

УДК 541.64:547.458.81:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ СМЕСЕЙ С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ МНОГОКРАТНОГО НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ

Третинников О. Н., Жбанков Р. Г., Савицкая Т. А.,
Гриншпан Д. Д., Капуцкий Ф. Н.

Методом ИК-спектроскопии МНПВО в сочетании с электронной микроскопией исследованы пленки на основе целлюлозы и ее смесей с ПММА. Концентрация компонентов в объеме и на поверхности бикомпонентных плёнок существенно различается. Поверхность, контактирующая с воздухом при формировании пленки, характеризуется избыточной по сравнению с объемом образца концентрацией макромолекул целлюлозы, а поверхность, контактирующая со стеклом, — более высоким относительным содержанием ПММА.

Физические свойства полимерных материалов (особенно композиционных) во многом определяются структурой их поверхности. Поверхностные характеристики влияют на смачиваемость, атмосферостойкость, адгезионные свойства, адсорбцию, трение и т. п. [1], а в случае полимерных мембран — на их селективные и транспортные свойства [2]. В связи с этим представляет интерес изучение поверхности твердофазных композиций целлюлозы с синтетическими полимерами, на основе которых можно получать упаковочные, конденсаторные материалы, мембранны различного назначения, защитные покрытия [3].

Цель настоящей работы — изучение особенностей физической структуры и химического состава поверхности пленок на основе целлюлозы и ее смесей с ПММА методом ИК-спектроскопии МНПВО. Данный метод позволяет получать ИК-спектр тонкого (десятые доли длины волны зондирующего светового пучка) поверхностного слоя образца [4] и в последние годы все более широко применяется для физико-химического анализа поверхности полимеров и их смесей [5, 6].

ИК-спектры (МНПВО и пропускания) регистрировали на спектрофотометре UR-20. Использовали серийную приставку МНПВО к этому прибору с отражательным элементом из кристалла Ge (28 отражений под углом 45°). Одинаковый прижим всех образцов к элементу МНПВО обеспечивали, заворачивая прижимные винты вручную до упора¹. Сопоставление относительных интенсивностей полос поглощения в спектрах МНПВО и пропускания выполняли после деления пиковых интенсивностей полос в спектрах МНПВО на соответствующую длину волны λ [4]. При этом во избежание ошибок, обусловленных искажением спектров МНПВО вследствие неидеальности контакта между образцом и отражательным элементом, рассматривали только близлежащие ($\Delta\lambda \leq 1$ мкм) полосы спектра [7]. Снимки поверхности целлюлозных пленок получали на электронном микроскопе УЭМВ-100к.

Объектами исследования служили пленки, полученные из растворов целлюлозы, ПММА и их смесей состава 80 : 20, 50 : 50 и 20 : 80 (вес. ч.) в этилацетате, содержащем тетраоксид диазота. Формование пленок из растворов осуществляли на полированной стеклянной подложке. Время предформования $t_{\text{пф}}$ составляло 0–150 мин. Осадительной ванной служила вода. Полученные пленки отмывали от остаточного растворителя водой и сушили на воздухе.

¹ Для оценки достигаемой таким образом воспроизводимости контакта между образцом и отражательным элементом были записаны пять спектров МНПВО контрольного образца. Перед записью каждого спектра производилась перезарядка образца в кювете. Разброс значений пиковых интенсивностей полос поглощения в полученных спектрах МНПВО составил $\pm 2\%$.

