

УДК 541.64:547.458.81

Е. А. Чиркова

## АНАЛИЗ ИЗОТЕРМ СОРБЦИИ ПАРОВ ПРИРОДНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ СРАВНИТЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ

На основании сравнительного анализа изотерм сорбции паров метанола, воды и азота природной целлюлозой установлено, что сорбция проходит по механизму послойного заполнения без капиллярной конденсации сорбата на поверхности, которая «раскрывается» в области относительных давлений пара 0,1–0,2. Определены параметры микроструктуры целлюлозы в парамах сорбатов. Площади поверхности целлюлозы, приходящиеся на одну молекулу сорбата в монослое, составляют 0,28–0,29  $\text{nm}^2$  для метанола, 0,11–0,13  $\text{nm}^2$  для воды, 0,26  $\text{nm}^2$  для азота. На основе сорбционных данных проведена оценка радиального и тангенциального модулей упругости отдельного целлюлозного волокна. Полученные значения составляют 40% от расчетных.

Несмотря на большое число работ по исследованию сорбционных свойств целлюлозы, механизм сорбции остается невыясненным. При интерпретации изотерм сорбции паров, как и в случае других полимеров, большинство авторов исходит из предположения, что «инертные» пары сорбируются по механизмам физической адсорбции, а поглощение «неинертных» сорбатов связано главным образом с растворением в неупорядоченных областях полимера [1, 2]. Эти представления остаются качественными и не позволяют прогнозировать сорбционное поведение полимеров, в частности, целлюлозы, по отношению к различным сорбатам.

Природная целлюлоза, подвергнутая температурной сушке, практически не содержит пор — значения удельной поверхности ее по инертным газам не превышают  $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . В то же время экспериментальные данные свидетельствуют о наличии в целлюлозе сорбирующих пор (диаметром  $<100 \text{ nm}$ ) [3, 4]. Можно предположить, что поры появляются в самом процессе сорбции [5]. В работе [6] рассмотрен механизм их образования, согласно которому нежесткий сорбент в поле адсорбционных сил расчленяется на структурные элементы. Такими элементами в целлюлозе являются элементарные фибриллы или их агрегаты [7].

Для выявления механизма сорбции весьма плодотворен сравнительный анализ изотерм сорбции [8], развивающий  $t$ -метод де Бура [9]. Анализ заключается в сравнении значений сорбции пара при одинаковом относительном давлении исследуемым сорбентом и эталоном, механизм сорбции которых известен. В качестве эталона используют как правило непористые или широкопористые сорбенты близкой химической природы, сорбция на которых не осложнена наличием микропор или капиллярной конденсацией.

В данной работе сравнительный метод использован для интерпретации изотерм сорбции целлюлозой паров метанола, воды и азота. Экспериментальные изотермы сравнивали с изотермами адсорбции соответствующих паров непористым кварцем. Выбор этого эталона основан на предположении о близости химической природы поверхности гидроксилированного кремнезема и целлюлозы, активными центрами адсорбции полярных сорбатов на которых являются гидроксильные группы.

При анализе экспериментальных изотерм сорбции паров метанола и азота использованы «абсолютные» (рассчитанные на единицу поверхности) изотермы адсорбции, приведенные в работах [10] (для метанола) и

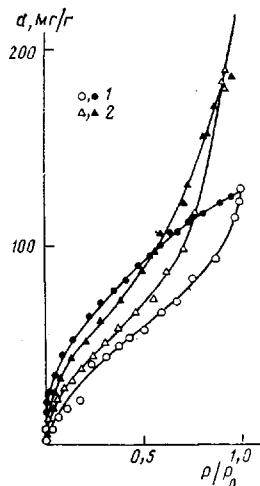


Рис. 1

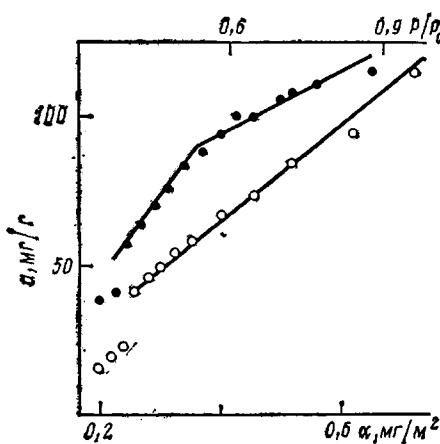


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы сорбции – десорбции паров метанола (1) и воды (2) при 298 К древесной целлюлозой (темные точки – десорбция)

Рис. 2. Сравнение количеств метанола, сорбированного при 298 К целлюлозой и кварцем при одинаковых относительных давлениях (темные точки – десорбция)

[11] (для азота). Изотерму сорбции целлюлозой паров воды сравнивали с *t*-изотермой, полученной на кремнеземистых сорбентах в диапазоне значений энергетической константы уравнения БЭТ  $c_{БЭТ} = 23–200$  [12].

