

УДК 541.64:543.422.4:547.458.82

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ГИДРАТАЦИИ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Калуцкая Э. П., Гусев С. С.

Путем дифференциальной записи спектров увлажненных образцов относительно аналогичных сухих получены и интерпретированы спектры поглощения воды, сорбированной ацетатами целлюлозы с различной степенью замещения и ПВА. Установлено, что молекулы воды, сорбированной триацетатом и ПВА, взаимодействуют посредством слабых водородных связей с группами $C=O$ полимеров. При этом обе связи OH молекул воды приблизительно в одинаковой степени возмущены водородными мостиками. Для ацетата целлюлозы с неполным замещением характерно взаимодействие молекул воды как с группами $C=O$, так и с незамещенными оксигруппами. Однако в ассоциатах с гидроксилами наблюдается асимметрия в нагрузке связей OH молекулы воды. Гидратация при больших относительных влажностях ($>50\%$) сопровождается образованием гидратных структур на ранее сорбированных молекулах. Показано, что сорбция воды пленками ацетата целлюлозы может приводить к изменениям в пространственном расположении ацетатных групп и способствовать увеличению степени ориентационной упорядоченности структуры полимера.

Данная работа посвящена изучению особенностей межмолекулярных взаимодействий ацетатов целлюлозы (АЦ) и ПВА с молекулами сорбированной воды в зависимости от относительной влажности воздуха и содержания ацетатных групп в полимере. Самостоятельный интерес представляло также выявление специфики спектральных проявлений гидратации этих полимеров, поскольку ИК-спектральный анализ широко используют в лабораторной практике, а образцы практически всегда имеют сорбированную воду. Однако получение необходимых спектральных данных затруднено вследствие наложения полос валентных колебаний молекул воды и незамещенных оксигрупп. Поэтому был использован дифференциальный метод записи спектров увлажненного образца относительно аналогичного сухого, помещенного в канал сравнения спектрофотометра. Такая методика записи спектров позволяет непосредственно регистрировать полосы поглощения сорбированной воды, а также другие спектральные изменения, которые могут быть вызваны ее взаимодействием с полимером. Условия проведения дифференциальной записи и гидратации образцов изложены ранее [1].

В работе были использованы промышленные образцы триацетата (ТАЦ) и диацетатов (ДАЦ) целлюлозы, полученные по способу гетерогенного ацетилирования и частичного омыления. Степень замещения гидроксильных групп на ацетатные $\gamma = 2,93$; $2,30$ и $2,10$, а содержание связанный уксусной кислоты составляло соответственно $61,5$; $54,0$ и $49,3\%$. С целью устранения влияния технологических особенностей получения образцов для спектральных измерений были отлиты пленки из растворов АЦ в смесях ацетон – вода (1 : 1) и в этаноле для ПВА, их максимальная толщина не превышала 5 мкм. Пленки АЦ сушили в вакууме при $120 \pm 5^\circ$ и давлении 13,3 Па в течение 2 ч. Пленки ПВА сушили при комнатной температуре в вакууме при 0,133 Па в течение 3 сут.

Из сопоставления спектров сухих и гидратированных АЦ и ПВА (рис. 1) видно, что в интервале 1590 – 1670 см^{-1} , характерном для деформационных колебаний молекул воды, при гидратации всех образцов появляется новая полоса поглощения. Кривая зависимости ее оптической плотности от относительной влажности (рис. 2) имеет форму, аналогичную форме изотерм сорбции воды АЦ и ПВА [2, 3]. Этот экспериментальный факт подтверждает обусловленность данной полосы поглощением

