

УДК 541.64:546.12:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ СОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ И КСИЛНА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Калуцкая Э. П.

С использованием дифференциальной формы записи спектров увлажненных образцов относительно аналогичных сухих получены и интерпретированы спектры воды, сорбированной ксиланом при различных относительных влажностях. Исследованы особенности межмолекулярных взаимодействий на различных этапах сорбции воды полимером. Установлено, что водородные связи, образуемые молекулами воды с OH-группами у атомов C₂ и C₃ элементарного звена, энергетически не равнозначны. Показано, что сорбция полимером воды способствует реализации более однородной системы ротамеров OH-групп полимера. На основании данных по ИК-дихроизму рассмотрено влияние поглощенной воды на состояние молекулярной ориентации в зависимости от степени гидратации полимера.

Экспериментальные методы ИК-спектроскопии ранее применяли для исследования гидратации целлюлозы и ее производных, где OH-группы полимера были заменены на нитратные, ацетатные и карбоксильные группы [1–4]. Представляет интерес выявить специфику спектроскопических проявлений гидратации полисахаридов, отличающихся локализацией OH-групп в элементарных звеньях и типом связей между ними, проследить особенности межмолекулярных взаимодействий и структурных преобразований в таких полимерах в зависимости от степени гидратации. В отличие от целлюлозы элементарное звено макромолекулы ксилана не содержит CH₂OH-групп у пятого углеродного атома, что делает этот полимер удобной моделью для установления спектроскопических признаков и характера взаимодействия сорбированной воды с вторичными гидроксилами элементарного звена. Результатам этих исследований в основном и посвящено настоящее сообщение.

Для исследований использовали 4-O-метилглюкуроноксилен, выделенный из древесины ольхи черной. Соотношение остатков ксилопиранозы и глюкуроновой кислоты составляло 10 : 1. Спектральные измерения проводили на пленках, отлитых из раствора полимера в ДМСО на стеклянных подложках. Для удаления растворителя применяли вакуумный сушильный шкаф (давление 13,3 Па). Полученные пленки имели блестящие поверхности, обеспечивающие малое светорассеяние; их снижали с подложки и вклеивали в диафрагму.

Ввиду того что полосы валентных колебаний OH-групп полимера и воды накладываются, затрудняя получение необходимой информации, как и в предыдущих работах [1–4], был применен дифференциальный метод записи спектров увлажненных образцов относительно аналогичных сухих. Это позволило выделить полосы поглощения сорбированной воды, а также другие спектральные изменения, обусловленные присутствием воды в полимерной матрице. Условия получения дифференциальных спектров, гидратации образцов в парах H₂O и HDO и их герметизация приведены в работах [1, 2]. Перед гидратацией пленки сушили в вакуумной установке с остаточным давлением 0,133 Па в течение 2 сут с подогревом в последние 2 ч сушки до 100°.

Толщину пленок определяли с помощью вертикального измерителя длип ИКВ-3 (цена деления 1 мкм); она составляла ~0,4–0,5 мкм. Выбор таких толщин пленок определялся следующими соображениями. Анализ калибровочных графиков показал, что в случае дифференциальной записи спектров максимальная допустимая толщина пленок, при которой не наблюдается отклонений от линейности шкалы пропускания, не превышает ~0,9–1,0 мкм. В то же время известно [5], что в дифференциальном методе оптимальный интервал оптических плотностей, при измерении которых ошибка не превышает минимальную более чем на 25–30%, имеет пределы от 0 до 0,2–0,3. Учитывая, что при больших степенях гидратации пленок ксилана

оптическая плотность полос поглощения воды имеет существенно более высокие значения и находится в области больших ошибок измерений, для оптимизации последних было признано целесообразным использовать пленки с меньшими толщиными.

