

УДК 541.64:543.422.4:547.458.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАТАЦИИ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

*Калуцкая Э. П., Гусев С. С., Косточки А. В.,
Бердникова Т. М.*

Путем записи спектров увлажненного образца относительно аналогичного сухого получены и интерпретированы спектры поглощения сорбированной нитратами целлюлозы воды в зависимости от относительной влажности атмосферы и содержания азота. Показано, что для образцов с неполным замещением в основном характерно взаимодействие молекул воды с незамещенными гидроксилами, причем при малых степенях гидратации преимущественно только одна ОН-связь молекулы воды участвует в образовании водородных связей. В спектрах гидратированных образцов с большим содержанием азота наблюдаются полосы поглощения молекул воды, возмущенных слабыми водородными связями с нитратными группами. Охарактеризованы образующиеся при этом взаимодействии комплексы. Гидратация при больших относительных влажностях (>50%) приводит к образованию гидратных структур на ранее сорбированных молекулах воды.

Наличие в нитратах целлюлозы сорбированной воды оказывает существенное влияние как на технологические процессы переработки этого полимера и взаимодействие его с растворителями, так и на свойства получаемых из него изделий. Поэтому исследование механизмов взаимодействия с молекулами воды, природы активных центров сорбции, состояния и структуры воды в нитратах целлюлозы в зависимости от влажности среды имеет не только научный, но и практический интерес. Одним из наиболее эффективных методов при такого рода исследованиях является инфракрасный спектральный анализ. Однако для изучения системы нитрат целлюлозы — вода он применялся очень мало, и возможности его не исчерпаны. Связано это в основном с методическими трудностями получения спектров и с наличием поглощения незамещенных гидроксилов нитратов целлюлозы (НЦ) в области поглощения молекул сорбированной воды. В работе [1] путем вычисления изменения коэффициентов интегрального поглощения полос валентных колебаний ОН-групп, вызванного удалением воды при нагревании образцов, были выделены полосы поглощения сорбированной воды. В настоящей работе представлены результаты применения дифференциального метода записи спектров, позволяющего непосредственно получать полосы поглощения сорбированной воды, для исследования гидратации НЦ в зависимости от относительной влажности воздуха и от содержания азота в полимере.

Суть метода заключается в том, что запись спектра увлажненного образца производится относительно аналогичного сухого образца, помещенного в канал сравнения прибора. Дифференциальная запись налагает жесткие требования на эквивалентность оптических толщин обоих образцов. Поэтому для исследований должны подбираться такие образцы, чтобы при гидратации в одинаковых условиях прибор регистрировал полное совпадение их пропускания.

Объектами исследований служили нитраты целлюлозы с содержанием азота 11,98; 13,56; 13,9 и 14,11 %. Для спектральных измерений методом прямого прессования напыленного слоя волокон были изготовлены тонкие клиновидные пленки, мак-

