

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIV

1982

№ 6

УДК 541.64:543.422.4 547.458.81

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАТАЦИИ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ЦЕЛЛЮЛОЗ И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*Калуцкая Э. П., Гусев С. С., Шпилевская Л. Е.,
Ермоленко И. Н.*

Путем дифференциальной записи ИК-спектров увлажненных образцов относительно аналогичных сухих получены и интерпретированы спектры поглощения воды, сорбированной окисленными целлюлозами с различным содержанием карбоксильных групп и поликариловой кислотой. Охарактеризованы особенности взаимодействий молекул воды с незамещенными гидроксилами и группами COOH при гидратации в атмосфере с относительной влажностью менее 50%. В среде с относительной влажностью выше 50% гидратация сопровождается диссоциацией кислотных групп, образованием карбоксилат-иона и гидратных структур с переносом протона. Для образцов с небольшим содержанием групп COOH паряду с этими образуются и гидратные структуры, включающие молекулы воды, взаимодействующие с незамещенными гидроксилами.

Физико-химические свойства и структурные особенности гидрофильных полимеров и, в частности, карбоксилсодержащих полизлектролитов существенным образом зависят от характера взаимодействия отдельных функциональных групп этих полимеров с молекулами сорбированной воды. Вследствие этого изучение систем полимер — сорбированная вода имеет не только научный, но и практический интерес.

Цель данной работы — исследование межмолекулярных взаимодействий при гидратации окисленных целлюлоз с разной степенью замещения и поликариловой кислоты (ПАК), которая, будучи более простым карбоксилсодержащим полимером, использовалась как модельное соединение. В качестве метода исследования применяли ИК-спектроскопию, позволяющую получать наиболее полную информацию о специфике межмолекулярных взаимодействий и состоянии сорбированной полимером воды.

Наложение полос поглощения сорбированной воды на интенсивные полосы поглощения собственных групп OH исследуемых полимеров затрудняет выявление спектральных особенностей их гидратации, в связи с чем был применен дифференциальный способ записи спектра увлажненного образца, помещенного в рабочий канал прибора, относительно аналогичного сухого образца, находящегося в канале сравнения. Такой метод регистрации спектров позволяет фиксировать непосредственно полосы поглощения сорбированной полимером воды, а также легко выявлять другие спектральные изменения, которые могут иметь место при превращениях полимера вследствие гидратации.

Приготовление образцов целлюлозных материалов и их гидратация, а также дифференциальная запись спектров осуществлялись по методике [1]. Пленки ПАК для спектральных измерений были получены путем отливки из водного раствора, их максимальная толщина не превышала 4 мкм. Образцы сушили в вакуумном шкафу при $85 \pm 5^\circ$ и давлении $9,8 \cdot 10^3$ Н/м² в течение 2 ч; их влажность принимали за нулевую. Для исследований использовались окисленные целлюлозы, содержащие 5,4; 11,5; 18; 23; 30 и 41% карбоксильных групп. Образцы с содержанием групп COOH от 5 до 18% были получены путем окисления целлюлозы в виде хлопчатобумажной ткани газообразными окислами азота в атмосфере инертного газа в статических условиях [2, 3]. Время окисления варьировалось от 16 до 120 ч. Образцы, содержащие более 20% карбоксильных групп, получали окислением диальдегидцеллюлозы газообразными окислами азота в течение 30–90 ч [4]. Диальдегидцеллюлозу получали окислением исходной целлюлозы раствором иодной кислоты с концентрацией 18 г/л при pH 4 в течение 1–3 сут.

