

УДК 547.458.81:543.422.4:546.212

**МЕТОДИКА УЧЕТА ВЛИЯНИЯ ВОДЫ  
НА ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

***M. V. Шаблыгин, O. A. Никитина, C. A. Соколова,  
H. B. Михайлов***

Хорошо известно, что интенсивность ряда характеристических полос поглощения в ИК-спектрах широкого круга соединений, молекулы которых ассоциированы водородной связью, может служить мерой межмолекулярных взаимодействий, а соответствующий частотный сдвиг определяет энергию Н-связи [1]. В связи с этим появились работы [2], посвященные изучению структурно-химических изменений в целлюлозе путем количественных измерений интегральной интенсивности полосы поглощения в области трех микрон в ИК-спектрах, обусловленной валентными колебаниями гидроксильных групп, включенных в Н-связь. К сожалению, до настоящего времени не учитывался вклад в интенсивность исследуемой полосы дополнительного поглощения, обусловленного валентными колебаниями гидроксильных групп воды, всегда присутствующей в целлюлозе до 8—12% и на наличие которой четко указывает полоса поглощения  $1635 \text{ см}^{-1}$ , практически не перекрывающаяся со спектром целлюлозы, относящейся к плоскостным деформационным колебаниям молекул воды. Нами подсчитано, что для максимума полосы  $3420 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах увлажненных образцов целлюлозных волокон коэффициент поглощения целлюлозы в 2,5—3 раза меньше, чем соответствующий этой частоте коэффициент поглощения сорбированной воды. Совершенно очевидно, что для получения надежных количественных данных по истинной интенсивности поглощения ОН-связей в целлюлозе необходим обязательный учет поглощения, обусловленного водой.

**Физико-механические свойства волокон**

Тип волокна	Метод получения	Степень вытяжки	Разрывная прочность, $\text{гс}/\text{текс}$	Тип волокна	Метод получения	Степень вытяжки	Разрывная прочность, $\text{гс}/\text{текс}$
1	Не вытянутое изотропное, полученное по кордному методу	—	15—17	3	Кордное с шаровой пластификационной вытяжкой	105%	44
2	Кордное с кислотной пластификационной вытяжкой	100%	32—34	4	Технический хлопок	—	—

Мы поставили перед собой задачу найти способ учета влияния адсорбированной целлюлозными материалами воды на их спектры, для чего были изучены спектры в области  $3000$ — $3700 \text{ см}^{-1}$  увлажненных и обезвоженных образцов гидратцеллюлозных (ГЦ) волокон, характеристики которых приведены в таблице. Образцы волокон исследовали по хорошо известному методу твердофазной иммерсии в КВг. Таблетки с концентрацией  $0,75 : 200$  получали после тщательного измельчения и перемешивания запрессовкой в вакуумной пресс-форме при давлении  $250 \text{ кг}/\text{см}^2$  в течение 30 мин. Опыты показали, что более длительное вакуумирование смеси непосредственно в пресс-форме не приводит к снижению влаги в образце более чем на 2—3%. Поэтому для максимально возможного удаления влаги необходимо проводить не только вакуумирование, но и прогрев таблетки при  $100$ — $120^\circ$ . Было обнаружено, что при использовании готовой таблетки с волокном, содержащим воду, последняя хорошо удаляется прогревом таблетки в вакуумном шкафу. При содержании воды от 5%

(по отношению к ГЦ) и выше оказалось возможным количественно измерять изменение содержания воды путем последовательного взвешивания таблетки на аналитических весах с точностью  $10^{-5}$  г и сравнивать соответствующие изменения в весе таблетки с изменением интенсивности полосы  $1635 \text{ см}^{-1}$ . При переходе к содержаниям воды, меньшим 5%, во время взвешивания и записи спектра данной таблетки наблюдается ее увлажнение. Поэтому мы производили запись спектральных изменений в кювете [3], позволяющей осуществлять как вакуумирование таблетки, так и ее одновременный прогрев. ИК-спектры снимали на приборе UR-10 в областях  $4000-2500$  и  $1900-400 \text{ см}^{-1}$ .