Спектры записывали на спектрофотометре «Specord IR-75» в интервале волновых чисел 4000–900 см⁻¹. Пиковую интенсивность полос поглощения при расчетах оптических плотностей определяли относительно фона, который наблюдался в спектре при гидратации образца в среде с определенной влажностью. Известно [5], что дифференциальная спектрофотометрия позволяет получать 4–5-кратный (теоретически 10–12-кратный) выигрыш в точности измерений по сравнению с методом «абсолютных» измерений. Относительную среднюю квадратичную ошибку измерений оптической плотности при дифференциальной записи рассчитывали по формуле [5]

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{0,434\Delta T}{(D_0 + D_d) \cdot 10^{-D_d}},$$

где ΔT – среднее отклонение от среднего значения при измерении светопропускания T ; D_0 – оптическая плотность объекта сравнения; D_d – оптическая плотность анализируемого образца (увлажняемого). Значения $\Delta D/D$ находили в пределах 0,5–1% для спектров, полученных при различных относительных влажностях.

Методика получения поляризационных спектров гидратированных пленок и расчета дихроизма изложены в работе [6].

На рис. 1, а представлены обычные спектры сухой и гидратированной при различных относительных влажностях пленки ксирана. Как видно, сорбция ксираном воды приводит к изменениям в спектре, которые определяются влажностью среды и в целом характерны для всех исследованных полисахаридов [1–4]. Основная отличительная особенность спектров – уширение контура и увеличение интенсивности полосы поглощения гидроксильов, расположенной в области 3000–3600 см⁻¹, и появление полосы ножничных колебаний молекул воды в области 1600–1660 см⁻¹. Она не перекрывается полосами поглощения ксирана, и, следовательно, ее наличие в спектре позволяет однозначно судить о присутствии воды в полимере. Кривая зависимости оптической плотности этой полосы от относительной влажности (рис. 3) имеет S-образный вид, аналогичный виду изотерм сорбции воды полисахаридами [7].

Дифференциальная запись спектров увлажняемой пленки относительно сухой позволила установить, что сорбция ксираном паров воды приводит к появлению в области OH-валентных колебаний трех широких перекрывающихся полос поглощения с положениями максимумов ~3250, 3380 и 3550 см⁻¹ (рис. 1, б). В диапазоне 3600–3800 см⁻¹ даже в спектрах сильно гидратированных образцов полос поглощения не обнаружено. Этот экспериментальный факт приводит к ряду выводов.

Как известно [8], в указанной спектральной области проявляются валентные колебания свободных молекул воды (для невозмущенной молекулы $v_s \sim 3657$ см⁻¹ и $v_{us} \sim 3756$ см⁻¹) и отдельных, не участвующих в образовании водородных мостиков OH-связей молекул воды. Поэтому отсутствие полос поглощения в области волновых чисел выше 3600 см⁻¹ позволяет заключить, что, во-первых, независимо от степени гидратации ксирана все (в пределах чувствительности метода) молекулы сорбированной воды находятся в связанном состоянии. Во-вторых, обе OH-связи молекул воды участвуют в межмолекулярном взаимодействии, образуя водородные мостики с группами-акцепторами протонов.

Выясним происхождение полос поглощения, наблюдавшихся в области 3000–3600 см⁻¹, полагая, что они в основном обусловлены поглощением воды. Задачу интерпретации полос поглощения значительно упрощают данные, полученные при гидратации полимера в парах HDO (рис. 2). Так, при замене молекул H₂O на несимметричные молекулы HDO, у которых полоса ножничных колебаний находится в области 1390–1450 см⁻¹, в спектре исчезает полоса с максимумом около 3250 см⁻¹. Отсюда однозначно следует, что она обусловлена поглощением первого обертона ножничного колебания молекул воды, усиленного резонансом Ферми. Тогда только полосы 3380 и 3550 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями сорбированной воды. Наличие в спектре всего лишь двух полос валентных колебаний свидетельствует о том, что молекулы воды образуют с функцио-

