

УДК 541.64:547.458.81

Е. А. Чиркова

## О МЕХАНИЗМЕ СОРБЦИИ ПАРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

Изучена сорбция паров метанола при 298 К целлюлозой различной абсолютной влажности  $\varphi$ , подвергнутой обезвоживанию путем замены растворителей. С использованием сравнительного метода установлена идентичность механизмов сорбции природной целлюлозой и пористыми образцами. При сорбции метанола происходит разделение целлюлозы на структурные элементы, сорбция на которых протекает по механизму пологого заполнения. Поры (межчастичные промежутки) в набухшей целлюлозе имеют форму полостей с сужениями, что приводит к инклюидированию сорбата в процессе его десорбции. Инертный пар (аргон) сорбируется на поверхности ненарушенной структуры целлюлозы.

Известно, что обезвоживание целлюлозы заменой воды на органические растворители с низким поверхностным натяжением в отличие от температурной сушки позволяет в значительной степени сохранить ее набухшую структуру и получить целлюлозу с развитой удельной поверхностью [1]. Поэтому изучение пористой структуры целлюлоз, обезвоженных растворителями (ОРЦ), дает возможность получить сведения о механизме набухания целлюлозы в воде (о механизме сорбции воды).

В данной работе изучена сорбция паров метанола целлюлозами различной начальной влажности, обезвоженными растворителями.

Исследованы древесная сульфатная целлюлоза фирмы «Тайрцелл» (степень полимеризации 1200, содержание  $\alpha$ -целлюлозы 98%) и хлопковая целлюлоза фирмы «Баккай» (степень полимеризации 1300). Для получения образцов, содержащих различные количества сорбированной воды  $\varphi$ , целлюлозную папку, размолотую в дезинтеграторе, высушивали при 378 К в течение 20 ч и затем кондиционировали до постоянного веса в эксикаторах при различной относительной влажности воздуха. Для получения целлюлозы более высоких степеней набухания высушеннную целлюлозу выдерживали в течение 1 сут в воде, а также в 8%-ном растворе гидроксида натрия (с последующей его отмыкой до pH дистиллированной воды). В результате получен ряд образцов набухшей целлюлозы с различными значениями  $\varphi$  (табл. 1). Замену воды в целлюлозе на органические растворители (метанол, затем  $n$ -пентан) проводили по методике, описанной в работе [2]. Подготовленные образцы хранили в  $n$ -пентане.

Изотермы сорбции – десорбции паров метанола при 298 К измеряли аналогично работе [3].

Таблица 1

## Характеристика поверхности целлюлоз, обезвоженных растворителями

Марка целлюлозы	$\varphi_0$ , %	$a_0$ , мг/г	$A$ , м <sup>2</sup> /г	$a_m$ БЭТ, мг/г	$c$ БЭТ	$\omega$ , нм <sup>2</sup>	$A$ , м <sup>2</sup> /г	$a_m$ БЭТ, мг/г	$c$ БЭТ	$\omega$ , нм <sup>2</sup>
			адсорбция				десорбция			
«Тайрцелл»	2	—16,3	134	23,5	59	0,30	364	45,7	13	0,42
	30	—12,3	174	24,8	41	0,38	343	51,0	11	0,36
	80	15,2	309	47,8	24	0,34	350	51,9	8	0,36
«Баккай»	100	15,8	367	78,4	24	0,36	415	54,2	9	0,41
	1,8	—14,2	109	18,0	32	0,32	265	34	21	0,41
	73	8,6	277	59,2	22	0,37	332	42,3	13	0,42

Приложение.  $\varphi_0$  – начальная влажность;  $a_0$  – остаточная сорбция;  $A$  – удельная поверхность;  $a_m$  БЭТ,  $c$  БЭТ – константы уравнения БЭТ;  $\omega$  – площадь молекулы метанола в монослое.