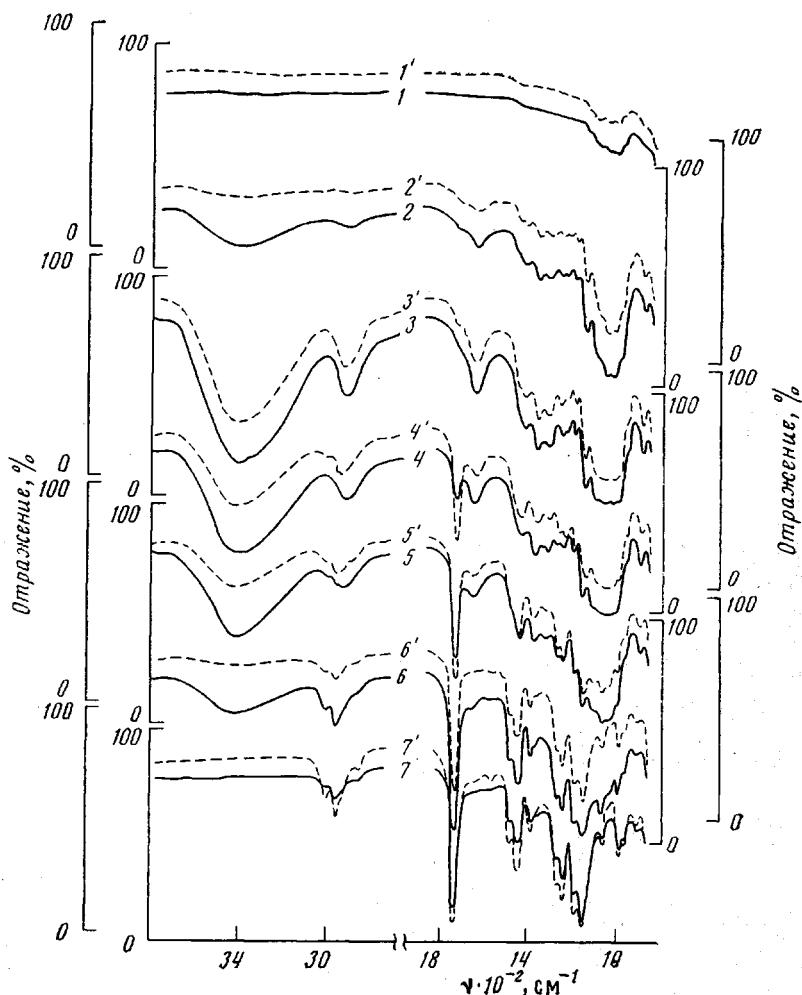


Рис. 1. ИК-спектры МНПВО пленок целлюлозы (1, 1', 2, 2', 3, 3') и композиций целлюлоза : ПММА = 80 : 20 (4, 4'), 50 : 50 (5, 5'), 20 : 80 (6, 6') и 0 : 100 (7, 7') на поверхности, контактирующей с воздухом (1-7) и со стеклом (1'-7') при формировании пленки. Время предформования пленки 0 (1, 1'), 10 (2, 2'), 120 мин (3, 3'-7, 7')

ИК-спектры МНПВО исследованных пленок представлены на рис. 1. Видно, что интенсивность спектров МНПВО целлюлозных пленок существенно зависит от условий получения последних: чем больше время предформования, т. е. время выдерживания пленки на воздухе до ее погружения в осадительную ванну, тем интенсивнее полосы поглощения в спектре МНПВО. Максимальная интенсивность полос достигается в спектрах МНПВО целлюлозной пленки, для которой $t_{\text{пф}}=120$ мин (дальнейшее увеличение времени предформования не влияет на интенсивность спектра МНПВО). Обращает на себя внимание также тот факт, что поверхности, контактирующие при формировании пленки с воздухом, дают более интенсивные спектры МНПВО, чем поверхности, контактирующие со стеклом. Особенно сильно этот эффект выражен в случае пленок, полученных при $t_{\text{пф}}=10$ мин.

Сопоставление электронно-микроскопических снимков реплик с поверхностей исследованных пленок (рис. 2) показало, что увеличение времени предформования способствует образованию более однородной («гладкой») поверхности. Причем нижняя (контактирующая со стеклом) сторона пленки во всех случаях имеет более развитый рельеф поверхности, чем верхняя. Отсюда можно заключить, что разная интенсивность спектров МНПВО, представленных на рис. 1, обусловлена особенностями микрорельефа поверхности пленки в каждом конкретном случае. Чем меньше

