

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1974

УДК 541.64 : 547.458.84

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ СОРБЦИИ

*Х. У. Усманов, У. А. Азизов, А. А. Абдурахманов,
И. М. Миркамилов, Н. И. Афаки, М. У. Садыков*

Изучена сорбция паров *n*-гексана и воды на вискозный шелк, целлюлозу хлопкового волокна, льна, рами, а также их привитых сополимеров с полиметилметакрилатом (ПММА), полученных парофазным и жидкофазным способами. По изотерме сорбции вычислены удельная поверхность, объем и средний эффективный радиус субмикроскопических пор, которые уменьшаются в ряду вискозный шелк – хлопковое волокно – лен – рами. Значения удельной поверхности и объема пор привитых сополимеров уменьшаются по сравнению с исходными образцами. У модифицированных препаратов целлюлозы с ПММА средний эффективный радиус субмикроскопических пор, рассчитанный по сорбции гексана, увеличивается за счет заполнения микропор и недоступности их для гексана.

Целлюлозные волокна содержат сложную сеть каналов различного диаметра, и в них очень развита внутренняя поверхность, что имеет большое значение при проведении химических реакций. По-видимому, молекулы целлюлозы, расположенные на этих поверхностях, являются более активными и взаимодействие целлюлозы с реагентами прежде всего происходит именно здесь. В связи с этим исследование изменения внутренней поверхности и размеров пор целлюлозы при различных воздействиях имеет большое значение.

Цель данной работы – исследование микроструктуры целлюлозы и ее привитых сополимеров методом сорбции паров воды, *n*-гексана, определение значения удельной поверхности, радиуса и объема субмикроскопических пор. При этом определение последних по сорбции паров воды дает возможность оценить поверхностную структуру целлюлозы в набухшем состоянии и имеет определенное практическое значение вследствие проведения большинства реакций в присутствии воды или других полярных жидкостей. Применимость метода БЭТ для измерения удельной поверхности набухших целлюлозных волокон показана еще в [1]. Суммарный объем пор целлюлозы можно рассчитать по предельному значению сорбции согласно теории Поляни [2, 3].

В качестве объектов исследования использовали целлюлозу хлопкового волокна, рами и льна, вискозный шелк и их привитые сополимеры с полиметилметакрилатом (ПММА). Целлюлозу хлопкового волокна, льна и рами получали по ранее описанной методике [4]. Вискозный шелк подвергали экстракции этанолом в аппарате Сокслета в течение 10 час. для удаления замасливателей. Изучение сорбционных свойств целлюлозных препаратов проводили при $25 \pm 0,5^\circ$ на весах Мак-Бэна при высоком вакууме, позволяющем работать с органическими растворителями и водой [5]. В качестве сорбируемых жидкостей использовали воду и *n*-гексан (эталонный), который перед опытом очищали перегонкой и обезгазиванием трехкратным замораживанием и размораживанием. Плотность привитых сополимеров определяли методом градиентных труб [6].

С целью исследования структуры препаратов целлюлозы и ее привитых производных нами изучена сорбция паров воды, *n*-гексана, определение

Удельная поверхность и размеры субмикроскопических пор привитых сополимеров целлюлозы

