

УДК 541(183+64) : 547.458.81

Е. А. Чиркова, А. Э. Крейтус

## СОРБЦИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ И ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Изучено взаимодействие древесной волокнистой целлюлозы с 20 растворителями. Определены суммарная сорбция растворителя целлюлозным материалом и равновесное набухание стенки целлюлозного волокна. Установлена корреляция между данными величинами и составляющей параметра растворимости, соответствующей водородным связям. Этим закономерностям не подчиняются растворители, вступающие в химическую реакцию с целлюлозой. Водородные связи являются главным образом ответственны и за другие физико-химические свойства систем целлюлоза – растворитель.

Процессы синтеза, выделения и переработки целлюлозы, а также различные области применения целлюлозных материалов связаны с контактом целлюлозы с жидкими средами. В литературе много внимания уделено вопросам взаимодействия целлюлозы с водой и водными растворами солей и гидроксидов [1]. Значительно меньше исследовано поведение целлюлозы в органических растворителях. Недостаток экспериментальных данных затрудняет их систематизацию, поэтому до сих пор не увенчались успехом попытки найти корреляцию между сорбцией растворителей целлюлозой и их физико-химическими свойствами. На основании исследований сделан качественный вывод, что существенную роль во взаимодействии с целлюлозой играет способность растворителя к образованию водородных связей [2, 3]. В пределах одного гомологического ряда установлена зависимость сорбции от размера молекул растворителя [2–5].

Сорбция жидких сред целлюлозными материалами осуществляется в две стадии: 1) капиллярное всасывание жидкости в межволоконные пропорции и люмены волокон; на этой стадии, протекающей с большой скоростью, значения сорбции достигают сотен процентов; 2) сорбция жидкости стенкой целлюлозного волокна, т. е. непосредственно веществом целлюлозы, составляющая лишь несколько процентов. Скорость последней стадии на несколько порядков ниже скорости первой, процесс сорбции сопровождается разделением волокна на структурные элементы, следовательно, увеличением его объема (набуханием).

В настоящей работе изучена сорбция на обеих стадиях ряда растворителей древесной сульфатной целлюлозой фирмы «Тайрцелл», спрессованной в папку (содержание α-целлюлозы 98%, степень полимеризации 1200). Характеристика растворителей приведена в таблице.

Суммарное поглощение жидкости целлюлозным материалом определяли традиционным методом: образец размерами 10×15×2 мм высушивали в течение 20 ч при 105°, вакуумировали 0,5 ч при остаточном давлении 1 Па и под вакуумом заливали обезгаженной жидкостью. Образец выдерживали в жидкости 7 сут при 23±1°, избыток жидкости удаляли на воронке Бюхнера. Суммарное поглощение ( $\text{cm}^3/\text{г}$ )

$$Q_x = \frac{m_k - m_0}{m_0 \rho_x},$$

где  $m_0$  и  $m_k$  – начальная и конечная масса образца соответственно;  $\rho_x$  – плотность жидкости.

Равновесное набухание стенки отдельного целлюлозного волокна определяли методом кинетической денситометрии [8], измеряя на аналитических весах изменение во времени массы предварительно высущенного и вакуумированного образца, погруженного затем в исследуемую жидкость.

**Характеристики набухания древесной целлюлозы в жидкких растворителях**

Образец, №	Растворитель	Параметр растворимости и его составляющие *, (Дж/м³)¹/²				Плотность целлюлозы, г/см³	$1/\tau_{0,5} \cdot 10^4$ , с⁻¹
		$\delta$	$\delta_d^{**}$	$\delta_p^{**}$	$\delta_h$		
1	Вода	46,5	12,3	31,3	34,1	1,560	1,629
2	Метанол	29,1	15,1	12,2	22,2	1,544	1,593
3	Этанол	26,4	15,8	8,8	19,4	1,541	1,570
4	1-Пропанол	24,4	15,8	6,7	17,3	1,558	1,573
5	1-Бутанол	23,0	15,9	5,7	15,7	1,527	1,577
6	1-Пентанол	21,6	15,9	4,5	13,9	1,543	1,597
7	Бензиловый спирт	—	—	—	—	1,550	0,08
8	н-Пентан	14,3	14,3	0	0	1,574	—
9	н-Гексан	14,8	14,8	0	0	1,540	1,675
10	н-Гептан	15,1	15,1	0	0	1,546	0,28
11	Бензол	18,7	18,4	1,0	2,1	1,552	0,73
12	Ацетон	19,9	15,5	10,4	6,9	1,541	1,626
13	Диоксан	20,4	19	1,8	7,3	1,566	1,626
14	Дизтиловый эфир	15,5	14,4	2,9	5,1	1,563	—
15	Этилацетат	18,6	15,2	5,3	9,2	—	3,08
16	Этиленгликоль	33,2	16,8	11,0	25,9	1,505	1,597
17	ДМСО	26,4	18,4	16,3	10,2	1,540	1,679
18	Уксусный ангидрид	21,2	15,3	11,0	9,6	1,537	1,566
19	Уксусная кислота	21,4	14,5	8,0	13,5	1,543	1,647
20	Муравьиная кислота	24,7	14,3	11,8	16,5	1,684	1,715
21	ДМФА	24,8	17,4	13,7	11,2	—	—
22	ДМАА	22,7	16,8	11,5	10,2	—	—
23	Глицерин	43,8	17,3	12	29,2	—	—

\* Значения  $\delta$  и его компонентов взяты из работ [6, 7].