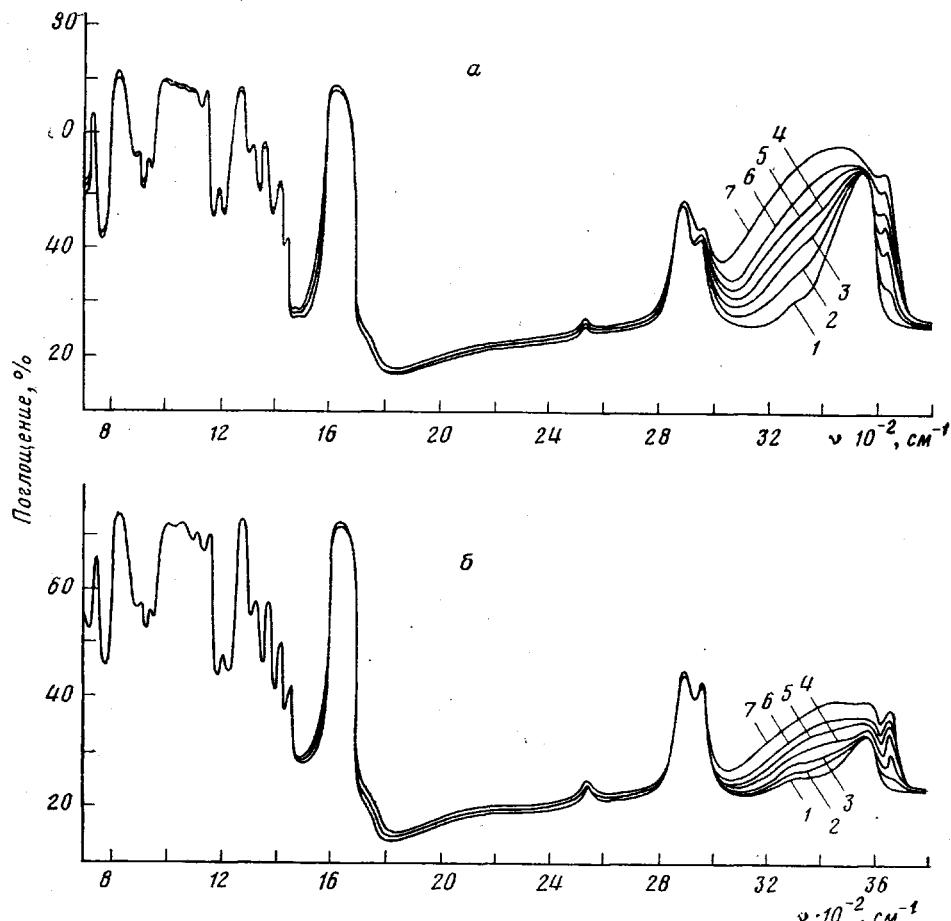


Рис. 1. ИК-спектры НЦ с содержанием азота 11,98 (а) и 13,56% (б), гидратированных при относительных влажностях 0 (1), 11 (2), 33 (3), 52 (4), 75 (5), 84 (6) и 98% (7)

симальная толщина которых не превышала 7 мкм. Образцы помещали в бумажную диафрагму; отверстие которой соответствовало сечению луча спектрофотометра. Путем перемещения образцов в диафрагме находили такое их положение, при котором достигалась полная компенсация 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 или CaF_2 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 $100 \pm 5^\circ$ и давлении $9,8 \cdot 10^3 \text{ н/м}^2$ в течение 2 ч, и их влажность принимали за нулевую. Гидратацию образцов проводили при комнатной температуре в эксикаторах над насыщенными растворами солей, которые обеспечивали определенную относительную влажность [2]. Время кондиционирования 3 сут. При дифференциальной записи пленок, гидратированных в парах тяжелой и полутяжелой воды, с целью исключения разбаланса начального соотношения интенсивностей полос поглощения гидроксильных групп на дейтерий оба образца сначала увлажняли в парах тяжелой или полутяжелой воды, затем сушили в вакуумной печи, после чего один из них гидратировали в парах D_2O или D_2O при той же относительной влажности. Полутяжелая вода была получена смешением тяжелой (80%) и легкой воды (20%) и представляла собой смесь D_2O , HDO и H_2O с преобладающим содержанием D_2O и HDO , что контролировали по-