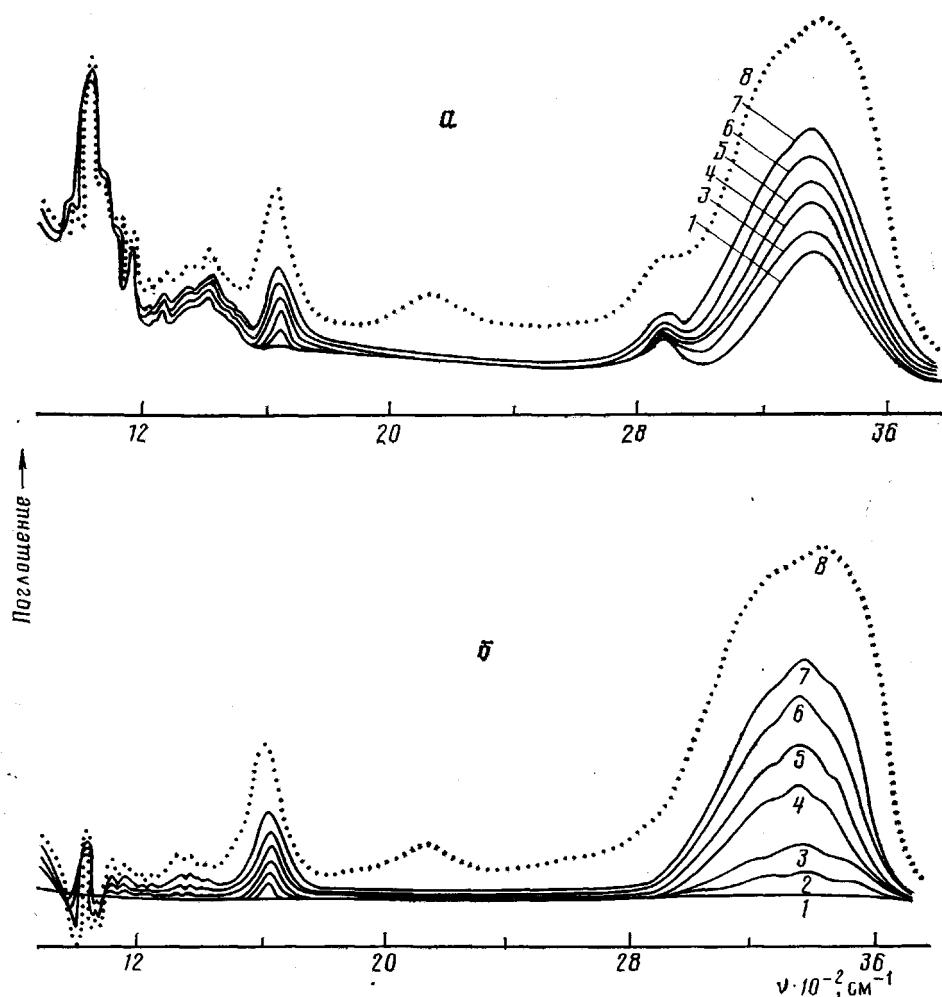


Рис. 1. Обычные (а) и дифференциальные (б) ИК-спектры ксилиана, гидратированного при относительных влажностях 0 (1), 7 (2), 11 (3), 33 (4), 52 (5), 75 (6), 84 (7) и 98% (8)

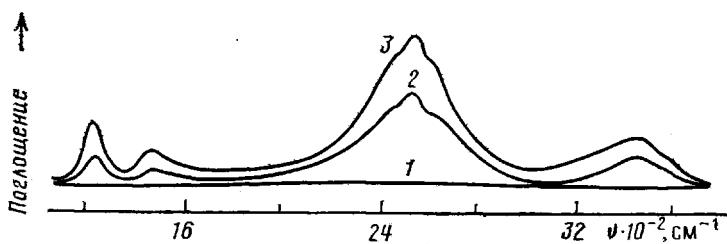


Рис. 2. Дифференциальный ИК-спектр ксилиана, гидратированного в парах НДО, при относительных влажностях 0 (1), 42 (2) и 84% (3)

нальными группами полимера — вторичными гидроксилами ассоциаты преимущественно одного вида. В системе ксилиан — вода наряду с взаимодействием молекул воды с ОН-группами полимера возможно взаимодействие типа $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$. Однако спектроскопические признаки образования димеров воды или других гидратных структур, которые в общем случае характеризуются полосами поглощения с максимумами в области 3500—3420 cm^{-1} [8], на начальных этапах сорбции (гидратация при относительных влажностях 7—11%) не обнаружены.

