

УДК (64+183):547. 458. 81

М. В. Цилипоткина, А. А. Тагер, Л. К. Колмакова,
И. А. Перевалова, В. Ф. Сопин, Г. Н. Марченко

СОРБЦИОННО-ДИФФУЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПО ОТНОШЕНИЮ К ВОДЕ

Изучены сорбционно-диффузионные свойства целлюлозы и нитрата целлюлозы разной степени замещения. Рассчитаны средние энергии Гиббса смешения полимеров с водой, коэффициенты диффузии, сорбции и проницаемости воды. Показано, что диффузия воды в целлюлозу обусловлена главным образом наличием термодинамического сродства, приводящего к гидрофильной гидратации, и кластеризация воды выражена слабо. С увеличением степени замещения нитрата целлюлозы уменьшается термодинамическое сродство к воде и возрастает кластеризация воды, что является основной причиной уменьшения с концентрацией воды коэффициента взаимодиффузии.

Вода является средой, в которой часто эксплуатируются различные изделия из целлюлозы и ее эфиров. Поэтому для прогнозирования поведения этих материалов во влажных средах, оценки их работоспособности важно располагать данными по сорбционно-диффузионным свойствам данных полимеров по отношению к воде.

Сорбция паров воды на целлюлозе изучалась многими исследователями, которые обращали внимание на равновесные значения количества сорбированной воды, используемые для построения изотерм сорбции. Кинетические кривые сорбции, за исключением редких случаев [1, 2], не анализировались, поэтому в литературе имеется очень мало данных по коэффициентам диффузии и проницаемости воды в целлюлозе. Справедливо отмечают Папков и Файнберг [3], что «...для целлюлозы вопрос о скорости диффузии воды в области стеклообразного и нестеклообразного состояний количественно не изучен, и поэтому приходится ограничиваться только аналогиями с другими полимерами и косвенными доказательствами». Для нитрата целлюлозы (НЦ) отсутствуют как коэффициенты диффузии, так и изотермы сорбции воды.

Цель настоящей работы — получение изотерм сорбции воды на образцах целлюлозы и продуктах ее нитрации разной степени замещения и расчета из кинетических данных коэффициентов диффузии, сорбции и проницаемости.

Объектами исследования служили образцы древесной сульфитной промышленной целлюлозы в виде бумаги со степенью кристалличности 56% и НЦ с содержанием азота 9,8, 12,3, 12,9 и 13,2%; степень замещения соответственно составляла 1,67, 2,36, 2,55 и 2,66.

Интервальную сорбцию паров воды (бидистиллята) изучали с помощью спиральных весов Мак-Бена с чувствительностью $\sim 0,7 \cdot 10^{-3}$ м/кг при 298 К и остаточном давлении воздуха $10^{-3} - 10^{-4}$ Па. Следили за изменением прироста веса образца при сорбции им паров воды. При достижении равновесных значений количества сорбированной воды измеряли равновесное давление пара и строили изотермы сорбции. Состав системы полимер — сорбат выражали в объемных долях, для чего ликнometрически определяли плотности ρ всех образцов. Для целлюлозы $\rho = 1,514$ кг/м³, для НЦ разной степени замещения значения ρ соответственно равны 1,570, 1,618, 1,635 и 1,643 кг/м³.

Кинетические кривые сорбции представляли графически в виде общепринятой зависимости $m_t/m_\infty = f(t)$, где t — время, прошедшее от момента подачи определенной порции пара до момента замера; m_t — количество сорбированной воды за это время и m_∞ — равновесное количество сорбированной воды.