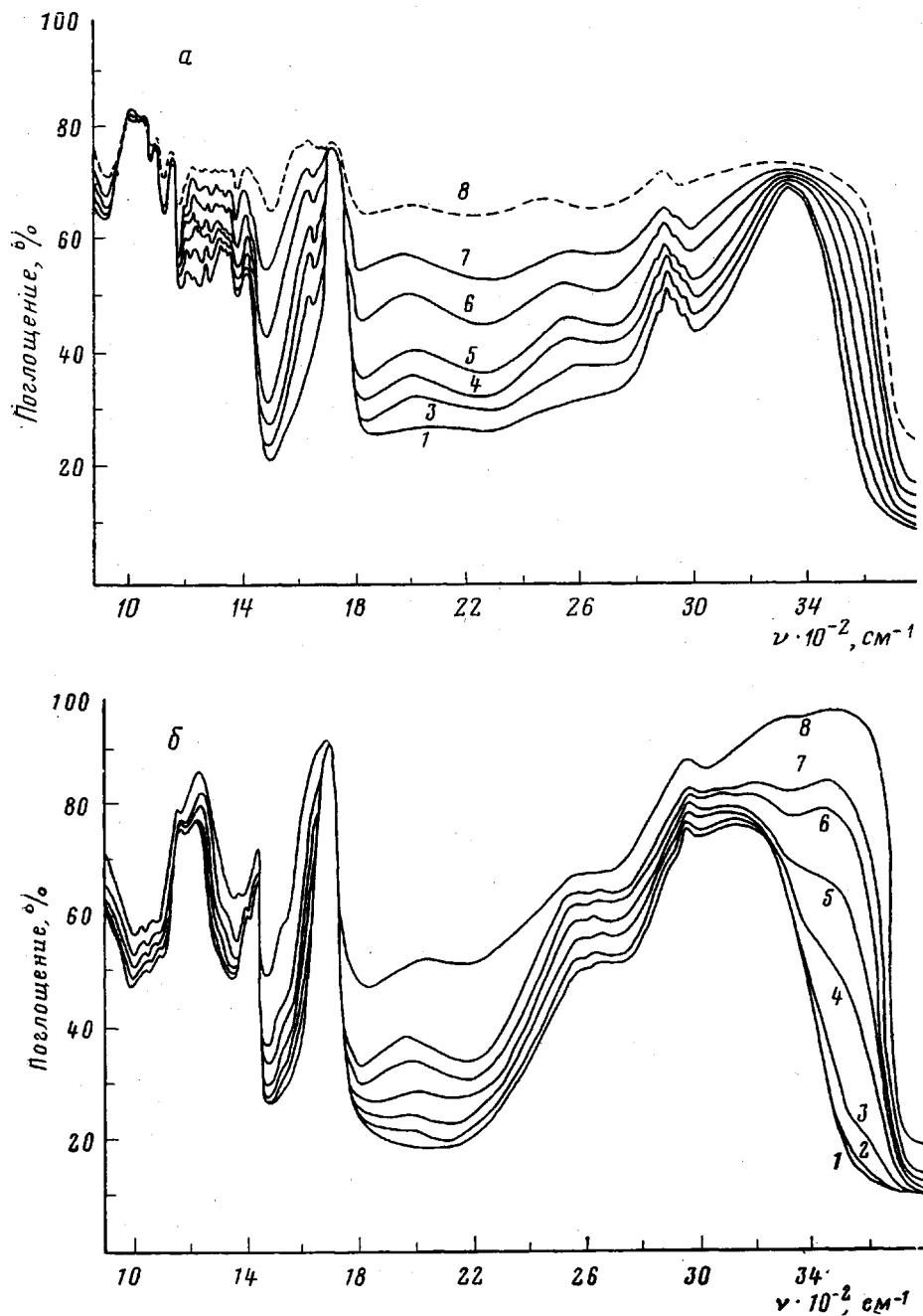


Рис. 1. ИК-спектры окисленной целлюлозы, содержащей 23% групп СООН (а) и ПАК (б), гидратированных при относительных влажностях 0 (1), 7 (2), 11 (3), 33 (4), 52 (5), 75 (6), 84 (7) и 98% (8)

Из анализа спектров окисленной целлюлозы, полученных по обычной методике записи (рис. 1, а), следует, что характер спектра существенно зависит от относительной влажности среды, в которой гидратировался образец. Так, по мере увеличения относительной влажности в области валентных колебаний групп ОН полимера ($3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) наблюдается постепенное уширение полосы поглощения как со стороны низких, так и со стороны высоких частот. Появляются слабые широкие полосы с максимумами ~ 1960 и 2540 см^{-1} . В области деформационных колебаний воды обнаруживается полоса поглощения с максимумом $\sim 1640\text{ см}^{-1}$, свидетельствующая о наличии в полимере молекул сорбированной воды. Аналогичные спектральные изменения наблюдаются при гидратации ПАК (рис. 1, б).