сорбированной образцами воды. В спектрах АЦ в области валентных колебаний групп ОН (3000 – 3800 см $^{-1}$) полосы сорбированной воды накладываются на полосу незамещенных оксигрупп, приводя к изменениям поглощения, которые определяются относительной влажностью и содержанием оксигрупп. В спектре ДАЦ с $\gamma=2,10$, имеющего в сухом состоянии интенсивную полосу ν_{OH} , при гидратации наблюдается постепенное уширение полосы и увеличение интенсивности поглощения. Гидратация ТАЦ с $\gamma=2,93$ сопровождается появлением полосы с максимумом ~ 3630 см $^{-1}$, увеличением и перераспределением интенсивности поглощения в области слабой полосы незамещенных оксигрупп. Дифференциальная запись спектров увлажненных образцов относительно сухих показала, что в анализируемом спектральном интервале даже при минимальной гидратации АЦ в среде с относительной влажностью $\sim 7\%$ появляются две полосы поглощения. Положение их максимумов зависит от степени замещения образцов. Так, в спектрах ДАЦ с $\gamma=2,10$ максимум более низкочастотной полосы находится в области 3400 см $^{-1}$, а высокочастотной — при 3610 см $^{-1}$ (рис. 3, а). Увеличение степени замещения до $\gamma=2,30$ вызывает уменьшение интенсивности полосы в области 3400 см $^{-1}$ и увеличение интенсивности высокочастотной полосы с повышением частоты ее максимума до 3615 см $^{-1}$ (рис. 3, б). Дифференциальный спектр ТАЦ (рис. 3, в), содержащего незначительное количество незамещенных оксигрупп, в области ν_{OH} при одинаковых условиях гидратации очень похож на спектр ПВА (рис. 1, г), не имеющего в своем составе оксигрупп. Максимумы полос в спектре ТАЦ находятся около 3550 и 3630 см $^{-1}$, а в спектре ПВА — около 3545 и 3625 см $^{-1}$; более высокочастотные полосы доминируют по интенсивности. Слабая полоса поглощения в области 3400 см $^{-1}$ в спектре сухого ПВА, записанном по стандартной методике (рис. 1, в), обусловлена не поглощением групп ОН, а обертоном $2\nu_{\text{C=O}}$ [4].

Анализируя полученные спектральные данные, прежде всего следует отметить отсутствие полос в области частот выше 3650 см $^{-1}$, которая характерна для ν_{OH} -колебаний свободных молекул воды [5, 6]. Смещение полос в область ниже 3650 см $^{-1}$, как хорошо известно, является следствием возмущения связей ОН молекулы воды водородными мостиками с окружающими молекулами. Это позволяет заключить, что сорбированная АЦ и ПВА вода находится в связанном состоянии, взаимодействуя с полимерной матрицей. С целью выяснения участия групп С=О в образовании Н-связей с молекулами воды изучали поведение полосы поглощения $\nu_{\text{C=O}}$. Было обнаружено, что при гидратации пленок ПВА и АЦ наблюдается смещение максимума этой полосы, расположенной в интервале 1700 – 1800 см $^{-1}$, в область более низких частот. Для АЦ с $\gamma=2,10$ максимальная величина смещения составляет ~ 8 см $^{-1}$; для ТАЦ и ПВА она меньше (~ 4 см $^{-1}$). Определение величин смещения проводили при записи спектров в растянутом масштабе. В дифференциальных спектрах смещение полосы $\nu_{\text{C=O}}$ проявляется в уменьшении поглощения в интервале 1800 – 1750 см $^{-1}$ и увеличении (в виде полосы) — в интервале 1700 – 1740 см $^{-1}$. Так как наличие небольшого длинноволнового смещения полосы валентных колебаний является спектральным признаком возмущения Н-связью группы-акцептора протонов, то участие групп С=О в образовании водородных связей с молекулами воды, таким образом, экспериментально подтверждается. Следовательно, полосы поглощения, наблюдающиеся в спектрах ТАЦ и ПВА в области 3500 – 3650 см $^{-1}$, очевидно, обусловлены валентными колебаниями связей ОН молекул воды, возмущенных слабыми водородными мостиками с группами С=О полимеров. Значительное сближение максимумов этих полос ($\Delta\nu \sim 80$ см $^{-1}$) по сравнению с расстоянием между полосами симметричного и асимметричного валентных колебаний связей ОН свободных молекул воды ($\Delta\nu \sim 99$ см $^{-1}$) и более высокая пикировая интенсивность высокочастотной полосы дублетов, согласно данным работ [6–8], указывают на то, что обе связи ОН молекул воды имеют приблизительно равную нагрузку. Эти данные позволяют заключить, что молекулы воды, сорбированной ТАЦ и ПВА, взаимодействуя с группами С=О, образуют в основном симметрич-

