

Н. В. Баранова, Л. А. Пашина, А. В. Косточко

СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТИ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Ключевые слова: нитрат целлюлозы, спектроскопия комбинационного рассеивания (КР), кислотно-основное взаимодействие, поверхность.

Исследованы колебательные спектры поверхностей нитратов целлюлозы различной степени замещения, полученные методом спектроскопии комбинационного рассеивания. Определены функциональные группы, свойственные поверхности нитратов целлюлозы. Обнаружено, что с точки зрения кислотно-основной концепции молекулярной теории адгезии на поверхности нитратов целлюлозы различной степени замещения присутствуют активные центры, как кислотного, так и основного характера. Совместный анализ полученных экспериментальных данных в сравнении с результатами, приведенными в литературе и определенными ранее значениями параметра кислотности поверхности, исследуемых полимеров, позволил выявить взаимосвязь между химической структурой поверхности и ее энергетическими и кислотно-основными свойствами. Полученные результаты необходимы для интерпретации спектров распределения центров адсорбции входящих в комплекс исследований поверхностей с точки зрения концепции кислотно-основного взаимодействия молекулярной теории адгезии.

Keywords: nitrocellulose, method of spectroscopy of Raman effect, acid-base interaction, surface.

Oscillates specters of surfaces of different makes of nitrocellulose were received by method of Raman effect spectroscopy and had bee analyzed. Functional groups which characteristic of nitrocellulose's surfaces were determinate. Were discovered that, from the standpoint of the acid-base conception of the molecular theory, there were active centers, as the acid nature, so as the base nature on the surface of nitrocellulose. In common analyze of received experimental data in compression with literature and with acidity parameter's meanings, of research polymers, which were determinate before, made to reveal intercommunication between surface's chemical structure and theirs acid-base properties. The received results can be used in regulation the interphase adhesion interaction in compositional material based on the nitrocellulose.

Большое народнохозяйственное значение нитратов целлюлозы и перспективность использования их в нетрадиционных областях применения композиционных материалов (полупроницаемые мембраны, селективные сорбенты и другие виды наукоемкой продукции) обеспечивает постоянный интерес ученых, на протяжении многих лет, к изучению различных свойств данного полимера, а также обуславливающих их химических, физико-химических и структурных особенностей различными экспериментальными методами.

Большой вклад в изучение теоретических основ молекулярной и химической неоднородностей и обусловленных ими особенностей реакционоспособности внесли Жбанков Р.Г., Марченко Г.Н., Коваленко В.И., Храпковский Г.М. и другие [1-9].

При создании композиционных материалов одной из важных проблем является обеспечение требуемого уровня физико-механических свойств, решение которой невозможно без понимания механизмов межфазного взаимодействия на границе раздела фаз и его направленного регулирования.

Это обстоятельство обуславливает необходимость в четких представлениях о структурно-химическом состоянии контактирующих поверхностей, при использовании комплексного подхода к изучению структурно-химических характеристик поверхности с точки зрения интегральных и дифференциальных параметров кислотности.

Одним из способов получения такого рода информации являются спектроскопические исследования, такие как ИК и КР- спектроскопия, как наиболее информативные, широко используемые и относительно простые в интерпретации [6, 10].

Для определения отличительных особенностей поверхностей контактирующих фаз наиболее целесообразно использование спектроскопии комбинационного рассеивания (КР).

В связи с вышеизложенным представленные результаты исследования методом КР-спектроскопии поверхности НЦ различной степени замещения представляют научный и практический интерес, и необходимы при получении нитратцеллюлозных композиций с заданными свойствами.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись нитраты целлюлозы различной степени замещения: НЦ «ВА» (13,1% N), НЦ «СА» (12,9% N), НЦ «Н» (12% N).

Структурная формула нитрата целлюлозы, представлена на рисунке 1.

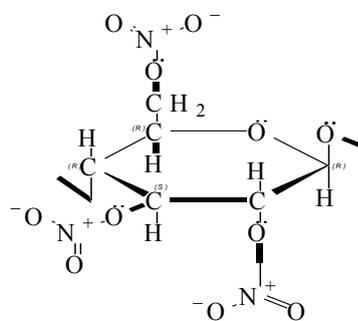


Рис. 1 – Структурная формула мономерного звена макромолекулы

Качественные и количественные характеристики структурного строения поверхностей нитратов целлюлозы различной степени замещения изу-

чались методом спектроскопии комбинационного рассеивания на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеивания света SENTERRA (фирмы «Bruker», Германия), возбуждение линией 785 нм полупроводникового лазера. Исследуемые образцы изучались в порошкообразном виде. КР-спектры регистрировали в области 200-4000 см⁻¹, глубина проникновения лучей от 0,1 до 10 мкм. Частота замеров 2,5 см⁻¹, мощность лазера при 4880 А 150 мВ [11].