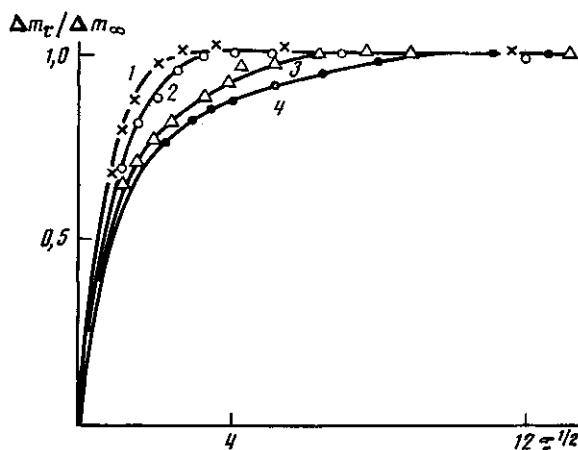


Рис. 1

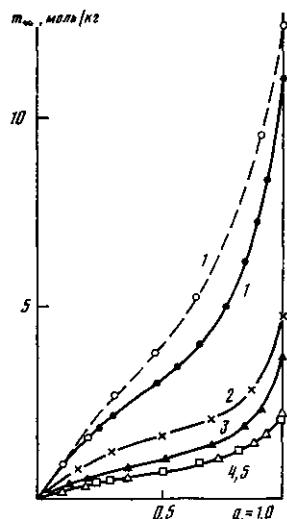


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые в координатах уравнения Фика для системы НЦ (степень замещения 2,55) – вода при интервалах давления 313–693 (1), 693–1181 (2), 1181–1883 (3) и 2532–3019 Па (4)

Рис. 2. Изотермы сорбции паров воды целлюлозной (1) (сплошная кривая – эксперимент, штриховая – расчет) и НЦ со степенью замещения 1,67 (2); 2,36 (3); 2,55 (4) и 2,66 (5)

Коэффициент диффузии D ($\text{м}^2/\text{с}$) находили по уравнению

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{l} \left(\frac{D\tau}{\pi} \right)^{1/4} \quad (1)$$

(l – толщина образца). Расчет проводили по начальному прямолинейному участку кинетических кривых по уравнению

$$D = \frac{K^2 l^2 \pi}{16 \cdot 60} \quad (2)$$

где K – тангенс угла наклона начального участка.

Коэффициент сорбции σ определяли по уравнению

$$\sigma = \frac{x \rho_b}{m \rho_b p_1} \quad (3)$$

где x/m – равновесное количество сорбированного пара, кг/кг; ρ_b и ρ_v – плотности полимера и воды соответственно; p_1 – равновесное давление пара воды над системой полимер – вода.

На рис. 1 представлены кинетические кривые сорбции при разных давлениях пара для одного из изученных полимеров. Такой же вид кривые имели для всех изученных полимеров. Характер кривых свидетельствует о «фикской» диффузии, т. е. диффузии, описываемой вторым законом Фика [4].

На рис. 2 приведены изотермы сорбции для всех образцов. Кривые имеют S-образную форму с выпуклым начальным участком, которая, как было показано в работе [5], обусловлена одновременно происходящими процессами физической адсорбции сорбата в имеющихся в полимерах не-плотностях и процессом его набухания в сорбате, в данном случае – в воде.

Выше всех проходит изотерма сорбции воды на целлюлозе. По мере увеличения степени замещения сорбционная способность полимера по отношению к воде уменьшается, и изотермы сорбции воды на образцах 4 и 5 практически не отличаются друг от друга.

Из рисунка видно, что изотерма сорбции воды на целлюлозе, рассчитанная по методу групповых вкладов, предложенному Ван-Кревеленом [6], проходит значительно выше экспериментальной изотермы сорбции.

