

УДК 541.64:543.422.4:547.458.81

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАТАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Калуцкая Э. П., Гусев С. С.

Путем применения дифференциального метода записи получены и интерпретированы спектры поглощения воды, сорбированной целлюлозой при различных относительных влажностях атмосферы. Показано, что при сорбции первых же порций влаги молекулы воды образуют водородные связи с гидроксилами целлюлозы, проявляя в основном протонодонорные свойства. Водородные мостики, образуемые ОН-связями молекулы воды, существенно различны по прочности, что приводит к потере молекулой воды своей симметрии. При дальнейшей гидратации наблюдается появление гидратных структур на ранее сорбированных молекулах воды, причем для целлюлозы природной структурной модификации характерно наличие таких структур при более низких степенях влажности, чем для мерсеризованной целлюлозы. Спектрально обнаружено, что гидратация при больших относительных влажностях ($>50\%$) сопровождается разрушением системы водородных связей между гидроксилами полимера. Но для мерсеризованной целлюлозы эти процессы выражены в значительно большей степени, чем для целлюлозы природной структурной модификации. Установлено, что наблюдаются оптимальные значения относительных влажностей атмосферы (50–70%), при которых целлюлоза имеет наибольшую степень упорядоченности структуры.

Проблеме взаимодействия целлюлозных материалов с водой уделялось много внимания, но до настоящего времени остается дискуссионным ряд вопросов, связанных с механизмом и закономерностями сорбции, характером структурных изменений полимера, состоянием и структурой воды в нем в зависимости от степени влажности атмосферы. ИК-спектральный анализ позволяет получать разнообразные сведения о строении O_mH_n группировок, их влиянии на те соединения, в которые они входят, а также о характере межмолекулярных взаимодействий в присутствии таких группировок. Однако, несмотря на большую информативность, этот метод практически не применялся для изучения системы целлюлоза – вода. Вызвано это тем, что наличие интенсивного поглощения собственных OH-групп целлюлозы не позволяло в полной мере охарактеризовать спектральные особенности взаимодействия целлюлозных материалов с водой. В настоящей работе представлены результаты применения дифференциального метода записи спектров для исследования гидратации целлюлозы природной структурной модификации и мерсеризованной целлюлозы.

Для спектральных измерений методом прямого прессования напыленного слоя волокон были изготовлены тонкие пленки, максимальная толщина которых не превышала 7 мкм. Образцы помещали в бумажную диафрагму, отверстие которой соответствовало сечению луча спектрофотометра. Основным требованием при дифференциальной записи является равенство поглощения обоих образцов (измеряемого и образца сравнения), поэтому пленки подбирали таким образом, чтобы при записи друг относительно друга обеспечивалась полная компенсация их поглощения и прибор регистрировал прямую фоновую линию. Затем положение пленок в диафрагме фиксировали. После сушки обоих образцов и записи фоновой линии один из них последовательно увлажняли в атмосфере с относительной влажностью 7, 11, 33, 52,

75, 84, 98% и регистрировали его спектр относительно сухого образца, сохранявшегося в герметичных условиях. Полученные таким образом спектральные изменения обусловлены только поглощением сорбированной воды и превращениями полимера в результате взаимодействия с молекулами воды.

Для записи спектров пленки помещали между окошками из кристалла KRS-5 и герметизировали при помощи вакуумной замазки, предварительно нанесенной на края окошек. Положение сухого и увлажненного образцов относительно луча спектрофотометра поддерживали строго неизменным при записи спектров всей серии влажностей гидратированной пленки. Пленки сушили в вакуумной печи при температуре $120 \pm 5^\circ$ и давлении $9,8 \cdot 10^3 \text{ н/м}^2$ в течение 3 час., их влажность принималась за нулевую.

Гидратацию образцов проводили при комнатной температуре в эксикаторах над насыщенными растворами солей, которые обеспечивали определенную относительную влажность [1]. Время кондиционирования 3 суток. При дифференциальной записи пленок, гидратированных в парах тяжелой и полутяжелой воды, с целью исключения разбаланса начального соотношения интенсивностей полос поглощения гидроксилов сухого и увлажненного образцов вследствие замещения водорода гидроксильных групп на дейтерий оба образца сначала увлажняли в парах тяжелой и полутяжелой воды, затем сушили в вакуумной печи, после чего один из них гидратировал при той же относительной влажности. Полутяжелая вода была получена путем смешивания тяжелой (80%) и легкой воды (20%) и представляла собой смесь D_2O , HDO и H_2O с преимущественным содержанием D_2O и HDO , что контролировалось по соотношению интенсивностей полос поглощения деформационных колебаний компонентов.