Препарат целлюлозы	$S, \text{м}^2/\text{г}$		$r, \text{\AA}$		$V_0, \text{см}^3$		Удельный объем, $\text{см}^3/\text{г}$		
	по воде	по гексану	по воде	по гексану	по воде	по гексану	Плотность $d_{25^\circ}, \text{г}/\text{см}^3$	найдено	вычислено
Сополимеры получены прививкой из паровой фазы									
Исходная хлопковая целлюлоза	119	26,06	35	21	0,210	0,028	1,547	--	--
Сополимер с ПММА, привес, %:									
4,4	106	19,18	24	25	0,125	0,024	1,535	0,65	0,66
11,5	95	18,78	21	24	0,094	0,023	1,470	0,68	0,67
24,0	91	10,00	19	44	0,089	0,021	1,465	0,68	0,68
50,0	70	7,59	18	50	0,070	0,019	1,442	0,69	0,78
74,0	56	4,39	17	82	0,050	0,018	1,398	0,71	0,74
Вискозный шелк	218	37	22	25	0,240	0,047	1,517	--	--
Сополимер с ПММА, привес 13,0%	127	20	26	34	0,160	0,031	1,465	0,68	0,68
Лен	91	22	43	16	0,200	0,024	1,560	--	--
Сополимер с ПММА, привес 11,5%	84	16	22	28	0,088	0,021	1,477	0,68	0,66
Рами	81	19	47	16	0,190	0,020	1,566	--	--
Сополимер с ПММА, привес 11,5%	74	11	23	33	0,083	0,017	1,485	0,67	0,66
Сополимеры получены прививкой из жидкой фазы									
Сополимер хлопковой целлюлозы с ПММА, привес, %:									
13,3	119,5	15,58	28	33	0,170	0,026	1,443	0,69	0,67
20,2	94,9	18,98	34	31	0,160	0,022	1,429	0,67	0,68
48,0	87,9	18,60	35	30	0,150	0,021	1,327	0,75	0,72

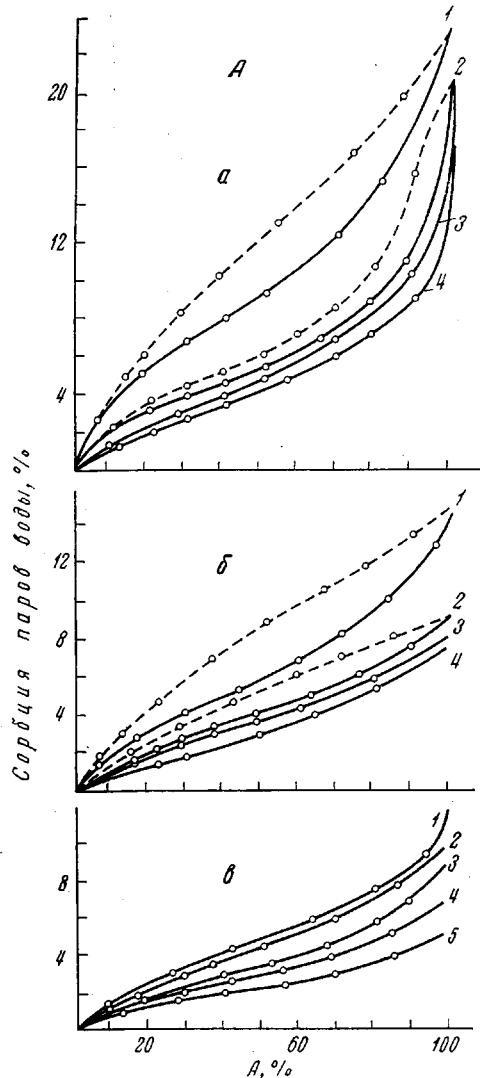
ны удельные поверхности [7, 8] и размеры пор препаратов целлюлозы [2, 3]. Полученные данные приведены в таблице и на рисунке.

Как видно из рисунка, сорбция паров гексана и воды уменьшается в ряду препаратов целлюлозы: вискозный шелк, целлюлоза хлопкового волокна, льна и рами, что обусловлено различием плотности упаковки этих препаратов. Препаратуре целлюлозы рыхлой структуры соответствует высокое значение сорбции, с увеличением плотности упаковки сорбция паров как гексана, так и воды уменьшается. Так, при относительной упругости пара 50% сорбция паров гексана вискозным шелком, целлюлозой хлопкового волокна, льна и рами составляет 1,2; 0,9; 0,8; 0,6 соответственно, а воды – 9,4; 5,2; 4,5; 4,3%. Изотермы сорбции паров как гексана, так и воды препаратами целлюлозы имеют S-образную форму, характерную для пористых материалов. Изотерма десорбции гексана соответствует сорбционной, однако для всех препаратов целлюлозы имеет место явление гистерезиса. Это обусловлено тем, что при сушке целлюлозного материала ее молекулы стремятся к плотному расположению относительно друг друга. Следовательно, поверхность целлюлозы в сухом состоянии является менее активной для сорбции. При изучении десорбции значение сорбции при заданной относительной упругости пара сорбата получаем от ее более высокого значения, т. е. поверхность целлюлозного препарата в данном случае более активна, поскольку нарушена взаимонасыщенность OH-групп.