\*\*  $\delta_d$  и  $\delta_p$  — дисперсионная и поляризационная составляющие соответственно.

По закону Архимеда масса образца в жидкости

$$m_{\text{ж}} = m_{\text{в}} - V \rho_k,$$

где  $m_{\text{в}}$  — масса образца на воздухе,  $V$  — объем образца.

Если материал образца не растворяется в жидкой среде и не вступает с ней в химическую реакцию,  $m_{\text{в}}$  остается постоянной и при допущении  $\rho_{\text{ж}} = \text{const}$  изменение  $m_{\text{ж}}$  происходит лишь вследствие изменения объема образца. По мере проникновения жидкости в образец его объем уменьшается, изменяясь от кажущегося к истинному (объему структурных элементов). Однако для нежестких материалов под действием адсорбционных сил может происходить увеличение объема с образованием ультрапористой структуры, недоступной для молекул жидкости. Измеряя значения  $m_{\text{ж}}$  во времени, можно судить о кинетике и характере процессов, проходящих в системе полимер — жидкость.

Равновесное набухание стенки волокна ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) рассчитывали как

$$Q_{\text{ст}} = \frac{\Delta m_{\text{ж}}}{m_0 \rho_{\text{ж}}} = \frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho_k},$$

где  $\Delta m_{\text{ж}}$  — разность между конечной и начальной массой образца в жидкости; начальную массу находили экстраполяцией начального участка кинетической кривой к  $t=0$ ;  $\rho_0$  и  $\rho_k$  — соответственно начальная и конечная (равновесная) плотности образца.

Скорость достижения равновесного набухания (равновесной плотности) характеризовали величиной  $1/\tau_{0,5}$  ( $\tau_{0,5}$  — время достижения половинного значения изменения массы), пропорциональной коэффициенту диффузии.

Предельная абсолютная ошибка определения  $Q_{\text{ж}}$  и  $Q_{\text{ст}}$  составила  $0,0005 \text{ см}^3/\text{г}$ , расхождение между параллельными измерениями не превышало  $0,15$  для  $Q_{\text{ж}}$  и  $0,003 \text{ см}^3/\text{г}$  для  $Q_{\text{ст}}$ .

Начальная плотность целлюлозы в большинстве случаев составляет  $1,547 \pm 0,020 \text{ г}/\text{см}^3$  (таблица), что соответствует кажущейся плотности стенки целлюлозного волокна, определяемой по гелию [9]. Следовательно, заполнение межволоконных пространств и люменов волокон при предварительном вакуумировании происходит практически мгновенно, и метод кинетической денситометрии позволяет определять набухание стенки отдельного волокна. Существенно отличаются от средних значений  $\rho_0$  в этиленгликоле, что связано с его высокой вязкостью, в 20 раз превышающей вязкость воды, и в муравьиной кислоте, быстро вступающей в химическую реакцию с целлюлозой [10].

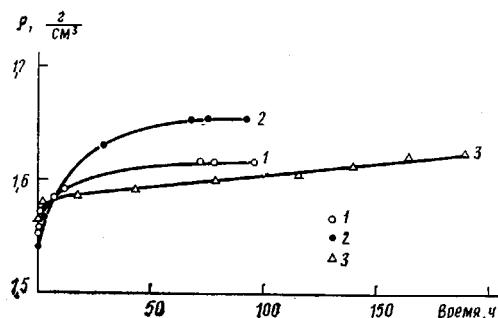


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика изменения плотности целлюлозного волокна в бензоле (1), *n*-гексане (2) и диоксане (3)

Рис. 2. Зависимость скорости диффузии растворителей в целлюлозу от константы уравнения Вашбурна. Здесь и на рис. 3 и 4 номера точек соответствуют номерам образцов в таблице