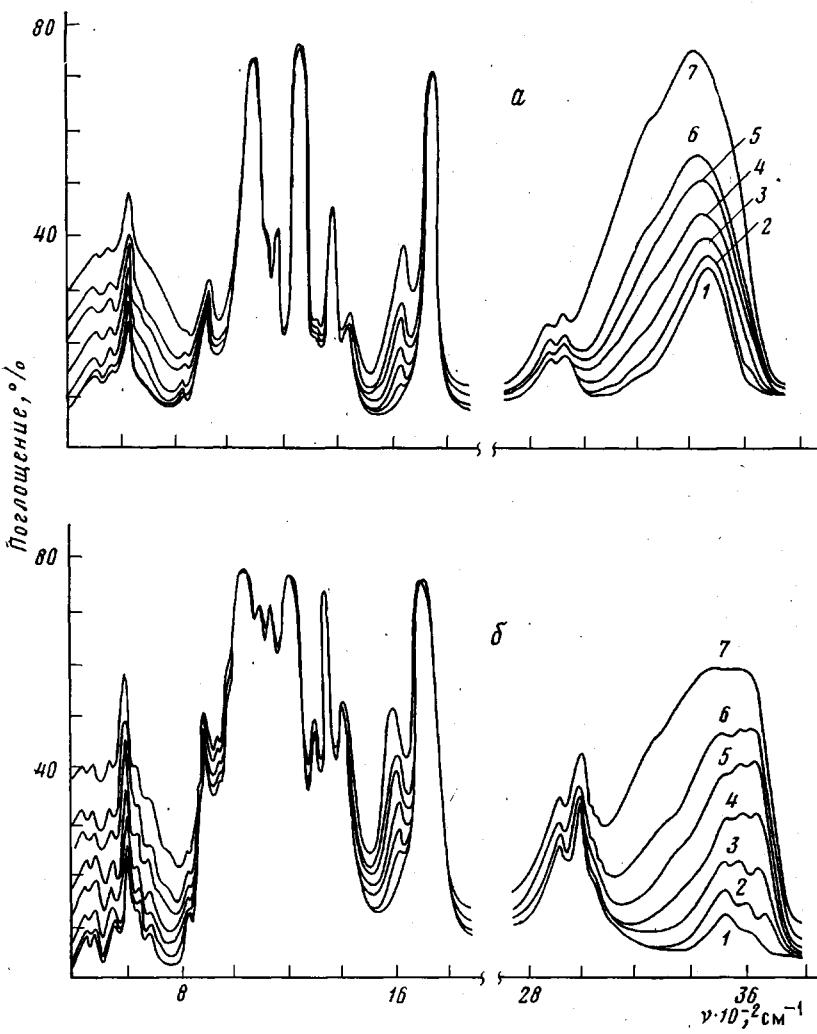


Рис. 1а, б

ные ассоциаты типа 1 : 2. Дополнительным аргументом, подтверждающим этот вывод, являются результаты гидратации ТАЦ и ПВА в парах HDO. В этом случае в интервале частот 3500–3650 см⁻¹ остается только одна полоса с максимумом ~3590 см⁻¹ (рис. 4), что, как известно [6, 8], имеет место только при симметричной нагрузке на обе связи OH. Поскольку симметрия молекул воды, взаимодействующих с группами C=O, сохраняется, полосы поглощения с частотами максимумов ~3550 см⁻¹ в ТАЦ и 3545 см⁻¹ в ПВА могут быть отнесены к симметричному, а полосы с максимумами 3630 и 3625 см⁻¹ — к антисимметричному валентным колебаниям симметрично возмущенных молекул воды.

Интенсивность полосы в области 3400 см⁻¹, появляющейся в спектрах АЦ с неполным замещением при первом увлажнении образцов, уменьшается при увеличении степени замещения (рис. 3), а в спектрах ТАЦ и ПВА она вообще отсутствует. Такое поведение этой полосы не оставляет сомнений в том, что она обусловлена взаимодействием молекул воды с незамещенными группами OH. Полоса поглощения с максимумом ~3610 см⁻¹ также появляется в спектре только при гидратации АЦ с неполным замещением. Расстояние между максимумами этих полос ($\Delta\nu \sim 210$ см⁻¹) и более высокая пищевая интенсивность низкочастотной полосы указывают на асимметрию в нагрузке связей OH молекулы воды [6–8]. Гидратацию образцов АЦ с неполным замещением в парах HDO не проводили вследствие интенсивного дейтерообмена с незамещенными

