

УДК 541.64:547.458.81:546.2

ОБ ОСОБЕННОСТИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ЖИДКОЙ И ПАРООБРАЗНОЙ ФАЗАМИ ВОДЫ

Зенков И. Д., Залепухин Р. В., Словецкий В. И.,
Папков С. П.

Методами калориметрии и ИК-спектроскопии исследовали взаимодействие сухой целлюлозы с жидкой и парообразной фазами воды. Показано, что взаимодействие целлюлозы с водой характеризуется наличием двух стадий — эндотермической (более быстрой и менее энергоемкой) и последующей экзотермической (определяющей общий тепловой эффект).

Целлюлозу широко применяют в различных отраслях народного хозяйства. Поэтому понятен тот интерес, который проявляют исследователи к строению этого природного полимера и его взаимодействию с различными растворителями, и в первую очередь с водой [1].

Авторы работы [2] отмечают три функции воды при кристаллизации целлюлозы: включение воды в кристаллографическую решетку целлюлозы с образованием кристаллогидратов; возникновение дополнительных взаимодействий между макромолекулами в результате образования водородных связей через молекулы воды; повышение подвижности макромолекул целлюлозы в присутствии воды. Недавно было показано [3], что взаимодействие целлюлозы с жидкой и парообразной фазами воды характеризуется наличием двух стадий — эндотермической, более быстрой и менее энергоемкой при 298 К, и последующей экзотермической, которая и определяет суммарный эффект тепловыделения при этой температуре.

Настоящая работа предпринята с целью дальнейшего выяснения механизма взаимодействия сухой целлюлозы с водой.

Использовали методы калориметрии и ИК-спектроскопии. Калориметрические исследования проводили на микрокалориметре «Кальве» (модель ВТ-215) при атмосферном давлении и различных температурах. Образцы целлюлозы сушили в вакуумном шкафу (остаточное давление 1–2 мм рт. ст.) при 333 К в течение 8 ч (до постоянного веса) и до начала опытов изолировали от воздействия атмосферной влаги. Навеску образца (погрешность 0,0002 г) помещали в герметическом состоянии в рабочую ячейку калориметра объемом 10 мл, куда предварительно вносили определенное количество воды. После терmostатирования ячейки и установления теплового равновесия образец целлюлозы приводили в соприкосновение с жидкой или парообразной фазами воды. Тепловой эффект регистрировали на самописце в виде временной зависимости, а величину теплового эффекта определяли на встроенным интеграторе. ИК-спектры снимали на ИК-спектрометре «Beckman Microlab 620MX» со встроенной ЭВМ, позволяющей получать разности спектров системы целлюлоза — вода и исходного образца целлюлозы. Сухую целлюлозу в виде прессованной таблетки помещали в вакуумной кювете в луч ИК-спектрометра. Кювету с образцом откачивали (остаточное давление 10^{-4} мм рт. ст.) в течение 1,5 ч параллельно с прогреванием образца в пучке ИК-излучения прибора. После этого регистрировали ИК-спектр образца исходной целлюлозы. Через систему дозировки в кювету вводили пары воды и регистрировали ИК-спектры системы целлюлоза — вода при различных значениях p/p_0 и в зависимости от времени. Вычитанием из этих спектров спектра исходного образца получали разностные спектры, характеризующие изменения в образце, происходящие при сорбции воды.

Ниже приведены значения теплот сорбции ΔH воды целлюлозой (для жидкой воды) при разных температурах.

T, K	303	313	323	333	343	353	363
$-\Delta H, \text{Дж/г}$	88	32	22	17	26	39	54

Таблица 1

**Теплота взаимодействия различных марок целлюлозы с водой
в жидкой и парообразной фазах при 298 К [3]**

Марка целлюлозы	Тепловой эффект, Дж/г			
	вода парообразная			вода жидкая
	эндо	экзо	брutto	
Хлопковая (ГОСТ 595-79), инклюдируемая	16,8 13,8	51,5 92,9	34,7 79,1	34,8 80,0
Сульфатная хвойная АС-1 (ГОСТ 9571-60)	20,9	95,4	74,5	75,3
Микрокристаллическая, инклюдируемая	20,7 6,7	83,9 82,5	63,2 75,8	62,9 75,4

Таблица 2

**Теплота взаимодействия воды в парообразной фазе с целлюлозой
при различных соотношениях вода : целлюлоза при 298 К**

Количество воды/навеска целлюлозы	Тепловой эффект, Дж/г		
	эндо	экзо	брutto
1,00/0,03	20,0	88,0	68,0 *
0,05/0,03	12,5	18,0	5,5
0,01/0,10	0,2	20,0	19,8

* Теплота смачивания этой марки целлюлозы водой в жидкой фазе 70 Дж/г.