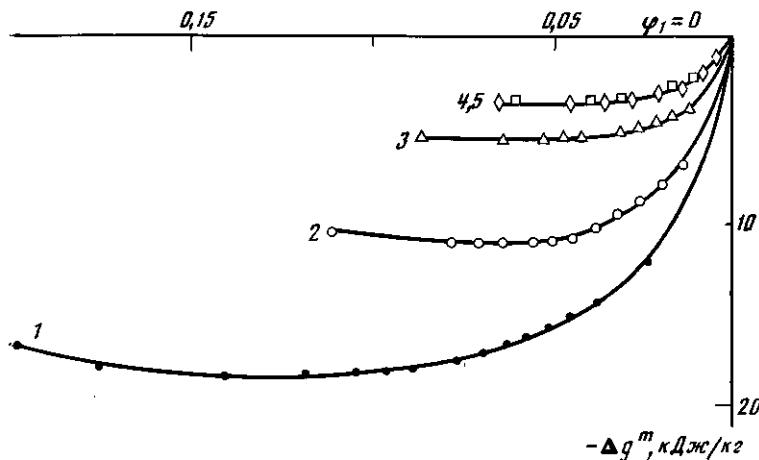


Рис. 3. Концентрационная зависимость средней энергии Гиббса смешения воды с целлюлозой (1) и НЦ со степенью замещения 9,8 (2); 12,3 (3); 12,9 (4) и 13,2 (5)

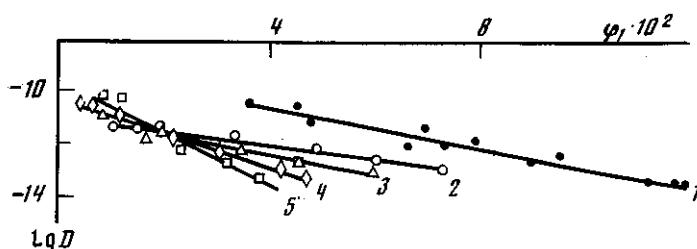


Рис. 4. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии для целлюлозы (1) и НЦ со степенью замещения 1,67 (2); 2,36 (3); 2,55 (4) и 2,66 (5)

Это свидетельствует о том, что не все функциональные группы полимера доступны для воды.

Изотермы сорбции были использованы для расчета термодинамического сродства воды к целлюлозе и к продуктам замещения групп OH на группы ONO_2 . Для этого рассчитывали разность химических потенциалов 1 г воды в фазе набухшего полимера μ_i и чистой воды μ_i^0 . Расчет вели по уравнению

$$\Delta\mu_i = \frac{RT}{M_i} \ln \frac{p_i}{p_i^0}, \quad (4)$$

где M_i — молекулярная масса сорбата. Затем по уравнению Гиббса — Дюгема определяли значения $\Delta\mu_2$ и по уравнению

$$\Delta g^m = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2$$

среднюю энергию Гиббса смешения полимера с водой [7]. Зависимость Δg^m от объемной доли в системе полимер — вода представлена на рис. 3. Видно, что для всех изученных систем $\Delta g^m < 0$, т. е. процесс сорбции воды происходит самопроизвольно. Однако по мере увеличения содержания групп $-\text{ONO}_2$ в полимере абсолютное значение Δg^m уменьшается, т. е. термодинамическое сродство полимеров к воде или их гидрофильность ухудшается. Это отвечает изменению максимального количества сорбированной воды (рис. 2): для целлюлозы оно составляет 11,4 моль/кг (~ 20 мол. %), для НЦ со степенью замещения 2,66, оно равно 2,3 моль/кг (4,1 мол. %). Согласно классификации, предложенной в работе [8] целлюлоза относится к гидрофильным полимерам, а изученные нами образцы НЦ — к умеренно гидрофильным.

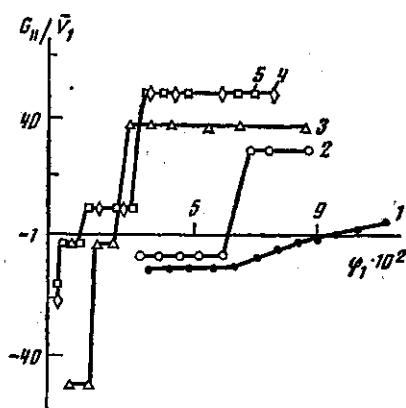


Рис. 5

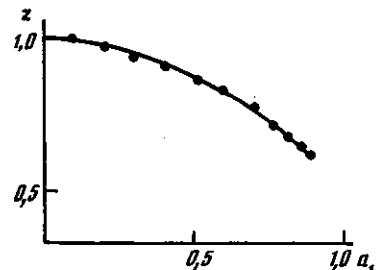


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость функции кластеризации воды от объемной доли сорбата для целлюлозы (1) и НЦ со степенью замещения 1,67 (2); 2,36 (3); 2,55 (4) и 2,66 (5)