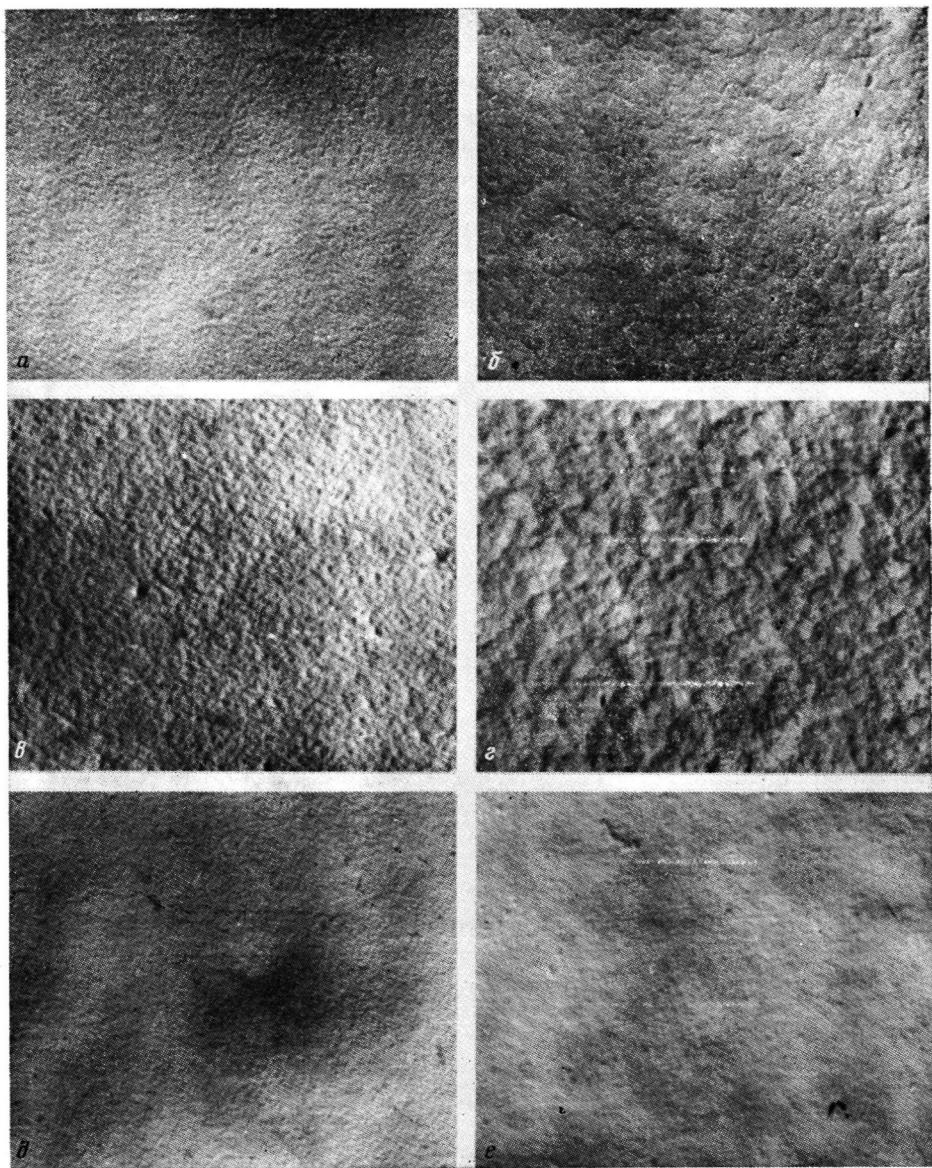


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхностей целлюлозных пленок с временем предформования 0 (а, б), 10 (в, г) и 120 мин (д, е): а, в, д – поверхности, контактирующие с воздухом; б, г, е – со стеклом

микронеровностей (выступов, углублений и т. п.) на исследуемой поверхности, тем большую действительную площадь контакта с элементом МНПВО она имеет и тем более интенсивным получается спектр МНПВО.

Можно предположить, что морфологическая картина поверхности целлюлозной пленки определяется условиями получения последней, в первую очередь временем предформования. В случае $t_{\text{пф}}=0$ отверждение жидкого слоя раствора протекает, по-видимому, через стадию быстрого распада раствора на две фазы (за счет контакта с осадителем), застудневания и синеретического отделения жидкости [8]. Возникающая при этом фазовая гетерогенность раствора обусловливает морфологическую неоднородность («шероховатость») поверхности получающейся пленки. При $t_{\text{пф}}=120$ мин формирование пленки происходит за счет испарения растворителя из гомогенного раствора и практически заканчивается к моменту погружения пленки в осадитель. Поэтому разделение системы на фазы не успевает произойти в заметной степени, и получающаяся пленка имеет