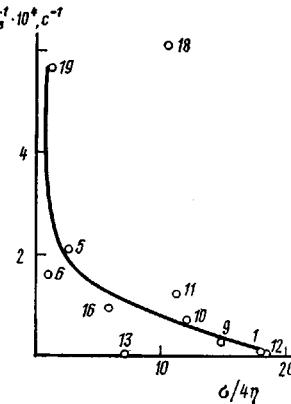


Рис. 2

Примеры кинетических кривых приведены на рис. 1. Скорость достижения равновесного набухания (равновесной плотности) целлюлозы в исследованных растворителях различается на 3 порядка (таблица). С наибольшей скоростью сорбционное равновесие устанавливается в спиртах, причем, с увеличением размера молекул скорость диффузии спирта в целлюлозу снижается. Скорость проникновения в целлюлозу нормальных углеводородов на порядок, а воды и ацетона — на 2 порядка ниже, чем спиртов. Для большинства исследованных растворителей существует взаимосвязь между скоростью диффузии в целлюлозу и константой  $\sigma/4\eta$  уравнения Вашбурна ( $\sigma$  и  $\eta$  — поверхностное натяжение и вязкость жидкости соответственно), описывающего скорость движения жидкости в капиллярах [12] (рис. 2).

В связи с многообразием исследованных растворителей представляется возможность выявить факторы, которые оказывают основное влияние на взаимодействие растворителей с целлюлозой. Ранее было показано, что для многих систем полимер — растворитель наблюдается экстремальная зависимость некоторых свойств (равновесного набухания, характеристической вязкости и др.) от параметра растворимости  $\delta$ , причем положение экстремума соответствует параметру растворимости полимера [13]. Для целлюлозы в ряду исследованных растворителей взаимосвязь между набуханием и параметром растворимости отсутствует. Однако обнаружена хорошая корреляция между  $Q_s$  и  $Q_{ct}$  (или удельным объемом  $v_{ud}$ ), с одной стороны, и составляющей параметра растворимости  $\delta_h$ , соответствующей вкладу энергии водородных связей [6], — с другой (рис. 3).

Зависимость удельного объема (равновесного набухания стенки) от  $\delta_h$  представляет кривую с максимумом, абсцисса которого близка к значению  $\delta$  целлюлозы, равному 15,6 (Дж/м<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup> [14]. Наибольший удельный объем (наименьшую плотность) целлюлозное волокно имеет в спиртах. По-видимому, спирты,  $\delta_h$  которых близок к параметру растворимости целлюлозы, активно разрыхляют стенку волокна, но возникающая ультрапористая структура недоступна для молекул спиртов. В то же время энергии адсорбционного взаимодействия недостаточно для более полного разделения структурных элементов целлюлозы, которое обеспечило бы проникновение молекул растворителя в межструктурные промежутки.

Как видно из таблицы, в некоторых случаях получены значения  $\rho_{\infty}$ , превышающие рентгенографическую плотность целлюлозы (1,63—1,64 г/см<sup>3</sup>). Особенно велика плотность целлюлозы в нормальных углеводородах, которые являются инертными по отношению к целлюлозе [11]. На наш взгляд, рентгенографическая плотность нежестких гидрофильных ма-

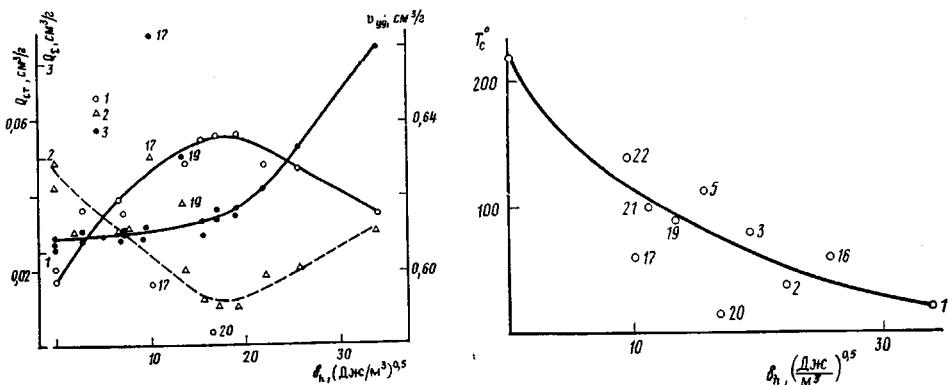


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость удельного объема (1) и равновесного набухания (2) стенки целлюлозного волокна и суммарной сорбции растворителя целлюлозным материалом (3) от составляющей параметра растворимости  $\delta_h$

Рис. 4. Зависимость температуры стеклования пластифицированной целлюлозы (по данным работы [15]) от составляющей параметра растворимости  $\delta_h$

териалов, к которым относится целлюлоза, не является максимально возможной для данной структуры, поскольку рентгенограммы получают как правило на воздушно-сухих образцах и не исключена деформация всестороннего растяжения кристаллитов в поле адсорбционных сил. Предельные углеводороды, энергия взаимодействия которых с поверхностью целлюлозы мала, не деформируют кристаллическую ячейку, что выражается в высоких значениях  $\rho_k$ , близких, по-видимому, к истинной плотности целлюлозы.

