

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1971

УДК 541.64:543.422.4:541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ НИТРАТАМИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

В. П. Панов, Р. Г. Жбанков

В данной работе приведены результаты анализа поверхностных свойств нитратов целлюлозы (НЦ) различных степеней замещения путем исследования адсорбции ими молекул H_2O с помощью ИК-спектроскопии. Продукты нитрации целлюлозы сохраняют волокнистую структуру, которая характеризуется весьма развитой поверхностью. Несмотря на важность этой характеристики, она фактически не используется в практике. Это обусловлено сложностью определения величины поверхности, связанной с необходимостью регистрации очень малых количеств адсорбата. ИК-спектроскопия, по-видимому, является одним из наиболее перспективных методов изучения явлений адсорбции, так как позволяет следить за превращениями молекул непосредственно на поверхности исследуемого объекта и фиксировать весьма малые количества поглощающего вещества [1—3].

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили НЦ с различным содержанием азота (11,1, 13,3 и 12,1%), а также НЦ, различающиеся происхождением и структурной модификацией исходной целлюлозы. Готовили пленки из растворов в ацетоне [4] и методом прямого прессования [5]. Рабочее давление прессования — 10 t/cm^2 .

Инфракрасные спектры пленок НЦ с адсорбированными на их поверхности молекулами H_2O получали с использованием специальной установки (рис. 1), конструктивной особенностью которой по отношению к известным адсорбционным установкам является присутствие рабочей кюветы 1 и кюветы сравнения 2, пропускающих ИК-излучение. Образец пленки помещали в рабочую кювету, последнюю герметизировали. Посредством форвакуумного и диффузионного насосов производили удаление воздуха и паров воды из системы до разряжения порядка 10^{-4} — 10^{-5} mm и записывали спектр вакуумированной пленки в интервале частот 2600—3800 cm^{-1} . Кран C масляного манометра 7 открывали и осуществляли запуск порций паров воды в

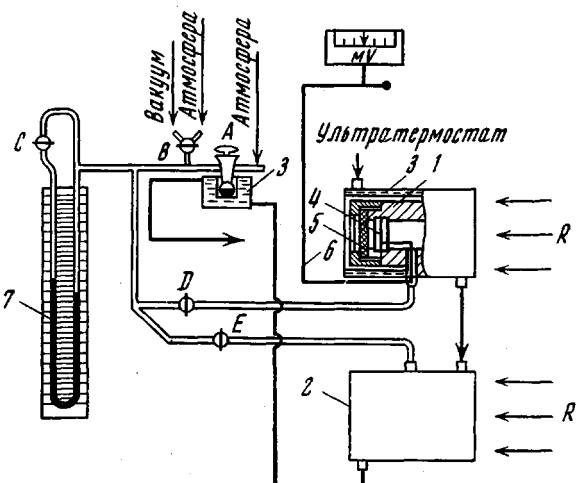


Рис. 1. Схема адсорбционной установки:
1 — рабочая кювета; 2 — кювета сравнения; 3 — термостатирующие рубашки; 4 — образец; 5 — оптические окна (CaF_2); 6 — термопара; 7 — масляный манометр; A , B , C , D , E — вакуумные краны (A — сосуд с водой); R — излучение

систему из сосуда с водой A . При этом происходила адсорбция паров H_2O на поверхности пленки НЦ. Равновесное значение адсорбата контролировали путем последовательной записи спектров до их совпадения. По манометру 7 фиксировали соответ-

ствующее давление паров воды в системе. При увеличении объема запускаемых проб данные операции повторяли. Адсорбцию паров H_2O на пленках полимера проводили при 20 и 40°.

Запись спектров осуществляли на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14А по стандартным программам [4].

На рис. 2 приведены спектры пленки НЦ, полученной из раствора, при различных равновесных давлениях паров H_2O в системе. Адсорбированные НЦ молекулы воды приводят к появлению новой полосы около 3665 см^{-1} и увеличению поглощения в области $3200-3500 \text{ см}^{-1}$.

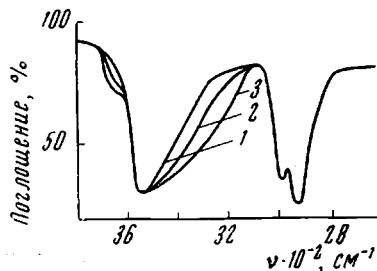


Рис. 2. ИК-спектры пленки НЦ ($N = 12,1\%$) при давлениях паров воды 10^{-5} (1); 5 (2) и 10 мм рт. ст. (3)

Значительный интерес представляло исследование длительности процессов адсорбции и десорбции. Кинетические кривые адсорбции и десорбции молекул H_2O на пленках и волокнах НЦ с разной степенью этерификации получали следующим образом. Образец НЦ помещали в рабочую кювету и тщательно вакуумировали до полного удаления влаги. Спектрофотометр настраивали на частоту максимума полосы поглощения молекул H_2O , адсорбированных на данном полимере, включали пруток бумажной ленты и через кран A в систему запускали порции паров воды.