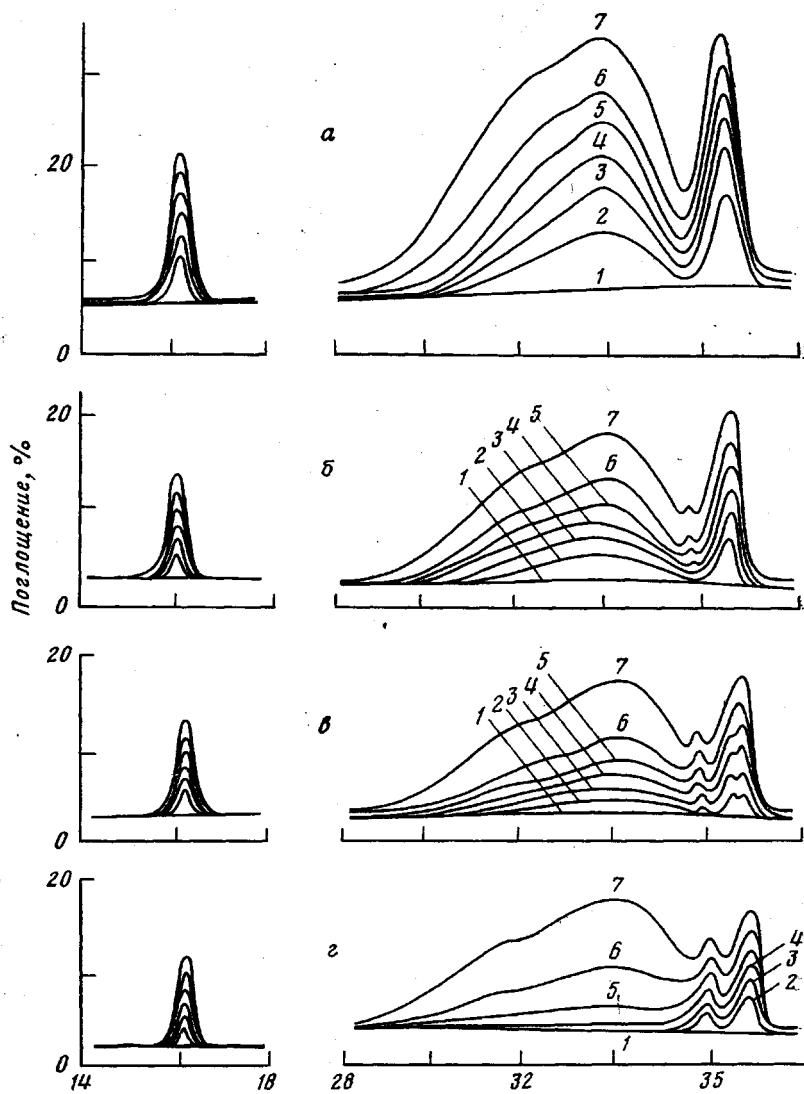


Рис. 2. Дифференциальные ИК-спектры НЦ, гидратированных при относительных влажностях 0 (1), 11 (2), 33 (3), 52 (4), 75 (5), 84 (6) и 98% (7). Содержание азота 11,98 (а), 13,56 (б), 13,9 (в) и 14,11% (г)

соотношению интенсивностей полос поглощения деформационных колебаний компонентов. Спектры записывали на спектрофотометре «Specord 75-IR» в интервале частот $4000-700\text{ cm}^{-1}$. При дифференциальной записи линейность шкалы пропускания в пределах анализируемых пропусканий сохранялась. При расчете оптических плотностей полос поглощения их пищевую интенсивность определяли относительно фона, который наблюдали в спектре при гидратации образца в среде с заданной относительной влажностью.

Из спектров, полученных при обычной методике записи и представленных на рис. 1, видно, что увлажнение после сушки образцов НЦ с неполным замещением ($N=11,98; 13,56\%$) приводит к появлению в спектре новой полосы поглощения с максимумом около 3665 cm^{-1} и к увеличению поглощения с низкочастотной стороны полосы поглощения гидроксильов, расположенной в области $3200-3650\text{ cm}^{-1}$. Дифференциальная запись спектров этих образцов (рис. 2) показала, что в области валентных колебаний ОН-групп наблюдаются две полосы поглощения: узкая с максимумом $\sim 3665\text{ cm}^{-1}$ и широкая с максимумом $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$, что хорошо согла-

