

УДК 541.64 : 543.422.4 : 539.3

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОЙ
НЕОДНОРОДНОСТИ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

*Гусев С. С., Калуцкая Э. П., Александрович И. Ф.,
Розенберг А. Я.*

Метод спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения в ИК-области использован для изучения анизотропии поглощения технических пленок гидратцеллюлозы. По дихроизму полосы 1162 см^{-1} произведена оценка относительного изменения молекулярной ориентации приповерхностных и внутренних слоев полимерных пленок. Показано, что для пленок характерно наличие высокоориентированной оболочки, степень ориентации и размеры которой зависят от толщины образца. Подтверждена более низкая ориентация внутренних слоев и доказано существование градиента молекулярной ориентации с его распределением вдоль сечения по нормали к поверхности. Изменение ориентации при переходе от поверхности к внутренним слоям носит немонотонный характер. Максимальная ориентационная неоднородность вдоль сечения свойственна тонким пленкам гидратцеллюлозы.

В результате развития представлений о структуре полимеров для большинства из них установлено наличие гетерогенности на молекулярном и надмолекулярном уровнях, что существенным образом оказывается на всем комплексе свойств полимерных материалов и прежде всего на их физико-механических показателях. Поэтому исследование свойств таких систем, а также причин, обусловливающих структурную неоднородность, представляется актуальной задачей. Решение ее, однако, требует разработки и применения методов локального исследования структурных изменений. В этом отношении весьма перспективны методы развивающейся ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [1], позволяющие исследовать поверхностные слои полимеров. Учитывая, что до настоящего времени все еще слабо изучен вопрос о взаимосвязи спектральных проявлений и особенностей структурных превращений целлюлозы и ее производных, были рассмотрены возможности и условия использования поляризационных ИК-спектров НПВО для изучения анизотропии поглощения целлюлозных материалов, наведенной посредством ориентационных воздействий. В данной работе представлены результаты использования метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) для исследования характера ориентационной неоднородности технических пленок гидратцеллюлозы (ГЦ) разной толщины вдоль их сечения.

Спектры МНПВО были получены на спектрометре UR-20 в области частот $700-4000 \text{ см}^{-1}$. Для записи спектров использовали две пары оригинальных приставок МНПВО 12- и 8-кратного отражения на оптических элементах из кристалла KRS-5. Углы падения луча на элемент соответственно 45 и 55° значительно пре восходили критический для целлюлозных материалов ($\sim 39^\circ$) и обеспечивали разную глубину проникновения излучения в образец. Светопропускание приставок в указанном интервале частот находилось в пределах $55-45\%$. Поляризацию излучения с эффективностью 99% осуществляли нестандартным германиевым поляризатором отражения (пропускание $35-30\%$), который устанавливали перед входной щелью монохроматора таким образом, чтобы колебания электрического вектора были параллельны щели. Идентичность условий измерения спектров обеспечивали выстав-

лением путем прижима образца к элементу одинакового фонового поглощения в интервале 1800–2000 cm^{-1} и сохранением постоянной нулевой линии приставок. Исследованы две серии пластифицированных глицерином пленок ГЦ разной толщины, полученных из линтерной и сульфатной целлюлозы*. Пленки разной толщины получали изменением подачи вискозы при постоянной скорости циркуляции осадительной ванны и соблюдения идентичности всех технологических параметров для каждой серии образцов.

Некоторые особенности спектрофотометрирования по методу МНПВО пленок ГЦ могут быть представлены в сравнении со спектрами, которые были получены другими способами подготовки образца для измерения (рис. 1). Так, непосредствен-

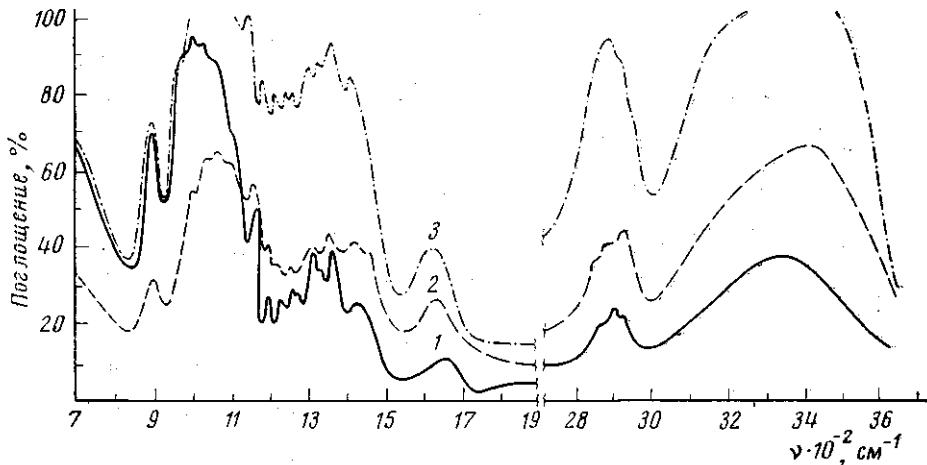


Рис. 1. ИК-спектры гидратцеллюлозных пленок ($d \sim 15 \mu\text{м}$); МНПВО, угол падения 45° (1), таблетка с КВг (2) и ИК-спектр пропускания (3)