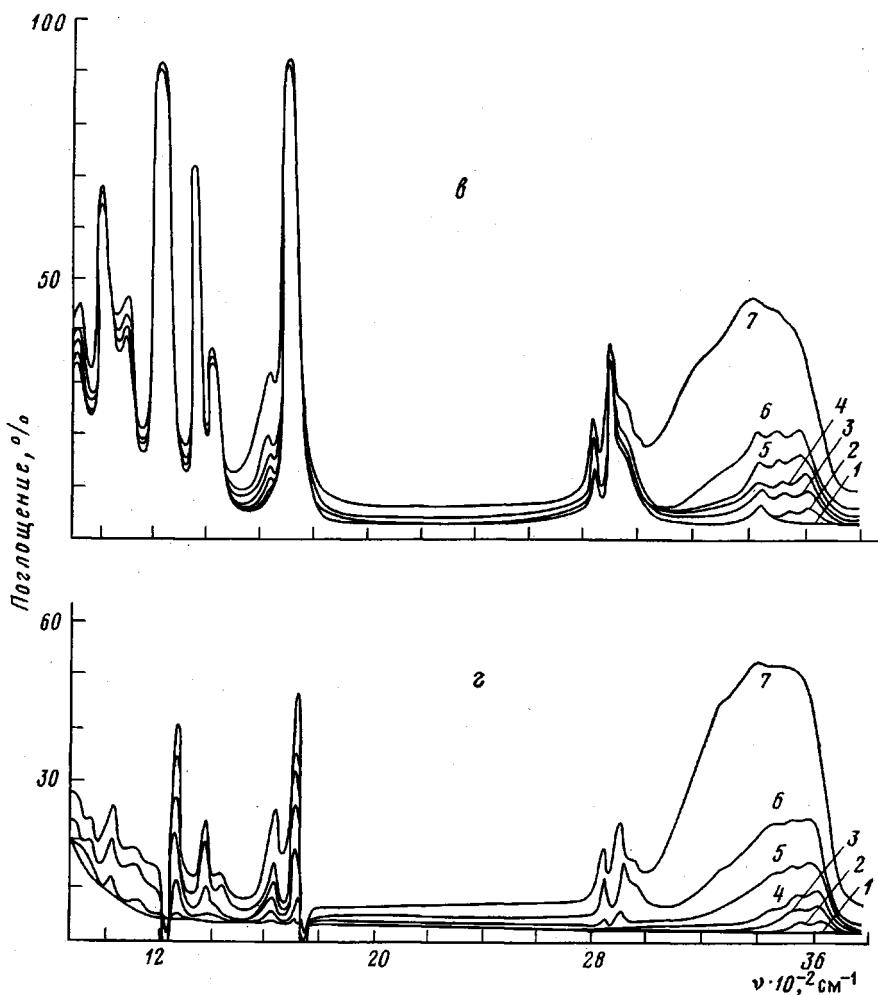


Рис. 1. ИК-спектры АЦ с $\gamma=2,1$ (а) и 2,93 (б) и ПВА (в, г), гидратированных при относительных влажностях: 1 – 0, 2 – 11, 3 – 33, 4 – 52, 5 – 75, 6 – 84, 7 – 98%; а – в – стандартная методика записи, г – дифференциальная запись

оксигруппами. Поскольку в случае несимметричной нагрузки значительно уменьшается взаимодействие между валентными колебаниями молекулы H_2O и первом приближении их можно считать индивидуальными колебаниями каждой ее связи OH [6, 7], полосу в области 3400 cm^{-1} , видимо, можно отнести к валентным колебаниям тех связей OH молекул воды, которые образуют относительно прочные водородные мостики с незамещенными оксигруппами. Тогда полоса $\sim 3610\text{ cm}^{-1}$ обусловлена валентными колебаниями другой связи OH молекул воды, имеющей слабое возмущение. Смещение этой полосы в сторону более высоких частот и увеличение ее интенсивности при повышении степени замещения АЦ можно объяснить возрастанием доли ассоциатов молекул воды с группами C=O, что приводит к наложению полос в этой области. Уже в спектре АЦ с $\gamma=2,30$ на ее контуре отчетливо видны перегибы в области 3630 и 3550 cm^{-1} . Таким образом, в гидратированных при низких относительных влажностях АЦ с неполным замещением присутствуют оба типа описанных ассоциатов; их соотношение, очевидно, будет определяться степенью замещения.

