

Можно сделать следующие выводы. Рентгеноинтерферометрический метод определения плотности вещества позволяет с большой точностью и легко определить объем элементарной ячейки и число Лошмидта. Эти характеристики чрезвычайно важны для исследований надмолекулярной организации структуры полимеров. Их знание позволяет однозначно решить вопрос о расположении макромолекул в структурных образованиях: кристаллитах, монокристаллах, сферолитах и других морфологических единицах высокомолекулярных соединений. Кроме того, этот метод одинаково

#### Характеристики полимеров, полученные рентгеноинтерферометрическим методом

Вещество	$\rho, \text{г/см}^3$	$N_L \cdot 10^{21}, \text{см}^{-3}$	$V_{\text{яч}} \cdot 10^{-21}, \text{см}^3$ (из эксперимента)	$V_{\text{яч}} \cdot 10^{-12}, \text{см}^3$ (из лит. данных)	$1/V_{\text{яч}}$	$N_L/N_{\text{яч}}$
Полиметакрилат	1,155411	6,95980	2,8986	2,70	0,34499	0,34620
Полистирол	1,08050	6,25421	2,90205	3,20	0,34458	0,34712
Полихлоропрен	1,31073	8,92523	0,45193	0,35	2,21271	2,21854

хорош для веществ поликристаллических и монокристаллических (неорганических, органических и высокомолекулярных соединений).

Таким образом, предложенный рентгеноинтерферометрический метод определения вышеупомянутых характеристик не только отличается чрезвычайным удобством в его применении для любых веществ, но и незаменим при определении объема ячейки и числа Лошмидта для высокомолекулярных соединений.

Ереванский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
13 XII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Русаков, Рентгенография металлов, Атомиздат, 1977.
2. Т. О. Эйрамдзян, Ф. О. Эйрамдзян, П. А. Бецирганян, Изв. АН АрмССР, Физика, 5, 172, 1974.
3. Р. Джеймс, Оптические принципы дифракции рентгеновых лучей. Изд-во иностр. лит., 1950.
4. М. М. Уманский, Рентгенография металлов, Металлургиздат, 1967.
5. U. Bonse, G. Materlik, Z. Phys., 253, 232, 1972.
6. Ф. А. Королев, Курс физики, Просвещение, 1974.
7. R. D. Deslattes, A. Henns, H. A. Bowman, R. M. Schoonover, C. L. Carroll, Optical Physics Division, National Bureau of Standards, Washington, D. C. 20234, 1974.
8. А. А. Мартirosyan, Ю. А. Рапян, Высокомолек. соед., A14, 1677, 1972.

УДК 541.64:536.7:547.458.81

#### К ТЕРМОДИНАМИКЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

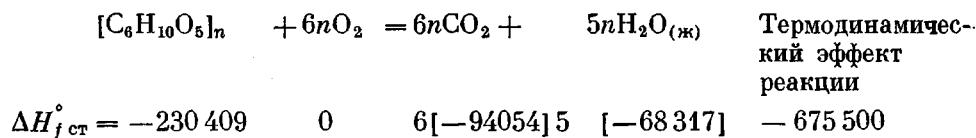
Файнберг Э. З., Прохоров А. В., Сергеева В. Н.

Высокая температура стеклования целлюлозы, приближающаяся к температуре начальной стадии пиролиза, не позволяет применять термические воздействия для осуществления структурных переходов в данном полимере. Трансформация структуры с получением из целлюлозы I модификаций II – IV невозможна без привлечения стадий взаимодействия целлюлозы с активными реагентами, к которым в первую очередь относятся вода и водные растворы щелочей. В частности, так осуществляется важный для технологической практики структурный переход целлюлозы I в целлюлозу II.

Результаты многочисленных исследований, относящихся к взаимодействию целлюлозы с водой, позволили выявить основные закономерности процесса поглощения воды из паровой и жидкой фаз, влияние структурных особенностей целлюлозы на ее гидрофильтность. Несомненно полезным дополнением к имеющимся в этой области подробным данным, охватывающим различные аспекты проблемы, должно явиться проведение термодинамического анализа реакции гидратации, что должно способствовать определению условий преимущественного протекания реакции. Термодинамическим критерием осуществимости реакции является знак при величине изменения энергии Гиббса,  $\Delta G_r$ . Как следует из уравнения  $\Delta G_r = -\Delta H_r - T\Delta S_r$ , для определения  $\Delta G_r$  необходимо располагать сведениями о величинах изменения стандартной энталпии образования и стандартной энтропии соединений, принимающих участие в реакции.