Следует обратить внимание на то, что значения  $Q_{st}$  достаточно малы (рис. 3) и в несколько раз ниже значений сорбции, полученных в насыщенных парах (в частности, для воды). Причина этих расхождений заключается, вероятно, в том, что в насыщенных парах в значения сорбции большой вклад вносит жидкость, капиллярно сконденсированная в местах контактов структурных элементов. В методе кинетической денситометрии эта жидкость рассматривается как дисперсионная среда.

Зависимость суммарного поглощения жидкости целлюлозным материалом от  $\delta_h$  с вероятностью 0,95 описывается полиномом

$$Q_s = 1,1087 + 0,0127\delta_h + 0,0012\delta_h^2$$

Вклад поглощения растворителя стенкой волокна в суммарную сорбцию (рис. 3) не превышает несколько процентов, т. е.  $Q_s$  определяется в основном капиллярным всасыванием жидкости в целлюлозный материал. Взаимосвязь между  $Q_s$  и  $\delta_h$  может быть вызвана различными причинами. С увеличением способности растворителя к образованию водородных связей возрастает энергия взаимодействия его с целлюлозой. Поскольку мы имеем дело с набухающим сорбентом, при сорбции увеличивается не только объем отдельных волокон, но и межволоконные расстояния. По мере возрастания  $\delta_h$  улучшается смачиваемость поверхности целлюлозы растворителем, увеличивается энергия когезии растворителя. Все эти факторы, прямо зависящие от  $\delta_h$ , приводят к росту  $Q_s$ .

На рис. 4 представлена зависимость температуры стеклования целлюлозы, пластифицированной растворителями, от  $\delta_h$ . С вероятностью 0,96 эта зависимость описывается уравнением

$$T_c = (231 \pm 15) - (35,1 \pm 3,6)\delta_h^{0,5}$$

Известно, что эффект пластификации определяется главным образом термодинамическим средством растворителя к полимеру [16], которое выражается через параметр взаимодействия Флори – Хаггинса, пропорциональный разности квадратов параметров растворимости полимера и рас-

творителя. Поэтому неудивительна взаимосвязь между  $T_c$  и параметром растворимости пластификатора, которая, как показано выше, наилучшим образом выражается при использовании не всего  $\delta$ , а его составляющей  $\delta_h$ .

Таким образом, водородные связи играют решающую роль в формировании физико-химических свойств целлюлозы и целлюлозных материалов, находящихся в контакте с жидкими средами. Использование трехмерной модели параметра растворимости позволяет описать и, следовательно, прогнозировать эти свойства.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рейзиньш Р. Э. Структурообразование в суспензиях целлюлозных волокон. Рига, 1987. 208 с.
2. Stamm A. J., Tarkow X. H. // J. Phys. Colloid Chem. 1950. V. 54. № 6. P. 745.
3. Colombo E. A., Immergut E. H. // J. Polymer Sci. C. 1970. № 31. P. 137.
4. Bhatia R. K. S. // Indian J. Chem. 1971. V. 9. № 11. P. 1279.
5. Тараканов О. Г., Ховряков С. Ю., Белова З. А., Гвоздович Т. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 6. С. 435.
6. Hansen S. // Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development. 1969. V. 8. № 1. P. 2.
7. Дрикберг С. А., Ицко Э. Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. Справочное пособие. Л., 1986. 206 с.
8. Чиркова Е. А., Веверис Г. П., Веверис А. П. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 28.
9. Hermans P. H. Physic and Chemistry of Cellulose. N. Y., 1949. 543 p.
10. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М., 1972. 519 с.
11. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л., 1967. 367 с.
12. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М., 1979. 568 с.
13. Тагер А. А., Колмакова Л. К. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 483.
14. Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. 1224 с.
15. Аким Э. Л., Наймарк Н. И., Васильев Б. В., Фоменко Б. А., Игнатьева Э. В., Жегалова Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 10. С. 2244.
16. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. 223 с.

Институт химии  
древесины АН ЛатвССР

Поступила в редакцию  
01.04.88

Ye. A. Chirkova, A. E. Kreitus

#### SORPTION OF A SOLVENT BY CELLULOSE AND CELLULOSE MATERIALS FROM THE LIQUID PHASE

##### Summary

Interaction of wood fibrillar cellulose with 20 solvents has been studied. The total sorption of a solvent by the cellulose material and the equilibrium swelling of the cellulose fiber wall were determined. The correlation between these values and the solubility parameter component corresponding to hydrogen bonds was found. The solvents chemically reacting with cellulose do not obey these regularities. Hydrogen bonds are shown to be responsible also for other physico-chemical properties of the cellulose - solvent systems.