Идентификация веществ методом спектроскопии комбинационного рассеивания проводилась по методике, представленной в [12]. Расшифровку полученных спектров проводили с использованием литературных данных [11-14].

Характеристические частоты поглощения химических групп исследуемых нитратов целлюлозы и интенсивность пиков зарегистрированных полос на КР-спектрах приведены в таблице 1.

С целью установления различий между химическим составом нитратов целлюлозы различной степени замещения на поверхности и в объеме полученные экспериментальные результаты сравнивались со спектрами исследуемых НЦ, полученными ИК-Фурье спектроскопией и представленными в работе [16].

При сравнении результатов 2-х методик исследования химического состава и структуры макромолекул нитратов целлюлозы марок «ВА», «СА» и «Н» были замечены следующие закономерности.

Таблица 1 - Характеристические частоты поглощения химических групп нитратов целлюлозы различной степени замещения, полученные методами КР-спектроскопии и ИК- спектроскопии [16]

Тип нормальных колебаний	НЦ «ВА» (КР)		НЦ «СА» (КР)		НЦ «Н» (КР)		НЦ (12,37 %) (ИК) [16]		Характер частоты поглощения
	l*	ν^* , см ⁻¹	l	ν , см ⁻¹	l	ν , см ⁻¹	l	ν , см ⁻¹	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
δ неплоские деформационные колебания	W	212	W	208	W	210	W	250	неплоские деформационные колебания водородных связей
δ^s симметричные деформационные колебания	W	316 408	W	403	W	408	W W	326 418	колебание пиранозного цикла С-С
δ симметричные деформационные колебания	W W	562 626	W W	561 627	W W	562 627	M	622	[NO ₂] ⁺
δ деформационные колебания	W	696	W	696	W	697	S	692	RONO ₂ характеристическая полоса ковалентно-связанных нитратов NO
ν валентные колебания	W	845	W	846	M	846	S	847	RONO ₂ характеристическая полоса ковалентно-связанных нитратов NO
колебания кольца	W	919					W	918	колебания кольца в α -пиранозе
δ деформационные колебания	W	990	W	997			S	1001	характеристические частоты 1,2,3 и 1,2,4-трехзамещенных циклических углеводов
δ деформационные колебания	W	1088	W	1085	W	1086	W	1062	деформационные колебания углерода на первичной гидроксильной группе
ν^a валентные колебания	W	1123	W	1122	W	1122	S	1117	C-O-C
ν валентные колебания	W	1157			W	1156	S	1160	валентные колебания углерода на вторичной гидроксильной группе

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ν_s симметричные валентные колебания	M	1285	S	1284	M	1285			RONO ₂ характеристическая полоса ковалентно-связанных нитратов NO ₂
ν^s симметричные валентные колебания ν^a асимметричные валентные колебания	W	1366	W	1369	W	1367	M	1378	RCHXNO ₂ характеристические частоты нитросоединений NO, NO ₂
δ Плоские деформационные колебания	W	1421	W	1420	W	1422	M	1427	-CH ₂ -C-O- колебания метильной группы CH ₂
δ плоские деформационные колебания	W	1458	W	1457	W	1457	W	1460	RCH ₂ NR ₂ характеристическая полоса для метиленовых групп в азотистых соединениях

* I - Интенсивность полосы, ν - Частота поглощения, см⁻¹

Характеристические частоты, свидетельствующие об основных структурных особенностях макромолекул НЦ различных марок, были зарегистрированы как на КР-спектрах поверхности, так и на ИК-спектрах в объеме образца высокозамещенного нитрата целлюлозы, со степенью замещения 12,37 %, взятых из литературы [16], а именно: полосы в интервале частот 208-250 см⁻¹ (неплоские деформационные колебания водородных связей); полосы с дублетом частот 316-326 см⁻¹ и 403-418 см⁻¹ (деформационные колебания пиранозного цикла); дублет частот 561-562 см⁻¹ и 622-627 см⁻¹ (деформационные колебания окислов азота); полосы с частотами 692-697 см⁻¹ и 845-847 см⁻¹ (характеристические полосы ковалентно-связанных нитратов); полоса в интервале частот 1062-1088 см⁻¹ (деформационные колебания углерода на первичной гидроксильной группе); полоса 1117-1123 см⁻¹ (асимметричные валентные колебания эфирной группировки); полоса в интервале частот 1366-1378 см⁻¹ (характеристические частоты нитросоединений); полоса 1421-1427 см⁻¹ (неплоские деформационные колебания всех активных метиленовых групп); полоса 1457-1460 см⁻¹ (характеристическая полоса для метиленовых групп в азотистых соединениях).