При увеличении относительной влажности среды, в которой гидратировали образцы, пиковая интенсивность всех описанных полос в области ν_{OH} также возрастает. Кривые зависимости их оптической плотности от относительной влажности представлены на рис. 2. Следовательно, практически при любых степенях гидратации молекулы сорбированной воды

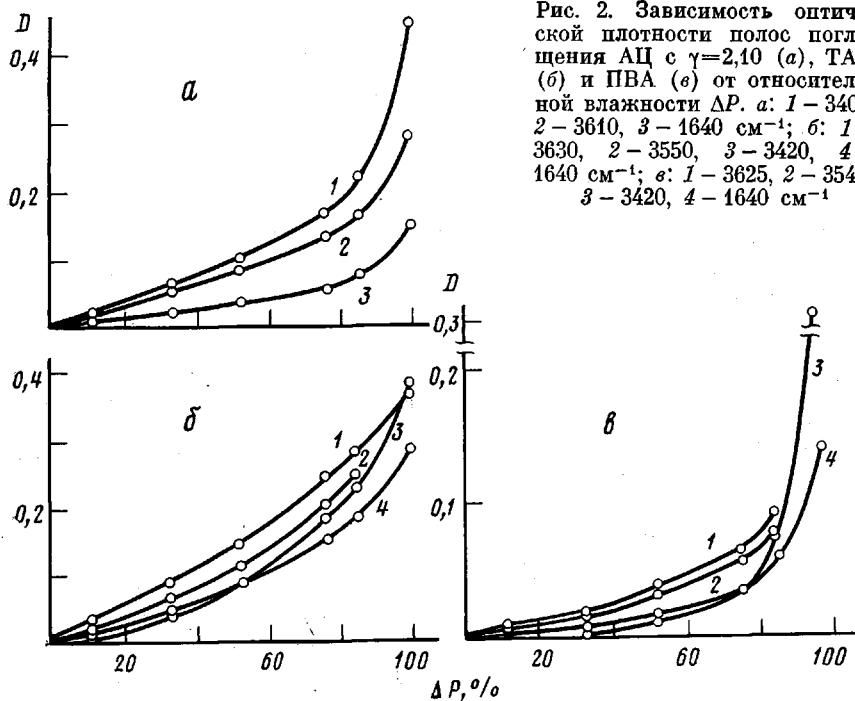


Рис. 2. Зависимость оптической плотности полос поглощения АЦ с $\gamma=2,40$ (а), ТАЦ (б) и ПВА (в) от относительной влажности ΔP . а: 1 – 3400, 2 – 3610, 3 – 1640 cm^{-1} ; б: 1 – 3630, 2 – 3550, 3 – 3420, 4 – 1640 cm^{-1} ; в: 1 – 3625, 2 – 3545, 3 – 3420, 4 – 1640 cm^{-1}

имеют доступные для взаимодействий группы С=О и ОН. Это, видимо, связано с понижением температуры стеклования полимеров вследствие сорбции воды [3, 9], приводящем к усилению сегментальной подвижности в полимерах, которая и обеспечивает появление доступных для взаимодействия активных групп. Особенно значительными эти эффекты могут быть для ПВА, у которого T_c может опускаться при больших относительных влажностях ниже температуры эксперимента [3]. Последнее, по-видимому, и обусловливает очень резкое увеличение интенсивности полос с частотами максимумов ~ 3545 и 3625 cm^{-1} в спектрах ПВА, гидратированного при относительных влажностях $>75\%$.

В спектре ТАЦ, гидратированного при 33%-ной относительной влажности, обнаруживается полоса поглощения с максимумом $\sim 3450 \text{ см}^{-1}$. В спектре ПВА аналогичная полоса появляется при гидратации в среде с более высокой относительной влажностью (52%). Эта полоса по мере увеличения влажности среды смещается с понижением волнового числа максимума до $\sim 3420 \text{ см}^{-1}$ и становится доминирующей по интенсивности в области $\nu_{\text{ОН}}$. В спектрах ДАЦ гидратация при относительных влажностях $>33\%$ приводит к преимущественному росту интенсивности поглощения в области 3400 см^{-1} по сравнению с интенсивностью полосы $\sim 3610 \text{ см}^{-1}$. Появление новой полосы в области 3400 см^{-1} легко понять, если учесть, что она характерна для взаимодействий типа $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$ [5]. Для небольших гидратных структур (димеры, тримеры) положение ее максимума может быть несколько выше, чем для крупных. Отсюда следует, что в изучаемых образцах наряду с ассоциатами воды с гидроксильными и карбонильными группами при указанных относительных влажностях начинают формироваться гидратные структуры на ранее сорбированных молекулах воды. Согласно спектральным данным, гидратация при относительных влажностях, близких к максимальным, сопровождается преимущественным образованием таких гидратных структур.

Наблюдающееся в спектрах всех гидратированных при больших относительных влажностях образцов плечо в области 3260 см^{-1} при гидратации в парах HDO (рис. 4) исчезает. Это позволяет сделать заключение о том, что данное плечо обусловлено не полосой поглощения валентного колебания, а обертоном деформационного колебания молекул сорбированной воды, усиленным резонансом Ферми.

