

УДК 661.728+678.01:53

## ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПО ИЗОТЕРМАМ СОРБЦИИ АРГОНА

*Я. Ружичка, Л. Будлачек*

Изменения удельной поверхности целлюлозы в процессе химических реакций были описаны в ранее опубликованной статье [1]. Результаты этой работы показали сравнительную картину внутренних поверхностных свойств и характера пористости целлюлозы, полученной различными способами и подвергавшейся тем или иным химическим реакциям.

Найденные различия в удельной поверхности и характере пор исследованных образцов целлюлозы настолько велики, что возникла необходимость более глубокого изучения внутренней структуры целлюлозы по изотермам сорбции аргона, метод измерения которых изложен в нашей предыдущей статье [1].

Квин [2] этим же методом исследовал распределение пор по диаметру для некоторых дегидратированных солей. Однако соответствующие экспериментальные данные для природной и регенерированной из растворов целлюлозы (гидратцеллюлозы) в широком диапазоне давлений аргона в литературе не описаны. Изучению этого вопроса в связи с внутренней структурой целлюлозы посвящена настоящая работа. Подготовка образцов целлюлозы перед снятием изотерм сорбции аргона проводилась способом, описанным в [1].

### Экспериментальная часть

**Методика сорбции.** Примененный метод сорбции аргона отличается тем, что была выбрана температура  $78,3^\circ\text{K}$ , т. е. более низкая, чем температура кипения аргона ( $83,93^\circ\text{K}$ ), так как в одной из работ [3] было отмечено, что максимальная сорбция аргона при температуре  $78,3^\circ\text{K}$  ниже, чем при  $90^\circ\text{K}$ .

В этой работе наблюдалось очень хорошее соответствие максимальных значений радиусов пор для всех исследованных образцов и не происходило никаких аномалий в ходе изотерм сорбции аргона выше и ниже температуры его кипения, что имеет основное значение для решения задачи, поставленной в нашей работе.

Авторы работы [3], как и другие упомянутые в настоящей статье, полагают, что сорбированный аргон при температуре ниже температуры его кипения находится в жидкой фазе. Для проверки различия в сорбции азота и аргона при температуре  $78,3^\circ\text{K}$  были проведены измерения на гидратцеллюлозе во всем интервале упругости паров ( $P/P_0$ ) для азота до 0,94 и аргона до 1,0. Соответствующие результаты представлены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, различия невелики, так как максимальные значения сорбции составляют для аргона 117 и для азота  $97\text{ см}^3/\text{г}$ , что являлось достаточным для наших целей.

**Способ вычисления.** Для расчета средних радиусов пор и распределения их в образцах целлюлозы по размерам использовали метод Баррета и др. [5], уточненный для данных целей Пьерсом [6]. Толщину сорбированного слоя аргона вычисляли, исходя из предпосылок Баррета [5,6], а не Пьерса, так как последний сделал это для данных по азоту, хотя и подтвердил полученные результаты соответствующими измерениями при помощи ртутного порозиметра [7].

Радиусы капилляров внутренних пор в целлюлозе определяли при помощи известного уравнения Кельвина:

$$\lg P/P_0 = \frac{-25 \cdot v_k}{8,136 \cdot 10^7 \cdot 2,303 \cdot T r_k} = \frac{6,11}{r_k},$$

где  $T = 78,3^\circ \text{K}$ ;  $\sigma$  — поверхностное натяжение на границе газ — твердое тело, равное  $15,99 \text{ дин/см}$  при плотности целлюлозы —  $1,47 \text{ г/см}^3$ ,  $v_k$  — объем сорбированного газа, равный  $27,17 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $r_k$  — предельный радиус внутреннего капилляра,  $\text{Å}$ .

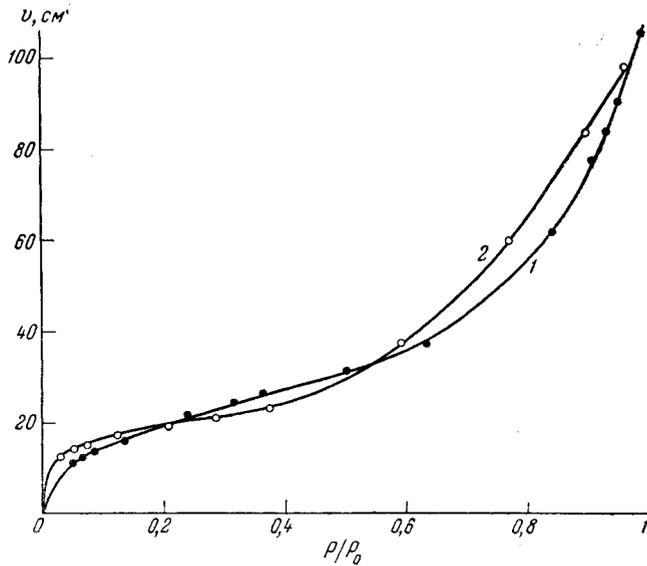


Рис. 1. Адсорбционные изотермы аргона и азота при  $78,3^\circ \text{K}$  у регенерированной целлюлозы:  
1 — аргон, 2 — азот