Исследована древесная сульфатная целлюлоза фирмы «Тайрцелл» (содержание  $\alpha$ -целлюлозы 98%, степень полимеризации 1200). Изотермы сорбции – десорбции паров метанола и воды при 298 К измеряли на вакуумных пружинных весах с кварцевыми спиралей 1,5–2,0 мг/мм. Остаточное давление при вакуумировании 0,1 Па, чувствительность спиралей 1,5–2,0 мг/мм. Перед измерениями сорбции образцы целлюлозы прогревали непосредственно в установке при вакуумировании (373 К, 4 ч). Время установления сорбционного равновесия при каждом значении  $P/P_0$  составляло 20–30 ч. Предельная абсолютная ошибка в определении значений сорбции не превышала 0,5%. Изотерма адсорбции азота хлопковой целлюлозой, полученная Роуэном, взята из работы [13].

Изотермы сорбции паров метанола и воды древесной целлюлозой относятся к типу II по классификации БЭТ [11] и имеют сорбционно-десорбционный гистерезис во всей области относительных давлений пара (рис. 1), что свидетельствует об изменении структуры сорбента в процессе сорбции. В связи с этим сравнительные графики построены для обеих ветвей изотерм.

#### Характеристика сорбционных свойств и микроструктуры целлюлозы

Сорбат	$A$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$a_0$ , $\text{мг}/\text{г}$	$w_s$ — $\text{см}^3/\text{г}$	$w_I$	$w_{II}$	$a_m$ БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	$c_{БЭТ}$	$\omega$ , $\text{нм}^2$	$D$	$d$
--------	-----------------------------	------------------------------	--------------------------------------	-------	----------	-------------------------------------	-----------	--------------------------	-----	-----

#### Адсорбция

Метанол	$149 \pm 4$	$3,3 \pm 1,7$	$0,165$	—	—	28,8	31	0,28	16,8	4,4
Вода	$151 \pm 3$	$-10,1 \pm 1,5$	$0,235$	—	—	36,1	21	0,13	16,6	6,2
Азот	$2,8 \pm 0,6$	$-17,7 \pm 0,8$	—	—	—	0,49	11	0,26	893	—

#### Десорбция

Метанол	$96 \pm 11$ (I) $272 \pm 7$ (II)	$-11,8 \pm 2,1$	$0,165$	$0,051$	$0,114$	49,7	26	0,29	9,2	3,0
Вода	$185 \pm 3$	$-7,1 \pm 1,7$	$0,235$	—	—	49,0	23	0,11	13,5	5,1

Примечание.  $A$  – удельная поверхность;  $a_0$  – отрезок, отсекаемый с равнительным графиком на оси ординат;  $w_s$  – предельный объем сорбционного пространства;  $\omega$  – площадь молекулы с орбита в плотном монослое.

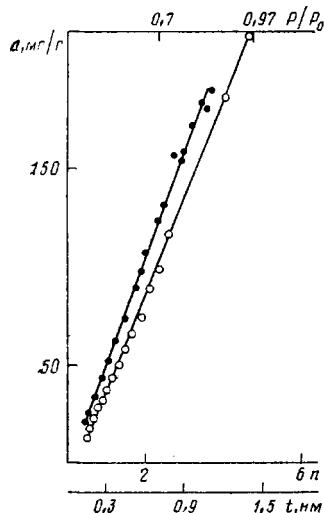


Рис. 3

Рис. 3. Изотерма сорбции – десорбции паров воды при 298 К древесной целлюлозой в  $t$ -координатах (темные точки – десорбция)

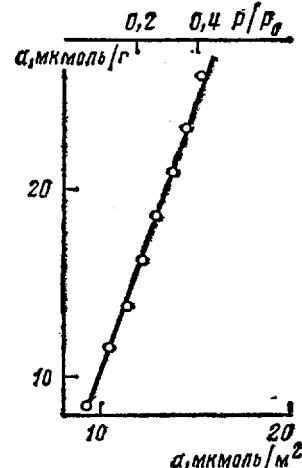


Рис. 4

Рис. 4. Сравнение количеств азота, адсорбированного при 77 К целлюлозой и кварцем при одинаковых относительных давлениях