Если  $D_{\text{набл}}^i$  и  $D_{\text{ист}}^i$  — оптические плотности для данной частоты в области трех микрон наблюдаемых значений увлажненного образца и истинных значений максимально обезвоженного образца, то  $D_{\text{ист}}^i = D_{\text{набл}}^i - D_{\text{H}_2\text{O}}^i$ , где оптическая плотность  $D_{\text{H}_2\text{O}}^i$  соответствует поглощению валентных колебаний OH-групп воды при данной частоте. С другой стороны, для определенного вида межмолекулярной связи между молекулами воды справедливо выражение  $D_{\text{H}_2\text{O}}^i = D_{1635} : K^i$ , где  $D_{1635}$  — оптическая плотность в максимуме поглощения полосы  $1635 \text{ см}^{-1}$ , а  $K^i$  характеризует отношение коэффициента поглощения валентных и деформационных колебаний OH-групп воды. Производя сравнения спектров, соответствующих образцам с различной влажностью, можно найти величину  $K^i$  из соотношения  $\Delta D^i = K^i \Delta D_{1635}$ , где  $\Delta D^i$  и  $\Delta D_{1635}$  — изменения оптических плотностей для образцов с двумя значениями величин влажности соответственно валентных и деформационных колебаний OH-групп. Величина истинного спектрального распределения может быть, таким образом, вычислена на формуле:

$$D_{\text{ист}}^i = D_{\text{набл}}^i - K^i D_{1635}$$

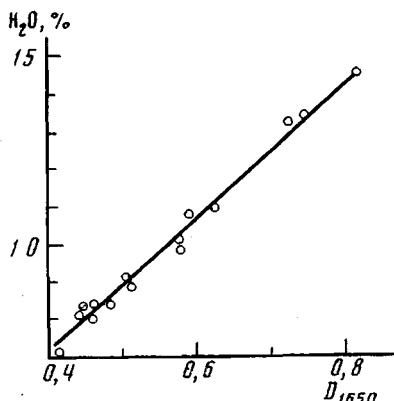


Рис. 1. Градуировочная зависимость для определения содержания воды по оптической плотности полосы поглощения  $1635 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре ГЦ-волокна. Разбавление ГЦ в бромиде калия 1:10, толщина таблетки 0,21 мм

На рис. 1 приведена зависимость изменения оптической плотности полосы  $1635 \text{ см}^{-1}$  от содержания воды в ГЦ в пределах 15—5 вес. %. На основании этих данных можно вычислить мольный коэффициент экстинции, который оказался равным  $22 \text{ см} \cdot \text{моль}^{-1}$ . На рис. 2 представлены ИК-спектры исследуемых образцов ГЦ-волокон до начала удаления влаги и после прогрева таблеток в вакууме ( $10^{-3}$  мм) в течение 5 час. Для сравнения на этом же рисунке приведен спектр жидкой воды. Хорошо видно, что в процессе удаления адсорбированной волокном воды существенно изменяются спектры целлюлозы, особенно в тех областях, где расположены спектры поглощения самой воды. Это хорошо согласуется с данными Вахба [4] по качественному исследованию влияния влаги на ИК-спектры ГЦ-пленок. Анализ спектральных изменений