Спектры записывали на спектрофотометре Specord IR-75 в интервале частот 4000 – 700 см^{-1} . При дифференциальной записи линейность шкалы пропусканий в пределах анализируемых пропусканий сохранялась. При расчете оптических плотностей полос поглощения их пиковую интенсивность определяли относительно фона, который наблюдался в спектре при гидратации образца в среде с заданной относительной влажностью.

Для исследований использовали волокна хлопковой целлюлозы (марля), хроматографическую бумагу марки «Б» и мерсеризованную целлюлозу. Мерсеризованная целлюлоза была получена обработкой хроматографической бумаги марки «Б» раствором NaOH с концентрацией 250 г/л в течение 90 мин., после чего отмыта дистиллированной водой до нейтральных промывных вод и высушена на воздухе.

Из сопоставления спектров, представленных на рис. 1, следует, что характер спектральных распределений исследуемых образцов целлюлозы зависит от относительной влажности среды, в которой они кондиционировались. Так, в области валентных колебаний ОН-групп целлюлозы (3000 – 3600 см^{-1}) гидратация полимера обоих структурных модификаций сопровождается уширением полосы поглощения гидроксилов как со стороны низких, так и высоких частот. Однако если в спектрах целлюлозы природной структурной модификации по мере увеличения влажности среды наблюдается постепенный рост интенсивности поглощения в максимуме полосы поглощения гидроксилов, то для мерсеризованной целлюлозы такая зависимость выполняется только при гидратации в атмосфере с относительной влажностью не выше 75%. Дальнейшее увеличение влажности среды вызывает уменьшение пиковой интенсивности полосы ν_{OH} колебаний гидроксилов.

Дифференциальная запись, проведенная для более детального выявления спектральных особенностей гидратации целлюлозы в диапазоне частот 3000 – 3700 см^{-1} , показала, что если высушенные образцы при записи друг относительно друга дают прямую фоновую линию, то сорбция первых же порций влаги одним из них приводит к появлению двух полос поглощения с максимумами ~ 3200 и 3500 см^{-1} для всех исследуемых модификаций целлюлозы (рис. 2). Вследствие отсутствия принципиальных различий в спектральных проявлениях гидратации хлопковой целлюлозы и хроматографической бумаги на рисунках приведены только спектры хроматографической бумаги.

Как при дифференциальной, так и при обычной записи в спектрах, увлажненных после сушки образцов, также обнаруживается полоса поглощения с максимумом $\sim 1640 \text{ см}^{-1}$. Как известно, область 1610 – 1640 см^{-1} характерна для деформационных колебаний молекулярноадсорбированной H_2O [2]. Поэтому по наличию в спектрах полосы поглощения 1640 см^{-1}