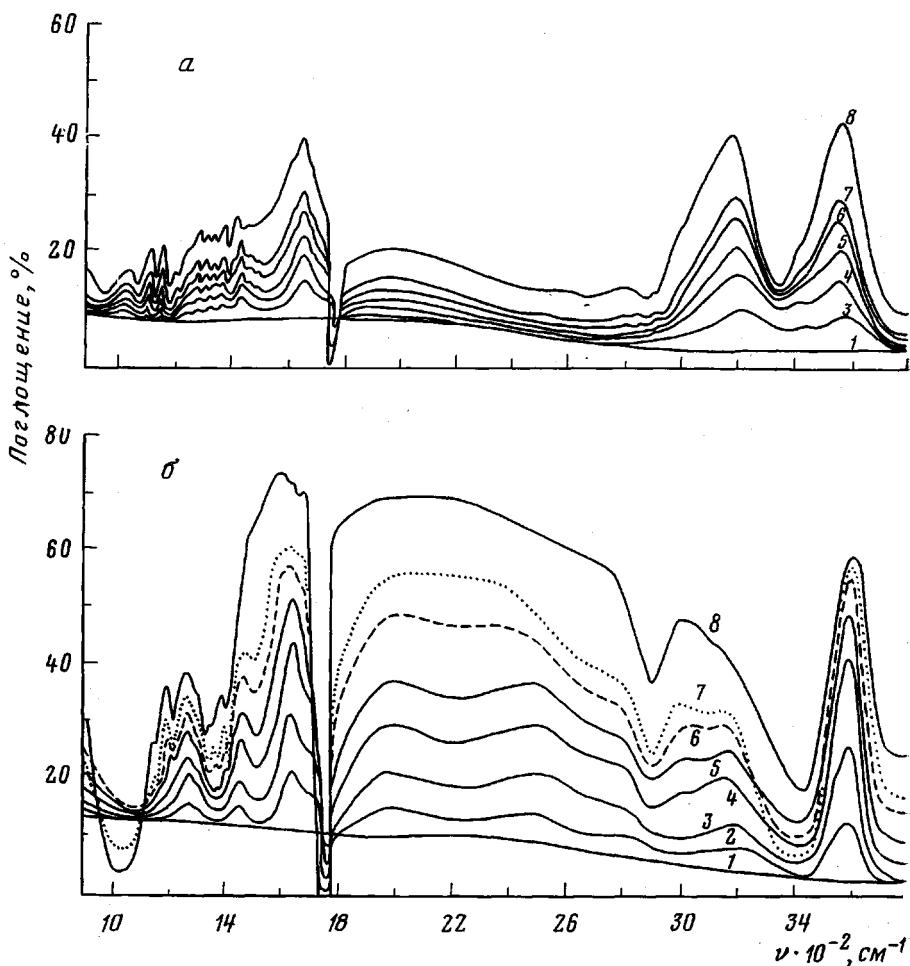


Рис. 2а, б

Дифференциальная запись спектров увлажненных образцов показала, что гидратация целлюлоз, содержащих небольшое количество групп COOH (5,4%), сопровождается появлением в области валентных колебаний $\nu_{\text{ОН}}$ двух полос с максимумами ~ 3200 и 3560 см^{-1} (рис. 2, а). Зависимость оптической плотности этих полос поглощения от относительной влажности (рис. 3, кривые 1, 2) имеет вид, характерный для изотерм сорбции пароводы целлюлозными материалами [5]. Увеличение содержания групп COOH при тех же условиях гидратации образцов приводит к уменьшению интенсивности полосы поглощения с максимумом $\sim 3200 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, б), а в спектрах образцов с содержанием групп COOH выше 30% эта полоса практически исчезает (рис. 2, в). Увеличение содержания групп COOH вызывает также постепенное смещение максимума более высокочастотной полосы до 3600 см^{-1} и рост ее пиковой интенсивности. В спектрах гидратированной ПАК полоса поглощения в области 3200 см^{-1} не обнаружена, а максимум интенсивного поглощения находится при $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, г).