Рис. 6. Зависимость фактора недоступности Z от активности сорбата для системы целлюлоза – вода

Изменение гидрофильности полимеров сказывается и на кинетике сорбции воды, что следует из рис. 4, где представлена зависимость логарифма коэффициента взаимодиффузии $D_{\text{вз}}$ от ее концентрации в системе. Аналогичную зависимость от концентрации воды для этих же систем имеет логарифм коэффициента проницаемости воды P . Значения D для всех систем лежат в пределах 10^{-13} – 10^{-11} м²/с, а P – в интервале 10^{-18} – 10^{-16} м²/с. Н., что отвечает значениям этих параметров для диффузионной проницаемости [9]. Оба параметра уменьшаются при переходе от целлюлозы к НЦ по мере увеличения степени замещения. Это, несомненно, связано с изменением термодинамического сродства, так как движущей силой взаимодиффузии является изменение химического потенциала с концентрацией $\partial \mu_i / \partial \varphi_1$, которое по мере увеличения степени замещения уменьшается.

С увеличением φ_1 оба параметра D и P уменьшаются на 1,5–2 десятичных порядка. Уменьшение D с концентрацией диффузанта связывают со структурными изменениями полимера, происходящими в процессе сорбции, в частности с его кристаллизацией или переходом из одной кристаллической модификации в другую. Эти структурные изменения могут происходить и с аморфными полимерами, если диффузант пластифицирует полимер, что способствует увеличению гибкости макромолекул и уплотнению структуры. В последнее время уменьшение $D_{\text{вз}}$ с повышением концентрации воды связывают с ассоциацией или кластеризацией воды, обусловленной водородными связями. Естественно, что такая ассоциация и образование кластеров в наибольшей степени проявляется при сорбции воды гидрофильными полимерами. В случае гидрофильных полимеров она либо не имеет места, либо реализуется только в области высоких значений активности воды [11], когда доля свободных молекул воды уменьшается. Кластеры могут состоять из большого числа молекул воды, и их подвижность значительно меньше подвижности свободной воды, не связанный функциональными группами полимера.

Сведения о возможности кластеризации воды в целлюлозе в литературе отсутствуют, для НЦ приводится значение среднего размера кластеров, равное 6,3 при $p_i/p_i^0 = 0,9$ [12].

Мы рассчитали интеграл кластеризации G_{\parallel}/\bar{V}_1 по уравнению, предложенному в теории Зимма и Ландберга [11]

$$\frac{G_{\parallel}}{\bar{V}_1} = -(1-\varphi_1) \left[\frac{\partial \gamma_1}{\partial a_1} \right]_{p,T} - 1, \quad (5)$$

где a_1 , γ_1 и φ_1 – активность, коэффициент активности и объемная доля воды, соответственно; \bar{V}_1 – парциальный мольный объем воды.

Для расчета были использованы изотермы сорбции, представленные на рис. 2, которые по существу дают зависимость активности (p_1/p_1^0) и концентрации, и из них может быть рассчитана производная $\frac{\partial \gamma_1}{\partial a_1}$, входящая в уравнение (5). Если изотермы имеют вид вогнутых к оси ординат кривых, то эта производная во всей области концентраций имеет один знак. В случае S-образных кривых производная меняет знак и изменяется с концентрацией экстремально. Подстановка значений $\partial \gamma_1/\partial a_1$ в уравнении (5) дает значения G_{\parallel}/\bar{V}_1 , концентрационная зависимость которых для изученных систем представлена на рис. 5. Для целлюлозы интеграл кластеризации во всей области концентраций имеет значение, близкое к единице, что характерно для гидрофильных полимеров. Для продуктов замещения в области малых концентраций воды $G_{\parallel}/\bar{V}_1 < -1$, а в области больших концентраций $G_{\parallel}/\bar{V}_1 > -1$ и по абсолютному значению с увеличением степени замещения возрастает. На основании этих данных были рассчитаны размеры кластеров, равные 2,8 для целлюлозы и 3,4 для НЦ всех степеней замещения.