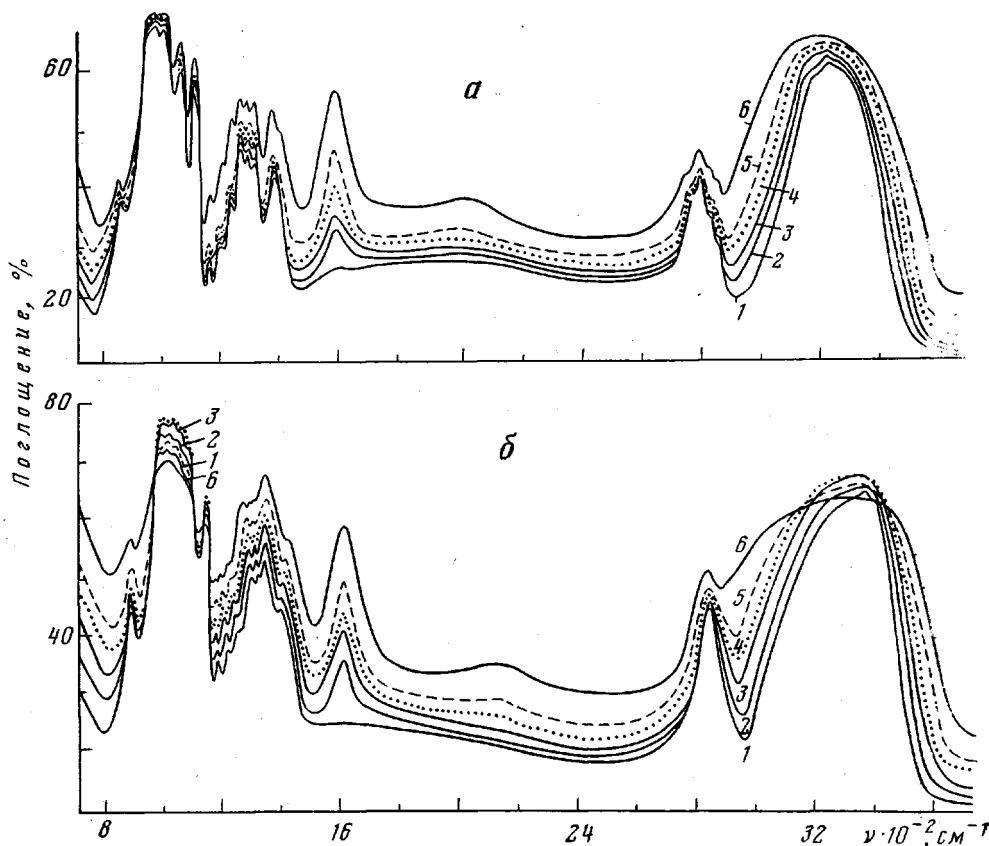


Рис. 1. ИК-спектры образцов хроматографической бумаги (а) и мерсеризованной целлюлозы (б), гидратированных при относительных влажностях 0 (1), 33 (2), 52 (3), 75 (4), 84 (5) и 98% (6)

можно судить о присутствии в гидратированных образцах целлюлозы молекул сорбированной воды. Кривые зависимости оптической плотности полос поглощения 3200 , 3560 и 1640 см^{-1} от относительной влажности атмосферы (рис. 3) идентичны для всех трех полос и имеют вид характерный для изотерм сорбции целлюлозных материалов [3]. Это позволяет полагать, что полосы поглощения с максимумами ~ 3200 и 3560 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями сорбируемых полимером молекул воды.

Следует отметить, что в спектрах даже сильно гидратированных образцов отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний свободных молекул воды, максимумы которых приходятся на 3665 см^{-1} (симметричное колебание) и 3755 см^{-1} (антисимметричное колебание) [1, 2]. Не наблюдается и полос поглощения несвязанных OH-групп. Значительное смещение полос поглощения ν_{on} колебаний молекул воды в область низких частот свидетельствует о том, что сорбированная полимером вода находится в связанном состоянии и при взаимодействии с активными центрами сорбции целлюлозы, которыми являются гидроксили [4], молекулы воды в основном проявляют протонодонорные свойства.

Большое расстояние между максимумами полос поглощения 3200 и 3560 см^{-1} ($\Delta\nu \sim 360\text{ см}^{-1}$) свидетельствует о том, что OH-связи молекул сорбированной воды образуют существенно различные по силе водородные мостики, что приводит к потере молекулой воды своей симметрии. Согласно работе [5], когда разделение полос превышает 300 см^{-1} , взаимосвязь колебаний можно пренебречь и считать ν_{on} колебания локализован-