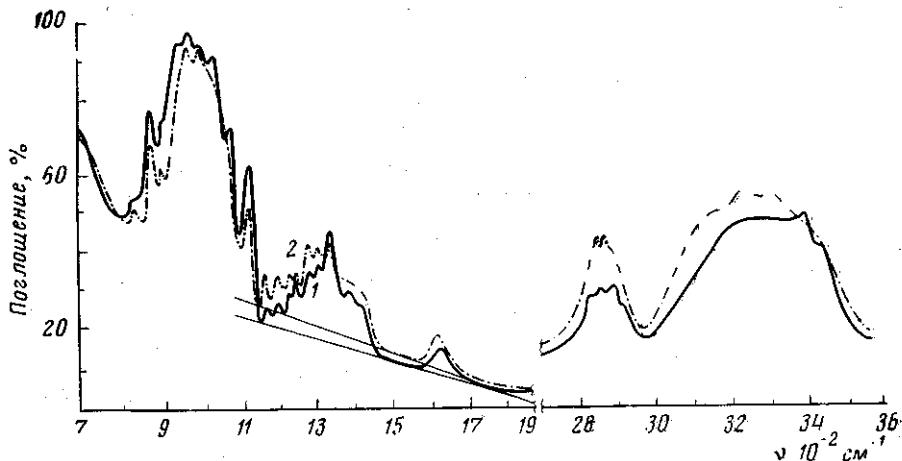


Рис. 2. ИК-спектры МНПВО гидратцеллюлозных пленок в поляризованном излучении при угле падения 45° , когда электрический вектор параллелен (1) и перпендикулярен (2) направлению вытяжки

ная информация по пропусканию наиболее тонких технических пленок из-за сильного их поглощения может быть использована не из всех спектральных интервалов. Применение же твердой иммерсии не позволяет привлекать спектральные характеристики для решения поставленной задачи по причине механического разрушения исходной структуры. Преимущество метода МНПВО в этом плане очевидно, к тому же спектрам МНПВО свойственны довольно высокая контрастность и четкость разделения полос. Сходство спектров МНПВО со спектрами пропускания позволяет использовать для них известные отнесения частот для целлюлозных материалов [2–5]. Анализом спектров МНПВО в поляризованном свете (рис. 2) подтверждается

* Образцы технической гидратцеллюлозной оболочки были получены в ОПЦ Могилевского завода искусственного волокна им. В. В. Куйбышева.

высокая анизотропия приповерхностных слоев пленок ГЦ, причем характер чувствительности полос к поляризации аналогичен, как и для целлюлозы II, полученной, например, путем мерсеризации волокон рами [6]. Некоторые имеющиеся различия в распределении интенсивности в области $950\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ следует, по-видимому, отнести за счет различного происхождения сравниваемых образцов.

Наличие общей молекулярной ориентации, которая приводит к возникновению анизотропии оптических и механических свойств полимера может устанавливаться путем определения дихроизма, измеряемого как отношение оптических плотностей π - и σ -компонент. Провести раздельную оценку влияния на дихроизм ориентаций структурных элементов на молекулярном и надмолекулярном уровне затруднительно. В случае производных целлюлоз это усугубляется еще и взаимодействием колебаний. Поэтому по изменению дихроизма отдельных полос можно говорить лишь об относительном изменении общей ориентации элементов структуры вдоль выбранного направления.

Для изучения характера изменения дихроизма пленок ГЦ в данной работе была использована π -полоса при 1162 см^{-1} , которая относительно свободна от наложений и достаточно интенсивна. К сожалению, по отнесению этой характерной для спектров углеводов полосы до настоящего времени не существует единого мнения [2–4]. Однако, учитывая полную корреляцию ранее полученных данных по изменению дихроизма полосы 1162 см^{-1} в зависимости от степени фильтрной и пластификационной вытяжек пленки с результатами акустических измерений анизотропии [7], физико-механических свойств и двойного лучепреломления [8], можно говорить, что дихроизм указанной полосы в определенной мере характеризует молекулярную ориентацию относительно направления вытяжки, что возможно только в случае преимущественного расположения момента колебательного перехода вдоль направления цепей. Не занимаясь специально вопросами отнесения, но имея в виду вышеуказанное, а также высокий дихроизм этой полосы, видимо, предпочтительнее отнесение ее к поглощению связей СО [2, 6]; причем в любом случае, независимо от того, принадлежат ли они пиранозному циклу или мостику, анизотропия их поглощения может использоваться для характеристики изменения молекулярной ориентации ГЦ.