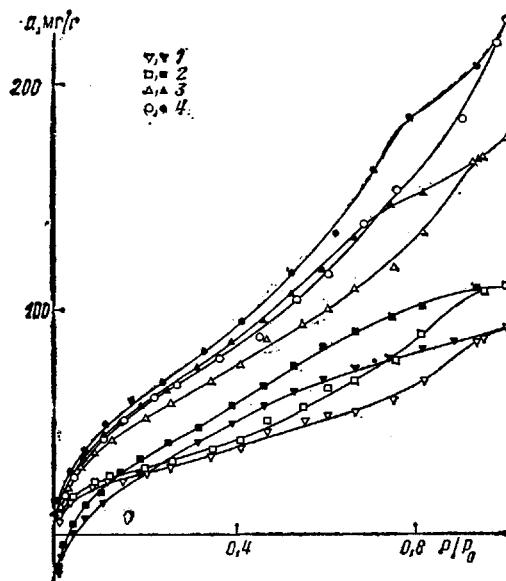


Рис. 1. Изотермы сорбции – десорбции паров метанола при 298 К образцами целлюлозы, обезвоженной при различной начальной влажности (темные точки – десорбция).  $\varphi=2$  (1), 30 (2), 80 (3) и 100% (4).

Удельную поверхность образцов по аргону определяли методом тепловой десорбции аргона в токе гелия [4]. Для расчета удельной поверхности использовано значение площади молекулы в монослое  $\omega=0,18 \text{ нм}^2$  [5]. Перед измерениями сорбции насыщенным  $\kappa$ -пентаном образцы прогревали при 333 К в течение 4 ч непосредственно в установке при вакуумировании (сорбционные весы) или в токе гелия (метод тепловой десорбции).

С увеличением степени предварительного набухания древесной целлюлозы возрастает способность ОРЦ к сорбции паров метанола, в результате чего изотермы смещаются в область более высоких значений сорбции (рис. 1). На всех исследованных образцах сорбция необратима во всей области  $P/P_0$ . Аналогичный характер у изотерм сорбции обезвоженной растворителями хлопковой целлюлозой. Изотермы десорбции образцами целлюлоз, обезвоженных при низких  $\varphi$  ( $\leq 30\%$ ), пересекают сорбционную ветвь и уходят в область отрицательных значений сорбции. Следовательно, в процессе десорбции происходят потери веса сорбента, возрастающие с уменьшением  $\varphi$  (табл. 1). Известно [1], что при сушке целлюлозы часть растворителя остается инклюдированной в ее структуре; по-видимому, выделение из целлюлозы инклюдированного растворителя в процессе сорбции – десорбции метанола и обусловливает такой характер изотерм.

При подготовке образца целлюлоза находилась в контакте с тремя растворителями (водой, метанолом,  $\kappa$ -пентаном), которые могли быть инклюдированы. Согласно методике работы [2], контакт с метанолом прекращался до начала проникновения в стенку целлюлозного волокна, так что его включение в структуру маловероятно. Поскольку для обоих видов целлюлозы обнаруживается связь между остаточной сорбцией и влажностью образца перед обезвоживанием (табл. 1), можно полагать, что в процессе десорбции метанола из целлюлозы выделяется ранее инклюдированная вода, условия удаления которой при подготовке образца перед обезвоживанием были достаточно жесткими.

Важно отметить, что инклюдированный растворитель нельзя отождествлять с наиболее энергетически прочно связанным с целлюлозой сорбатом (типа кристаллогидрата), так как при повышенных температурах он не удаляется, а выходит из структуры целлюлозы в большей или меньшей степени при обычных температурах, но в условиях контакта ее с парами неинертных сорбатов.