Полосы с максимумами ~ 3200 и 3560 см^{-1} , доминирующие в спектрах гидратированных образцов с небольшим содержанием карбоксильных групп, как было показано в работе [1], характерны для спектра гидратированной неокисленной целлюлозы. Эти полосы отнесены к валентным колебаниям групп OH молекулы воды, образующей два энергетически неравноценных водородных мостики с гидроксильными группами полимера. Отсутствие полос поглощения в области 3200 и 3560 см^{-1} в дифференциальных спектрах окисленных целлюлоз с высокой степенью замещения и у ПАК, содержащей связи OH только в группах COOH, а также данные,

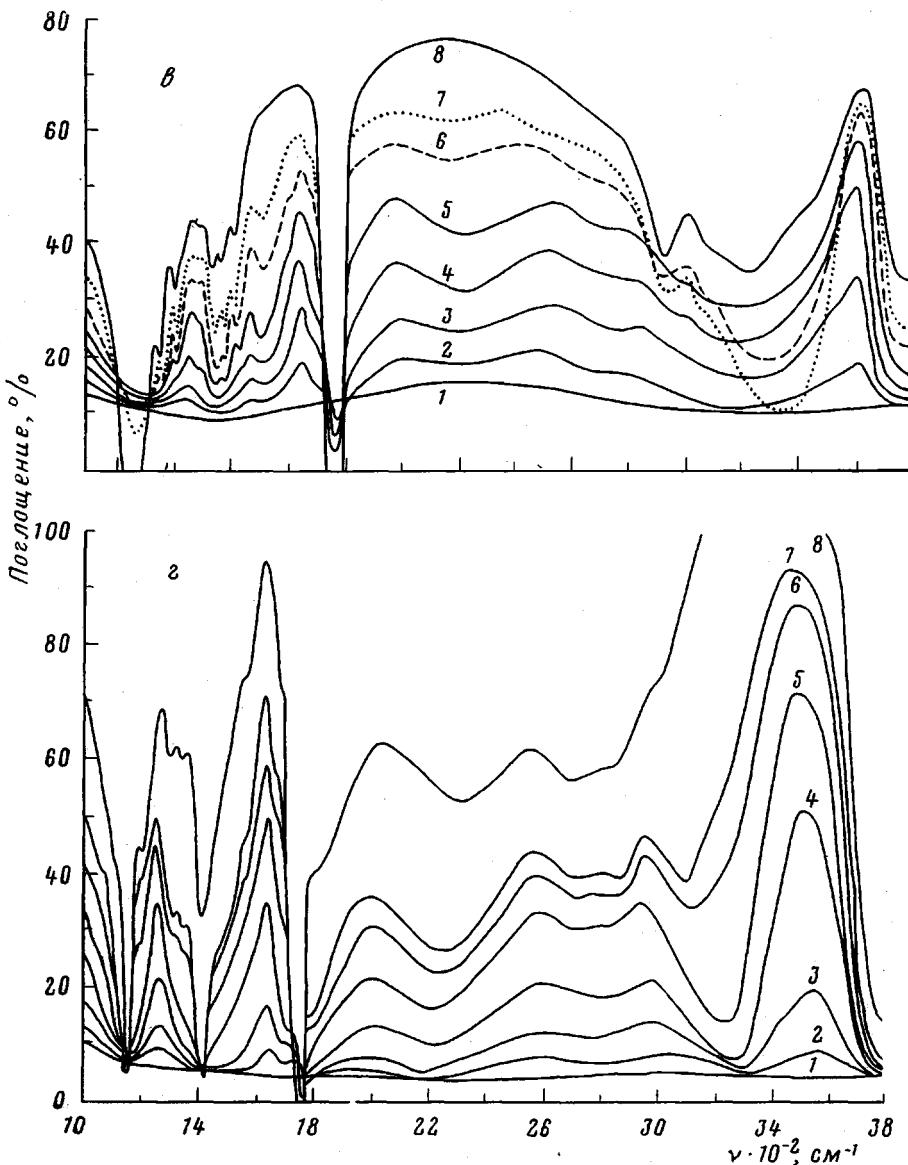


Рис. 2. Дифференциальные ИК-спектры окисленной целлюлозы, содержащей 5,4 (а), 23 (б), 41% групп COOH (в) и ПАК (г) при различных относительных влажностях среды; нумерация кривых, как на рис. 1