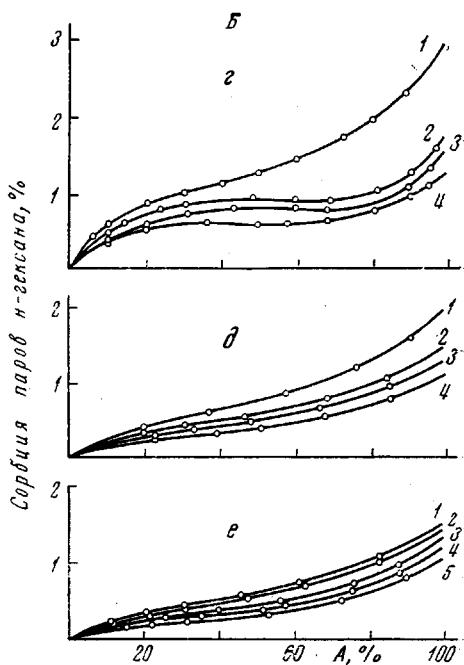
Кроме того, при сорбции паров воды молекулы последней с OH-группами целлюлозы образуют прочную связь [1]. Поэтому связанная вода не может быть удалена при той относительной упругости пара, при которой

она была сорбирована. Самым рыхлоупакованным препаратом целлюлозы в нашем случае является вискозный шелк, у которого значительно большая петля гистерезиса, чем у целлюлозы хлопкового волокна, льна и рами.

При сорбции и десорбции паров гексана препаратами целлюлозы отсутствие петли гистерезиса объясняется тем, что в данном случае не происходит раздвижение макромолекул последней и при сорбции паров гексана препаратами целлюлозы из-за большого размера молекул они не



Сорбция и десорбция паров воды (*А*) и паров *n*-гексана (*Б*) целлюлозой: *α*, *γ* – вискозный шелк (1), хлопковое волокно (2), лен (3), рами (4); *β*, *δ* – то же с их привитыми сополимерами (привес 11,5%); *ε*, *η* – привитые сополимеры целлюлозы хлопкового волокна; привесы: 1 – 4,4; 2 – 11,5, 3 – 24, 4 – 50, 5 – 74%. *А* – относительная влажность



могут проникать в глубь субмикроскопических пор капилляров. Далее по данным сорбции паров гексана и воды нами были вычислены удельная поверхность *S*, объем *V* и средний эффективный радиус *r* субмикроскопических пор образцов. Значения посадочной площади сорбатов численно равны $51,5 \text{ \AA}^2$ для гексана и $10,51 \text{ \AA}^2$ для воды.

Как видно из таблицы, удельная поверхность и объем пор уменьшаются в ряду: вискозный шелк, целлюлоза хлопкового волокна, льна, рами. Однако радиус субмикроскопических пор исходных препаратов целлюлозы, определенный по сорбции паров воды, повышается, а по сорбции гексана – падает. Это означает, что вискозный шелк, имея рыхлую структуру, содержит множество субмикроскопических пор, средний радиус которых составляет 22 \AA по воде, 25 \AA по гексану, а другие препараты целлюлозы

более уплотненной структуры имеют значительно меньшее количество субмикроскопических пор со средним радиусом 35–47 Å (по воде), 16–21 Å (по гексану). Причем значение удельной поверхности, рассчитанное по сорбции гексана, намного меньше, чем по сорбции воды. Например, из изотермы сорбции паров воды видно, что при относительной упругости пара 50% вискозный шелк сорбирует 9,4%, а при этой же относительной упругости пара сорбция гексана вискозным шелком составляет 1,26% и удельная поверхность по сорбции паров воды равна 218, по гексану 37 м²/г.