ется с данными работы [1]. Однако следует отметить, что контур полосы 3400 см^{-1} значительно шире, а пиковая ее интенсивность по отношению к полосе 3665 см^{-1} меньше, чем в расчетном варианте [1]. В дифференциальном спектре в области, характерной для деформационных колебаний воды, обнаруживается полоса поглощения с максимумом $\sim 1615 \text{ см}^{-1}$. При стандартной методике записи спектров (рис. 1) эта полоса маскируется интенсивной полосой поглощения асимметричных валентных колебаний группы NO_2 в области $1550\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$. Кривые зависимости оптической плотности полос поглощения 3665 , 3400 и 1615 см^{-1} от относительной влажности среды (рис. 3) имеют вид, характерный для изотерм сорбции паров воды целлюлозными материалами [3]. Это подтверждает, что указанные полосы обусловлены поглощением молекул сорбированной воды.

В ряде работ [4–6] на основании модельных расчетов и экспериментальных данных показано, что при образовании молекулами воды несим-

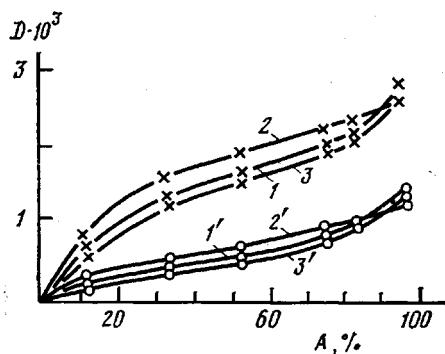


Рис. 3. Зависимость оптической плотности полос поглощения с максимумами около 3400 ($1, 1'$), 3665 ($2, 2'$) и 1615 см^{-1} ($3, 3'$) от относительной влажности A для НЦ с содержанием азота $11,98$ ($1-3$) и $13,56\%$ ($1'-3'$)

метрических комплексов с органическими растворителями типа $1:1$, когда только одна ее OH-группа имеет водородную связь с акцептором протона, в спектре в области OH-валентных колебаний наблюдаются две полосы поглощения. Одна из этих полос практически всегда находится в интервале частот $3650\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$. Положение в спектре второй, более низкочастотной полосы, определяется силой водородной связи. Согласно работам [7, 8], если молекула воды образует несимметричный комплекс, то разница частот ее валентных колебаний (симметричного и асимметричного), которая при отсутствии нагрузки составляет $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, значительно увеличивается. В нашем случае расстояние между максимумами полос в области валентных колебаний OH-групп составляет $\sim 265 \text{ см}^{-1}$. Поэтому, учитывая приведенные спектральные признаки, мы полагаем, что при гидратации НЦ с неполным замещением в среде с небольшой относительной влажностью (до 52%) молекулы сорбированной воды образуют в основном с активными центрами сорбции комплексы типа $1:1$. Большое разделение полос позволяет вследствие потери молекулой воды своей симметрии считать их соответствующими индивидуальным валентным колебаниям каждой ее OH-связи [8]. Тогда полоса поглощения с максимумом $\sim 3665 \text{ см}^{-1}$ обусловлена валентным колебанием невозмущенной H-связью OH-группы молекул воды, а полоса в области 3400 см^{-1} – колебанием другой OH-группы, связанной довольно сильно водородной связью с незамещенными гидроксилами НЦ. Очевидным доказательством наличия такого взаимодействия является отсутствие полосы поглощения около 3400 см^{-1} в спектре образца с полным замещением, гидратированного при тех же влажностях (рис. 2, 2). Дополнительным аргументом, подтверждающим преимущественное образование молекулами сорбированной воды несимметричных комплексов при взаимодействии с гидроксилами НЦ, является неизменность спектра в области валентных колебаний OH-групп [4] при гидратации образцов в парах НДО (рис. 4, а). Однако нельзя полностью отрицать возможности образования некоторого количества сим-

метрических ассоциатов молекул воды с гидроксилами. Следует учесть, что спектральное выявление их в данном случае затруднено вследствие того, что при симметричной нагрузке полосы поглощения асимметричного и симметричного колебаний сближаются и в области 3400 см^{-1} почти сливаются [7], накладываясь одновременно на полосу поглощения несимметричного комплекса.