морфологически однородную («гладкую») поверхность. В то же время процесс формирования пленки при $t_{\text{пф}}=10$ мин протекает таким образом, что верхний слой жидкой пленки в течение 10 мин пребывания на воздухе успевает частично перейти в застеклованное состояние за счет испарения растворителя. Отверждение же низлежащих слоев происходит уже в осадительной ванне через стадию распада раствора на фазы. Таким образом, при $t_{\text{пф}}=10$ мин условия формирования верхних и нижних слоев целлюлозной пленки существенно отличаются. Это, вероятно, и является причиной резких различий морфологии поверхности с одной и другой стороны получающейся пленки.

Спектры МНПВО бикомпонентных пленок (рис. 1) представляют собой аддитивное наложение спектров отдельных компонентов. Однако вклад каждого компонента в суммарное поглощение существенно зависит от того, с какой стороны пленки записан спектр МНПВО. Полосы ПММА намного отчетливее обнаруживаются в спектрах поверхности, контактирующей со стеклом при формировании пленки, тогда как полосы поглощения целлюлозы сильнее проявляют себя в спектрах МНПВО, записанных со стороны контакта пленок с воздухом. Эти данные свидетельствуют о различном содержании целлюлозы и ПММА с одной и с другой стороны исследованных пленок.

Для количественной оценки относительного содержания отдельных компонентов в объеме и на поверхности пленок нами было рассчитано соотношение интенсивностей D_{3430}/D_{3000} полос поглощения при 3430 (валентные колебания групп ОН в целлюлозе [9]) и 3000 cm^{-1} (валентные анти-симметрические колебания связей С—Н в метильных группах ПММА [10]), в спектрах МНПВО и пропускания. Выбор указанных полос в качестве аналитических связан с тем, что каждая из них обусловлена поглощением исключительно одного из компонентов смеси и не перекрывается с полосами поглощения другого компонента. Следовательно, интенсивности этих полос должны быть пропорциональны содержанию целлюлозы (3430 cm^{-1}) и ПММА (3000 cm^{-1}) в исследованных образцах. Из данных рис. 3 видно, что значения величины D_{3430}/D_{3000} максимальны в спектрах МНПВО, записанных со стороны, обращенной к воздуху при формировании пленки, и минимальны в спектрах МНПВО с противоположной стороны пленки. В спектрах пропускания эта величина имеет промежуточные (по сравнению со спектрами МНПВО) значения. Отсюда следует, что концентрация компонентов в объеме и на поверхности исследованных бикомпонентных пленок существенно различается, и это различие тем больше, чем больше относительное содержание целлюлозы в пленке. Поверхность, контактирующая с воздухом при формировании пленки, характеризуется избыточной по сравнению с объемом образца концентрацией макромолекул целлюлозы, а поверхность, контактирующая со стеклом,— более высоким относительным содержанием ПММА².

Неравномерное распределение целлюлозы и ПММА по толщине пленки является, на наш взгляд, следствием двух причин: большой разницы температур кипения компонентов растворяющей смеси и различной растворимостью полимеров в компонентах растворителя (целлюлоза в отличие от ПММА не растворяется в чистом этилацетате). В процессе формирования пленки наиболее интенсивно испаряется легколетучий компонент растворителя — оксиды азота. В результате его содержание в верхнем, граничащем с воздухом слое раствора оказывается меньшим, чем в нижних слоях. Это вызывает в верхнем слое раствора осаждение целлюлозы. ПММА в то же самое время находится еще в растворенном состоянии, и только при последующем испарении этилацетата на поверхности, граничащей с воздухом, образуется тонкая пленка ПММА³, которая затем пол-

² Неравномерное распределение ПММА в плоскости поперечного сечения пленок из целлюлозы и ПММА было зафиксировано ранее с помощью электронной микроскопии [11].

³ После погружения бикомпонентных пленок в осадительную ванну от их верхней поверхности отслаивалась тонкая (1–2 мкм) пленка. ИК-спектр (пропускания) снятых пленок оказался идентичен спектру чистого ПММА.