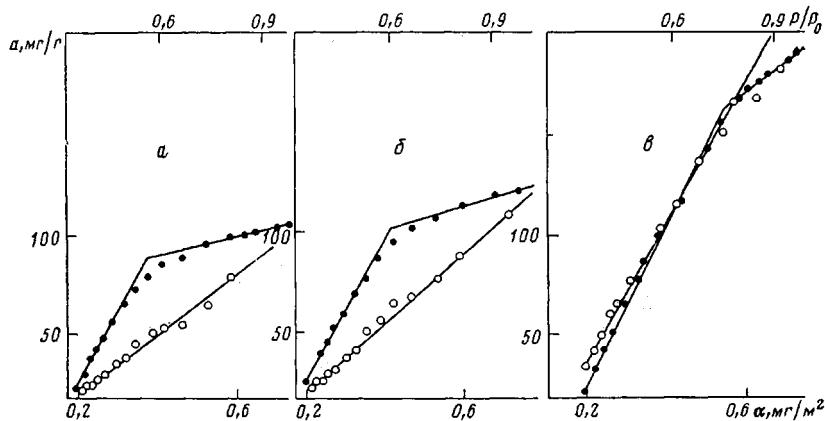


Рис. 2. Зависимость количества метанола, сорбированного образцами ОРЦ «Тайрцелл», от количества метанола, сорбированного кварцем (температурные точки — десорбция) при одинаковых давлениях.  $\phi=2$  (а), 30 (б) и 100% (в)

Факт инклюидирования растворителей в целлюлозе свидетельствует о том, что коллапс структуры при удалении растворителей сопровождается образованием между структурными элементами целлюлозы пор переменного сечения — достаточно широких полостей с более узкими горлами, первоочередное смыкание которых и приводит к капсулированию растворителя в полостях. Наличие таких пор подтверждается и формой гистерезисной петли (тип Н3 по классификации ИЮПАК [6]).

Ход десорбционных ветвей изотерм рис. 1 может быть понят на основе представлений, согласно которым вода сорбируется в порах, которые возникают в целлюлозе непосредственно в сорбционном процессе [3, 7, 8]. При сушке часть воды инклюидируется в целлюлозе. При кондиционировании термообработанной целлюлозы в парах воды структура ее вновь раскрывается, освобождая инклюидированную воду. Степень раскрытия структуры тем больше, чем выше относительная влажность при кондиционировании. В процессе обезвоживания метанолом освобожденная вода удаляется из образца. Однако полного удаления воды при этом может не происходить, во-первых, из-за неполного раскрытия структуры при достаточно низких  $\phi$ , во-вторых, из-за малого времени контакта (25 мин) набухшего образца с метанолом при обезвоживании [2]. В процессе измерения равновесной изотермы сорбции — десорбции метанола вся вода, освободившаяся из ловушек при данном  $\phi$ , удаляется вместе с сорбатом, что и приводит к отрицательным значениям сорбции при  $P/P_0 \rightarrow 0$ . Примечательно, что отрицательная сорбция наблюдается лишь в первом цикле сорбции — десорбции и в последующих циклах отсутствует.

При больших степенях предварительного набухания целлюлозы (в воде и растворе гидроксида) структура раскрывается настолько, что вся инклюидированная вода освобождается и может быть удалена при обезвоживании, поэтому десорбционная ветвь изотермы сорбции на этих образцах во всей области  $P/P_0$  находится выше адсорбционной ветви. Более того, часть метанола сорбируется необратимо (табл. 1), т. е. остается инклюидированной в целлюлозе. По-видимому, метанол инклюидируется и в целлюлозе, обезвоженной при низких  $\phi$ , но этот эффект перекрывается выделением из образцов капсулированной воды.

На рис. 2 изотермы рис. 1 представлены в виде сравнительных графиков по отношению к непористому кварцу (подобно тому, как это сделано в работе [3]). Сравнительные графики для сорбционных ветвей изотерм линейны в области относительных давлений  $P/P_0 = 0,05 - 0,95$ , из чего можно заключить, что сорбция протекает по механизму послойного заполнения. Некоторое отклонение от линейности при больших  $P/P_0$  для образцов с высокими значениями  $\phi$  (набухших в воде и растворе гидроксида) объясняется частичным уменьшением их поверхности при смыкании слоев сорбата [6].