Исходя из этого, средний радиус пор вычисляли по уравнению  $r_n = r_k + 3,8/n$ , где  $r_n$  — средний радиус пор в целлюлозе,  $\text{Å}$ ;  $n$  — число мономолекулярных слоев аргона, сорбированного в порах, толщина каждого из них соответствует диаметру молекулы аргона, равному  $3,8 \text{ Å}$  [8].

Расчетные данные значений размеров пор в зависимости от значений предельных радиусов внутренних капилляров для десорбционной изотермы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Расчетные данные значений размеров пор

Упругость паров газа над адсорбентом $P/P_0$	Число слоев адсорбированного газа, $n$	Значение величины $3,8/n$	Предельный радиус внутреннего капилляра пор $r_k, \text{Å}$	Средний радиус пор $r_n, \text{Å}$	Значение отношения квадратов радиусов $R = r_n^2/r_k^2$
1,000	6,46	24,5			
0,975	5,51	20,9	555	576	1,069
0,950	5,04	19,1	274	293	1,143
0,900	4,17	15,8	134	150	1,253
0,850	3,48	13,2	87	100	1,321
0,800	3,09	11,7	63	75	1,417
0,750	2,77	10,5	50	60	1,440
0,700	2,48	9,4	39	48	1,515
0,650	2,22	8,4	33	41	1,544
0,600	2,02	7,7	28	36	1,655
0,550	1,86	7,1	23,5	31	1,696
0,500	1,73	6,6	20,3	27	1,757
0,450	1,61	6,1	17,6	24	1,813
0,400	1,50	5,7	15,3	21	1,877
0,350	1,39	5,3	13,4	19	1,944
0,300	1,29	4,9	11,7	17	2,015
0,250	1,21	4,6	10,7	15	2,088
0,200	1,11	4,2	8,7	13	2,184

Объем пор  $v_p$  вычисляли по уравнению  $v_p = R \cdot v_k$ , тогда поверхность пор определяется отношением  $A_p = 24v_p/\bar{r}_n \text{ м}^2$ , где  $A_p$  — поверхность пор,  $\text{м}^2$ , а  $\bar{r}_n$  — средний радиус пор,  $\text{Å}$ ;  $v_n$  — объем сорбированного газа,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;  $R$  — отношение квадратов радиусов пор.

Поправку на объем десорбированного газа за счет газа, удерживаемого поверхностью стенок пор при данном давлении, можно определить из отношения:

$$\Delta v_k = \Delta v_p - \Delta v_t;$$

где  $\Delta v_k$  — разность объемов сорбированного газа, соответствующих разности упругостей пара между двумя точками изотермы;  $\Delta v_p$  — разность объемов сорбированного газа с учетом поправки на объем газа, удерживаемого стенками пор;  $\Delta v_t$  — поправка на объем газа, удерживаемого поверхностью пор при десорбции. Поправка вычисляется из уравнения

$$\Delta v_t = A_p \cdot \Delta n \cdot 0,224.$$

Здесь  $A_p$  — поверхность пор;  $\Delta n$  — уменьшение числа слоев газа, соответствующее понижению упругости пара при десорбции; число 0,224 — объем аргона,  $\text{см}^3$ , который способен покрыть мономолекулярным слоем  $1 \text{ м}^2$  адсорбента.

Из этого уравнения вычисляется величина  $\Sigma A_p$ , являющаяся удельной поверхностью пор, выраженной в квадратных метрах на грамм адсорбента. Для каждой изотермы сорбции аргона рассчитывалась дифференциальная кривая распределения пор по их внутренней поверхности в зависимости от среднего радиуса пор в координатах  $(v_p/\bar{r}_n) - \bar{r}_n$ .