Фиксировали установленное давление паров, соответствующее равновесному значению адсорбата. Десорбцию молекул H_2O с поверхности НЦ осуществляли посредством вакуумирования. Процесс адсорбции молекул H_2O с последующим их удалением повторяли при разных объемах проб. Все измерения проводили при 20°.

Для исследуемых образцов НЦ были вычислены величины изменений коэффициентов интегрального поглощения (ΔA_i) полос валентных колебаний групп OH, обусловленных адсорбией влаги при разных значениях равновесных давлений паров H_2O в системе. Расчет ΔA_i осуществляли методом графического интегрирования [4]. Для получения более достоверных результатов проводили серию параллельных измерений. Средняя ошибка при определении величины ΔA_i составляла $\sim 3\%$.

Обсуждение результатов

Как отмечалось выше, в спектре пленки НЦ, выдержанной в атмосфере паров H_2O , присутствуют две области поглощения адсорбированных на полимере молекул H_2O . Ранее показано [4, 6], что поглощение адсорбированной влаги в области $3200-3500 \text{ см}^{-1}$ обусловлено молекулами воды, связанными относительно прочными водородными связями, полоса же около 3665 см^{-1} отнесена к колебаниям свободных от H-связей гидроксильных групп молекул H_2O , локализованных, по-видимому, на нитратных группах.

Нами получены спектры паров H_2O в кювете без образца в широком интервале давлений. Поглощение молекулами H_2O в этих условиях очень слабое. Можно сделать вывод, что адсорбция сопровождается конденсацией молекул H_2O на поверхности полимера с образованием тонкой псевдоожиженной пленки воды, сильно поглощающей ИК-излучение.

Сопоставление кинетических кривых адсорбции молекул H_2O на пленках и волокнах НЦ показало, что время достижения равновесного значения адсорбата на поверхности полимера определяется объемом запускаемой пробы H_2O , степенью замещения НЦ, его морфологической структурой. Увеличение содержания азота в образце НЦ сокращает время переходного состояния. Напротив, волокнистая структура НЦ увеличивает длительность

процессов адсорбции примерно в два раза. С увеличением количества влаги, запускаемой в систему, длительность процесса адсорбции также увеличивается.

Следует особо отметить, что при комнатной температуре момент равновесия паров H_2O с адсорбированной на исследуемых НЦ влагой в принятых условиях эксперимента наступает через 3—4 мин. Процессы десорбции во всех случаях более длительны. Полное удаление молекул H_2O с пленок НЦ наблюдалось через 8—10 мин., в случае волокнистых образцов — через 15—20 мин.

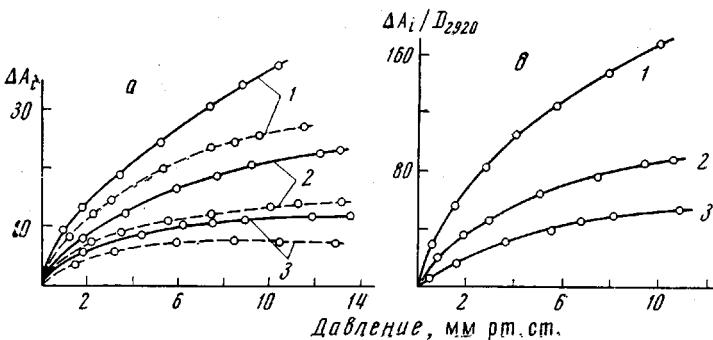


Рис. 3. Изотермы адсорбции молекул H_2O на пленках НЦ, полученных из растворов (а) и приготовленных прямым прессованием (б) при 20° (сплошная линия) и 40° (штриховая линия) с содержанием азота 11,1 (1), 12,1 (2) и 13,3% (3)

Таким образом, можно заключить, что количество удерживаемой НЦ влаги в атмосферных условиях при изменении температуры, давления, влажности воздуха не остается величиной постоянной, а также непрерывно меняется с небольшим запаздыванием на время достижения равновесного значения.

Известно, что адсорбированная НЦ влага оказывает существенное влияние на процессы набухания и растворения полимера, его реакционную способность и т. п. При исследовании этих характеристик необходимо вводить поправку на количество адсорбированной данным полимером влаги в условиях эксперимента. Игнорирование этого обстоятельства может привести к значительным отклонениям наблюдаемых величин от истинных значений. Например, учет влияния адсорбированной НЦ влаги позволил установить причины различий скоростей набухания проб воздушно-сухого образца НЦ в дибутилфталате (ДБФ). Опыты с уточненной методикой показали уменьшение скоростей набухания вакуумированных образцов при 30° в 3—4 раза. Выдержка образцов НЦ в атмосфере паров воды приводит к увеличению скорости набухания тем в большей степени, чем выше давление паров в системе. Для получения сопоставимых результатов по скоростям набухания следует производить удаление следов влаги с поверхности НЦ и смешивать НЦ с ДБФ в условиях, препятствующих контакту полимера с атмосферной влагой.