Это можно объяснить следующим: во-первых, молекулы воды из-за своего малого объема проникают в глубь субмикроскопических капилляров, которые не доступны для молекул гексана; во-вторых, при сорбции паров воды происходит набухание целлюлозы и при этом раздвигаются ее макромолекулы. Все это приводит к увеличению удельной поверхности и объема субмикроскопических пор. Средний эффективный радиус пор для вискозного шелка, определенный по сорбции паров гексана, несколько выше, чем по воде. Это связано с тем, что молекулы гексана не проникают в мелкие поры, доступные для молекул воды, а наполняют только крупные, вследствие чего при определении размера эти мелкие поры не учитываются.

Таким образом, при сорбции паров воды сильно увеличиваются как удельная поверхность, так и объем субмикроскопических пор. Именно этим следует объяснить сильное повышение скорости реакции сополимеризации мономеров с целлюлозой в присутствии воды или других полярных жидкостей, вызывающих разрыхление ее структуры, наблюдавшееся нами ранее [9, 10].

Для изучения структуры модифицированной целлюлозы были получены привитые сополимеры вискозного шелка, целлюлозы хлопкового волокна, льна и рами с ПММА путем предварительного облучения в вакууме и последующей обработки парами мономера. Значение сорбции паров воды и гексана этими привитыми сополимерами (рисунок, б, д) меньше, чем у исходных препаратов. Например, при 50% относительной упругости пара сорбция гексана привитыми сополимерами вискозного шелка, целлюлозы хлопкового волокна, льна и рами с ПММА составляет 0,82; 0,56; 0,56; 0,52 и 0,42% соответственно, а для сорбции воды 6,2; 4,4; 3,9; 3,4%.

Как видно из рисунка, д, при десорбции паров воды наблюдается петля гистерезиса, которая у привитых сополимеров целлюлозы больше, чем у исходных. По-видимому, это объясняется изменением структуры целлюлозы в результате прививки к ней синтетического полимера. При прививке ПММА к целлюлозе разрываются водородные связи и освобождается часть ОН-групп, включенных в водородную связь. При сорбции паров воды эти гидроксилы образуют с сорбированной водой водородную связь. Эта связь препятствует десорбции воды из капилляров, что и приводит к увеличению разницы между сорбционной и десорбционной кривыми.

Данные таблицы свидетельствуют о том, что прививка ПММА приводит к уменьшению удельной поверхности и объема субмикроскопических пор целлюлозы, что связано с отложением привитых цепочек ПММА в этих порах, вследствие чего мелкие поры препаратов целлюлозы становятся недоступными для молекул сорбата. Видимо, этим следует объяснить увеличение эффективного радиуса пор гидратцеллюлозных волокон после прививки ПММА. На некоторое разрыхление структуры целлюлозы также указывает сопоставление удельных объемов привитых сополимеров целлюлозы с ПММА.

Следует отметить, что с увеличением степени прививки наблюдается уменьшение как сорбции паров воды и гексана, так и удельной поверхности и объема субмикроскопических пор (таблица). Например, из рисунка (в, е) видно, что при 50% относительной упругости пара сорбция гек-

сана для привитых сополимеров с привесами 4,4; 24,0; 74,0% составляет 0,64; 0,48; 0,37% соответственно. Эти же образцы сорбируют пары воды 4,7; 3,4; 2,3% соответственно. Однако и в этом случае эффективный радиус пор по гексану увеличивается, а по воде уменьшается.