показывает, что максимальные отличия между высушеными и увлажненными образцами наблюдаются в области  $3300-3400 \text{ см}^{-1}$ , что заставляет вводить обязательный учет влияния воды на весь контур полосы в области трех микрон, особенно для тех случаев, когда по величине и характеру спектрального распределения этой полосы поглощения делаются выводы о природе OH-групп в целлюлозе и их энергетических характеристиках. Из спектров видно, что полоса поглощения  $1635 \text{ см}^{-1}$  в процессе сушки уменьшается по интенсивности, а ее максимум смещается в коротковолновую область к  $1590 \text{ см}^{-1}$ . Предельное уменьшение интенсивности этой полосы достигает от 63 до 75% в зависимости от типа волокна. Сейчас еще трудно ответить, какова причина существования остаточной полосы в максимально высушеннем образце ГЦ-волокна. Вероятно, при таблетировании в КВг влага не может быть полностью удалена в указанных условиях сушки. Поглощение в этой области может также определяться колебаниями молекулярных группировок самой целлюлозы. Наконец, не исключена возможность, что заметное поглощение для рассматриваемой полосы может быть обусловлено и нарушением закона Ламберта, вследствие более сильного взаимодействия оставшихся адсорбированных молекул воды с ГЦ (например, в виде мономолекулярного слоя). Известно [3, 4], что диффузное поглощение в области  $900-400 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре целлюлозы относится к неплоскостным деформационным колебаниям OH-групп. На рис. 2 видно, что в процессе сушки происходит значительное увеличение пропускания в этой области. Достаточно сильное отличие в изменениях пропускания при сушке различных волокон дает возможность изучать особенности водородной связи в целлюлозных материалах.

На рис. 3 приведены кривые зависимости величины  $K^i$  от частоты для разных типов волокон. Величина  $K^i$  соответствует спектральным изменениям максимально возможной разницы во влагосодержании целлюлозы (назовем этот коэффициент

интегральным —  $K^i_{\text{инт}}$ ). Ниже приведены значения  $K^i_{\text{инт}}$  и абсолютные погрешности  $\delta K$  для ГЦ-волокна типа 2.

	3100	3150	3200	3250	3300	3350	3400	3450	3500	3550	3600
$K^i_{\text{инт}}$	0,32	0,58	0,99	1,25	1,56	1,95	2,40	2,56	2,42	2,05	1,40
$\delta K$	0,09	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,10	0,12	0,14	0,13	0,18

Данные получены из спектров 10 образцов одного и того же волокна. Рассмотрение относительных погрешностей измерений величин  $K^i$  показывает, что для наиболее интересной области спектра ( $3200$ — $3500 \text{ см}^{-1}$ ) величины погрешностей достигают 6—8%. Анализ данных спектральных распределений  $K^i_{\text{инт}}$  для ряда волокон свидетельствует о том, что максимальная разница в показаниях находится в пределах 10%. Поэтому для данных величин погрешностей интегральный эффект не позволяет изучать и различать особенности разных типов ГЦ-волокон. Однако использование

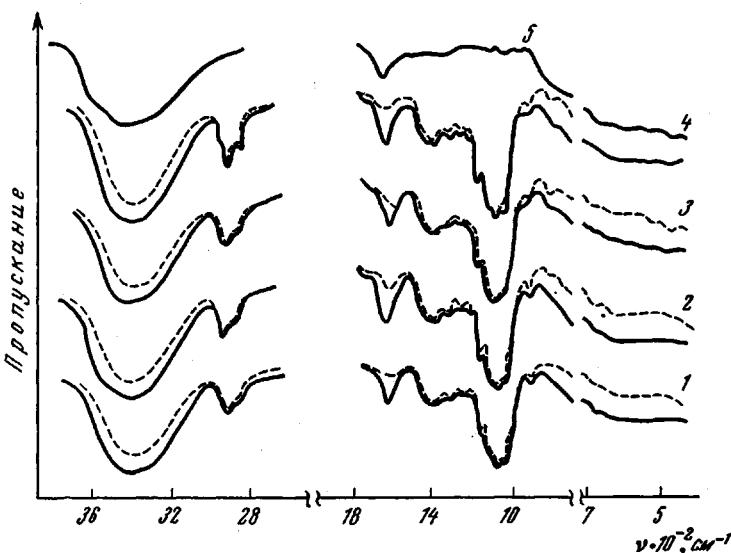


Рис. 2. ИК-спектры увлажненных (сплошные линии) и максимально обезвоженных ГЦ-волокон (пунктирные линии). Здесь и на рис. 3 цифры у кривых — номера образцов в таблице