На рис. 3 приведены графики зависимости ΔA_i (для образцов пленок) и $\Delta A_i / D_{2920}$ (для волокнистых НЦ) от равновесного давления паров H_2O в системе. Количество влаги, удерживаемой на поверхности пленки НЦ, приготовленной из раствора, как было показано ранее [4], не зависит от толщины пленки в анализируемых пределах толщин. Следовательно, способность адсорбировать влагу пленками НЦ, полученными данным методом, достаточно характеризовать величиной ΔA_i . Пленки, приготовленные из волокон НЦ, проницаемы, неоднородны по толщине, поэтому следует сравнивать величины ΔA_i , отнесенные к единичному поглощающему слою. В качестве эталона сравнения можно использовать полосу групп СН с мак-

Изменение интегрального поглощения полосы ОН-групп НЦ, выдержанного в атмосфере паров при давлении 5 мм рт. ст.

НЦ	N, %	ΔA , отн. ед.
Стандратный, на основе хлопковой целлюлозы	12,1	12,2
То же	12,0	19,4
»	12,0	14,7
»	11,9	18,2
На основе хлопковой гомогенизированной целлюлозы	12,1	12,2
То же	12,15	11,3
На основе древесной целлюлозы, полученной сульфатным методом	12,1	11,5
То же	12,0	12,3
На основе древесной целлюлозы, полученной сульфитным методом	11,9	13,4
То же	12,15	11,8

симумом около 2920 см^{-1} , оптическая плотность которой пропорциональна концентрации поглощающих центров. На коэффициент поглощения этой полосы не оказывают влияния ни степень замещения НЦ, ни его структура.

Сравнивая изотермы адсорбции паров H_2O на пленках НЦ, можно заметить, что столь важная характеристика полимера, как степень замещения, оказывает существенное влияние на количество адсорбированной влаги. В НЦ с малым содержанием гидроксильных групп ($N = 13,3\%$) при сравнимых равновесных давлениях паров в системе на поверхности удерживается меньшее количество влаги, чем в НЦ средних степеней замещения. Это можно объяснить спецификой взаимодействия молекул H_2O с активными центрами на поверхности полимера, связанной прежде всего с образованием довольно прочных водородных связей между молекулами H_2O и незамещенными гидроксилами НЦ. С увеличением температуры закономерно уменьшается количество адсорбированной воды на поверхности полимера.

Так как степень химической и структурной неоднородности НЦ оказывает влияние на эффективность взаимодействия молекул H_2O с полимером, адсорбционная способность неоднородных по распределению нигроэфирных групп и структуре НЦ различна (таблица).

Количество адсорбированной НЦ влаги должно определяться также и доступностью адсорбционных центров. Волокнистая структура характеризуется наличием густой сети пор, капилляров, полостей и т. п., что приводит к значительному увеличению общей поверхности, отнесенной к единице веса материала, и, следовательно, суммарное число молекул H_2O , удерживаемых полимером, возрастает. Действительно, количество адсорбированной влаги пленками волокон НЦ, полученными прямым прессованием, в сравнимых условиях, значительно больше, чем пленками, приготовленными из раствора.

Выводы

1. Сконструирована установка для получения ИК-спектров молекул H_2O в адсорбированном состоянии непосредственно на поверхности нитрата целлюлозы (НЦ).

2. Установлено, что момент равновесия паров H_2O с адсорбированной на поверхности НЦ влагой достигается сравнительно быстро. Рекомендовано проводить определение ряда характеристик НЦ, зависящих от присутствия адсорбированной влаги, в условиях, препятствующих контакту полимера с атмосферой.

3. Получены изотермы адсорбции паров воды на волокнах и пленках НЦ различной степени замещения. Отмечено, что число нитроэфирных групп в НЦ, их распределение, доступность адсорбционных центров оказывают существенное влияние на адсорбционную способность полимера.

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

Поступила в редакцию
17 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Применение молекулярной спектроскопии в химии. Сб. докладов, изд-во «Наука», 1966.
2. M. R. Basila, Appl. Spectrosc. Rev., 1, 289, 1968.
3. Л. Литтл, Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, изд-во «Мир», 1969.
4. В. П. Панов, Р. Г. Жбанков, Р. А. Малахов, Высокомолек. соед., A12, 1768, 1970.
5. Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, изд-во «Наука и техника», 1964.
6. В. П. Панов, Р. Г. Жбанков, Р. А. Малахов, Высокомолек. соед., A11, 2254, 1969.

IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF THE ADSORPTION OF H₂O MOLECULES BY CELLULOSE NITRATES

V. P. Panov, R. G. Zhbankov

Summary

The IR-spectra of cellulose nitrate (CN) films and fibers with H₂O molecules adsorbed on their surface have been obtained with the use of special equipment. The duration of the processes of adsorption and desorption of H₂O molecules on CN differing in the origin and modification of initial cellulose and in the number of nitrate groups has been determined. The effect of the substitution degree, structure inhomogeneity and the accessibility of adsorption sites on the adsorptive capacity of polymer has been assessed.