изложенные в работе [1], не оставляют сомнения в том, что эти полосы в спектрах окисленных целлюлоз обусловлены взаимодействием молекул воды с незамещенными гидроксилами посредством водородных связей. Образующиеся ассоциаты, очевидно, аналогичны ассоциатам молекул сорбированной воды с гидроксилами в неокисленной целлюлозе.

Наряду с полосами 3200 и 3560 cm^{-1} при сорбции воды окисленными целлюлозами в дифференциальных спектрах обнаруживаются три широкие полосы с максимумами ~ 1960 , 2500 и 2800 cm^{-1} , интенсивность которых растет при увеличении содержания групп COOH в полимере (рис. 2, б, в). В аналогичных спектрах ПАК (рис. 2, г) имеются широкие полосы с частотой максимумов ~ 2000 , 2550 и 2950 cm^{-1} . Полосы поглощения с максимумами в области $2800-2900$, 2500 и $1900-2000 \text{ cm}^{-1}$ наблюдались многими исследователями [6, 7, 8] в спектрах растворов карбоновая кислота — основание. Установлено, что они обусловлены колебаниями групп OH кислоты, образующих сильную водородную связь с основаниями. Полоса с максимумом в области $2800-2900 \text{ cm}^{-1}$ отнесена к валентному колебанию

кислоты v_{OH} , а полосы с максимумами ~ 2500 и $1900-2000 \text{ см}^{-1}$ — к обертонаам деформационного (2δ) и внеплоскостного деформационного (2γ) колебаний, усиленных резонансом Ферми с валентным колебанием. Поэтому присутствие этих трех характерных полос в спектрах окисленных целлюлоз и ПАК при сорбции ими молекул воды, позволяет сделать вывод об образовании прочных водородных мостики между связями OH карбоксильных групп, которые выступают в качестве доноров протона, и атомами кислорода молекул воды.

В дифференциальных спектрах гидратированных окисленных целлюлоз с большим содержанием карбоксильных групп (рис. 2, б, в) наблюдается:

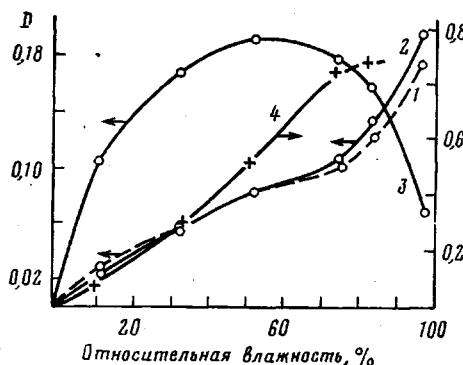


Рис. 3. Влияние относительной влажности на оптическую плотность D полос поглощения при 3200 (1), 3560 (2) и 3600 см^{-1} (3) для окисленной целлюлозы с 5,4 (1, 2) и 23% групп COOH (3) и полосы поглощения ПАК при 3500 см^{-1} (4)