В спектрах изотопозамещенной формы (НДО) в области ОН-валентных колебаний вместо полос 3380 и 3550 cm^{-1} практически наблюдается одна полоса поглощения с максимумом $\sim 3420 \text{ cm}^{-1}$. Напомним, что для симмет-

ично ассоциированных молекул при замене H_2O на HDO в спектре остается одна полоса с частотой максимума $\nu = 1/2(\nu_s + \nu_{us})$, а для асимметрично ассоциированных спектр практически не изменяется. В нашем случае частота максимума наблюдаемой полосы не соответствует расчетной $\sim 3465 \text{ см}^{-1}$ для симметрично возмущенной молекулы, а контур полосы имеет значительную асимметрию со стороны высоких частот. Отмеченные факты, а также значительная разница максимумов полос 3380 и 3550 см^{-1} ($\Delta\nu \sim 170 \text{ см}^{-1}$) дают основание предполагать, что молекулы воды все-таки образуют с гидроксилами полимера несимметричные комплексы с водородными мостиками различной прочности.

Как известно [8–10], разность между частотами валентных колебаний молекул воды определяется симметрией образующихся комплексов. В частности, по мере увеличения неэквивалентности ОН-связей молекулы воды разница частот по сравнению с $\Delta\nu \sim 100 \text{ см}^{-1}$ для невозмущенной молекулы увеличивается. Однако пренебречь взаимосвязью двух валентных колебаний возможно только при $\Delta\nu > 300 \text{ см}^{-1}$ [9]. Поэтому учитывая, что различие в возмущении ОН-связей молекул сорбированной воды невелико, полосы с максимумами ~ 3380 и 3550 см^{-1} , по-видимому, можно отнести к синфазному и противофазному валентным колебаниям молекул воды, образующих несимметричные ассоциаты с вторичными гидроксилами полимера.

В литературе имеются сведения о том, что гидроксильные группы элементарного звена макромолекулы целлюлозы значительно отличаются по кислотности. Причем наибольшей кислотностью характеризуется группа у C_2 [11]. Если учесть, что водородную связь $\text{H}-\text{O}-\text{H}\dots$ можно рассматривать как кислотно-основное взаимодействие [10] между водой (кислота) и донором электронов (гидроксильные группы полимера), то энергия водородной связи должна зависеть от основности последних. Следовательно, обнаруженная экспериментально асимметрия в нагрузке ОН-связей молекул воды подтверждает неэквивалентность вторичных гидроксильных групп элементарного звена.

По мере повышения влажности среды в спектре гидратированной пленки в области 3000 – 3600 см^{-1} наблюдается увеличение пиковой интенсивности всех полос поглощения. Кривые, приведенные на рис. 3, отображают характер изменения оптической плотности полос в процессе гидратации полимера. Гидратация при относительных влажностях выше 11% приводит к постепенному смещению максимума полосы, расположенной в области 3300 – 3450 см^{-1} , от 3380 до 3400 см^{-1} . Характерная особенность спектров пленки, гидратированной при влажностях, близких к максимальным, — появление широкой малоинтенсивной полосы с максимумом около 2130 см^{-1} .

Причины наблюдаемых изменений в спектрах можно понять, если исходить из следующих представлений. Известно [7], что по мере увеличения содержания сорбированной воды в полимерах образуются гидратные структуры. На основании спектроскопических данных были обнаружены такие структуры и в гидратированных производных целлюлозы. Спектроскопические признаки появления ассоциатов молекул воды с взаимодействием типа $\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}_2\text{O}$ приведены выше. Нужно отметить, что в дифференциальных спектрах гидратированных триацетатов и тринитратов целлюлозы [2, 3] полосы поглощения молекул воды, включенных в такие ассоциаты, не перекрываются с другими полосами, что позволяет установить наличие гидратных структур вполне однозначно. Совокупность этих сведений позволяет полагать, что смещение максимума полосы поглощения в области 3300 – 3450 см^{-1} вызвано наложением на эту полосу со стороны высоких частот полос поглощения молекул воды, образующих гидратные структуры на ранее сорбированных молекулах.