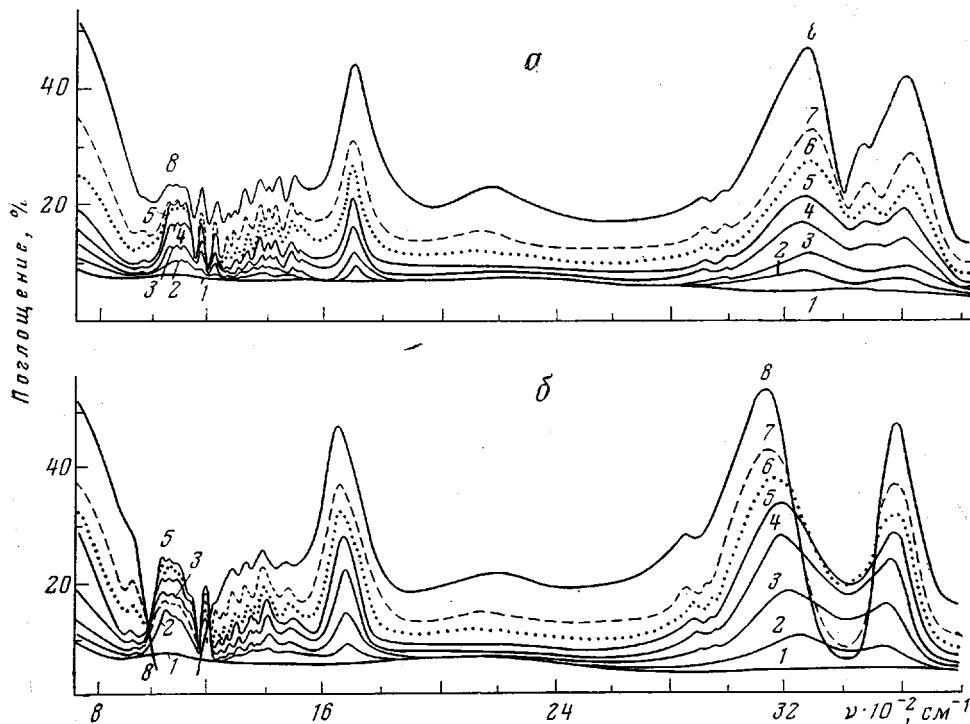


Рис. 2. Дифференциальные ИК-спектры образцов хроматографической бумаги (а) и мерсеризованной целлюлозы (б), гидратированных при относительных влажностях 0 (1), 7 (2), 11 (3), 33 (4), 52 (5), 75 (6), 84 (7), 98% (8)

ными отдельно в каждой связи. Тогда полосу поглощения с максимумом $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$ следует отнести к колебаниям ОН-связей молекул H_2O , образующих сильную Н-связь с атомом кислорода гидроксилов целлюлозы. Полоса 3560 см^{-1} обусловлена колебаниями ОН-связей, имеющих слабое возмущение. Потеря молекулами сорбированной воды своей симметрии при образовании водородных связей с гидроксилами целлюлозы подтверждается почти полным совпадением максимумов полос поглощения $\nu_{\text{ОН}}$ колебаний легкой и полутяжелой воды при гидратации в парах НДО (рис. 4).

В дифференциальных спектрах целлюлозы природной структурной модификации, кондиционированной при 33% относительной влажности, наблюдаются следы полосы поглощения в области 3400 см^{-1} , интенсивность которой по мере увеличения степени гидратации растет. Признаков присутствия аналогичной полосы в дифференциальных спектрах мерсеризованной целлюлозы, гидратированной при 33% относительной влажности, не обнаружено. Дальнейшее увлажнение образца мерсеризованной целлюлозы вообще приводит к снижению интенсивности поглощения в области 3400 см^{-1} . Наблюдаемое различие в спектрах двух модификаций целлюлозы, по-видимому, может быть объяснено исходя из следующих представлений.

В работе [6] было показано, что начиная с определенных значений давлений паров сорбируемая полимерами, в том числе и целлюлозой, вода имеет тенденцию к образованию гидратных структур (кластеров). Последние представляют собой молекулы воды, возмущенные водородными связями друг с другом и сорбированные на первично-сорбированных молекулах воды. Согласно литературным данным [1, 7], образование таких гидратных структур сопровождается появлением в спектре полосы поглощения в области 3400 см^{-1} . Наличие поглощения в этой области в спектрах

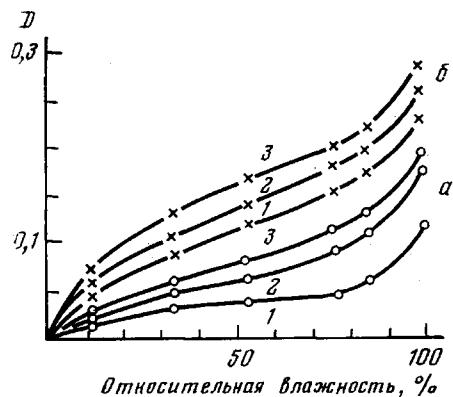


Рис. 3. Зависимость оптической плотности полос поглощения с максимумами ~ 1640 (1), 3200 (2) и 3560 см^{-1} (3) от относительной влажности для хроматографической бумаги (а) и мерсеризованной целлюлозы (б)