полоса поглощения с максимумом $\sim 3600 \text{ см}^{-1}$. При гидратации ПАК в области валентных колебаний групп OH появляется полоса с максимумом $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2, г). Оптическая плотность этих полос резко растет при увеличении относительной влажности до 50–70%. Известно [9, 10], что при образовании водородных связей между группами C=O и OH полосы поглощения валентных колебаний оксигрупп могут находиться в области $3500-3600 \text{ см}^{-1}$. Очевидным доказательством наличия взаимодействия между молекулами воды и связями C=O карбоксильных групп, является смещение в область низких частот полосы $\text{v}_{\text{C=O}}$, максимум которой для сухих образцов находится при $\sim 1740 \text{ см}^{-1}$. При записи спектров окисленной целлюлозы, представленных на рис. 1 в растянутом масштабе было установлено, что наиболее интенсивное смещение наблюдается при сорбции полимером первых порций воды, а его максимальная величина составляет $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4, кривая 1). Гидратация ПАК при небольших относительных влажностях также сопровождается смещением $\text{v}_{\text{C=O}}$ на 7 см^{-1} (рис. 4, кривая 2). В дифференциальных спектрах смещение полосы колебаний группы C=O выражается в уменьшении поглощения в области $1760-1730 \text{ см}^{-1}$ и увеличении в области $1730-1700 \text{ см}^{-1}$.

Следовательно, полоса поглощения с максимумом $\sim 3600 \text{ см}^{-1}$ в спектрах гидратированных окисленных целлюлоз с большой степенью замещения и полоса с максимумом $\sim 3500 \text{ см}^{-1}$ в спектрах ПАК обусловлены валентными колебаниями групп OH молекул воды, образующих слабые водородные мостики со связями C=O карбоксильных групп.

В спектрах гидратированных образцов окисленных целлюлоз и ПАК отсутствует поглощение в области частот выше 3600 см^{-1} , характерной для поглощения свободных молекул воды и невозмущенных водородными связями групп OH . Следовательно, подавляющее большинство молекул сорбированной образцом воды связано, причем преимущественно обе связи OH молекул H_2O участвуют в образовании водородных мостиков с активными центрами сорбции.

Как видно из спектров окисленной целлюлозы, содержащей $\sim 41\%$ групп COOH (рис. 2, в), с низкочастотной стороны полосы в области 3600 см^{-1} при небольших степенях гидратации отчетливо проявляется плеcho с максимумом $\sim 3525 \text{ см}^{-1}$. В спектрах ПАК при гидратации образцов в среде с относительной влажностью 7–11% также заметна дублетность полосы поглощения в области 3500 см^{-1} . Из модельных расчетов спектров

воды в органических растворителях известно [11], что если молекула воды связана с двумя молекулами растворителя и энергия их взаимодействия невелика, то интенсивность более высокочастотной полосы асимметричных валентных колебаний молекул воды значительно превосходит интенсивность полосы симметричных колебаний. Разность частот валентных колебаний, которая для невозмущенной водородными связями молекулы воды составляет $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, уменьшается при симметричном возмущении. В результате полосы валентных колебаний будут накладываться, образуя общий контур с небольшим перегибом со стороны низких частот.

Таким образом, эти спектральные данные подтверждают участие обеих связей OH молекул H₂O во взаимодействии с группами C=O. При гидратации окисленных целлюлоз с небольшим содержанием карбоксильных групп наряду с ассоциатами молекул воды с этими группами и с незамещенными гидроксилами, по-видимому, возможно также образование смешанных ассоциатов.

Для пленок, гидратированных при относительных влажностях выше 50%, характерно значительное уменьшение интенсивности полос $\nu_{\text{C}=O}$ обоих полимеров (рис. 4, кривые 3, 4). В спектрах окисленных целлюлоз, кондиционированных при 52%-ной относительной влажности, появляются слабые полосы поглощения с максимумами ~ 1600 и 1370 см^{-1} , а в спектрах ПАК ~ 1550 и 1330 см^{-1} (рис. 2, б – г). Их интенсивность растет при увеличении степени гидратации. Приведенные экспериментальные данные могут быть легко объяснены исходя из следующих представлений. Известно [6, 7], что при образовании карбоксилатного иона полоса $\nu_{\text{C}=O}$ исчезает, а вместо нее возникают две полосы валентных колебаний иона COO⁻: ν_{as} в интервале 1650 – 1550 см^{-1} и ν_s в интервале 1400 – 1300 см^{-1} . Для окисленных целлюлоз максимумы полос поглощения ν_{as} и ν_s иона COO⁻ находятся при ~ 1600 и 1390 см^{-1} соответственно [12]. Следовательно, гидратация при больших относительных влажностях окисленных целлюлоз и ПАК приводит к диссоциации кислотных групп полимеров, которая особенно значительна при влажности, близкой к максимальной.