Появление полосы 2130 см^{-1} , характерной для спектра жидкой воды (ножничное+либрационное колебание) [8], и резкое увеличение поглощения в области 3000 – 3600 см^{-1} свидетельствует о том, что при степенях гидратации ксилона, близких к максимальным, образуются крупные гидратные структуры, которые по своим спектроскопическим проявлениям

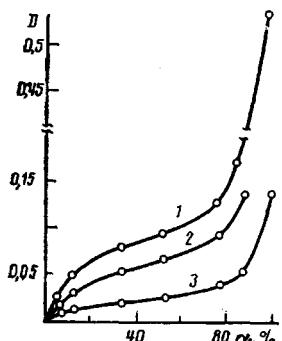


Рис. 3

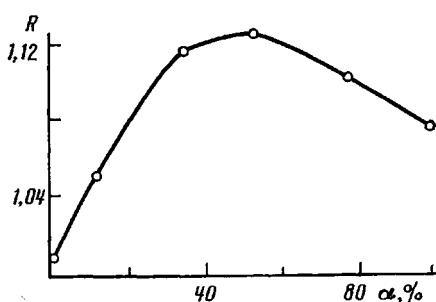


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость оптической плотности полос поглощения от относительной влажности α : 1 – 3480, 2 – 3550, 3 – 1640 cm^{-1}

Рис. 4. Зависимость дихроичного отношения полосы 1160 cm^{-1} от относительной влажности α

близки к жидкой воде. Причиной их появление может быть капиллярная конденсация воды.

Анализируя рис. 3 можно отметить, что поскольку полоса 3550 cm^{-1} обусловлена одним из валентных колебаний молекул воды, образующих ассоциаты с OH-группами полимера, такой сигмоидальный характер зависимости оптической плотности от относительной влажности свидетельствует о том, что практически при всех указанных на рисунке влажностях молекулы сорбированной воды находят доступные для взаимодействий гидроксили. К сожалению, при степенях гидратации, близких к максимальным, существует неопределенность, так как ввиду сильного перекрытия с соседней полосой оптическую плотность полосы 3550 cm^{-1} не определяли.

Согласно полученным данным, по-видимому, только на начальном этапе гидратации молекулы воды преимущественно образуют ассоциаты с гидроксилами. При более высоких степенях гидратации (относительные влажности выше 11 %) процессы образования гидратных структур и ассоциатов с доступными OH-группами протекают одновременно с тенденцией к росту гидратных структур.

В структурно-чувствительной области спектра (1500–900 cm^{-1}) в процессе гидратации полимера также наблюдаются изменения, которые прежде всего выражаются в увеличении пиковых интенсивностей практически всех полос поглощения. На фоне общего увеличения интенсивности полос наиболее значительно растет интенсивность полос 1110, 1160 и 1030 cm^{-1} с одновременным сужением контура последней.

Изучение спектров углеводов позволило установить, что полосы поглощения в области 1000–1200 cm^{-1} обусловлены сложным набором делокализованных колебаний с наибольшим вкладом валентных колебаний связей C–C и C–O [12], а для полос в диапазоне 1000–1100 cm^{-1} была отмечена также чувствительность к ротамерам боковых групп, обусловленных поворотами вокруг спиртовых C–O-связей [13]. Поэтому наблюдающееся при увлажнении пленки ксилана сужение полосы 1030 cm^{-1} и увеличение ее пиковой интенсивности, по-видимому, следствие изменения соотношения ротамеров боковых групп при общей тенденции к их регулярности.

Последнее имеет немаловажное значение, так как регулярность цепей полимера одно из необходимых условий образования кристаллических структур. В частности, одним из спектроскопических признаков увеличения степени упорядоченности структуры является уменьшение диффузности спектра и увеличение пиковой интенсивности полос, что и было обнаружено при сравнительном анализе спектров гидратированного ксилана.