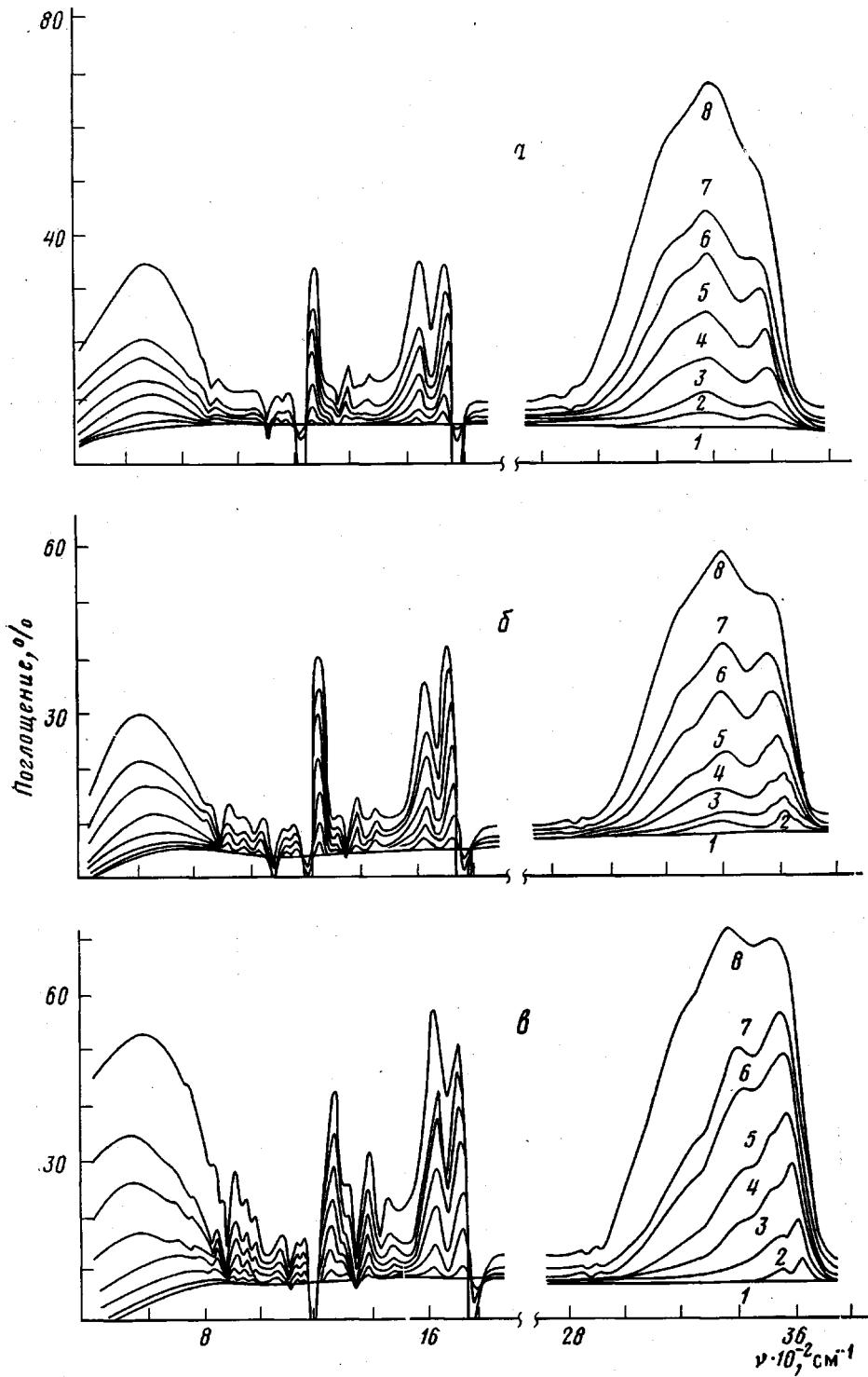


Рис. 3. Дифференциальные ИК-спектры АЦ с $\gamma=2,10$ (а), 2,3 (б) и 2,93 (в), гидратированных при относительных влажностях: 1 - 0, 2 - 7, 3 - 11, 4 - 33, 5 - 52, 6 - 75, 7 - 84, 8 - 98%.