При диссоциации кислотных групп происходит перенос протона в гидратные структуры. Многочисленные спектральные исследования, несмотря на некоторые разногласия в трактовках полос, привели к заключению, что гидратированный протон в основном представляет собой комплекс H₅O₂⁺, в котором протон находится между двумя молекулами воды (H₂O...H...OH₂)⁺. Спектральными признаками образования таких комплексов является наличие сплошного поглощения, простирающегося от 3400 см^{-1} в область низких частот, а также дискретных полос поглощения, максимумы которых находятся в областях: 1170 – 1200 см^{-1} – антисимметричное валентное колебание фрагмента O...H...O, 1370 см^{-1} – деформационное колебание этого фрагмента, 1680 – 1710 см^{-1} – деформационное колебание групп OH₂ в ионе H₅O₂⁺, 2900 см^{-1} – валентное колебание групп OH₂ [6, 13, 14]. В дифференциальных спектрах окисленных целлюлоз, гидратированных при больших относительных влажностях, наблюдаются полосы поглощения с максимумами ~ 1190 , 1370 , 1680 и 3000 см^{-1} , а в спектрах ПАК – 1200 , 1370 , 1700 и 2800 см^{-1} . По-видимому, при диссоциации кислотных групп исследуемых полимеров образуются гидратные структуры типа H₅O₂⁺. Присутствие полос поглощения в области 1800 – 3400 см^{-1} и увеличение рассеяния при гидратации образцов окисленных целлюлоз затрудняют определение сплошного поглощения, но наблюдающееся резкое увеличение поглощения в частотном интервале 1900 – 2500 см^{-1} при больших влажностях, которое особенно значительно для окисленных целлюлоз, а также его форма, согласно [13], весьма характерны для комплексов с переносом протона типа H₅O₂⁺.

Гидратация при относительных влажностях выше 50% приводит к уменьшению интенсивности полосы поглощения с максимумом $\sim 3600 \text{ см}^{-1}$ в спектрах окисленных целлюлоз (рис. 3, кривая 3). Вследствие сильного поглощения в области 3100 – 3700 см^{-1} в спектрах ПАК, гидратированной при максимальных влажностях (рис. 2, г), полностью проследить специфику изменения оптической плотности полосы 3500 см^{-1} оказалось затруд-

нительным (рис. 3, кривая 4). Такое изменение интенсивности полос, очевидно, связано, с одной стороны, с перераспределением электронной плотности между двумя связями при образовании иона COO^- и соответственно изменением акцепторной способности атомов кислорода. И, с другой стороны, с резким увеличением способности к образованию водородных связей молекул воды в группах H_3O_2^+ вследствие избыточного заряда. Эти обстоятельства и приводят к появлению полосы в области 3000 см^{-1} в спектрах окисленных целлюлоз и полосы в области 2800 см^{-1} в спектрах

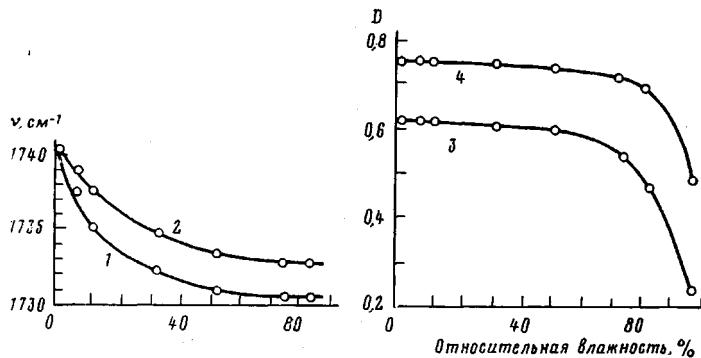


Рис. 4. Смещение максимума (1, 2) и изменение оптической плотности (3, 4) $\nu_{\text{C=O}}$ окисленной целлюлозы, содержащей 23% групп COOH (1, 3) и ПАК (2, 4) в зависимости от относительной влажности среды

ПАК вместо исчезающих полос 3600 и 3500 см^{-1} при взаимодействии молекул воды в группах H_3O_2^+ с карбоксилат-ионами.