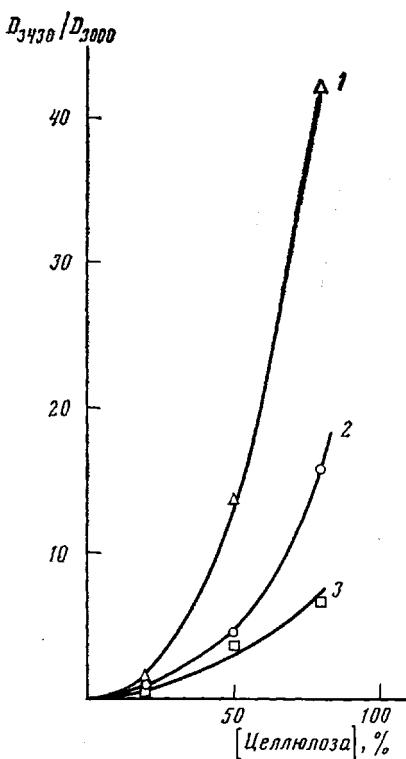


Рис. 3. Изменение соотношения пиковых интенсивностей полос поглощения при 3430 и 3000 см⁻¹ в ИК-спектрах МНПВО (1, 3) и пропускания (2) бикомпонентных пленок состава целлюлоза : ПММА в зависимости от содержания целлюлозы в используемом для получения пленок растворе. 1 — спектры МНПВО записаны для поверхности, контактирующей с воздухом при формировании пленки; 3 — спектры МНПВО записаны для поверхности, контактирующей со стеклом

ностью удаляется в осадительной ванне и при отмывке готовых пленок.

Таким образом, в процессе формования пленок из растворов смесей целлюлозы с ПММА в смеси этилацетат — N₂O₄ происходит перераспределение содержания каждого из полимеров по толщине слоя раствора, нанесенного на подложку. Возникающий градиент концентрации полимеров, направленный перпендикулярно к подложке, сохраняется вплоть до перехода всей системы в твердофазное состояние, что и было зафиксировано спектроскопически.

ЛИТЕРАТУРА

1. Regen S. L., Kirszenstein P., Singh A. // Polymer Preprints. 1983. V. 24. № 1. P. 10.
2. Лесковская Н. П., Начинкин О. И., Дудрова А. Г., Шубина Т. Г., Рубан И. Г. // Композиционные полимерные материалы. Вып. 25. Киев, 1985. С. 18.
3. Капуцкий Ф. Н., Гриншпан Д. Д. // Структура и реакционная способность целлюлозы. Механизм растворения целлюлозы и ее производных в неводных средах. Минск, 1982. С. 3.
4. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М., 1970. 333 с.
5. Золотарев В. М., Лыгин В. И., Тарасевич Б. Н. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 1. С. 24.
6. Techmel A. E., Vettergen V. I., Zolotarev V. M. // J. Macromol. Sci. Phys. 1982. V. 21. № 2. P. 243.
7. Жбанков Р. Г., Третинников О. Н. // Высокомолек. соед. А, 1985. Т. 27. № 10. С. 2200.
8. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М., 1971. 372 с.
9. Жбанков Р. Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. Минск, 1972. 456 с.
10. Willis H. A., Zichy V. J. I., Hendra P. J. // Polymers. 1969. V. 10. № 9. P. 737.
11. Капуцкий Ф. Н., Герт Е. В., Гриншпан Д. Д., Савицкая Т. А. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 5. С. 357.

Институт физики АН БССР
Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
при Белорусском государственном
университете им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
14.IV.1986

**STUDY OF THE SURFACE OF FILMS ON THE BASIS OF CELLULOSE
AND ITS BLENDS WITH POLYMETHYL METHACRYLATE
BY IR-SPECTROSCOPY OF ATTENUATED
TOTAL REFLECTION METHOD**

**Tretinnikov O. N., Zhbankov R. G., Savitskaya T. A.,
Grinshpan D. D., Kaputskii F. N.**

S u m m a r y

The films on the basis of cellulose and its blends with PMMA have been studied by ATR IR-spectroscopy method in combination with electronic microscopy. The concentrations of components in the volume and on the surface of bicomponent films are essentially different. The surface being in the contact with air during film formation has the excessive concentration of cellulose macromolecules comparing with sample volume, while the surface being in the contact with glass has the excessive content of PMMA.