По мнению авторов [1], полосу поглощения сорбированной воды около 3665 см^{-1} следует отнести за счет свободных от водородных связей молекул H_2O , локализованных на нитратных группах с помощью ориентационных вандерваальсовых сил. А полоса поглощения в области $3200\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ обусловлена молекулами воды, связанными относительно прочными водородными связями. Однако такое отнесение полосы около 3665 см^{-1} вызы-

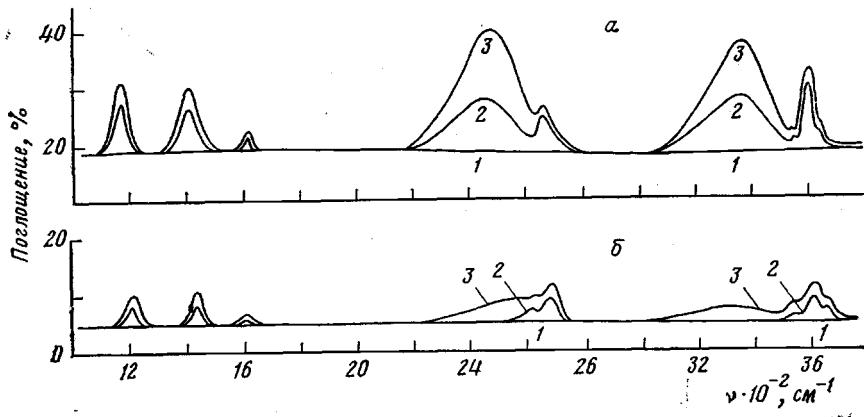


Рис. 4. Дифференциальный ИК-спектр НЦ с содержанием азота 13,56 (a), и 14,11% (b), гидратированных в парах НДО при относительных влажностях 0 (1), 42 (2) и 84% (3)

вает сомнение, поскольку в свободном состоянии молекула воды имеет две полосы поглощения в частотном интервале $3600\text{--}3750 \text{ см}^{-1}$, причем полоса асимметричных колебаний обычно находится в области частот выше 3700 см^{-1} [7]. Но в спектрах не наблюдается поглощения в этой области даже при гидратации образцов в среде с относительной влажностью, близкой к максимальной.

В отличие от образцов с неполным замещением гидратация после сушки образца с практически полным замещением ($N=14,11\%$) приводит к появлению в спектре двух слабых полос с максимумами около 3590 и 3680 см^{-1} . В спектре образца с содержанием азота $\sim 13,9\%$ хорошо видна дублетная структура поглощения в частотном интервале $3600\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$ с двумя максимумами ~ 3665 и 3680 см^{-1} , а также наблюдаются полосы в области 3400 и 3590 см^{-1} . Следы полосы поглощения с максимумом около 3590 см^{-1} заметны также и в спектре образца с содержанием азота 13,56%. В работе [9] было показано, что в спектрах слабых растворов нитроглицерина и этилового спирта полоса поглощения в области 3590 см^{-1} обусловлена валентным колебанием ОН-групп, возмущенных слабыми водородными связями типа ОН... ONO_2 . Прямыми подтверждением образования Н-связи между молекулами воды и группами ONO_2 в НЦ было бы обнаружение низкочастотного смещения полосы асимметричных валентных колебаний нитратных групп ν_{as} . Однако вследствие наложения полосы деформационных колебаний молекул воды на эту полосу объективно установить наличие ее смещения при гидратации в парах H_2O не представляется возможным. С целью устранения этого затруднения была проведена гидратация образцов в парах тяжелой воды, полоса деформационного колебания которой находится в области 1200 см^{-1} . Как видно из спектров НЦ, гидратированной при различных относительных влажностях в парах