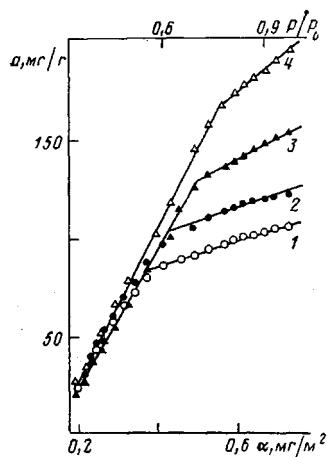


Рис. 3

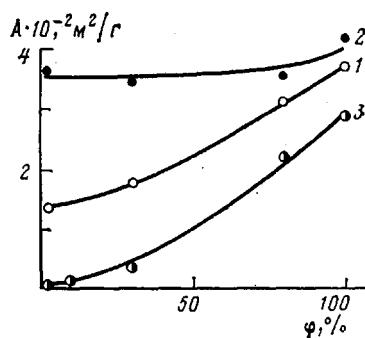


Рис. 4

Рис. 3. Сравнение количества метанола, удерживаемых при одном и том же давлении ОРЦ «Тайрцелл» и кварцем в процессе десорбции.  $\varphi=2$  (1), 30 (2), 80 (3) и 100% (4)

Рис. 4. Зависимость удельной поверхности по метанолу в процессе адсорбции (1) и десорбции (2) и аргону (3) для образцов целлюлозы, обезвоженной растворителями, от начальной влажности целлюлозы

Механизмы сорбции пористыми ОРЦ и непористой природной целлюлозой, термообработанной при 378 К и не подвергнутой операции обезвоживания растворителями, аналогичны в области  $P/P_0$  выше 0,25, на что указывает линейность соответствующих сравнительных графиков. По-видимому, вблизи  $P/P_0=0,25$  завершается раскрытие поверхности целлюлозы в парах сорбата.

С увеличением степени предварительного набухания целлюлозы возрастает наклон к оси абсцисс адсорбционных сравнительных графиков (рис. 2), которому соответствует увеличение удельной поверхности, на которой сорбируется метанол (табл. 1). Сравнительные графики десорбционных изотерм представляют два линейных участка, первый из которых связан с «опорожнением» промежутков между структурными элементами, второй — с десорбицией сорбата с поверхности структурных элементов [3]. Начальные участки десорбционных сравнительных кривых для древесной целлюлозы при всех значениях  $\varphi$  практически совпадают (рис. 3), соответственно этому близки значения  $A$  при десорбции (табл. 1).

Различия в значениях  $A$  при адсорбции и десорбции метанола можно объяснить присутствием в образцах инклюдированного растворителя, освобождающегося при сорбции активного пара (воды в процессе подготовки образца или метанола при измерении изотермы). Чем меньше степень набухания целлюлозы в воде, тем меньше раскрыта ее структура и тем большая часть растворителя (воды) остается в инклюдированном состоянии. Метанол, в свою очередь раскрывая структуру ОРЦ, сорбируется на поверхности, не занятой молекулами воды. Лишь максимально набухший образец после обезвоживания заменой растворителями не содержит капсулированной воды, в этом случае значения  $A$  при адсорбции и десорбции близки (рис. 4). По ним рассчитаны размеры структурных элементов, на которые диспергирована целлюлоза в парах метанола (табл. 2): агрегаты из двух элементарных фибрилл (диаметр фибриллы 3,5 нм) с расстоянием между ними 2,5 нм. Такова же степень диспергирования при набухании целлюлозы в 8%-ном растворе гидроксида натрия с последующей отмыкой его водой ( $\varphi=100\%$ ). Сорбция метанола образцами ОРЦ, полученными при низких значениях  $\varphi$ , происходит на более крупных надфибриллярных структурах, в которых заключена инклюдированная вода.

При сорбции такими тонкодисперсными структурами значительный вклад в общий процесс сорбции вносит абсорбция в поверхностных слоях.

Таблица 2

## Характеристики микроструктуры целлюлоз, обезвоженных растворителями

Марка целлюлозы	$\phi$ , %	$d$ , нм	$D$ , нм
«Тайрцелл»	2	3,0	18,7/6,7
	30	3,0	14,4/7,3
	80	2,5	8,1/7,1
	100	2,3	6,8/6,0
«Баккай»	1,8	3,4	22,9/9,4
	73	2,5	9,0/7,5

*Примечание.*  $D$  — диаметр структурных элементов (в числителе — при адсорбции, в знаменателе — при десорбции);  $d$  — расстояние между структурными элементами. Расчет  $D$  и  $d$  выполнен аналогично тому, как описано в работе [3].

