет уменьшаться эффективная энергия связи молекул воды и НЦ, закономерно уменьшится и относительное количество влаги, адсорбированной на поверхности НЦ.

Графики функций $\lg \Delta A_i = f(1/T)$ для образцов НЦ с различным числом нитроэфирных групп имеют близкий к прямолинейной зависимости вид; наиболее полого идет прямая для образца НЦ с $N = 9,69\%$, а наиболее круто — для образца НЦ с $N = 13,3\%$ (рис. 5). Величины тангенсов углов наклона прямых, пропорциональные величинам эффективных энергий взаимодействия молекул воды с исследуемыми образцами НЦ, приведены в табл. 1. Для характеристики количества адсорбированной влаги в этой таблице представлены также значения изменений интегральных интенсивностей полос валентных колебаний групп ОН, обусловленные удалением влаги при нагревании НЦ от 30 до 110°.

Из анализа полученных экспериментальных данных следует, что с увеличением степени этерификации падает эффективная энергия связи молекул H_2O и НЦ. С уменьшением эффективной энергии взаимодействия

уменьшается также относительное количество влаги, удерживаемой поверхностью НЦ при 30°.

Как уже упоминалось, НЦ одинаковых степеней замещения, но с разным распределением непроэтерифицированных гидроксильных групп могут различаться типами водородных связей, конформационными и другими структурными свойствами. Можно предположить, что это будет оказывать влияние на энергию взаимодействия молекул воды с подобного рода НЦ, а следовательно, на количество влаги, удерживаемой на поверхности полимера.

Выше отмечалось, что исследование температурных зависимостей изменений коэффициентов интегрального поглощения полосы OH-групп, обусловленных удалением влаги в процессе нагревания образца НЦ, позволяет определить величину $\text{tg } \alpha$, пропорциональную эффективной энергии взаимодействия молекул H_2O с НЦ. Эта величина может быть использована в качестве полуэмпирического критерия оценки структурной неоднородности различных образцов НЦ.

Для иллюстрации изложенного выше в табл. 1 сведены вычисленные значения $\text{tg } \alpha$, ΔA , $\Delta v_{\%}$ для различных образцов модифицированных НЦ одной степени замещения. Существует определенная корреляция между значениями $\text{tg } \alpha$ и ΔA и изменением полуширины полосы валентных колебаний OH-групп, обусловленным поглощением адсорбированной на поверхности НЦ влаги. Таким образом, для косвенной оценки способности НЦ адсорбировать влагу можно использовать величину $\Delta v_{\%}$.

Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии изучено различие в связывании молекул воды с нитратами целлюлозы (НЦ) разной природы и степени этерификации.

2. Установлено, что существует два основных вида взаимодействия молекул воды с НЦ: с помощью слабых связей типа ван-дер-ваальсовых и относительно прочных водородных связей с энергией, равной $\sim 4,1 \text{ ккал/моль}$.

3. На основании полученных спектроскопическим путем кинетических кривых сушки образцов НЦ вычислена энергия активации удаления молекул воды с поверхности НЦ (8 ккал/моль).

4. Предложен полуэмпирический критерий оценки структурной неоднородности образцов НЦ путем измерения тангенса угла наклона прямых $\lg \Delta A_i = f(1/T)$, где ΔA_i — изменение интегральной интенсивности полосы валентных колебаний групп OH, обусловленное удалением влаги в процессе температурной сушки НЦ.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
26 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Панов, Р. Г. Жбанков, Р. А. Малахов, Высокомолек. соед., А11, 2554, 1969.
2. J. Dubar, Compt. rend. C-266, 187, 1968.
3. А. П. Закоциков, Нитроцеллюлоза, Оборониздат, 1950.
4. F. D. Miles, Cellulose Nitrate, London — Edinburgh, 1955.
5. Н. Д. Соколов, Успехи физ. наук, 57, 205, 1955.
6. M. Wahba, Arkiv kemi, 29, 395, 1968.

EFFECTS OF ESTERIFICATION DEGREE AND NATURE OF THE CELLULOSE NITRATES ON INTERACTION WITH WATER MOLECULES

V. P. Panov, R. G. Zhbankov, R. A. Malakhov

Summary

Changes in the spectra of cellulose nitrate CN samples in the region of OH valent modes at heating have been studied in dependence on the origin and the esterification-degree. Curves of CN drying have been spectroscopically obtained and activation energy of water desorption from CN surface has been calculated. Some spectral CN characteristics have been obtained and semi-empirical criterions of the structural inhomogeneity of the polymer is proposed.