### Объекты исследований и подготовка образцов

Объектами исследований являлись исходная древесная целлюлоза типа Cordicell, с содержанием  $\alpha$ -целлюлозы 97,5%, облагороженная лабораторным способом, и гидратцеллюлоза в виде пленок, полученных из вискозных растворов, приготовленных тем же способом, что и в работе [1], имевших следующий состав: концентрация  $\alpha$ -целлюлозы — 7%; NaOH — 7,04%. При регенерации для удаления серы гидратцеллюлозную пленку обрабатывали раствором  $\text{Na}_2\text{S}$ , концентрацией 5 г/л, и затем промывали водой. Нитроцеллюлоза с содержанием азота 13,37% приготовлена по способу, описанному в работе [1].

### Результаты исследований

1. **Исходная древесная целлюлоза.** На рис. 2, а показана типичная изотерма сорбции и десорбции аргона исходной древесной целлюлозой. Подобные изотермы были получены для многих различных образцов исходной целлюлозы, исходя из которых на рис. 2, а и в табл. 2 приведены экспериментальные и расчетные данные для целлюлозы сульфитного способа получения, обозначенной в работе [1] под номером 6, имеющей удельную внутреннюю поверхность, рассчитанную по методу БЭТ —  $34,3 \text{ м}^2/\text{г}$ , а по методу Пнерса —  $27,03 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Как видно на изотерме рис. 2, а, десорбционная кривая для аргона образует гистерезисную петлю быстрым понижением остаточной сорбции газа в области упругости паров аргона 0,35—0,32, что по расчету соответствует среднему радиусу пор  $\bar{r}_n = 18,5 \text{ Å}$ .

При сорбции азота тем же образцом целлюлозы десорбционная кривая протекает аналогичным образом, но с гистерезисом в области упругости паров азота 0,45, что соответствует среднему радиусу пор  $19 \text{ Å}$  [3].

Результаты измерений и расчеты для сорбции аргона и азота на исходной древесной целлюлозе хорошо совпадают несмотря на то, что значения некоторых величин для аргона, подставленных в уравнение Кельвина, были вычислены путем экстраполяции.

В табл. 2 приведены соответствующие экспериментальные и расчетные данные о сорбции аргона исходной древесной целлюлозой сульфитного способа получения.

2. **Гидратцеллюлоза.** Гидратцеллюлоза в виде пленки, полученная регенерацией из вискозных растворов по однованному методу регенерации. Как и в случае исходной древесной целлюлозы, были получены аналогичные, характерные своим гистерезисом, изотермы сорбции и десорбции аргона для гидратцеллюлозных пленок, полученных по однованному кислотно-солевому методу регенерации, одна из которых показана на рис. 2, б.