Обращает на себя внимание некоторое различие в интенсивности пиков описанных выше полос, которое выражается в снижении интенсивности для пиков, зарегистрированных на КР-спектрах, полученных для поверхности нитрата целлюлозы различной степени замещения. Эта тенденция закономерна и объясняется возможной разницей в количественном соотношении функциональных групп, определяемых соответствующими частотами, в объеме и на поверхности исследуемого вещества.

Представляет интерес полоса 1284-1285 см⁻¹ (характеристическая полоса ковалентно-связанных

нитратов), зарегистрированная только на КР-спектрах поверхности нитратов целлюлозы различной степени замещения и отсутствующая на ИК-спектрах в объеме макромолекулы НЦ. Этот факт свидетельствует о количественном преобладании связанных группировок NO₂, описанных данной полосой, на поверхности макромолекулы нитрата целлюлозы. Отсутствие такого рода функциональных групп в объеме образца вряд ли невозможно, так как эти особенности химического состава нитрогрупп также характеризуются описанными выше частотами 692 см⁻¹ и 847 см⁻¹, зарегистрированными в виде высокоинтенсивных полос на ИК-спектрах в объеме НЦ.

Полосы, характеризующие валентные колебания связанных нитрогрупп, отличаются интенсивностью для разных марок НЦ, а именно высокоинтенсивная полоса наблюдается для среднезамещенного нитрата целлюлозы марки «СА», а полоса средней интенсивности – низкозамещенного НЦ марки «Н» и высокозамещенного НЦ марки «ВА». Это обстоятельство объясняется промежуточным положением НЦ «СА» по количеству замещенных NO₂-группировок между марками НЦ «ВА» и «Н». Водородные связывания в макромолекуле нитрата целлюлозы, как правило, бывают трех типов: межмолекулярные контакты гидроксильной группы с нитратной группой, с другой гидроксильной группой и внутримолекулярные контакты гидроксильной группы в положении С(3) с кислородным атомом соседнего цикла С3О3Н3...О5 [16]. Описанные выше полосы характеризуют связывания первого типа: контакты нитратной группы на С(6) с гидроксильной группой другой макромолекулы НЦ. Вероятность образования водородных связей того или иного типа в зависимости от степени замещения была подробно исследована ранее [16]. Согласно пред-

ставленным в этой работе результатам, наибольшее количество водородных связей 1 типа наблюдается для среднезамещенного НЦ марки «СА», так как в элементарном звене макромолекулы этого НЦ замещение NO_2 группы преимущественно происходит на первичной гидроксильной группе углеродного атома С(6) и вторичной – С(2). По правилу замещения в цикле элементарного звена макромолекулы целлюлозы количество замещенных гидроксильных групп на атоме С(6) гораздо больше по сравнению с атомами С(2). Следовательно, и описанных межмолекулярных взаимодействий в макромолекуле НЦ «СА» значительно больше по сравнению с нитратами целлюлозы другой степени замещения.

Следует обратить внимание на особенности зарегистрированных полос на КР-спектрах поверхности для той или иной марки нитрата целлюлозы, при неизменном присутствии данных полос на ИК-спектре в объеме данного полимера, что свидетельствует об изменениях химического состава и структуры строения поверхности НЦ в зависимости от степени замещения.

Например, низкоинтенсивные полосы $990\text{--}997\text{ см}^{-1}$, наблюдаемые на КР-спектрах поверхности НЦ «ВА» и «СА» и высокоинтенсивная полоса 1001 см^{-1} – на ИК-спектре в объеме НЦ, соответствуют характеристическим полосам 1,2,3- и 1,2,4,- замещенных циклических углеводов, которые не зарегистрированы на КР-спектре поверхности низкозамещенного НЦ «Н», так как для данной марки характерно в основном замещение только одной или двух гидроксильных групп в цикле элементарного звена макромолекулы.