сорбента, измененных под влиянием сорбата, что иногда дает основания классифицировать процесс сорбции целлюлозой как растворение.

Представляет интерес сопоставление удельной поверхности ОРЦ по инертному (аргону) и неинертному (метанолу) парам (рис. 4). При  $\phi = 100\%$  значения  $A$  близки (следует учесть достаточно произвольный выбор  $\omega$  при расчете  $A$  по аргону). При низких  $\phi$  значения  $A$  различаются в десятки раз. Эти различия нельзя объяснить эффектом ультрапористости, так как размер молекул аргона (0,38 нм) меньше, чем молекул метанола (0,46 нм). Представление о частичном растворении метанола в целлюлозе здесь также неприемлемо, поскольку этот процесс был бы сильнее выражен в более диспергированной структуре, какой является ОРЦ с высоким начальным набуханием.

Полученные различия можно объяснить тем, что метанол благодаря достаточно высокой энергии взаимодействия с целлюлозой вызывает расширение входа в поры между структурными элементами и проникает в полости пор уже при малых  $P/P_0$ . Для неполярного аргона, имеющего низкую теплоту адсорбции на целлюлозе, поры целлюлозы, обезвоженной при низких  $\phi$ , остаются недоступны. Если набухание целлюлозы перед обезвоживанием значительно, структура ОРЦ достаточно открыта и доступна как для метанола, так и для аргона.

В табл. 1 приведены константы уравнения БЭТ, которое удовлетворительно описывает изотермы в начальной области  $P/P_0$ . По значениям  $A$ , полученным сравнительным методом, и  $a_{m \text{ БЭТ}}$  произведена оценка площади молекулы метанола на поверхности целлюлозных сорбентов. Средние значения  $\omega$  (0,35 нм<sup>2</sup> при адсорбции и 0,40 нм<sup>2</sup> при десорбции) выше, чем на гидроксилированных кремнеземах [6], по-видимому, вследствие более слабого взаимодействия целлюлоза — метанол. Тем не менее, они вполне реальны, что подтверждает возможность использования уравнения БЭТ для определения  $A$  (разумеется, при правильном выборе  $\omega$ ).

Представленные данные подтверждают сделанное в работах [3, 7, 8] предположение о том, что набухание целлюлозы в неинертных жидкостях и их парах является межструктурным и сопровождается образованием новой поверхности, представляющей поверхность структурных элементов, на которые разделяется целлюлоза при контакте с сорбатом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Merchant V. // TAPPY. 1957. V. 40. P. 771.
2. Чиркова Е. А., Рейзиньш Р. Э., Цакаре Г. Э. // Химия древесины. 1986. № 3. С. 12.
3. Чиркова Е. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7.
4. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии/Под ред. Киселева А. В., Древинга В. П. М., 1973. 447 с.
5. Буянова Н. Е., Заграфская Р. В., Карнаухов А. П., Шепелина А. С. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 24. № 5. С. 1187.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. 2-е изд. М., 1984. 310 с.

7. Stone J. E., Scallan A. M. // Pulp and Paper Mag. Canada. 1965. V. 66. № 8. Т. 407  
(Techn. Rep. № 392).  
8. Чиркова Е. А. // Химия древесины. 1983. № 5. С. 48.

Институт химии древесины  
АН ЛатвССР

Поступила в редакцию  
19.01.88

Ye. A. Chirkova

ON THE MECHANISM OF VAPORS SORPTION BY CELLULOSE

S u m m a r y

Sorption of methanol vapor at 298 K by cellulose of various absolute humidity  $\varphi$  subjected to dehydration by means of solvents change has been studied. The comparative method permits to show the identical mechanisms of sorption by native cellulose and porous samples. Methanol sorption is accompanied by separation of cellulose into the structural elements. On these elements sorption proceeds as layers filling. The pores (interparticles holes) in swelled cellulose have the constrictions where sorbate is included during desorption. The inert vapor (argon) is sorbed on the surface of the undisturbed cellulose structure.