D_2O (рис. 5), смещения полосы ν_{as} групп NO_2 не наблюдается. Однако спектральные данные, представленные в работе [10], показывают, что при слабом взаимодействии $\text{OH} \dots \text{NO}_2$ частоты ν_{as} групп NO_2 некоторых нитросоединений фактически идентичны для свободных и связанных нитрогрупп. Поэтому, учитывая данные работ [9, 10], можно предположить, что полоса поглощения около 3590 cm^{-1} обусловлена валентными колебаниями молекул сорбированной воды, образующих слабую водородную связь с ONO_2 -группами НЦ. С целью уточнения вида ассоциатов была проведена гидратация образца с содержанием азота 14,11% в парах НДО. Из рис. 4, б видно, что в спектре наблюдаются две очень слабые полосы поглощения с максимумами ~ 3595 и 3685 cm^{-1} и немного более интенсив-

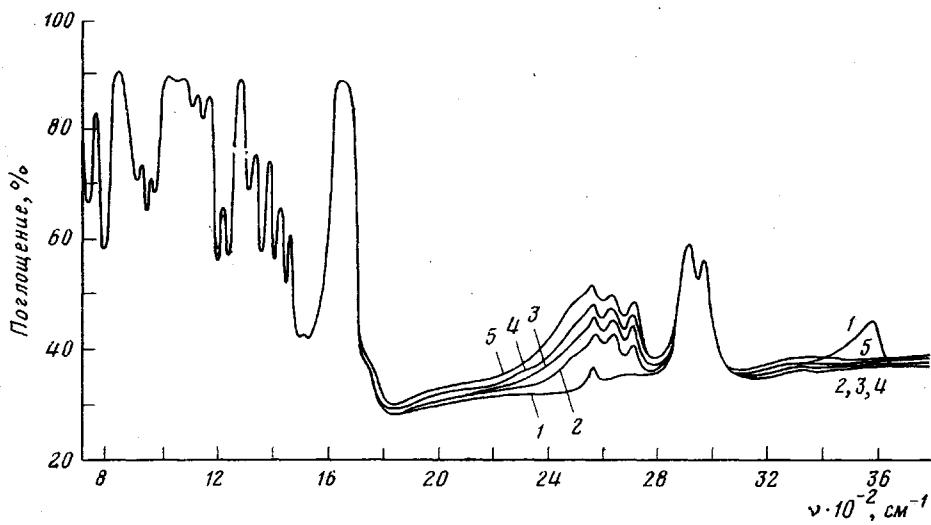


Рис. 5. ИК-спектр НЦ с содержанием азота 13,56%, гидратированного в парах D_2O при относительных влажностях 0 (1), 42 (2), 75 (3), 84 (4) и 98% (5)

ная полоса около 3635 cm^{-1} . Как известно [2, 4, 7], при симметричной нагрузке на обе OH -связи молекулы воды неполное дейтерозамещение приводит к появлению в спектре только одной полосы поглощения, находящейся на половине расстояния между максимумами полос H_2O . В случае асимметрии в нагрузке положение полос практически не меняется. Следовательно, наличие в спектре НЦ при гидратации в парах НДО трех указанных выше полос свидетельствует об образовании при взаимодействии молекул H_2O и групп ONO_2 как симметричных, так и асимметричных комплексов. Поскольку при слабом возмущении OH -связей молекулы H_2O частоты ее валентных колебаний для комплексов обоих видов мало различаются, то это приводит к наложению полос, и в результате в спектре могут наблюдаться только две полосы поглощения вместо четырех. Поэтому полосу поглощения в области 3590 cm^{-1} , видимо, можно считать обусловленной симметричными, а в области 3680 cm^{-1} — асимметричными валентными колебаниями молекул воды, имеющих одну или две H -связи с ONO_2 -группами НЦ. Для образцов с неполным замещением, кроме описанных комплексов молекул воды с гидроксилами и нитратными группами, видимо, также возможно образование ассоциатов, где одна OH -группа молекулы воды имеет водородную связь с гидроксилем, а вторая — с нитратной группой. Полосы поглощения таких ассоциатов будут находиться в области 3400 и 3590 cm^{-1} .