Дихроизм полосы 1162 см^{-1} рассчитывали как отношение $R = \frac{\lg(I_0/I)_{||}}{\lg(I_0/I)_{\perp}}$ где I_0 и I – интенсивности падающего и отраженного из-

лучения соответствующей поляризации. Измерение интенсивности производили методом базисной линии, способом проведения которой указан на рис. 2. Предварительная экспериментальная оценка оптических констант ГЦ из спектров НПВО, согласно методике [9], показала, что при 1162 см^{-1} $K \approx 0,08$, что обосновывает правомерность формального использования закона Бугера. Изменение свойств при переходе от поверхности к внутренним слоям пленок ГЦ обсуждалось в литературе. Так, электронно-микроскопическими исследованиями [10] показано, что структура пленок неоднородна по сечению. Пленка имеет тонкую, плотную, хорошо ориентированную оболочку, за которой находится переходный слой. Далее следует вакуольная зона, представляющая собой слой пустот, образующихся в результате выделения при регенерации газообразных продуктов разложения, выход которым затруднен отвердевшей оболочкой. Основную часть пленки представляют внутренние слои. Более детальные исследования затруднялись отсутствием других надежных способов раздельного изучения слоев.

Из данных рис. 3 следует, что ориентация приповерхностных слоев вискозной оболочки находится в очевидной зависимости от толщины последней и, кроме того, для одного и того же образца приповерхностные слои неоднородны по своему состоянию ориентации. Спектры МНПВО при угле падения 55° характеризуют поглощение более тонкого приповерхностного слоя, чем спектры при угле 45° . Глубина проникновения луча соответственно ~ 1 и $\sim 1,7\text{ мкм}$. Более высокие значения дихроизма, полученные при углах падения 55° , свидетельствуют о том, что верхний слой имеет более высокую

степень ориентации, чем глубинный. Падение степени ориентации верхнего слоя с увеличением толщины пленки, вероятно, вызывается уменьшением размеров высокоориентированной оболочки для более толстых образцов. При угле падения 45° кривая зависимости дихроизма от толщины пленки проходит через максимум, что представляет значительный интерес. Этот факт свидетельствует о том, что более глубинные слои являются наиболее ориентированными для пленок толщиной 25–30 мкм. Для всех прочих образцов ориентация слоя, простирающегося на глубину $\sim 1,7$ мкм, ниже. Исходя из предполагаемой в работе [10] оценки размеров слоев, при такой глубине проникновения излучение будет захватывать и вакуольную зону. Поэтому, вероятно, можно говорить о том, что для пленок толщиной

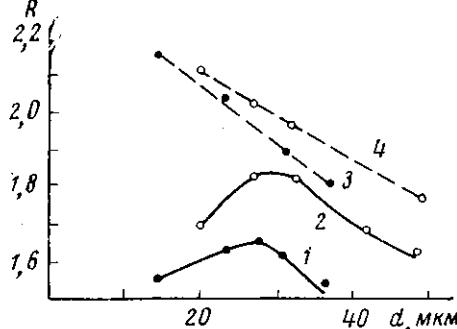


Рис. 3

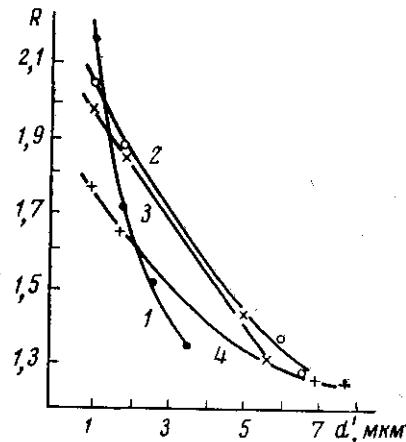


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость дихроизма полосы 1162 см^{-1} от толщины гидратцеллюлозных пленок, полученных из линтерной (2, 4) и сульфатной (1, 3) целлюлозы; спектры МНПВО записаны при углах падения 45° (1, 2) и 55° (3, 4)

МНПВО
Рис. 4. Изменение дихроизма полосы 1162 см^{-1} в зависимости от глубины залегания слоя для гидратцеллюлозных пленок толщиной 19 (1), 25 (2), 35 (3) и 44 (4) мкм

25–30 мкм вакуольная зона не столь ярко выражена как для образцов другой толщины, что совпадает с мнением [11] о наличии более плотной переходной зоны от поверхности к внутренним слоям именно у таких пленок.