На рис. 4 представлена зависимость дихроизма полосы 1160 cm^{-1} от относительной влажности среды, в которой гидратировали образец. Выбор

полосы 1160 см^{-1} для расчета дихроизма обоснован в работе [6]. Как известно, измерение показателя дихроизма позволяет исследовать степень общей молекулярной ориентации.

Полученная зависимость показывает, что структурные преобразования в полимерной матрице носят сложный характер и определяются содержанием воды. Внедрение молекул воды в полимерную матрицу на начальных этапах гидратации способствует увеличению структурной упорядоченности. В то же время гидратация при относительных влажностях выше 50% вызывает постепенное ее ухудшение.

Для реализации ориентационных и кристаллизационных процессов необходимым условием является подвижность молекулярных цепей и их сегментов. Известно, что вода понижает температуру стеклования полисахаридов [7], однако на начальных этапах гидратации мало вероятно полное расстекловывание полимера. Поэтому объяснить наличие подвижности структурных элементов можно в том случае, если предположить, что при минимальных содержаниях воды некоторая часть аморфной фазы насыщается водой в степени, необходимой для снижения температуры стеклования до температуры опыта. Последнее предполагает значительную неоднородность аморфной фазы по плотности упаковки макромолекул. Более плотные области насыщаются водой в меньшей степени и при более высоких содержаниях.

Исходя из этих соображений сложная форма кривой рис. 4, вероятно, может быть объяснена следующим образом. Сорбция воды на начальных этапах гидратации, по-видимому, происходит в наиболее рыхлых разупорядоченных участках с небольшой регулярностью цепей. Взаимодействие молекул воды с OH-группами полимера способствует реализации конформационно более однородной системы их ротамеров, выгодной для данной кристаллической структуры. Ликвидация случайных H-связей между гидроксилами приводит к появлению сегментальной подвижности макромолекул и устранению напряжений, что в совокупности и способствует упорядочению структуры.

При больших степенях гидратации полимера образование крупных гидратных структур, вероятно, может приводить к появлению напряжений (расклинивающее действие). С другой стороны, сорбция воды при больших влажностях, видимо, осуществляется более плотными однородными участками с более упорядоченной системой H-связей, нарушение которой вызывает уменьшение структурной упорядоченности полимера.

Автор благодарит Н. К. Черно за любезно предоставленные образцы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калуцкая Э. П., Гусев С. С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 497.
2. Калуцкая Э. П., Гусев С. С., Косточки А. В., Бердникова Т. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1487.
3. Калуцкая Э. П., Гусев С. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2416.
4. Калуцкая Э. П., Гусев С. С., Шпилевская Л. Е., Ермоленко И. Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1140.
5. Барковский В. Ф., Ганопольский В. И. Дифференциальный спектросфотометрический анализ. М., 1969. 165 с.
6. Гусев С. С., Калуцкая Э. П., Александрович И. Ф., Розенберг А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 77.
7. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976. 230 с.
8. Юхневич Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды. М., 1973. 207 с.
9. Bellamy L. J., Pace R. J. // Spectrochim. Acta A. 1972. V. 28. № 10. P. 1869.
10. Каракин А. В., Кривенцова Г. А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. М., 1973. 174 с.
11. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М., 1972. 518 с.
12. Жбанков Р. Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. Минск, 1972. 455 с.
13. Сивчик В. В., Жбанков Р. Г., Кулаков В. А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1978. Т. 28. № 2. С. 314.

**IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF INTERACTION OF SORBED WATER
AND XYLANE**

Kalutskaya E. P.

S u m m a r y

IR-spectra of water sorbed by xylane at various relative humidity have been obtained and interpreted using the differential form of spectra recording for wet samples relatively to analogous dry ones. The features of intermolecular interactions on various stages of sorption of water by polymers have been studied. Energetic non-equivalence of hydrogen bonds formed by water molecules with OH groups at C₂ and C₃ atoms of the elementary unit is shown. Water sorption results in realization of more homogeneous system of rotamers of OH groups of the polymer. Basing on the IR-dichroism data the effect of absorbed water on molecular orientation for various degrees of hydration of the polymer is discussed.