Сравнительный график для адсорбционной ветви изотермы сорбции метанола в области  $P/P_0=0,20-0,95$  – прямая линия (рис. 2), наклон которой к оси абсцисс, согласно теории сравнительного метода, равен непосредственно удельной поверхности исследуемого образца (таблица). Линейность графика свидетельствует об афинности изотерм сорбции паров метанола целлюлозой и эталонным сорбентом, что предполагает одинаковый механизм сорбции. Следовательно, в области  $P/P_0=0,20-0,95$  метанол сорбируется целлюлозой по механизму послойного заполнения, капиллярная конденсация сорбата не происходит даже вблизи давления насыщения. Кроме того, линейность графика свидетельствует о том, что в этой области давлений пара удельная поверхность целлюлозы остается неизменной, т. е. образование ее завершается до  $P/P_0=0,2$ , где экспериментальные точки отклоняются от линейности в сторону меньших значений сорбции. Сравнительный график для десорбционной ветви имеет излом вблизи  $P/P_0=0,5$  и состоит из двух линейных участков, т. е. при десорбции метанол испаряется с поверхности двух типов.

В случае воды адсорбционный и десорбционный  $t$ -графики представляют во всей области давлений прямые линии без изломов (рис. 3). Удельную поверхность целлюлозы по воде рассчитывали, сопоставляя значения емкости монослоя  $a_m$ , полученные из  $t(n)$ -графика ( $n$  – количество слоев) и по методу БЭТ. При этом принимали во внимание, что при построении  $t$ -графика в работе [12] толщина слоя принята равной 0,3 нм.

Для азота сравнительный график построен лишь для адсорбционной ветви изотермы до  $P/P_0=0,4$ , в этой области он линеен (рис. 4).

Для объяснения хода сравнительных графиков целесообразно привлечь модельные представления о структуре сорбента. Сохранение механизма полимолекулярной адсорбции во всей области  $P/P_0$  без капиллярной конденсации возможно на структурах, содержащих щелевидные поры между пластинами или стержнями [11]. Очевидно, что фибрillярную структуру целлюлозы можно моделировать системой непересекающихся стержней круглого сечения [14]. Под действием адсорбционных сил контакт между плотноупакованными структурными элементами нарушается, и отдельные элементы сорбируют автономно (схематически это представлено на рис. 5). Если расстояния между элементами достаточно малы, при

Рис. 5. Модель микроструктуры стеки целлюлозного волокна перед началом десорбции метанола

Рис. 6. Зависимость относительно изменения ширины отдельного хлопкового волокна при сорбции паров воды от изменения его свободной поверхностной энергии

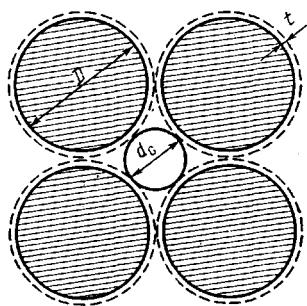


Рис. 5

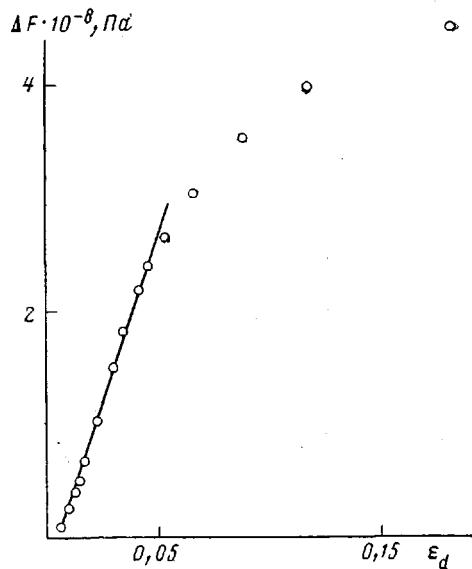


Рис. 6

формировании некоторого числа слоев сорбата происходит их слияние с образованием полусферических менисков диаметра  $d_c$ . По-видимому, таким образом протекает на целлюлозе сорбция метанола. При десорбции сначала происходит капиллярное испарение из менисков (первая часть десорбционного графика), на второй стадии идет послойное испарение с поверхности структурных элементов.