Гидратация НЦ при больших относительных влажностях (выше 52%) приводит к преимущественному росту интенсивности поглощения в области 3400 cm^{-1} для образцов с неполным замещением и к появлению широ-

кой полосы поглощения с максимумом около 3400 см^{-1} для образца с полным замещением (рис. 2). Согласно работам [2, 11], образование гидратных структур, состоящих из молекул воды, возмущенных Н-связями друг с другом и сорбированных на ранее сорбированных молекулах, сопровождается интенсивным поглощением в области 3400 см^{-1} . Следовательно, гидратация НЦ в среде с большой влажностью вызывает образование таких гидратных структур на ее активных центрах сорбции.

В спектрах НЦ, увлажненных при относительных влажностях, близких к максимальным, в области 3200 см^{-1} обнаруживается плечо (рис. 2), которое при гидратации в парах НДО исчезает (рис. 4). Это позволяет сделать заключение о том, что данное плечо обусловлено не полосой поглощения валентного колебания, а полосой обертона деформационного колебания молекул сорбированной воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панов В. П., Жбанков Р. Г., Малахов Р. А. Влияние степени этерификации и природы нитратов целлюлозы на их взаимодействие с молекулами воды.— Высоко-молек. соед. А, 1970, т. 12, № 8, с. 1768.
2. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972, 404 с.
3. Панков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976, 230 с.
4. Юхневич Г. В., Каракин А. В., Петров А. В. Колебательные спектры воды в растворах.— Ж. прикл. спектроскопии, 1965, т. 3, № 2, с. 142.
5. Efimov Yu. Ya., Naberukhin Yu. I. Theoretical Reconstruction of Infrared and Raman Spectra of the 1:1 and 1:2 Complexes of H_2O and D_2O with Dioxane and Dimethyl Sulphoxide.— Molec. Phys., 1977, v. 33, № 2, p. 779.
6. Hyssein Mohammed Ali, Almlöf Jan, Lindgren Jan. Hydrogen Bond Studies. 98. The System Water-pyridine-infrared Frequency and Intensity Measurements Versus ab initio Calculations. Part I. Infrared Measurements.— J. Molec. Struct., 1975, v. 27, p. 391.
7. Юхневич Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973, 208 с.
8. Bellamy L. J., Pace R. J. The Effects of Non-equivalent Hydrogen Bonding on the Stretching Frequencies of Primary Amines and of Water.— Spectrochim. acta, 1972, v. 28A, № 10, p. 1869.
9. Панов В. П., Жбанков Р. Г. Инфракрасные спектры и структура нитратов целлюлозы.— Минск, 1970, 75 с. (Препринт / Институт физики АН БССР).
10. Ungnade M. E., Roberts E. M., Kissinger L. W. Hydrogen Bonding in Nitro Compounds.— J. Phys. Chem., 1964, v. 68, № 11, p. 3225.
11. Каракин А. В., Криденцова Г. В. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973, с. 134.

Могилевское отделение
Института физики АН БССР

Поступила в редакцию
25.III.1980

STUDY OF HYDRATION OF CELLULOSE NITRATES BY IR-SPECTROSCOPY METHOD

*Kalutskaya E. P., Gusev S. S., Kostotchko A. V.,
Berdnikova T. M.*

Summary

The absorption spectra of water sorbed by cellulose nitrates have been registered and interpreted depending on the relative humidity and nitrogen content by means of comparing the spectra of humid and dry samples. For partially substituted ethers the presumable interaction of water molecules with unsubstituted hydroxyl groups was shown. At low degrees of hydration only one OH-bond of water molecule takes part in hydrogen bonds formation. In spectra of hydrated samples with high nitrogen content the absorption bands of water molecules disturbed by weak hydrogen bonds with nitrate groups are observed. The complexes formed due to this interaction are characterized. The hydration at high relative humidity (above 50%) results in the formation of hydrate structures on previously sorbed water molecules.