

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 реакционной способности 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 изучались 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<sup>-1</sup>, глубина проникновения лучей от 0,1 до 10 мкм. Частота замеров 2,5 см<sup>-1</sup>, 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)	«СА» (КР)	«Н» (КР)	НЦ (12,37 %) (ИК) [16]	Характер частоты поглощения $I^* \nu^*$ , см-1	$\nu$ , см-1	$\nu$ , см-1	$\nu$ , см-1	$\nu$ , см-1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
δ неплоские деформационные колебания	W 212	W 208	W 210	W 250															
δ неплоские деформационные колебания водородных связей																			
δ симметричные деформационные колебания пиранозного цикла С-С	W 316	408	W 403	W 408	W	W	326	418											
δ симметричные деформационные колебания пиранозного цикла С-С	W	W	562	626	W	W	561	627	W	W	562	627	M	622					
δ деформационные колебания [NO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	W	696	W	696	W	697	S	692											
характеристическая полоса ковалентно-связанных нитратов NO	ν	валентные колебания	W	845	W	846	M	846	S	847									
характеристическая полоса ковалентно-связанных нитратов NO	колебания	кольца	W	919	W	918													
δ деформационные 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 <sub>a</sub> валентные колебания	W	1123	W	1122	W	1122	S	1117										
С-О-С ν валентные колебания углерода на вторичной гидроксильной группе	ν <sub>s</sub> симметричные валентные колебания	M	1285	S	1284	M	1285												
характеристическая полоса ковалентно-связанных нитратов NO <sub>2</sub>	ν <sub>s</sub> симметричные валентные колебания	ν <sub>a</sub> асимметричные валентные колебания	W	1366	W	1369	W	1367	M	1378									
характеристические частоты нитросоединений NO, NO <sub>2</sub>	δ Плоские деформационные колебания	W	1421	W	1420	W	1422	M	1427										
-CH <sub>2</sub> -C-O- колебания метильной группы CH <sub>2</sub>	δ плоские деформационные колебания	W	1458	W	1457	W	1457	W	1460										
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<sup>-1</sup> (неплоские деформационные колебания водородных связей); полосы с дублетом частот 316-326 см<sup>-1</sup> и 403-418 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания пиранозного цикла); дублет частот 561-562 см<sup>-1</sup> и 622-627 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания окислов азота); полосы с частотами 692-697 см<sup>-1</sup> и 845-847 см<sup>-1</sup> (характеристические полосы ковалентно-связанных нитратов); полоса в интервале частот 1062-1088 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания углерода на первичной гидроксильной группе); полоса 1117-1123 см<sup>-1</sup> (асимметричные валентные колебания эфирной группировки); полоса в интервале частот 1366-1378 см<sup>-1</sup> (характеристические частоты нитросоединений); полоса 1421-1427 см<sup>-1</sup> (неплоские деформационные колебания всех активных метиленовых групп); полоса 1457-1460 см<sup>-1</sup> (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<sup>-1</sup> (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 NO<sub>2</sub>, 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<sup>-1</sup> и 847 см<sup>-1</sup>, 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 NO<sub>2</sub>-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 СЗОЗНЗ...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 представленным 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<sub>2</sub> 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 990-997 см<sup>-1</sup>, наблюдаемые на КР-спектрах поверхности НЦ «ВА» и «СА» и высокоинтенсивная полоса 1001 см<sup>-1</sup> - 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 1156-1160 см<sup>-1</sup>, 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 918-919 см<sup>-1</sup>, 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 дополнительных полос в области высоких частот от 1700 см<sup>-1</sup> до 3800 см<sup>-1</sup> 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 (мН/м)<sup>1/2</sup>), 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 независимости 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.