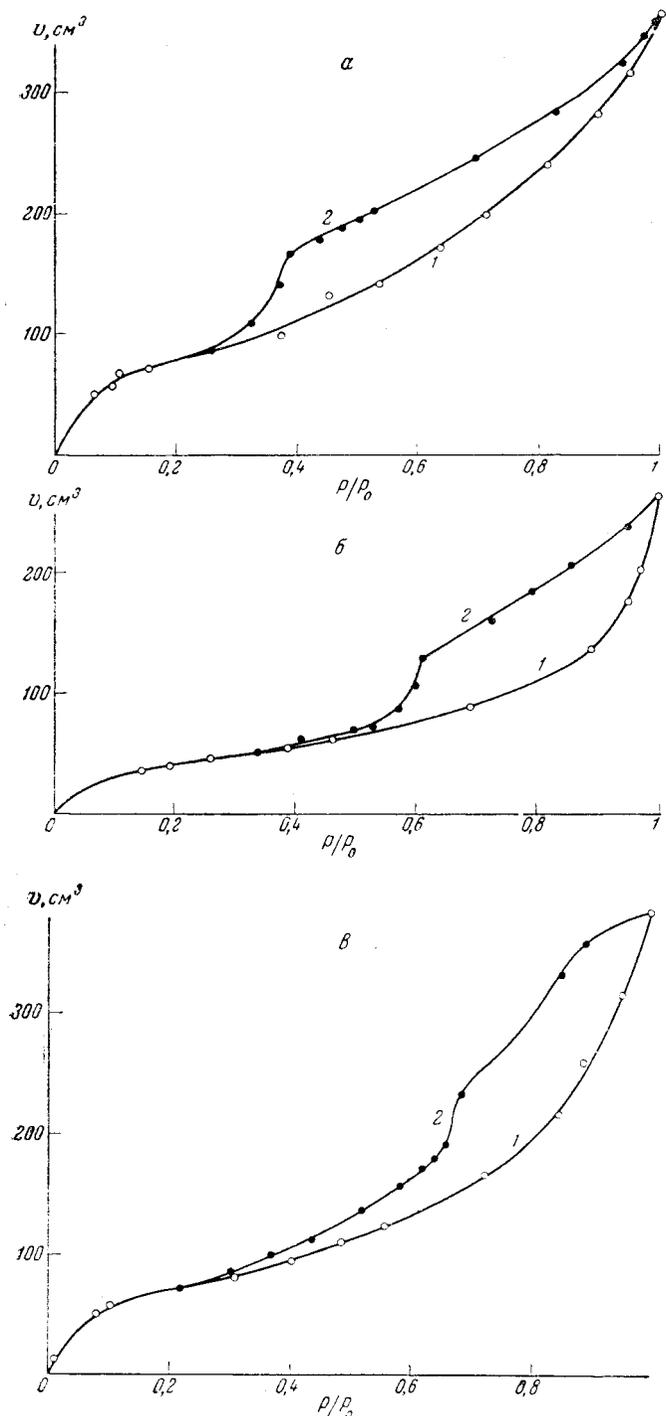
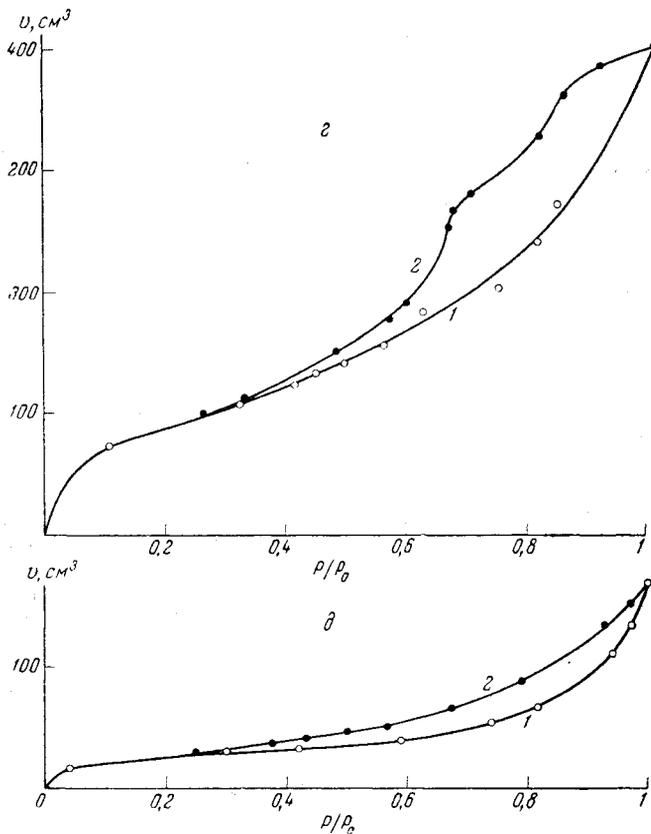


Рис. 2. Адсорбционная и десорбционная изотерма аргона при  $78,3^\circ \text{K}$ : *a* — у нативной целлюлозы; *b* — у целлюлозы, регенерированной однованным способом и облагораживаемой в течение 180 мин.; *v* — у целлюлозы, регенерированной двухваннным способом и облагораживаемой в течение 180 мин.;



а — у целлюлозы, регенерированной двухваннным способом и облагораживаемой в течение 240 мин.; б — у нитроцеллюлозы (азота 13,37%):

1 — адсорбция, 2 — десорбция

Подготовка данного образца гидратцеллюлозной пленки отличалась от способа, примененного в работе [1], более длительным временем регенерации и очистки от серосодержащих продуктов (до 180 мин.), что отразилось на существенном повышении значений удельной внутренней поверхности, вычисленной по теории БЭТ.

В табл. 3 представлены экспериментальные и расчетные данные о сорбции аргона для гидратцеллюлозы, полученной регенерацией целлюлозы из вязких растворов однованным способом.

Как видно из данных, приведенных в табл. 3, удельная внутренняя поверхность пор этого типа целлюлозы, вычисленная по уравнению БЭТ, равна  $282 \text{ м}^2/\text{г}$ , а рассчитанная по методу Пирса, равна  $224 \text{ м}^2/\text{г}$ . Максимум пор приходится на средний радиус пор, равный  $42,5 \text{ \AA}$ , что почти вдвое больше, чем для исходной древесной целлюлозы.