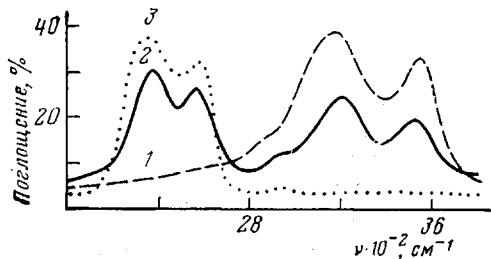


Рис. 4. Дифференциальный ИК-спектр мерсеризованной целлюлозы, гидратированной в парах H_2O (1), HDO (2), D_2O (3) при относительной влажности $\sim 60\%$

целлюлозы природной структурной модификации, очевидно, свидетельствует об образовании гидратных структур на гидроксилах полимера. Отсутствие спектральных признаков образования кластеров в мерсеризованной целлюлозе при небольших значениях влажности, видимо, связано с наличием большего количества активных центров сорбции вследствие более высокой аморфности полимера и более ослабленным межмолекулярным взаимодействием в нем [3, 4].

В спектре целлюлозных материалов имеется интенсивная широкая полоса поглощения с максимумом в интервале частот 3250 – 3450 см^{-1} для целлюлозы природной структурной модификации и 3300 – 3500 см^{-1} для мерсеризованной целлюлозы (рис. 1), которая обусловлена валентными колебаниями гидроксилов, включенных в водородную связь. Уменьшение интенсивности поглощения мерсеризованной целлюлозы в этой спектральной области при гидратации в атмосфере с большой относительной влажностью, очевидно, является следствием разрушения системы водородных связей между гидроксилами полимера под влиянием молекул воды. Причем для мерсеризованной целлюлозы эффект падения интенсивности поглощения в области 3400 см^{-1} за счет разрушения Н-связей превалирует над эффектом увеличения поглощения в этой области вследствие возможного появления кластеров, в то время как для целлюлозы природной структурной модификации наблюдается обратная зависимость. Разрушение водородных связей между гидроксилами полимера ведет к увеличению количества активных центров сорбции, что в результате обуславливает увеличение интенсивности полос поглощения с максимумами ~ 3200 и 3560 см^{-1} при больших степенях гидратации.

При гидратации образцов в атмосфере с относительной влажностью, близкой к максимальной, в спектрах целлюлоз обоих структурных модификаций появляется широкая слабая полоса с максимумом $\sim 2100 \text{ см}^{-1}$. Эта полоса характерна для спектра жидкой воды и относится к составному колебанию $\nu_\alpha + L$ (ножничное+либрационное колебание) [1, 2]. Полоса поглощения валентных колебаний жидкой H_2O находится в области 3400 см^{-1} . Одновременное присутствие в спектре целлюлозы этих полос связано, видимо, с появлением в ней при больших степенях увлажнения жидкой воды или воды в состоянии, близком к жидкому. Наличие ее может быть следствием конденсации влаги в порах и капиллярах целлюлозы.

Сорбция первых же порций влаги после сушки приводит к уменьшению диффузности спектров и увеличению пиковых интенсивностей всех полос поглощения в интервале частот $3000-800 \text{ см}^{-1}$ в спектрах целлюлоз обеих структурных модификаций. Тенденция к таким спектральным изменениям усиливается по мере дальнейшего увлажнения, несмотря на увеличивающееся светорассеяние, которое обычно сопровождается ростом размытости спектра. Общее увеличение интенсивности полос поглощения и уменьшение диффузности спектра характерно для процессов кристаллизации и роста степени упорядоченности структуры полимеров и многих производных целлюлозы [8]. Поэтому наблюдаемые в нашем случае спектральные изменения могут быть объяснены увеличением упорядоченности структуры целлюлозы под влиянием сорбированной влаги. Так как сорбция даже небольших количеств воды сопровождается увеличением сегментальной подвижности макромолекул целлюлозы [3], то возникшие в процессе сушки напряжения, по-видимому, в значительной степени могут сниматься в области низкого давления паров поглощенной влаги. При этом часть звеньев макромолекул целлюлозы, которые ранее не входили в высокоупорядоченные области, по всей вероятности, могут релаксировать с выравниванием сегментов цепей вдоль областей, уже имеющих упорядоченную структуру.