В дифференциальных спектрах окисленных целлюлоз, гидратированных при 75 и 84% относительной влажности, в интервале частот 3100 – 3500 см^{-1} обнаруживается уменьшение интенсивности поглощения. Согласно [1], оно связано с разрушением под влиянием молекул сорбированной воды системы водородных связей, существующих в высушенном полимере, что приводит к увеличению количества активных центров сорбции. Гидратация окисленных целлюлоз при относительных влажностях, близких к максимальной, сопровождается увеличением поглощения в области 3400 см^{-1} , что свойственно гидратным структурам без переноса протона, в которых молекулы воды взаимодействуют друг с другом посредством водородных связей, а также более крупным гидратным структурам, чем H_3O_2^+ [6, 10]. Таким образом, наличие поглощения в области 3400 см^{-1} в спектрах образцов с большим содержанием групп COOH , по-видимому, указывает на образование при увлажнении, близком к максимальному, более крупных гидратных структур, чем H_3O_2^+ и H_3O_4^+ . Для образцов с небольшим содержанием групп COOH увлажнение при относительных влажностях выше 50% наряду с гидратными структурами с переносом протона приводит, видимо, к образованию крупных гидратных структур на молекулах воды, участвующих во взаимодействии с незамещенными гидроксилами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калуцкая Э. П., Гусев С. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 497.
2. Ермоленко И. Н. Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз. Минск. Изд-во АН БССР, 1959.
3. Кузнецова З. И., Иванова В. С., Шарыгина Н. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 3, с. 557.
4. Кузнецова З. И., Иванова В. С., Шарыгина Н. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1963, № 9, с. 1686.
5. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976. 230 с.
6. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. 404 с.
7. Машковский А. А., Одинцов С. Е. Докл. АН СССР, 1972, т. 204, № 5, с. 1165.
8. Гусакова Г. В., Денисов Г. С., Смолянский А. Л., Шрайбер В. М. Докл. АН СССР 1970, т. 193, № 5, с. 1065.
9. Bacelon P., De Loze C. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1972, v. 69, № 2, p. 346.

10. Калякин А. В., Кривенцова Г. В. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М.: Наука, 1973. 174 с.
11. Юхневич Г. В., Калякин А. В., Петров А. В. Ж. прикл. спектроскопии, 1965, т. 3, № 2, с. 142.
12. Гусев С. С. Ж. прикл. спектроскопии, 1973, т. 19, № 4, с. 685.
13. Либрович Н. Б., Сакун В. П., Соколов Н. Д. Ж. теор. и эксперим. химии, 1973, т. 14, № 4, с. 435.
14. Gilbert A. S., Sheppard N. J. Chem. Soc. Faraday Trans., Part 2, 1973, v. 69, № 11, p. 1628.

Могилевское отделение
института физики АН БССР

Институт общей и неорганической
химии АН БССР

Поступила в редакцию
17.XI.1980

STUDY OF HYDRATATION OF CARBOXYL-CONTAINING CELLULOSES AND POLYACRYLIC ACID BY IR-SPECTROSCOPY METHODS

*Kalutskaya E. P., Gusev S. S., Shpilevskaya L. Ye.,
Yermolenko I. N.*

Summary

The absorption spectra of water sorbed by oxidized celluloses with various content of carboxyl groups and polyacrylic acid have been obtained and interpreted by differential recording of IR-spectra of moistened samples comparatively to analogous dry ones. The features of interactions of water molecules with unsubstituted hydroxyl and carboxyl groups during hydration in the medium with the relative moisture below 50% were characterized. In the medium with the relative moisture above 50% the hydration was accompanied by the dissociation of acidic groups, formation of carboxylate ion and hydrate structures with proton transfer. In samples with small content of COOH - groups besides these structures the formation of larger hydrate structures was observed including water molecules interacting with unsubstituted hydroxyls.