С целью определения состояния ориентации внутренних слоев было проведено удаление верхней оболочки у пленок путем шлифовки и дальнейшей полировки способом, который используется при обработке мягких кристаллов и исключает возможность наведения дополнительной ориентации. При этом были учтены рекомендации работы [12], в которой способы полировки использованы для синтетических полимеров. Механическая обработка практически не приводила к ухудшению качества поверхности по сравнению с исходным, что было установлено микроскопическим изучением шлифов. Спектральный анализ на содержание оксигрупп показал, что заметных окислительных процессов при обработке не протекало. Полученными данными по анизотропии поглощения шлифов на разном удалении от поверхности (рис. 4) подтверждается предполагаемая более низкая ориентация внутренних слоев и доказывается существование градиента молекулярной ориентации с его распределением вдоль сечения по нормали к поверхности. В целом изменение ориентации при переходе от поверхности к внутренним слоям образца носит немонотонный характер. Процесс образования регенерированной целлюлозы в сложной отверждающейся системе сопровождается, в частности, возникновением на границе раздела либо жесткой, либо эластичной сетки, которая, изменяя кинетические и стехиометрические условия реакции, приведет к возникновению химической гетерогенности системы. Посредством характерного для ГЦ сильного меж-

молекулярного взаимодействия влияние границы приведет к возникновению гетерогенности надмолекулярных образований. Это повлияет на реализацию определенного типа распределения градиента молекулярной ориентации. В рассматриваемом случае величина градиента ориентации имеет тенденцию к увеличению по мере уменьшения толщины пленки и, таким образом, максимальная ориентационная неоднородность вдоль сечения свойствена самым тонким пленкам. Различия в ориентационной неоднородности по разным пленкам могут быть следствием невозможности обеспечения эквивалентного режима их формирования.

Многие особенности влияния различных типов гетерогенности [13] на свойства полимеров еще не выяснены, однако, следуя приведенным данным и существующим точкам зрения [14], оптимальность свойств может быть достигнута при определенном уровне структурной неоднородности материала. Возможно, что экспериментальные методы спектроскопии МНПВО окажутся полезными для нахождения этого уровня в практических случаях оптимизации условий формирования изделий, чтобы структура и механические свойства материала полностью отвечали бы условиям его эксплуатации.

Филиал института физики
АН БССР

Поступила в редакцию
15 II 1977

Литература

1. Н. Харрик, Спектроскопия внутреннего отражения, «Мир», 1970.
2. Р. Г. Жбанков, Иракрасные спектры и структура углеводов, «Наука и техника», 1972.
3. C. Y. Liang, R. H. Marchessault, J. Polymer Sci., **37**, 385, 1959.
4. J. Dechant, Faserforsch. und Textiltechn., **19**, 491, 1968.
5. M. Tsuboi, J. Polymer Sci., **25**, 159, 1957.
6. R. H. Marchessault, C. Y. Liang, J. Polymer Sci., **43**, 71, 1960.
7. С. Г. Осинин, М. П. Носов, В. М. Ирклей, Л. Д. Ногайцева, Физико-химич. механизма материалов, «Наукова думка», 1972, 87.
8. А. Я. Розенберг, Кандидатская диссертация. Моск. обл., г. Мытищи, ВНИИВ, 1975.
9. С. С. Гусев, В. И. Головачев, Оптика и спектроскопия, **41**, 1976, 562.
10. G. Jayme, K. Balsler, Das Papier, **19**, 572, 1965.
11. G. Jayme, K. Balsler, Svensk. papperstidn., **70**, 655, 1967.
12. J. H. Kallweit, B. Szesny, Colloid and Polymer Sci., **254**, 299, 1976.
13. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., **A17**, 2358, 1975.
14. В. Н. Кулезнёв, Докторская диссертация, Москва, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1973.

SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF THE ORIENTATIONAL HETEROGENEITY OF HYDRATED CELLULOSE

Gusev S. S., Kaluzhskaja E. P.,* Alexandrovitch I. F., Rosenberg A. Ya.

Summary

Anisotropy of absorption of hydrated cellulose commercial films by the ATR-IR-spectroscopic technique has been studied. The evaluation of the relative change of the molecular orientation of surface and inner layers was carried out using IR-dichroism of 1162 cm^{-1} band. The existence of the highly oriented capsule has been shown. The degree of capsule orientation and its size depend on the film's thickness. The fact of lower orientation of inner layers was confirmed and the existence of molecular orientation gradient was proved. It was shown that the orientation change from surface to inner layers is nonmonotonous. Thin films of hydrated cellulose are characterized by the maximum orientational heterogeneity along the crosssection being dependent on the distance from the surface.