Из сравнительного графика определены объемы десорбируемого на каждой стадии метанола ( $w_1$  и  $w_{II}$ ) и соответствующие им значения удельной поверхности ( $A_1$  и  $A_{II}$ ) (таблица). По этим значениям рассчитаны параметры микроструктуры целлюлозы в парамах сорбатов.

Диаметр «коры» (пространства поры, ограниченного адсорбционной пленкой) составляет

$$d_c = \frac{4w_1}{A_1} = 2,12 \text{ нм}$$

Среднее расстояние между структурными элементами равно

$$d = 2t + d_c,$$

где  $t = w_{II}/A_{II} = 0,42$  нм (максимальная толщина адсорбционной пленки). Тогда  $d = 3,0$  нм.

Средний диаметр структурных элементов, на которые диспергируется целлюлоза в парамах сорбата

$$D = \frac{4}{\rho A_{II}},$$

где 4 – фактор формы для цилиндрических частиц;  $\rho = 1,6 \text{ г/см}^3$  – плотность структурных элементов. В данном случае выбрано среднее значение между кажущейся и истинной плотностью целлюлозы [15].

Таким образом, в насыщенных парамах метанола целлюлоза диспергируется на структурные элементы диаметром 9 нм (агрегаты из 2–3 элементарных фибрилл), среднее расстояние между которыми составляет  $\sim 3$  нм. Согласно интерполяционной кривой для такой модели [16], количество касаний стержней при соотношении  $d/D = 0,33$  близко к 6, что соответствует простой кубической упаковке надфибриллярных структур. В парамах воды целлюлоза диспергируется на агрегаты из 4 элементарных фибрилл, расстояние между ними  $\sim 5$  нм, поэтому даже вблизи  $P/P_0 = 1$ , когда количество слоев достигает 6–7, смыкания не происходит, так что десорбция на всем протяжении протекает по механизму послойного «опорожнения».

(сравнительный график не имеет излома). Следует отметить, что высокая степень диспергирования целлюлозы в парах полярных сорбатов обуславливает значительный вклад поверхностных свойств в общие свойства материала. Это приводит к стиранию границ между физической адсорбцией и абсорбцией [17], поэтому экспериментальные данные по изучению систем целлюлоза – сорбат зачастую интерпретируют с позиций образования раствора [18, 19].

Удельная поверхность целлюлозы по азоту, согласно сравнительному анализу, составляет  $2,8 \text{ м}^2/\text{г}$ , что вдвое превышает значение, определяемое обычно по методу БЭТ. Это расхождение, как будет показано ниже, связано с неправильным выбором площади, приходящейся на молекулу азота в монослое  $\omega$ , при расчете  $A$  по методу БЭТ. Как видно из таблицы, азот сорбируется на структурных образованиях диаметром  $\sim 900 \text{ нм}$ , т. е. в некоторой степени проникает в стенку целлюлозного волокна (толщина стенки  $3500\text{--}6000 \text{ нм}$  [7]).

Представляет интерес установление причин гистерезиса сорбции метанола и воды в области низких относительных давлений пара. Поскольку образования поверхности химических соединений целлюлозы с этими сорбатами не происходит, можно полагать, что гистерезис вызван неожесткостью структуры сорбента и изменением ее под влиянием сорбата вследствие разрыва слабых межструктурных связей и проникновения сорбата в ранее недоступные области [11]. Однако существует еще одна причина гистерезиса, определяющая ширину петли. Дело в том, что сушка целлюлозы при повышенных температурах не приводит к полному удалению сорбированной воды – около 2% ее остается инклюнированной в целлюлозе. В парах сорбатов структурные элементы раздвигаются, освобождая инклюнированную воду, в результате чего десорбция всегда протекает с большей поверхности, чем адсорбция, что также приводит к необратимости изотермы. Поэтому сравнительные графики пересекают ось ординат при отрицательных значениях сорбции (значения  $a_0$  в таблице). Такой ход сравнительных графиков характерен и для других полимеров и был объяснен низкой энергией взаимодействия их с сорбатом [20]. Однако можно полагать, что причина заключается в частичной занятости поверхности ранее инклюнированным растворителем (в случае целлюлозы и других гидрофильных полимеров это обычно вода).