Однако уменьшение диффузности спектра и одновременное увеличение интенсивности полос поглощения наблюдаются только при гидратации до определенных степеней влажности образцов, которые достигаются при 52 и 75% относительной влажности атмосферы соответственно для мерсеризованной целлюлозы и целлюлозы природной структурной модификации. Последующее увлажнение существенно не изменяет диффузности спектра обоих видов целлюлоз, но сопровождается значительным уменьшением интенсивности поглощения в области $1000-1200 \text{ см}^{-1}$ в спектре мерсеризованной целлюлозы. Выше было показано, что в сильногидратированных образцах мерсеризованной целлюлозы наблюдается разрушение системы водородных связей между гидроксилами полимера, на которое указывает уменьшение поглощения в области 3400 см^{-1} . Учитывая этот экспериментальный факт, а также данные работы [8] по спектральному проявлению изменения степени упорядоченности некоторых целлюлозных материалов, уменьшение интенсивности поглощения в интервале частот $1000-1200 \text{ см}^{-1}$, по-видимому, может быть связано с ухудшением упорядоченности структуры мерсеризованной целлюлозы при больших степенях гидратации. Разупорядочение структуры полимера может происходить вследствие возникновения дополнительных напряжений при вторжении молекул сорбированной воды в полуупорядоченные участки полимера. Таким образом, из полученных результатов следует, что очевидно, наблюдаются оптимальные значения относительной влажности атмосферы (50–70%), при которых целлюлоза исследуемых модификаций имеет наибольшую степень упорядоченности. Это хорошо коррелирует с данными работы [9], полученными рентгеновским методом.

Спектральные изменения, имеющие место в области $800-3000 \text{ см}^{-1}$, при гидратации образцов выражены в значительно большей степени для мерсеризованной целлюлозы, чем для целлюлозы природной структурной модификации. Следовательно, мерсеризованная целлюлоза в большей степени подвержена структурным превращениям под влиянием сорбированной воды.

Авторы выражают благодарность Г. В. Юхневичу за участие в обсуждении результатов работы.

Могилевский филиал
Института физики
АН БССР

Поступила в редакцию
10 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Цундель, Гидратация и межмолекулярное взаимодействие, «Мир», 1972.
 2. Г. В. Юхневич, Инфракрасная спектроскопия воды, «Наука», 1973.
 3. С. П. Папков, Э. З. Файнберг, Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой, «Химия», 1976.
 4. Н. И. Кленкова, Структура и реакционная способность целлюлозы, «Наука», 1976.
 5. L. J. Bellamy, R. J. Pase, Spectrochim. acta, A28, 1869, 1972.
 6. H. W. Starkweather, Macromolecules, 8, 476, 1975.
 7. А. В. Калякин, Г. А. Кривенцова, Состояние воды в органических и неорганических соединениях, «Наука», 1973.
 8. Р. Г. Жбанков, В. П. Комар, М. И. Романова, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 8, 157, 1966.
 9. И. Ф. Кайминь, Г. П. Веверис, Т. Г. Кутузова, В. Я. Солима, Химия древесины, 14, 22, 1973.
-

STUDY OF THE CELLULOSE HYDRATION BY IR-SPECTROSCOPY METHOD

Kalutskaya E. P., Gusev S. S.

Summary

The absorption spectra of water sorbed by cellulose at various values of relative atmospheric humidity have been obtained and interpreted by differential recording method. It was shown that at the sorption of first portions of the water the water molecules form the hydrogen bonds with cellulose hydroxyls providing the protonodonor properties. This results in the loss of the symmetry of the water molecule. At the further hydration the hydrate structures are formed on the water molecules sorbed earlier. It was found that at high value of relative humidity ($>50\%$) the hydration is accompanied by the degradation of hydrogen bonds system between the hydroxyls of a polymer. The difference between the processes of hydration for native and mercerized cellulose was shown. It was found that the maximum degree of the structure regularity of cellulose was observed at 50–70% of relative humidity.