Гидратцеллюлоза в виде пленки, полученная регенерацией из вязких растворов по двухванному методу регенерации. Гидратцеллюлоза в виде пленки была получена при тех же условиях регенерации и промывки, что и в работе [1], но с более длительным временем промывки от серосодержащих продуктов (до 180 мин.).

Удельная внутренняя поверхность пор, рассчитанная по теории БЭТ, равна  $201 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Изотерма сорбции и десорбции аргона для этой целлюлозы приведена на рис. 2, в, а соответствующие экспериментальные и расчетные данные

Таблица 2

## Экспериментальные и расчетные данные удельной внутренней поверхности пор для нативной целлюлозы

Упругость паров газа над адсорбентом, $P/P_0$	Объем сорбированного газа, $v_k$ см <sup>3</sup> /г <sub>г</sub>	Разность объемов сорбированного газа между двумя точками изотермы, $\Delta v_k$	Разность объемов сорбированного газа с учетом поправки на объем газа, удерживаемого стенками пор, $\Delta v_p$	Предельный радиус пор $r_k$ , А	Средний радиус пор $\bar{r}_n$ , А	Внутренняя поверхность пор $A_p$ , м <sup>2</sup>	Удельная внутренняя поверхность пор, $\Sigma A_p$ , м <sup>2</sup> /г
1,000	36,6						
0,975	34,75	1,85	1,98	576	616	0,07	0,07
0,950	33,45	1,30	1,47	293	434	0,08	0,15
0,900	31,2	2,25	2,78	150	221	0,30	0,45
0,850	29,1	2,10	2,68	100	125	0,51	0,96
0,800	27,35	1,75	2,37	75	87,5	0,65	1,61
0,750	25,9	1,45	1,92	60	67,5	0,68	2,29
0,700	24,5	1,40	1,89	48	54,0	0,84	3,13
0,650	23,2	1,3	1,71	41	44,5	0,92	4,05
0,600	21,9	1,3	1,83	36	38,5	1,14	5,19
0,550	20,7	1,2	1,71	31	33,5	1,22	6,41
0,500	19,4	1,3	1,95	27	29,0	1,61	8,02
0,450	18,1	1,3	1,96	24	25,5	1,84	9,86
0,425	17,45	0,65	1,00	22	23,0	1,04	10,90
0,400	16,9	0,55	0,75	21	21,5	0,84	11,47
0,375	16,35	0,55	0,75	20	20,5	0,88	12,62
0,350	14,00	2,35	4,28	19	19,5	5,26	17,88
0,325	10,9	3,1	5,76	18	18,5	7,47	25,35
0,300	9,5	1,4	1,23	17	17,5	1,68	27,03
0,250	8,5	0,35		15	16,0		

Таблица 3\*

## Экспериментальные и расчетные данные удельной внутренней поверхности пор для гидратцеллюлозы

(однованный способ, промывка 180 мин.)

$P/P_0$	$v_k$	$\Delta v_k$	$\Delta v_p$	$r_k$	$\bar{r}_n$	$A_p$	$\Sigma A_p$
1	380						
0,975	377	3	3,27	576	616	0,12	0,12
0,950	374	3	3,41	293	434	0,19	0,31
0,960	364	10	12,45	150	222	1,35	1,66
0,850	333	31	40,62	100	125	7,69	9,45
0,800	295	38	52,71	75	87	14,54	23,99
0,750	263	32	43,61	60	67	15,62	39,61
0,700	238	25	33,98	48	54	15,10	54,71
0,675	219	19	26,95	44	46,0	14,04	68,75
0,650	186	33	49,29	41	42,5	27,77	96,52
0,625	173	13	17,09	38	39,5	9,89	106,41
0,600	162	11	14,64	36	37	9,57	115,98
0,550	144	18	23,48	31	33,5	16,81	132,79
0,500	130	14	17,81	27	29	14,74	147,53
0,450	115	15	20,01	24	25,5	18,83	166,36
0,400	104	11	12,97	21	22,5	13,82	180,19
0,350	94	10	10,82	19	20	12,99	193,18
0,300	84	10	11,44	17	18	15,25	208,43
0,250	75	9	10,67	15	16	16,00	224,43

\* Обозначения и пояснения цифровых значений в табл. 3 и во всех последующих соответствуют указанным в табл. 2.

об удельной внутренней поверхности пор для этой гидратцеллюлозы приведены в табл. 4.

Для этого типа целлюлозы максимум пор приходится на средний радиус пор, равный 37 А, что почти на 5 А меньше, чем для гидратцеллюлозы, полученной регенерацией целлюлозы из вискозных растворов однованным способом.