Абсолютное значение  $a_0$  наибольшее для азота и соответствует 1,8% инклюнированной влаги. При сорбции воды  $a_0$  меньше благодаря большему раскрытию поверхности, а при сорбции метанола  $a_0$  даже положительно, поскольку метанол является прекрасным обезвоживающим средством для целлюлозы [21]. Поэтому удельная поверхность целлюлозы при десорбции значительно выше по метанолу, чем по воде, в то время как при адсорбции эти значения близки.

Все полученные изотермы (как адсорбционные, так и десорбционные ветви) удовлетворительно описываются уравнением адсорбции БЭТ, константы которого приведены в таблице. Независимое определение удельной поверхности сравнительным методом позволяет с использованием значений  $a_{m\text{БЭТ}}$  определить площадь, приходящуюся на молекулу сорбата в монослое. Для метанола и воды значения  $\omega$  несколько превышают соответствующие значения, полученные на гидроксилированных кремнеземах, что свидетельствует о более слабом взаимодействии этих сорбатов с целлюлозой, по-видимому, в связи с более низкой концентрацией гидроксильных групп. Для азота получено практически такое же значение  $\omega$ , как и на других органических полимерах ( $0,26 \text{ нм}^2$ ) [22]. Очевидно, что обычно используемое значение  $\omega=0,16 \text{ нм}^2$  приводит к сильно заниженным значениям удельной поверхности целлюлозы по азоту.

Проведенный анализ показывает применимость сравнительного метода к полимерным сорбентам, в частности, целлюлозным, и подтверждает его большую информативность в сочетании с методом БЭТ. Полученные результаты находятся в полном соответствии с выводами работы [23], где  $t$ -метод был впервые применен к изотермам сорбции паров воды целлюлозой и древесиной. Тем не менее ясно, что необходимо более убеди-

тельно аргументировать адекватность использованного формализма физической реальности. Это будет сделано в следующем сообщении.

На основании рассмотренного механизма сорбции из изотермы можно оценить жесткость стенки целлюлозного волокна, а именно радиальный  $E_r$  и тангенциальный  $E_\theta$  модули упругости отдельного волокна, прямое экспериментальное определение которых затруднено. Для полого цилиндра бесконечной длины (модель отдельного целлюлозного волокна) [24]

$$E_r = \sigma_r / \varepsilon_r, \quad E_\theta = \sigma_\theta / \varepsilon_\theta,$$

причем

$$\begin{aligned} \sigma_r &= |Q|, \quad \sigma_\theta = \frac{|Q| d_0}{d_0 - d_0^*} \\ \varepsilon_r &= \frac{(d_k - d_0) - (d_k^* - d_0^*)}{d_0 - d_0^*} = \frac{\varepsilon_d (d_0 + d_0^*)}{d_0 - d_0^*} \\ \varepsilon_\theta &= \frac{d_k - d_0}{d_0} = \varepsilon_d, \end{aligned}$$

где  $|Q|$  – действующая сила;  $d_0$  и  $d_0^*$  – начальные наружный и внутренний диаметры волокна соответственно;  $d_k$  и  $d_k^*$  – конечные наружный и внутренний диаметры волокна соответственно;  $\varepsilon_d$  – относительное изменение наружного диаметра волокна.

Для зрелого хлопкового волокна  $d_0 = 20$  мкм,  $d_0 - d_0^* = 12,6$  мкм [25]. Тогда

$$E_r = |Q| / 2,175 \varepsilon_d, \quad E_\theta = 1,587 |Q| / \varepsilon_d$$

Примем, что деформирование сорбента в самопроизвольном процессе сорбции происходит главным образом вследствие снижения его свободной поверхностной энергии  $\Delta F$ . Тогда, согласно работе [26],

$$Q = |-\Delta F| = \frac{\rho R T}{M} \int_0^{P_0} ad \ln P, \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность сорбента,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $M$  – ММ сорбата.

Для анизотропного тела

$$\varepsilon_d = \frac{\varepsilon_\theta}{2} = \frac{\Delta_\theta}{2v_0} = \frac{w}{2v_0} = \frac{\rho_0 w}{2},$$

где  $\rho_0$  – начальная плотность целлюлозы,  $w = a |\rho_{\text{ж}}|$  – объем сорбтива ( $\rho_{\text{ж}}$  – плотность жидкого сорбата).