Как видно, суммарный тепловой эффект взаимодействия целлюлозы с жидким водой экзотермический во всем интервале исследованных температур, причем сначала его величина уменьшается, а потом начинает возрастать. Минимальный тепловой эффект наблюдается в области ~ 333 К, в которой температурный коэффициент сорбции воды целлюлозой меняет знак с отрицательного на положительный [1]. Объяснение этому факту, с нашей точки зрения, следует искать в наложении двух противоположных эффектов: экзотермического, обусловленного выделением теплоты при гидратации целлюлозы, и эндотермического, обусловленного разрывом водородных связей в целлюлозе при сорбции воды. С повышением температуры экзотермический эффект должен уменьшаться, а эндотермический возрастать (принцип Ле-Шателье). Однако рост эндотермического эффекта ограничен ограниченности температурного интервала, в котором имеются водородные связи в целлюлозе. При определенной температуре происходит разрыв части водородных связей, энергии которых лежат ниже значения энергии теплового движения фрагментов структуры макромолекул. Это соответствует достижению теплового равновесия. При сорбции воды при этой температуре происходит дополнительный разрыв водородных связей в структуре целлюлозы, сопровождающийся поглощением тепла. Количество оставшихся водородных связей целлюлозы с ростом температуры уменьшается до нуля при высоких температурах, поэтому и эндотермический эффект при этих температурах практически отсутствует.

При определенной температуре тепловой эффект взаимодействия целлюлозы с водой складывается из трех эффектов: экзотермического эффекта сольватации целлюлозы водой, эндотермического эффекта разрыва внутри- и межмолекулярных водородных связей целлюлозы при сорбции воды и экзотермического эффекта сольватации водой свободных гидроксильных групп, образовавшихся при разрыве водородных связей целлюлозы. Наличием вкладов трех перечисленных эффектов и их взаимным

Таблица 3

**Теплота взаимодействия целлюлозы с парообразной водой
при различных температурах**

T, K	Тепловой эффект, Дж/г			
	вода парообразная			Вода жидкая
	эндо	экзо	брутто	
298	18,6	87,3	68,7	70,0
333	5,2	23,7	18,5	17,0
353	1,6	42,5	40,9	39,0

наложением с учетом того, что экзотермический эффект гидратации целлюлозы по абсолютной величине больше эндотермического эффекта при разрыве водородных связей, объясняется наблюдаемая температурная зависимость теплоты взаимодействия целлюлозы с водой.

Действительно, при полной сolvатации целлюлозы водой как в жидкой, так и в парообразной фазе выделяется одинаковое количество теплоты для различных образцов, что видно из данных табл. 1.

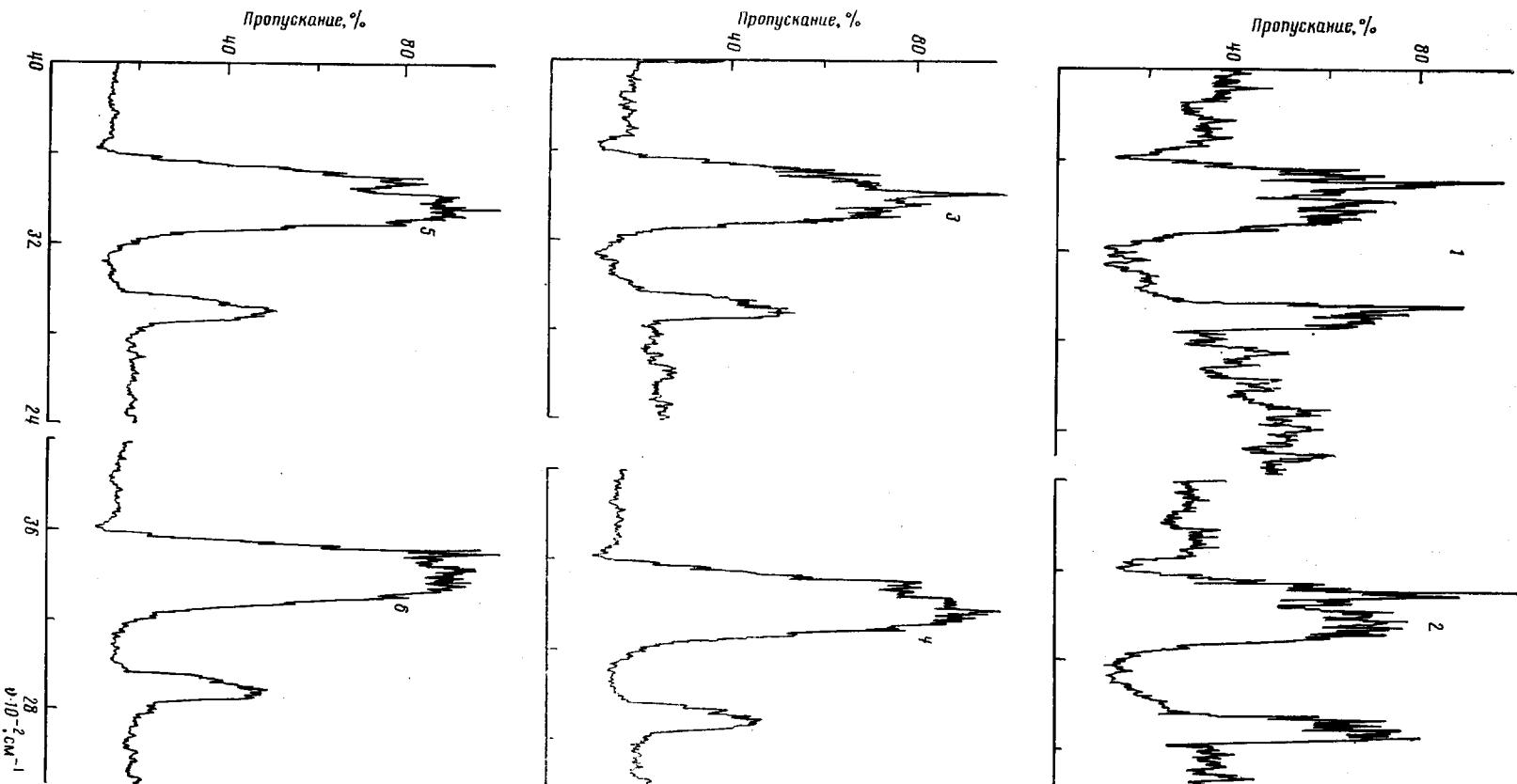
Инклюрирование, приводящее к разрыву внутри- и межмолекулярных водородных связей целлюлозы, вызывает уменьшение эндотермического эффекта. Суммарный экзотермический эффект при этом возрастает. Это согласуется с предлагаемым механизмом взаимодействия целлюлозы и воды. При недостаточном для полной сolvатации целлюлозы количество воды молекулы в первую очередь должны взаимодействовать с гидроксильными группами, гидратация которых сопровождается максимальным экзотермическим эффектом. Сравнительные экспериментальные данные приведены в табл. 2. Из этих данных видно уменьшение соотношения количества воды: навеска целлюлозы при недостатке количества воды для полной сolvатации целлюлозы сопровождается непропорциональным уменьшением эндо- и экзотермических тепловых эффектов взаимодействия воды с целлюлозой. По нашему мнению, этот факт косвенно подтверждает правильность высказанного предположения о наложении противоположных по закону эффектов при сolvатации целлюлозы водой.