Таблица 4

**Экспериментальные и расчетные данные удельной внутренней  
поверхности пор для гидратцеллюлозы**  
(двухванный способ, промывка 180 мин.)

$P/P_0$	$v_k$	$\Delta v$	$\Delta v_p$	$r_k$	$\bar{r}_n$	$A_p$	$\Sigma A_p$
1	263						
0,975	252	11	11,75	576	616	0,49	0,49
0,950	239	13	14,80	293	434	1,21	1,60
0,900	218	21	25,93	150	221	2,81	4,41
0,850	201	17	21,55	100	125	4,14	8,55
0,800	184	17	23,02	75	87	7,36	15,91
0,750	168	16	21,39	60	67,5	8,55	24,46
0,700	154	14	18,81	48	54	9,39	33,85
0,650	140	14	19,03	41	44,5	11,12	44,97
0,625	132	8	11,08	38	39,5	6,71	51,68
0,600	108	24	37,95	36	37	24,59	76,27
0,575	91,5	16,5	25,17	33	34,5	17,50	93,77
0,550	81,4	10,1	14,14	31	32	10,59	104,36
0,525	76	5,4	6,48	29	30	5,17	109,53
0,500	74,4	2,6	1,98	27	28	1,6	111,23
0,450	64,5	8,9	10,73	24	25,5	10,07	121,30
0,400	58,7	5,8	5,29	21	22,5	5,64	126,94
0,350	52	6,7	6,97	19	20	8,35	135,29
0,300	46,7	5,3	4,57	17	18	6,05	141,34
0,250	42,8	3,9	2,86	15	16	4,28	145,62

Тот же образец гидратцеллюлозы в виде пленки, что и в предыдущем опыте, но отличающийся временем отмывки от серусодержащих продуктов, достигающим 240 мин. Поскольку были отмечены существенные изменения величины внутренней удельной поверхности пор в зависимости от времени регенерации и промывки пленки от серусодержащих продуктов, был исследован образец пленки с увеличенным временем (до 240 мин.) отмывки. Изотерма сорбции и десорбции аргона приведена на рис. 2, г, а соответствующие экспериментальные и расчетные данные для внутренней удельной поверхности пор даны в табл. 5.

Таблица 5

**Экспериментальные и расчетные данные удельной внутренней  
поверхности пор для гидратцеллюлозы**  
(двухванный способ, промывка 240 мин.)

$P/P_0$	$v_k$	$\Delta v_k$	$\Delta v_p$	$r_k$	$\bar{r}_n$	$p$	$\Sigma A_p$
1	409						
0,975	404	5	5,34	576	616	0,208	0,208
0,950	400	4	4,54	293	434	0,251	0,459
0,900	398	2	2,39	150	221	0,258	0,717
0,850	369	29	38,17	100	125	7,328	8,045
0,800	326	43	59,92	75	87	16,52	25,56
0,750	302	24	32,04	60	67	11,46	36,02
0,700	283	19	25,25	48	54	11,22	47,24
0,675	272	11	14,84	44	46	7,73	54,97
0,650	233	39	59,37	41	42,5	33,50	88,47
0,625	210	23	33,48	38	39,5	20,32	108,55
0,600	194	16	22,84	36	37	14,81	123,36
0,550	171	23	31,51	31	33,5	22,60	145,62
0,500	156	15	18,90	27	29	15,65	161,27
0,450	144	12	13,90	24	25,5	13,06	174,33
0,400	134	10	10,71	21	22,5	11,42	185,75
0,350	122	12	14,46	19	20	17,35	203,10
0,300	112	10	11,00	17	18	14,66	217,76
0,250	102	10	12,75	15	16	19,12	236,88

Удельная внутренняя поверхность пор для этого типа гидратцеллюлозы, рассчитанная по теории БЭТ, равна  $236 \text{ м}^2/\text{г}$ , и соответственно максимум пор приходится на средний радиус, равный  $42,5 \text{ \AA}$ .

**Нитроцеллюлоза.** Нитроцеллюлоза была получена нитрацией исходной древесной целлюлозы, обозначенной в работе [1] под номером 6, нитрационной смесью состава  $52\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $40\% \text{ HNO}_3$  и модулем ванны  $1:50$ .

Изотерма сорбции и десорбции азота нитроцеллюлозой показана на рис. 2, *д*, а соответствующие ей экспериментальные и расчетные данные удельной внутренней поверхности пор приведены в табл. 6.