Расчет для хлопкового волокна по сорбционным данным Коллинса [27] приводит вблизи  $P/P_0 = 1$  к значению  $\varepsilon_d = 0,168$ , достаточно близкому к полученному им же прямым измерением  $\varepsilon_d = 0,186$ . Приближенное значение интеграла в формуле (1) находили графически из зависимости  $a - \ln P$ . Из начального участка зависимости  $\Delta F - \varepsilon_d$  (рис. 6) получены  $E_r = -2,8$  ГПа,  $E_\theta = 9,5$  ГПа. Полученное значение  $E$ , составляет 40% от расчетного [28], что подтверждает правомерность такой оценки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А. А., Цилипоткина М. В. // Успехи химии. 1978. Т. 47, № 1. С. 152.
2. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976. 231 с.
3. Venkateswaran A. // Chem. Revs. 1970. V. 70, № 6. P. 619.
4. Bhatia R. K. S. // Chem. Age Industr. 1969. V. 20, № 2. P. 119.
5. Stone J. E., Scallan A. M. // Pulp and Paper Mag. Canada. 1965. V. 66, № 8. Т. 407 (Techn. Rep. № 392).
6. Чиркова Е. А. // Химия древесины. 1983. № 5. С. 48.
7. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л., 1976. 367 с.

8. Заграфская Р. В., Карнаухов А. П., Фенелонов В. Б. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 3. С. 730; 1979. Т. 20. № 2. С. 465.
9. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов/Под ред. Линсена Б. Г. М., 1973. 653 с.
10. Киселев А. В. // Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М., 1957. С. 90.
11. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., 1984. 310 с.
12. Hagymassy J., Brunauer J. S., Mikhail R. S. // J. Colloid and Interface Sci. 1969. V. 29. № 3. P. 485.
13. Stamm A. J. Wood and Cellulose Science. N. Y., 1964. 550 р.
14. Карнаухов А. П. // Моделирование пористых материалов. Новосибирск, 1976. С. 42.
15. Чиркова Е. А., Веверис Г. П., Веверис А. Г. // Химия древесины. 1985. № 3. С. 28.
16. Гребенников С. Ф., Коновалов В. И. // Адсорбция и пористость. М., 1976. С. 63.
17. Киселев В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М., 1970. 399 с.
18. Калуцкая Э. П., Гусев С. С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 12. № 3. С. 497.
19. Kimura M., Hatakeyama H., Usuda M. // J. Appl. Polymer Sci. 1972. V. 16. № 7. P. 1749.
20. Гаврилов В. Ю., Заграфская Р. В., Карнаухов А. П., Фенелонов В. Б. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 2. С. 452.
21. Чиркова Е. А., Рейзиньш Р. Э., Цакаре Г. Э. // Химия древесины. 1986. № 3. С. 12.
22. Буянова Н. Е., Заграфская Р. В., Карнаухов А. П., Шепелина А. С. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 5. С. 1187.
23. Weatherwax R. C. // J. Colloid and Interface Sci. 1974. V. 49. № 1. P. 40.
24. Лехницкий С. Г. Теория упругости анизотропного тела. М., 1977. 415 с.
25. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М., 1972. 519 с.
26. Иегс Д. // Новые физические методы исследования. М., 1964. С. 253.
27. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы. М.; Л., 1962. 711 с.
28. Handbook of Physical and Mechanical Testing of Paper and Paperboard. V. 1. Ed by Mark R. E. N. Y.; Basel, 1983. 640 p.

Институт химии древесины  
АН ЛатвССР

Поступила в редакцию  
19.01.88

Ye. A. Chirkova

### ANALYSIS OF ISOTHERMS OF VAPORS SORPTION BY NATIVE CELLULOSE BY THE COMPARATIVE METHOD

#### Summary

It has been shown by the comparative analysis of isotherms of methanol, water and nitrogen vapors sorption by native cellulose that the sorption proceeds following the mechanism of layer filling without the capillary condensation of a sorbate on the surface which «opens» in the region of relative vapor pressures being equal to 0.1-0.2. The parameters of cellulose microstructure in sorbates vapors were determined. The areas of the cellulose surface per one sorbate molecule in the monolayer were calculated being equal to 0.28-0.29 nm<sup>2</sup> for methanol, 0.11-0.13 nm<sup>2</sup> for water and 0.26 nm<sup>2</sup> for nitrogen. Basing on sorptional data the radial and tangential moduli of elasticity of the particular cellulose fiber were evaluated. The obtained values are equal to 40% of the calculated ones.