В области $1500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, которая является структурно-чувствительной, при гидратации исследуемых полимеров также обнаруживаются изменения. Особенно наглядно они представлены в дифференциальной записи. В спектрах АЦ и ПВА сорбция воды приводит к смещению в сторону высоких частот полосы поглощения, находящейся в интервале частот

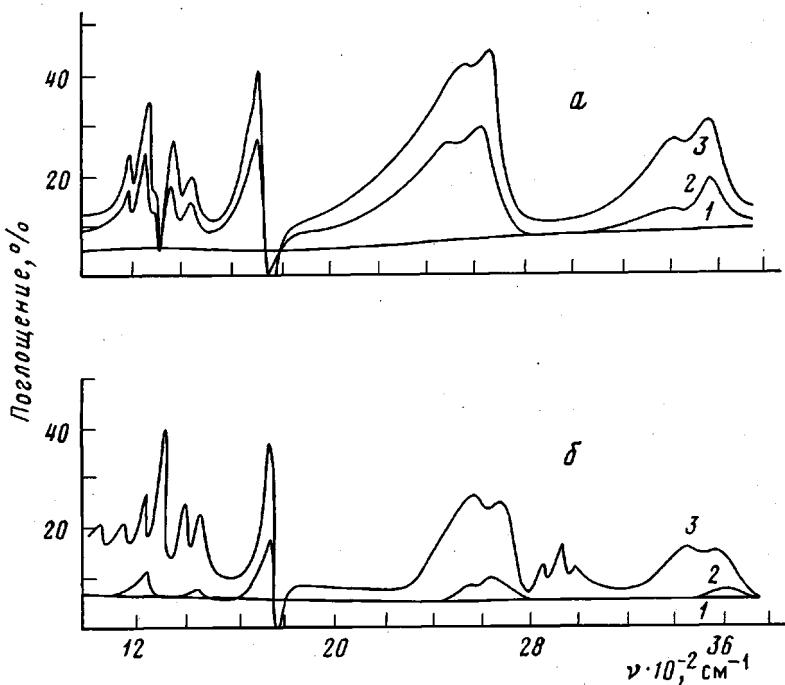


Рис. 4. Дифференциальные спектры ТАЦ (а) и ПВА (б), гидратированных в парах НДО при относительных влажностях: 1 – 0, 2 – 43, 3 – 84%

1200–1300 cm^{-1} . Для АЦ с $\gamma=2,10$ максимальная величина смещения составляет $\sim 8 \text{ см}^{-1}$, для ТАЦ $\sim 4\text{--}5 \text{ см}^{-1}$, для ПВА $\sim 3 \text{ см}^{-1}$. В дифференциальных спектрах смещение этой полосы проявляется в уменьшении поглощения в области 1180–1230 cm^{-1} и увеличении (в виде полосы) в области 1240–1300 cm^{-1} . Согласно данным работы [10], полоса в интервале 1200–1300 cm^{-1} в спектрах АЦ обусловлена сложными колебаниями с участием связей C–O, C–C и углов OCO и COC ацетатных групп. В спектрах ПВА она отнесена к валентным колебаниям связей OC–O ацетатных групп [4]. Смещение максимума полосы 1200–1300 cm^{-1} , противоположное по знаку смещению полосы $\nu_{\text{C}=O}$, может быть вызвано, с одной стороны, усилением связи C–O вследствие ослабления связи C=O [11] при образовании водородного мостика с молекулами воды. С другой стороны, эта полоса чувствительна к определенному типу поворотных изомеров ацетатных групп [12], которые при взаимодействии с водой могут изменять пространственное расположение. Последнее может быть вероятной причиной небольшого смещения с повышением частоты максимумов ($\sim 2\text{--}3 \text{ см}^{-1}$) полос поглощения симметричного и асимметричного деформационных колебаний групп CH₃, максимумы которых для сухих образцов находятся около 1370 и 1430 cm^{-1} . В области 1000–1100 cm^{-1} наблюдается перераспределение интенсивностей поглощения на крыльях полосы, обусловленной в основном колебаниями связей C–O и C–C остова элементарных звеньев. Так как допускается чувствительность максимума этой полосы к ротамерам боковых групп вследствие поворотов вокруг спиртовых связей C–O [10], изменения в анализируемом интервале частот также могут указывать на наличие при гидратации иных типов поворотных изомеров ацетатных групп.