Если количество воды достаточно для полной сolvатации целлюлозы, то при повышении температуры эндотермический эффект должен уменьшаться. В табл. 3 приведены данные по измерению тепловых эффектов сolvатации целлюлозы с ростом температуры. Из этих данных следует, что эндотермический эффект монотонно уменьшается с ростом температуры, а величина экзотермического эффекта и суммарного теплового эффекта проходит через минимум.

По нашему мнению, возрастание экзотермического теплового эффекта после 333 K связано с тем, что при более высоких температурах происходит разрыв высокоэнергетических водородных связей и при сolvатации образовавшихся вакансий происходит выделение большого количества теплоты.

Наличие двух стадий процесса взаимодействия целлюлозы с водой было подтверждено методом ИК-спектроскопии. На рисунке приведены разностные ИК-спектры, соответствующие следующим условиям: спектры 1 и 2: $p/p_0=0,01$, после напуска сорбата и спустя 20 мин; спектры 3 и 4: $p/p_0=0,02$, после напуска сорбата и спустя 35 мин; спектр 5: $p/p_0=0,02$, 1 ч после напуска сорбата; спектр 6: избыток паров воды, 298 K.

Появление в разностных ИК-спектрах полосы поглощения в области 3600 см^{-1} , по нашему мнению, свидетельствует о появлении свободных гидроксильных групп в результате разрыва части водородных связей в целлюлозе, а уменьшение интенсивности поглощения образца целлюлозы — об уменьшении числа внутри- и межмолекулярных водородных связей. Интенсивность полосы поглощения в области 3600 см^{-1} падает в ряду спектров 1–6 по мере увеличения сорбции воды. Появление в разностных ИК-спектрах полосы в области 3600 см^{-1} , а также уменьшение ее интен-



Разностные ИК-спектры. Пояснения в тексте

сивности при росте величины сорбции воды служит прямым экспериментальным подтверждением правильности предположения о наличии двух стадий процесса сольватации целлюлозы водой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М. 1976. 232 с.
2. Жбанков Р. Г., Козлов П. В. Физика целлюлозы и ее производных. Минск, 1983. 276 с.
3. Зенков И. Д., Менько В. Ю., Фролов М. В., Словецкий В. И., Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 6. С. 456.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
24.II.1987

ON FEATURES OF INTERACTION OF CELLULOSE WITH LIQUID AND VAPOR WATER PHASES

Zenkov I. D., Zalepuhin R. V., Slovetskii V. I., Papkov S. P.

S u m m a r y

Interaction of dry cellulose with liquid and vapor water phases has been studied by calorimetry and IR-spectroscopy methods. This interaction is shown to be characterized by existence of two stages – endothermal one (more rapid and less energy-intensive) and subsequent exothermal one (affecting the total heat effect).