Полоса $1156\text{--}1160\text{ см}^{-1}$, характеризующая валентные колебания углерода на третичной гидроксильной группе, зарегистрирована низкоинтенсивными пиками на КР-спектрах поверхностей НЦ марок «ВА» и «Н» и высокоинтенсивным пиком на ИК-спектре в объеме НЦ и полностью отсутствует на КР-спектре поверхности среднезамещенного НЦ «СА», что связано с большим количеством свободных вторичных гидроксильных групп в высоко и низкозамещенных нитратах целлюлозы, способных существовать в поверхностном слое в несвязанном состоянии. Вследствие описанной выше особенности нитрата целлюлозы, марки «СА», присутствие свободных вторичных гидроксильных групп как в объеме образца, так и на его поверхности значительно ниже по сравнению с НЦ марок «ВА» и «Н».

Зарегистрированная только на КР-спектре поверхности НЦ «ВА» и в объеме образца на ИК-спектре, полоса $918\text{--}919\text{ см}^{-1}$, характеризующая колебания кольца в α -пиранозном цикле, свидетельствует о полном отсутствии такого рода структурных особенностей макромолекулы нитратацеллюлозы марок «СА» и «Н» в целом, а лишь об их преобладании на поверхности высокозамещенного НЦ марки «ВА».

Несмотря на хорошую сопоставимость результатов КР-спектроскопии поверхности, полученных экспериментально, и ИК-спектроскопии объема НЦ в целом, взятых из литературы [16], для последних характерно наличие большого количества до-

полнительных полос в области высоких частот от 1700 см^{-1} до 3800 см^{-1} и нескольких полос в рассматриваемой области спектра колебаний.

Отсутствие высокочастотных полос, характеризующих в основном различного вида водородные связывания на КР-спектрах поверхности НЦ, обусловлено методикой эксперимента и не означает отсутствие такого рода взаимодействий на поверхности, а предполагает их выражение в области частот, регистрируемых именно спектроскопией комбинационного рассеивания, как и было отмечено ранее.

Ряд незарегистрированных полос с различными значениями по всему спектру говорит о преобладании соответствующих им явлений и особенностей химического состава и структурного строения макромолекулы нитратацеллюлозы, в основном, в объеме образца.

Таким образом, наличие сопоставимого количества полос на КР-спектрах НЦ различной степени замещения, характеризующих колебания как нитратных групп, так и метиленовых групп пиранозного цикла, а также присутствие полосы колебания кольца говорит о равнозначном количестве нитратных групп и кислотных центров Бренстеда (СН) на поверхности нитрата целлюлозы, причем большая часть полос, регистрирующая нитрогруппы, характеризует их в связанном состоянии под действием межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связываний, а, следовательно, эти группы не способны к связыванию по донорно-акцепторному механизму в качестве активных центров адгезионного взаимодействия.

Отметим также регистрирование полосы колебания простой эфирной группировки на КР-спектрах поверхности нитрата целлюлозы для всех трех марок, что несомненно, свидетельствует о присутствии на поверхности нитрата целлюлозы основного центра Льюиса (О-), кислорода в цикле элементарного звена.

Это предположение подтверждается результатами ранее проведенных исследований [17], которые свидетельствуют о кислотном характере поверхности НЦ различной степени замещения, но характеризуются невысоким уровнем параметра кислотности (значение D изменяется от 1,03 до 1,35 $(\text{мН/м})^{1/2}$), обусловленным поляризацией связи С-Н кислотных центров Бренстеда (С-Н) в присутствии на поверхности основных центров Льюиса (О-).

Выводы

1. Методом спектроскопии комбинационного рассеивания изучены качественные и количественные характеристики структурного строения поверхности нитратов целлюлозы различной степени замещения. Проведен сравнительный анализ экспериментально полученных КР-спектров поверхностей исследуемых веществ с ИК-спектрами исследуемых веществ в объеме, представленными в литературе.

2. Описанный спектроскопическими методами химический состав поверхности и объема нитрата целлюлозы различной степени замещения

практически идентичен и не имеет ярко выраженных качественных особенностей. Наблюдается только закономерно предполагаемая количественная разница, которая заключается в численном преобладании функциональных групп и атомов пиранозного кольца в объеме НЦ.

3. Степень замещения нитратов целлюлозы также не оказывает существенного влияния на химический состав и структурные особенности исследуемых поверхностей. Снижение степени замещения, сопровождается снижением интенсивности пиков, характеризующих колебания 1,2,3- и 1,2,4- замещенных циклов углеводов, что объясняется различным количеством замещенных гидроксильных групп для разных марок НЦ. Особенности, наблюдаемые на спектре поверхности нитрата целлюлозы марки «СА», а именно валентные колебания связанных нитратных групп и отсутствие полосы, характеризующей колебания углерода на третичной гидроксильной группе, связаны с промежуточным значением замещения для элементарного звена среднезамещенного нитрата целлюлозы и также вполне закономерны.