Таблица 6

Экспериментальные и расчетные данные удельной внутренней поверхности пор для нитроцеллюлозы

$P/P_0$	$v_k$	$\Delta v_k$	$\Delta v_p$	$r_k$	$\bar{r}_n$	$A_p$	$\Sigma A_p$
1	16,25						
0,975	15,08	1,34	1,43	576	611	0,06	0,06
0,950	14,01	0,90	1,02	293	434	0,06	0,12
0,900	11,96	2,05	2,54	150	222	0,27	0,38
0,850	10,35	1,61	2,03	100	125	0,70	1,08
0,800	8,97	1,38	1,83	75	87	0,50	1,58
0,750	7,90	1,07	1,38	60	67	0,49	2,07
0,700	7,05	0,85	1,09	48	54	0,48	2,55
0,650	6,00	1,05	1,41	41	44,5	0,76	3,31
0,600	5,39	0,61	0,78	36	38,5	0,48	3,79
0,550	4,92	0,47	0,61	31	33,5	0,44	4,23
0,500	4,53	0,39	0,47	27	29,0	0,39	4,62
0,450	4,09	0,44	0,58	24	25,5	0,55	5,17
0,400	3,75	0,34	0,41	21	22,5	0,44	5,61
0,350	3,26	0,49	0,70	19	20	0,84	6,45
0,300	3,04	0,22	0,16	17	18	0,21	6,66
0,250	2,81	0,25	0,15	15	16	0,22	6,88

Удельная внутренняя поверхность пор нитроцеллюлозы, вычисленная по теории БЭТ, равна  $11,3 \text{ м}^2/\text{г}$ . Следует обратить внимание на существенное отличие в ходе десорбционной кривой для нитроцеллюлозы, которая, в отличие от соответствующих изотерм исходной и регенерированной целлюлозы, образует гистерезисную петлю вдоль всего хода изотермы с максимумом пор в области среднего радиуса  $18,5\text{—}19 \text{ \AA}$ .

### Обсуждение результатов

Различие в структуре исходной древесной целлюлозы, образцов гидратцеллюлозы и нитроцеллюлозы, полученных из той же исходной древесной целлюлозы соответственно через вискозные растворы и нитрацию, показано на дифференциальных кривых распределения пор по их радиусам, представленных на рис. 3.

Для исходной древесной целлюлозы наши данные хорошо согласуются с соответствующими значениями, найденными в работах Тоде, Суансон, Бехер [4], по сорбции азота. Для регенерированной целлюлозы появляется типичный максимум пор, соответствующий среднему радиусу пор в  $40 \text{ \AA}$ . Этот максимум не зависит от величины удельной внутренней поверхности и, следовательно, от способа регенерации гидратцеллюлозы из растворов. Это объясняется, по-видимому, тем, что регенерация целлюлозы из растворов всегда приводит к возникновению новой структуры.

В результате такого полного разрушения исходной структуры целлюлозы при растворении в процессе регенерации ее из раствора, возникает новое упорядочение структуры, характеризующееся другим максимумом среднего радиуса пор.

Распределение количества пор в % для различных образцов

Характеристика образцов целлюлозы	Количество пор (%), соответствующих диаметрам		
	до 50 А	от 50 до 100 А	свыше 100 А
Исходная древесная целлюлоза	36,3	24,1	39,6
Гидратцеллюлоза, полученная регенерацией однованнным способом	11,0	41,7	47,3
То же, что и образец 2, но время регенерации 180 мин.	6,9	45,0	48,1
То же, что и образец 2, но время регенерации 240 мин.	12,1	47,5	40,4
Нитроцеллюлоза	8,5	22,6	68,9

Соответствующие расчетные данные распределения количества пор (в процентах) для различных средних радиусов пор приведены в табл. 7.

Как видно из приведенных данных, при нитрации исходной древесной целлюлозы исчезает характерный максимум в распределении пор, наблюдавшийся для гидратцеллюлозы. Этот факт, по-видимому, связан с тем, что при всех реакциях этерификации наблюдается глубокое изменение в упорядоченности структуры целлюлозы.