Полученные данные свидетельствуют о том, что кластеризация воды возрастает со степенью замещения, и этим можно объяснить уменьшение D с концентрацией воды для НЦ. Однако такое же уменьшение D и P наблюдается для незамещенной целлюлозы, в которой кластеризация не значительна. Следовательно, кластеризация не является единственной причиной уменьшения $D_{\text{вз}}$ воды. Представляется, что для такого гидрофильного полимера как целлюлоза это связано с изменением структуры полимера под влиянием поглощенной воды, которая, будучи пластификатором целлюлозы, способствует увеличению гибкости ее макромолекул, приводящей к образованию более плотной молекулярной упаковки. Об этом свидетельствуют и данные, представленные на рис. 6, которые получены из сопоставления экспериментальной и теоретически рассчитанной изотермы воды на целлюлозе (рис. 2). Отношение максимально сорбированных количеств воды $m_{\text{св}}$ и теоретически рассчитанных $m_{\text{сн}}$ равно Z . Эта величина, как следует из рис. 6, с ростом активности воды уменьшается, т. е. вследствие уплотнения структуры целлюлозы, уменьшается доля доступных для воды функциональных групп.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что диффузия воды в целлюлозу обусловлена главным образом наличием термодинамического сродства, приводящего к гидрофильной гидратации, которая, как известно [13], сопровождается большим экзотермическим эффектом. Кластеризация воды выражена слабо, и уменьшение $D_{\text{вз}}$ с концентрацией воды в основном вызвано изменением структуры целлюлозы в процессе сорбции.

Диффузия воды в НЦ происходит медленнее вследствие уменьшения термодинамического сродства. Для таких умеренно гидрофильных полимеров наблюдается ассоциация или кластеризация воды, что является, по-видимому, основной причиной уменьшения $D_{\text{вз}}$ с увеличением концентрации воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Neuns A. C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1973. V. 69. № 2. P. 444.
2. Иоелович М. Я., Крейтус А. Э., Кайминь И. Ф., Стадзе Э. А. // Химия древесины. 1982. № 1. С. 31.
3. Папков С. П., Файнберг Э. З. // Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., 1976. 231 с.
4. Роджерс К. // Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений/Пер. с англ. М., 1968. С. 229.
5. Газер А. А., Циликоткина М. В. // Успехи химии. 1978. Т. 27. № 1. С. 152.
6. Van-Krevelen D. B. // Свойства и химическое строение полимеров/Пер. с англ. под ред. Малкина А. Я. М., 1976. 413 с.
7. Газер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. перераб. М., 1978. 544 с.
8. Заиков Г. Е., Иорданский А. Л., Маркин В. А. Диффузия электролитов в полимерах. М., 1984. 210 с.

9. Рейтлингер С. А. // Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. 269 с.
10. Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 659.
11. Zimm B. H., Lundberg J. L. // Phys. Chem. 1956. V. 60. № 4. P. 425.
12. Чалых А. Е. // Диффузия в полимерных системах. М., 1987. 311 с.
13. Белоусов В. П., Панов М. Ю. Термодинамика водных растворов незелектролитов. Л., 1983. 264 с.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
09.03.88

**[M. V. Tsilipotkina], A. A. Tager, L. K. Kolmakova, I. A. Perevalova,
V. F. Sopin, G. N. Marchenko**

**SORPTION-DIFFUSIONAL PROPERTIES OF CELLULOSE
AND CELLULOSE NITRATE TOWARDS WATER**

S u m m a r y

Sorption-diffusional properties of cellulose and cellulose nitrate of various degrees of substitution have been studied. The average Gibbs energies of polymers mixing with water, coefficients of diffusion, sorption and water permeability have been calculated. Diffusion of water into cellulose is related mainly with thermodynamic affinity resulting in hydrophilic hydration, while clusterization of water is rather weak. An increase of the degree of cellulose nitration is accompanied by decrease of the thermodynamic affinity to water and increase of clusterization of water. As a result the coefficient of selfdiffusion is decreased with increase of water concentration.