4. С точки зрения кислотно-основной концепции на поверхности нитрата целлюлозы в зависимости от степени замещения преобладают кислотные центры Бренстеда (СН), зарегистрированные на КР-спектрах соответствующими полосами метиленовых групп пиранозного цикла. Замечено наличие основных центров Льюиса (-О), атомов кислорода в цикле. Наблюдается также значительное количество полос, характеризующих нитратных групп в связанном состоянии под действием межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей, что приводит к невозможности существования этих групп в качестве активных центров адгезионного взаимодействия, однако это способствует повышению общей полярности поверхности нитратов целлюлозы различной степени замещения.

5. Отмечено, что результаты проведенных спектроскопических исследований структуры поверхности изученных нитратов целлюлозы различной степени замещения подтверждают и наглядно описывают экспериментально полученные нами ранее энергетические и кислотно-основные характеристики поверхности исследуемых образцов.

6. Полученные результаты необходимы для интерпретации спектров распределения центров адсорбции входящих в комплекс исследований поверхностей с точки зрения концепции кислотно-основного взаимодействия молекулярной теории адгезии.

Литература

1. Коваленко В.И., Марченко Г.Н., Храповский Г.М., Шамов А.Г. Структура, синтез и термическое разложение нитратов целлюлозы. М: КДУ, 2012. с. 396.
2. Коваленко В.И., Сопин В.Ф., Храповский Г.М. Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы. М.: Наука, 2005, с. 213.
3. Чалых А.Е., Попова Е.Д., Попов А.Н. Иерархическая структура нитроцеллюлозных пленок и ее влияние на сорбционные свойства// Высокомолек. Соед.Сер. А. 1990. Т. 32. № 8. с. 1675-1682.
4. Коваленко В.И., Марченко Г.Н., Храповский Г.М., Молекулярная структура нитрата целлюлозы: от получения до термодеструкции, Казань: Из-во КГЭУ, 2009, С. 344
5. Храповский Г.М., Егоров Д.Л., Шамов А.Г. Влияние донорных заместителей на энергию активации радикального газофазного распада ароматических нитросоединений на примере нитроанилинов // Вестник Казанского технологического университета 2013, Т. 24, С. 7-11.
6. Панов В.П., Жбанков Р.Г., Малахов Р.А. ИК спектры нитратов целлюлозы в области валентных колебаний групп ОН и СН// Высокомолек. Соед. Серия А., 1969 Т. 11. №10 С.2254-2259.
7. Р.Г. Жбанков «Физика целлюлозы и ее производных», Минск, «Наука и техника», 1983 с. 233
8. Косточко А.В. Валишина З.Т., Шипина О.Т., др. «Структура азотнокислых эфиров целлюлозы и реологические свойства их растворов» // Вестник Казанского технологического университета 2011 г., №16, с. 129-140
9. Косточко А.В. Валишина З.Т., Шипина О.Т. «Структурно-химические аспекты формирования свойств азотнокислых эфиров целлюлозы» // Пластические массы 2011 г., №11, с. 56-61.
10. Баранова Н.В., Пашина Л.А., Осипова Е.Г., Косточко А.В. // Взаимосвязь химической структуры поверхности полимеров винилового ряда с поверхностными кислотно-основными характеристиками. Вестник Казанского технологического университета 2013, Т. 21, С. 171-176.
11. Бродерсен С., Фридман Ж. М., Клекнер Х.В. и др. Спектроскопия комбинационного рассеивания света в газах и жидкостях. Пер. с англ. 1982 – с. 374
12. Ляпин Н.М. / ИК-спектроскопия компонентов порохов и сгорающих конструкционных материалов// Казань, КГТУ, 1983, с. 80
13. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966 – 411 с
14. Компьютерная технология квантово-химических расчетов с помощью программного пакета «Gaussian» метод. пособие/КГТУ, Казань, 2003 г., 88 с
15. Крылов О.В. Катализ неметаллами. Закономерности подбора катализаторов. М.: Химия, 1967.
16. Коваленко В.И., Михайлов О.В., Храповский Г.М. Нитраты целлюлозы: молекулярно-структурная неоднородность. Казань:ФЭН, 2003. с. 152.
17. Н.В. Баранова, Л.А. Пашина, С.А. Богданова, А.В. Косточко // Журнал прикладной химии. 2011. Т 84. Вып. 11. 1806.