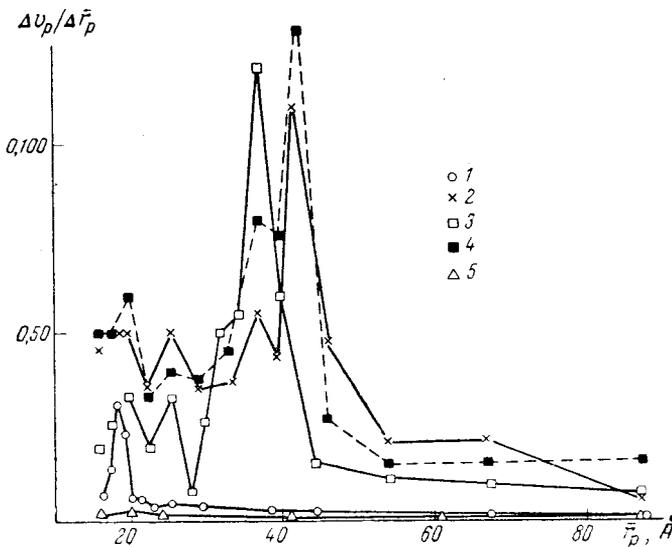


Рис. 3. Дифференциальные распределительные кривые пор:

1 — нативная целлюлоза; 2 — целлюлоза, регенерированная однованнным способом; 3 — целлюлоза, регенерированная двухваннным способом в течение 180 мин.; 4 — целлюлоза, регенерированная двухваннным способом, 5 — нитроцеллюлоза

Приведенные в табл. 7 данные показывают, что имеется связь между удельной внутренней поверхностью, распределением числа пор и упорядоченностью молекулярной структуры целлюлозы. Более детальное изучение этого вопроса может иметь существенное значение в выяснении теоретических вопросов структуры целлюлозы.

Преимущество примененного нами метода для изучения этих вопросов состоит в том, что образец сохраняет свою исходную структуру в процессе опыта и практически полностью свободен от влаги благодаря обезживанию такими растворителями, как метиловый спирт и пентан.

Правильность принятых при расчетах предположений подтверждается удовлетворительным совпадением вычисленных и экспериментальных значений.

### Выводы

1. Разработан метод и показана его пригодность для изучения структуры целлюлозы в связи с тем, что он чувствителен к относительно небольшим изменениям в структуре и дает возможность ее оценки без нарушения исходного состояния образца.

2. Показано, что максимум пор радиусом  $\sim 20 \text{ \AA}$  имеется у исходной древесной целлюлозы; у гидратцеллюлозы он соответствует радиусу пор  $\sim 40 \text{ \AA}$ , а для нитроцеллюлозы заметного максимума пор не обнаружено.

Химико-технологический институт  
Пардубице, ЧССР

Поступила в редакцию  
7 IV 1962

### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Кудлачек, Я. Ружичка, Высокомолек. соед., **4**, 1103, 1962.
2. H. W. Quinn, R. W. Nissen, G. B. Frost, *Canad. J. Chem.*, **33**, 286, 1955.
3. V. Daneš, J. Nováková, *Collect. Czechoslov. Chem. Comm.*, **24**, 874, 1959.
4. E. F. Thode, J. W. Swanson, J. J. Becher, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1036, 1958.
5. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 371, 1951.
6. G. Pierce, *J. Phys. Chem.*, **57**, 449, 1953.
7. L. G. Joyner, E. P. Barrett, R. Skold, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 3158, 1951.
8. Landolt-Börnstein, Teil 4, S. 532, Auflage 6, Springer, Berlin, 1955.

### A STUDY OF THE SURFACE STRUCTURE OF CELLULOSE MATERIALS BY MEANS OF THE ARGON ADSORPTION ISOTHERM

*J. Ruzicka, L. Kudlacek*

#### Summary

Comparative data on the adsorption and desorption isotherms of argon at  $78^\circ \text{K}$  have been presented for five specimens of cellulose: original wood cellulose, three different kinds of cellulose hydrates obtained by regeneration of the former from its viscose solutions and cellulose nitrate. The data have been treated by Barret's method modified by Pierce, with the objective of investigating the internal surface of the cellulose. As a result the distribution of the micropores according to their radii have been determined for all the specimens. The calculation showed that in the original cellulose the largest number of pores are those with radii of about  $20 \text{ \AA}$ , whereas for cellulose hydrate regenerated for the viscose solutions the maximum number of pores are with radii of about  $40 \text{ \AA}$ . It has been suggested that the existence of a maximum for the pores and also their sizes are associated with the fine supermolecular structure of the cellulose. No such maximum pore number was found for nitrocellulose, which is ascribed to the peculiarities of the chemical structure of the cellulose esters. It has been demonstrated that the method of sorption of inert gases is suitable for structural studies of cellulose, not causing any changes in the initial state of the specimen during the experiment.