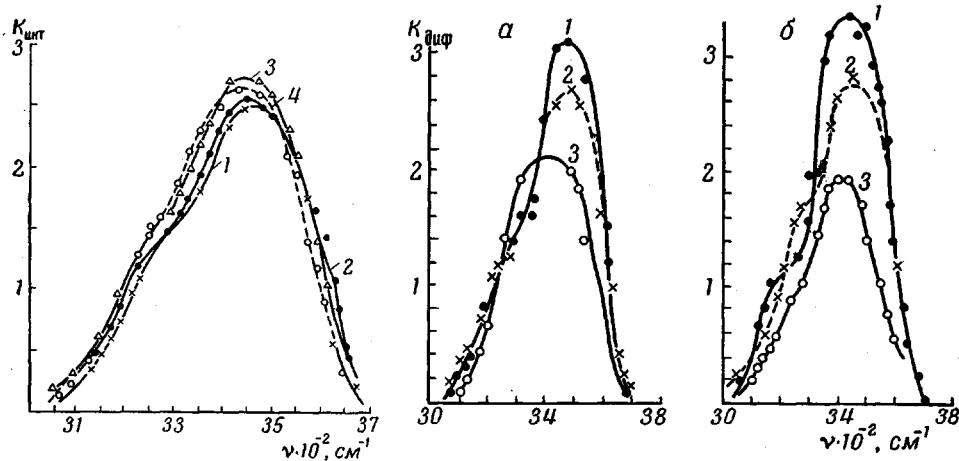


Рис. 3

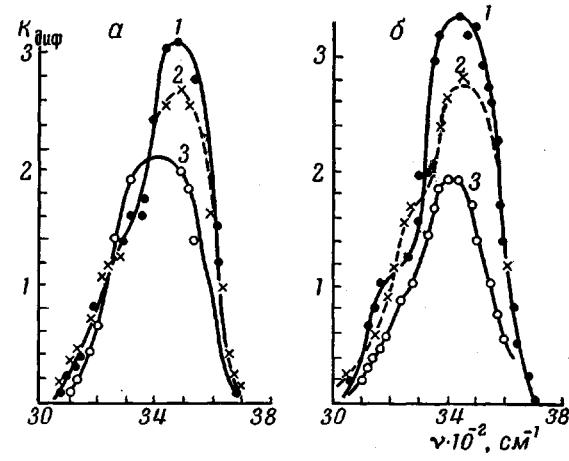


Рис. 4

Рис. 3. Спектральное распределение поправочного интегрального коэффициента  $K^i_{\text{инт}}$  в ИК-спектре ГЦ-волокон

Рис. 4. Спектральное распределение поправочных дифференциальных коэффициентов  $K_{\text{диф}}$  на различных стадиях сушки для неориентированного (а) и ориентированного высокопрочного волокна (б). Обозначения кривых в тексте

данных приведенных выше и кривой рис. 3 позволяет получить первое приближение для нахождения истинного спектрального распределения ГЦ-волокон по вышеуказанной формуле.