Сведения о термодинамических характеристиках целлюлозы и особенно в гидратированном состоянии весьма ограничены, что потребовало применения приближенных методов расчета этих термодинамических величин. Для принципиального решения поставленной задачи, когда не требуется высокая точность величин, используемых для проведения расчетов, такой подход вполне оправдан, тем более, что  $\Delta G_r$  для низеприводимых реакций, особенно дегидратации, определялось методом первого приближения по Улиху [1]. В согласии со справочными данными [2, 3] можно принять, что стандартное изменение энталпии сгорания препаратов целлюлозы различной предыстории находится в пределах 4155–4185 кал/г или 673–678 ккал/моль. Наблюдаемое расхождение между верхним и нижним значениями, по-видимому, объясняется недостаточной чистотой образца, погрешностью в определении сухой навески, что неизбежно для высокогидрофильтрующих веществ, если не применять специальных методов подготовки образца. Заключение об идентичном значении теплоты сгорания образцов целлюлозы различной структуры (в среднем 675,5 ккал/моль) подтверждается результатами определения интегральной теплоты растворения. В работе [4] показано, что значения истинной теплоты растворения  $\Delta H^\circ = \Delta H_{\text{раст}}^\circ - H_{\text{гидр}}^\circ$  природной целлюлозы и различных образцов регенерированной целлюлозы в пределах ошибки опыта одинаковы.

Искомое значение изменения стандартной энталпии образования целлюлозы  $\Delta H_{f\text{ст}}^\circ$  можно определить из термохимического уравнения реакции сгорания целлюлозы



В отличие от  $\Delta H_{f\text{ст}}^\circ$  значения стандартной энтропии  $S_{f\text{ст}}$  заметно зависят от предыстории образца, что следует из экспериментальных данных по энтропии (по низкотемпературной теплоемкости [5]) и теплоемкости  $C_{p\text{ст}}$  [6]. В этом заключается термодинамическое подтверждение положения, что различия в физической структуре целлюлозы определяются степенью упорядоченности в расположении молекулярных цепей.

Исходя из экспериментально доказанного положения, что теплоемкость целлюлозы и значения стандартной энтропии после проведения водно-щелочных обработок понижается [5, 7], можно заключить, что энтропия образцов, приближающихся по структуре к целлюлозе II, ниже, чем исходной. Тогда переход целлюлозы I в целлюлозу II при термическом воздействии неосуществим, так как значение  $\Delta H_f^\circ$  для обеих моли-

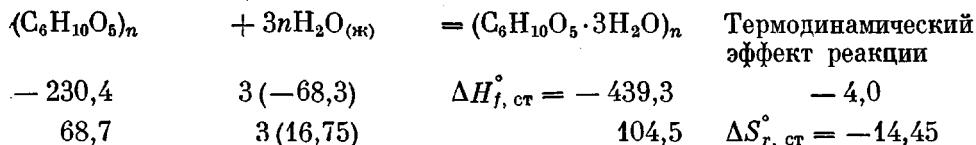
\* Значения  $\Delta H_{f\text{ст}}^\circ$ ,  $S_{f\text{ст}}$  и  $C_{p\text{ст}}$  относятся к соответствующим величинам при 298° К.

ификаций одинаково, а  $S^\circ$  исходной целлюлозы I больше, чем у конечной и  $\Delta G > 0$  и возрастает с ростом температуры. Следовательно, для осуществления такого процесса необходима стадия набухания исходной целлюлозы в водно-щелочных растворах, а с термодинамической точки зрения — гидратации, поскольку термохимические характеристики взаимодействия целлюлозы с водой или водными растворами щелочи достаточно близки между собой [8]. В этой связи уместно отметить, что реакция взаимодействия целлюлозы со спиртовыми растворами щелочи близка к атермической. Для термодинамического описания реакции гидратации целлюлозы необходимо располагать значениями теплоты взаимодействия целлюлозы с водой и стандартной энтропии целлюлозы до и после увлажнения.

С целью устранения побочного влияния ориентации на значение теплоемкости, а следовательно и энтропии, в качестве модели целлюлозного материала принято неориентированное гидратцеллюлозное волокно. Экспериментально определено [7], что теплоемкость волокна при переходе от сухого к влажному состоянию (11,6%) уменьшается от 68,7 до 40,98 кал/моль·град (при отнесении к сухой навеске). Введение последующих порций воды уже не оказывает влияния на значение теплоемкости волокна. Это обстоятельство позволяет использовать полученные значения  $C_p, \text{ст}$  для приближенного определения стандартной энтропии гидратированной (набухшей) целлюлозы. Используя уравнение Стрелкова  $S_f^\circ = 1,1 C_{p, \text{ст}} \text{ э.ед.}$ , получаем для гидратированного волокна состава  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O})_n$   $S^\circ_{\text{ст}} = 1,1 (40,98 + 3,18) = 104,5 \text{ э.ед.}$

Для сухого невытянутого волокна, учитывая линейный характер зависимости  $C_p = f(T)$  [5], приближенно было принято, что  $S_{\text{ст.}}^\circ = C_{p, \text{ст}} = -68,7 \text{ э.ед.}$

Процесс гидратации целлюлозы можно представить следующим уравнением:



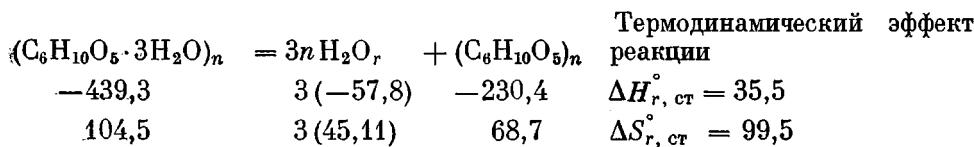
Тепловой эффект реакции гидратации равен интегральной теплоте взаимодействия изотропного волокна с водой  $-24,9 \text{ кал/г}$  или  $-4,034 \text{ ккал/моль}$  [9]. Отсюда по закону Гесса определены значения стандартного изменения энталпии образования гидратированного волокна и изменение энтропии в процессе гидратации. Соответственно они оказались равны  $-439,8 \text{ ккал/моль}$  и  $-14,45 \text{ э.ед.}$

Поскольку реакция гидратации экзотермична и изменение энтропии отрицательно, протекание ее более предпочтительно при низких температурах. Согласно условию  $\Delta G \leq 0$ , возможно приближенно определить «предельную» температуру термодинамической осуществимости реакции гидратации  $\Delta G = -4034 + T, 14,45 < 0$  и  $T, \leq 4034 : 14,45 \leq 279^\circ \text{К}$ . Таким образом, осуществление реакции гидратации предпочтительно при  $6^\circ \text{C}$  и ниже. Конечно, значение «предельной» температуры гидратации, так же как и  $S_{\text{ст.}}^\circ$  должно заметно зависеть от структуры целлюлозы, но независимо от этого общее заключение о предпочтительности протекания реакции гидратации при низких температурах остается справедливым.

Полученный результат согласуется с известным положением, что с повышением температуры понижается реакционная способность целлюлозы по отношению к водно-щелочным обработкам. Рассмотрение данного вопроса непосредственно связано с проблемой растворимости целлюлозы в водно-щелочных растворах. Как следует из работы [10] теоретическая

температура растворения целлюлозы в 6%-ном водно-щелочном растворе —20° С.

По термодинамическим характеристикам гидратированного неориентированного волокна возможно провести аналогичный термодинамический анализ реакции дегидратации. Для процесса дегидратации принята следующая схема реакции:



При проведении расчета принималось во внимание, что в процессе дегидратации (сушки) выделяются пары воды и поэтому учитывалось влияние давления на значение  $\Delta S_{r, ст}^{\circ}$ . В общем виде, с учетом влияния давления на значение изменения энтропии, имеем  $\Delta G_{r, T, p} = \Delta H_{r, ст}^{\circ} - T_r ( \Delta S_{r, ст}^{\circ} - n \cdot 4,576 \lg \frac{p}{760} )$ . Как видно, с понижением давления на один десятичный порядок изменение энтропии реакции увеличивается на 3,4,576-13,7 э.ед.

Поскольку реакция дегидратации набухшей целлюлозы эндотермична и изменение энтропии реакции положительно, то она становится осуществимой при температуре выше некоторого «предельного» значения. Понижение давления смещает протекание реакции в сторону более низких температур. Минимальная температура, выше которой реакция дегидратации осуществима, находится из условия  $\Delta G_{r, T, p} \leq 0$  и равна в зависимости от давления при 760 мм рт. ст. 356 К (83° С), при 7,6 мм рт. ст. 279 К (6° С), при 7,6 · 10<sup>-2</sup> мм рт. ст. 230 К (—43° С).

Для получения дегидратированных образцов целлюлозы с более высокой степенью упорядоченности (более низким значением  $S_{cr}^{\circ}$ ) значение  $T_{min}$  должно увеличиваться.

Всесоюзный научно-исследовательский  
и проектный институт искусственного волокна  
Институт химии древесины АН ЛатвССР

Поступила в редакцию  
21 XII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Киреев, Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций, «Химия», стр. 535.
2. В. Толленс-Эльснер, Краткий справочник по химии углеводов, 1939, стр. 792.
3. Landolt-Boernstein Physikalisch-chemische Tabellen. 5te ungearb. und verm. Aufl. Bd 2. Berlin, 1932, S. 507—1707.
4. Э. З. Файнберг, Докторская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1970, стр. 389.
5. В. Г. Каракецев, Н. А. Козлов, Высокомолек. соед., A16, 1088, 1974.
6. Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., A9, 920, 1967.
7. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, Высокомолек. соед., 4, 230, 1962.
8. J. Morrison, M. Campbell, O. Maass, Canad. J. Res., 18B, 169, 1940.
9. Э. З. Файнберг, Н. В. Михайлов, С. П. Папков, Высокомолек. соед., A9, 1483, 1967.
10. С. П. Папков, Э. В. Уханова, Химич. волокна, 1966, № 2, 45.