Увеличение среднего эффективного радиуса субмикроскопических пор по сорбции паров гексана объясняется тем, что с увеличением содержания привитых цепочек ПММА относительно мелкие поры становятся недоступными для молекул гексана, но они еще доступны для молекул воды. Вследствие этого при определении размеров пор по сорбции гексана мелкие поры не учитываются, а по сорбции паров воды они учитываются. Кроме того, нами исследованы привитые сополимеры целлюлозы с ПММА, полученные облучением целлюлозы с растворами мономера.

Сопоставление результатов исследований показывает (таблица), что значение удельной поверхности и объема субмикроскопических пор сополимера, полученного прививкой мономера из раствора, намного больше, чем таковые для сополимеров, синтезированных парофазной прививкой. Так, удельная поверхность сополимера, полученного из раствора (привес 48,0%), равна $87,9 \text{ м}^2/\text{г}$ по воде и $13,6 \text{ м}^2/\text{г}$ по гексану, в то время как для сополимера, полученного вторым методом (привес 50,0%), она равна $70 \text{ м}^2/\text{г}$ по воде и $7,59 \text{ м}^2/\text{г}$ по гексану. Это различие объясняется тем, что размеры субмикроскопических пор зависят от условий предварительной обработки данного объекта.

Как известно, синтез привитых сополимеров облучением целлюлозы с растворами мономеров, как правило, осуществляется в набухшем состоянии исходного полимера. Поэтому разрыхление структуры целлюлозы значительно больше при прививке ПММА из раствора, чем из паровой фазы. В первом случае прививка ПММА идет, главным образом, в объеме надмолекулярных образований, тогда как во втором случае — в основном на поверхностях надмолекулярных образований, на что и указывают результаты электронно-микроскопических исследований [11]. В связи с этим можно предположить, что привитые цепочки ПММА при сушке, по-видимому, препятствуют переходу структуры целлюлозы из набухшего состояния в исходное и это препятствие значительно больше при синтезе сополимера жидкофазным способом, чем парофазным. Следовательно, привитые сополимеры, синтезированные из раствора мономера, имеют более 'рыхлое' строение, чем полученные парофазным способом, вследствие чего наблюдается различие в размерах субмикроскопических пор сополимеров, полученных различными способами.

Значения средних эффективных радиусов пор сополимера, рассчитанные по сорбции паров воды и гексана, близки. Видимо, мелкие поры у сополимеров, синтезированных в набухшем состоянии целлюлозы, доступны как для воды, так и для гексана.

Следует отметить, что плотность привитых сополимеров целлюлозы понижается с повышением привеса. Сравнение вычисленных и найденных значений удельных объемов указывает на то, что при прививке ПММА на целлюлозу из паровой фазы с повышением привеса происходит некоторое уплотнение, а в случае прививки из раствора — разрыхление структуры сополимера.

Таким образом, наши исследования свидетельствуют о том, что при прививке синтетических полимеров к препаратам целлюлозы происходят существенные изменения структуры последней, в зависимости от ее состояния в процессе модификации.

Литература

1. *C. M. Hunt, R. L. Blaine, J. W. Rowen*, Text. Res. J., 20, 44, 1950; J. Res. NBS, 43, 547, 1949.
2. *М. М. Дубинин, Л. В. Радужкевич*, Докл. АН СССР, 55, 331, 1947.
3. *С. Грэг, К. Синг*, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, «Мир», 1970, стр. 254.
4. *М. У. Садыков, У. Азизов, Х. У. Усманов, И. М. Миркамилов*, Высокомолек. соед., A10, 322, 1968.
5. *А. А. Тагер, В. А. Каргин*, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
6. *W. Heigel*, J. Phys. Chem., 153, 187, 1931.
7. *S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller*, J. Amer. Chem. Soc., 60, 309, 1939.
8. *Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов*, Химич. волокна, 1967, № 3, 43.
9. *У. Азизов*, Диссертация, 1962.
10. *М. У. Садыков*, Диссертация, 1967.
11. *И. И. Исамухамедова*, Диссертация, 1973.