Гидратация АЦ приводит к увеличению интенсивности полос с максимумами $\sim 840, 870, 950, 970, 1160, 1320 \text{ см}^{-1}$, появлению новой полосы поглощения $\sim 920 \text{ см}^{-1}$ и уменьшению поглощения в области 880–900 cm^{-1} . Экспериментально установлено [12], что при ориентации пленок АЦ (исследуемые пленки имели небольшую начальную ориентацию) возникает полоса поглощения с максимумом $\sim 920 \text{ см}^{-1}$ и уменьшается пикировая интенсивность полосы в области 900 cm^{-1} . Эти данные объясняли изменением пространственного положения ацетатных групп у C₆ с пре-

имущественным расположением связей С—О вдоль направления вытяжки [12]. Если учесть, что упорядочение структуры полимера обычно сопровождается увеличением пиковой интенсивности полос в спектрах, то приведенные спектральные особенности гидратации АЦ в области 1500–800 см⁻¹ позволяют сделать заключение о том, что сорбированная вода вызывает изменения в пространственном расположении ацетатных групп и способствует увеличению степени упорядоченности структуры пленок АЦ. Следует отметить, что спектрально-структурные изменения уменьшаются по мере увеличения содержания незамещенных гидроксильных групп в АЦ и, в отличие от ТАЦ, наблюдаются при более высоких относительных влажностях (~50–70%). Видимо, присутствие гидроксильных групп препятствует конформационным переходам вследствие образования внутримолекулярных водородных связей. Анализ полос поглощения в области 400–800 см⁻¹, наиболее чувствительной к степени кристалличности пленок АЦ, при гидратации, к сожалению, затруднен наложением полосы вибрационных колебаний молекул сорбированной воды.

В спектрах гидратированного при относительных влажностях >50% ПВА в области 900–1500 см⁻¹ наблюдается увеличение пиковой интенсивности полос поглощения. Это означает, что, как и для пленок АЦ, для пленок ПВА характерно упорядочение структуры, которое имеет место при степенях гидратации, вызывающих подвижность структурных элементов.

Авторы выражают благодарность В. В. Пашкевичу за любезно предоставленные образцы ацетатов целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калуцкая Э. П., Гусев С. С., Косточки А. В., Бердникова Т. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1487.
2. Barnes H. M., Skaar C., Luner P. J. Appl. Polymer Sci., 1977, v. 21, № 4, p. 1085.
3. Miyagi Z., Tanaka K. Colloid and Polymer Sci., 1979, v. 257, № 3, p. 259.
4. Stokr J., Schneider B. Collection Czechoslov. Chem. Commun., 1963, v. 28, p. 1946.
5. Чундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. 404 с.
6. Юхневич Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 208 с.
7. Bellamy L. J., Pace R. J. Spectrochim. acta A, 1972, v. 28, № 10, p. 1869.
8. Юхневич Г. В., Калякин А. В., Петров А. В. Ж. прикл. спектроскопии, 1965, т. 8, № 2, с. 142.
9. Наймарк Н. И., Кособуцкая А. А., Ландышева В. А., Миронов Д. П. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 2, с. 139.
10. Сивчик В. В., Жбанков Р. Г., Кулаков В. А. Ж. прикл. спектроскопии, 1978, т. 28, № 2, с. 314.
11. Чулановский В. М. В кн.: Водородная связь. М.: Наука, 1964, с. 154.
12. Кулаков В. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Минск: Ин-т физики АН БССР, 1978. 17 с.

Институт физики АН БССР

Поступила в редакцию
3.VII.1981

STUDY OF HYDRATION OF CELLULOSE ACETATES AND POLYVINYL ACETATE

Kalutskaya E. P., Gusev S. S.

Summary

The absorption spectra of water sorbed by cellulose acetates (CA) with various degree of substitution and polyvinyl acetate (PVA) have been obtained and interpreted by means of differential recording of spectra of moistened samples compared with analogous dry ones. The interaction of molecules of water sorbed by triacetate and PVA with C=O groups of polymers which form weak hydrogen bonds was found. Both OH-bonds of water molecules are disturbed by hydrogen bridges approximately in the same degree. CA samples with uncomplete substitution are characterized by the interaction of water molecules both with C=O groups and unsubstituted oxy-groups. But in associates with hydroxyls the assimetry in loading of OH-bonds of water molecule is observed. At high relative moistures (>50%) hydration is accompanied by the formation of hydrate structures on preliminary sorbed molecules. The sorption of water by CA films was shown to result in the changes in the space disposition of acetate groups and promote an increase of the degree of orientational ordering of polymer structure.