Более интересные результаты получены при расчетах коэффициентов  $K^i_{\text{диф}}$  при постадийной сушке (назовем этот эффект дифференциальным  $K^i_{\text{диф}}$ ). Расчетам подвергались данные спектральных изменений четырех типов образцов: 0 — исходная таблетка, 1 — откачка в течение 2 час. при  $20^\circ$ , 2 — дополнительная откачка в течение 5 час. при  $100^\circ$ , 3 — дополнительная откачка при  $125^\circ$  (рис. 4) в течение 2 час. Процесс сушки таблеток проводили последовательно через все 3 стадии непосредственно в кювете. На рис. 4 приведены величины  $K_{0 \rightarrow 1}$ ,  $K_{1 \rightarrow 2}$ ,  $K_{2 \rightarrow 3}$  для невытянутого (а) и высокопрочного (б) волокна. Видно, что разница в  $K^i_{\text{диф}}$  для разных стадий сушки имеет большие значения, чем возможные погрешности измерений. По мере удаления влаги величина  $K^i_{\text{диф}}$  последовательно уменьшается:  $K_{0 \rightarrow 1} = 3-3,5$ ;  $K_{1 \rightarrow 2} = 2,7-2,8$ ;  $K_{2 \rightarrow 3} = 2,1-1,9$ . Кроме этого по мере удаления влаги имеет место и сдвиг максимума в длинноволновую область (от  $3470$  к  $3400 \text{ cm}^{-1}$ ). Это может быть связано с тем, что с увеличением глубины сушки адсорбированная вода характеризуется более сильной Н-связью с молекулами целлюлозы. И так как  $K^i$  есть отношение коэффициентов поглощения для валентных и деформационных колебаний ОН-связи воды, то при увеличении возмущения Н-связью возрастание величины коэффициента поглощения для валентных колебаний меньше, чем для деформационных.

Согласно современным представлениям о структуре целлюлозы неупорядоченная ее область характеризуется различной способностью сорбировать влагу, т. е. можно говорить о наборе или «спектре» неупорядоченных областей целлюлозы. Различные по происхождению целлюлозные материалы характеризуются как различной «водной поверхностью» [5], так и различными величинами теплот смачивания. Наблюдаемое нами непостоянство величины  $K^i_{\text{диф}}$  в зависимости от содержания влаги является еще одним доказательством гетерогенности в неупорядоченных областях целлюлозы.

#### Выводы

1. Исследовано влияние влаги на ИК-спектры целлюлозных волокон. Найдены поправочные коэффициенты, позволяющие в первом приближении по наблюдаемым спектрам рассчитать истинное спектральное распределение для валентных ОН-колебаний.

2. Предложен метод исследования структуры неупорядоченных и «влагодоступных» участков целлюлозы по значениям дифференциальных коэффициентов  $K^i_{\text{диф}}$ .

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
25 I 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Чулановский, С. Я. Хайкина, Оптика и спектроскопия, 23, 709, 1967; А. З. Гаджиев, Оптика и спектроскопия, 23, 722, 1967.
2. Т. Сайдалиев, Ю. Т. Ташпулатов, Х. У. Усманов. Сб. Структура и модификация хлопковой целлюлозы, вып. 8, Ташкент, 1966, стр. 272.
3. Ф. Ф. Сухов, Н. А. Соловьотова, В. А. Каргин, Д. М. Марголин, Ж. прикл. спектроскопии, 6, 388, 1967.
4. Т. Wahba. Arkiv kemi, 29, 390, 1968.
5. Э. З. Файнберг, Н. Б. Михайлов. Высокомолек. соед., 8, 1635, 1966.

#### METHOD OF ASSESSMENT OF THE EFFECT OF WATER ON THE IR-SPECTRA OF CELLULOSE

*M. V. Shablygin, O. A. Nikitina, S. A. Sokolova,  
N. V. Mikhailov*

#### Summary

A study has been made of the effect of adsorbed water on the IR-spectra of various types of hydrated cellulose fibers. It is shown that absorbed water affects strongly the intensity of the  $3000-3700 \text{ cm}^{-1}$  band. On the basis of the results obtained, the integral correction factors  $K^i$  are suggested which take into account the absorption by adsorbed water and permit to determine quickly the true spectral distribution of absorption in the region of the stretching vibrations of the cellulose hydroxyl groups. A method of investigation of the fine structure of fibers from the kinetics of moisture elimination has also been elaborated. This method makes use of the differential values of the correction factor.