

УДК 541.64.532.72:547.458.82

## СОРБЦИЯ И ДИФФУЗИЯ ВОДЫ В ЦЕЛЛЮЛОЗУ И ЕЕ АЦЕТАТЫ

© 1994 г. Г. Хамракулов\*, Н. В. Мягкова\*\*, В. П. Будтов\*\*\*

\*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

\*\*Ташкентский государственный университет  
700095 Ташкент, Вузгородок

\*\*\*Охтинское научно-производственное объединение "Пластполимер"  
195108 Санкт-Петербург, Полюстровский пр., 32

Поступила в редакцию 21.07.93 г.

Изучены сорбционно-диффузионные свойства целлюлозы и ее ацетатов различной степени замещения по отношению к воде. Рассчитаны термодинамические параметры смешения полимеров с водой, характеристики кластерообразования, коэффициенты диффузии. Показано, что диффузия воды в целлюлозу и водорастворимые ацетаты целлюлозы обусловлена главным образом наличием термодинамического средства, приводящего к гидрофильной гидратации, а также структурными изменениями в полимере в процессе сорбции. С увеличением степени замещения ацетата целлюлозы термодинамическое средство к воде уменьшается. Кластеризация воды является основной причиной уменьшения коэффициентов диффузии.

Интерес к проблеме взаимодействия воды с целлюлозой и ее эфирами обусловлен рядом причин. Одна из них заключается в практической значимости информации о взаимодействии воды с полимерами, поскольку вода является той средой, с которой наиболее часто приходится сталкиваться при использовании этих материалов. Другая причина, обуславливающая интерес к системам полимер–вода, связана со специфическим или аномальным, как принято считать, характером изменений сорбционно-диффузионных параметров, возникающих за счет водородных связей между молекулами воды и полярными группами полимера [1].

В этой связи целесообразно изучение сорбционно-диффузионных свойств целлюлозы и ее ацетатов различной степени замещения по отношению к воде.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили образцы хлопковой целлюлозы и ацетатов целлюлозы (АЦ) со степенью замещения  $F = 0.75; 1.45; 1.76; 2.39$  и  $2.90$ .

Интегральную сорбцию воды изучали с помощью весов Мак-Бена при  $298\text{ K}$  и остаточном давлении воздуха  $10^{-3} - 10^{-4}\text{ Па}$ . Чувствительность пружин составляла  $1.2 \times 10^{-3}\text{ м/кг}$ . При достижении равновесных значений количества сорбированной воды измеряли равновесное давление пара и строили изотермы сорбции. Ко-

эффициент диффузии  $D_v(\text{м}^2/\text{с})$  находили по уравнению  $m_t/m_\infty = \frac{4}{l} \left( \frac{D_v t}{\pi} \right)^{1/2}$ , где  $l$  – толщина образца. Для определения теплот смешения использовали калориметрический метод. Эксперименты проводили на микрокалориметре ДАК-1-1А при  $298\text{ K}$  и атмосферном давлении. Образцы до начала опытов сушили до постоянной массы и изолировали от воздействия атмосферной влаги. Навеску  $0.03\text{ г}$  помещали в герметическом состоянии в рабочую ячейку калориметра. После установления теплового равновесия образцы приводили в соприкосновение с парами воды или погружали непосредственно в воду. Тепловой эффект регистрировали на табло интегратора и записывали в виде кривых на диаграммной ленте. Суммарный эффект при достижении равновесия оказывался практически одинаковым как при взаимодействии с насыщенными парами воды, так и при непосредственном контакте образца с жидкой водой.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены изотермы сорбции для всех исследуемых систем. Кривые имеют S-образную форму, которая обусловлена одновременно происходящими процессами физической адсорбции сорбата в порах полимера и процессом его набухания [2]. Из рисунка следует, что АЦ имеют повышенную сорбционную емкость к воде, а величина равновесной сорбции к воде

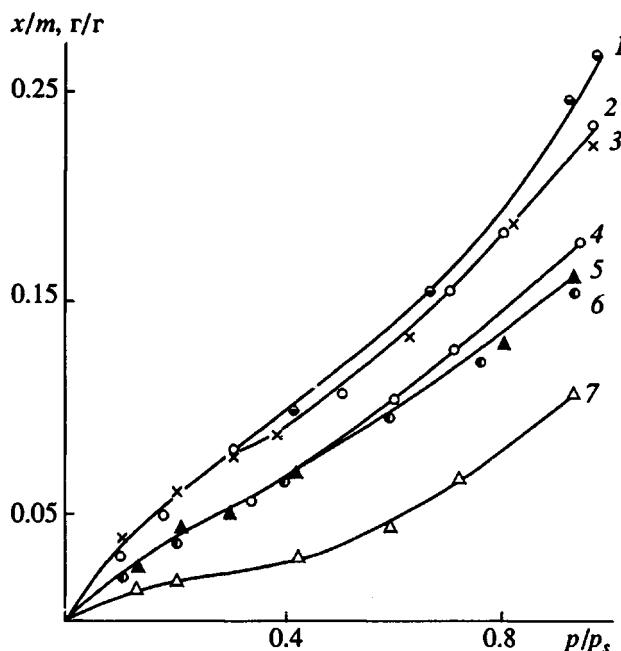


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды целлюлозой (1) и АЦ с  $F = 0.54$  (2),  $0.75$  (3),  $1.45$  (4),  $1.76$  (5),  $2.39$  (6) и  $42.90$  (7).

уменьшается с увеличением  $F$ . Анализ изотерм сорбции в рамках различных теоретических уравнений позволяет выбирать модель механизма. В этой связи теоретический анализ изотерм сорбции паров воды АЦ проводили в рамках теории растворов полимеров Флори–Хаггинса и статистической теории Цимма–Ландберга.

Теория растворов полимеров Флори–Хаггинса неоднократно использовалась при рассмотрении экспериментальных данных о сорбционном равновесии в системах целлюлоза–вода [3]. Большинство этих исследований ограничивалось рас-

четом по экспериментальным данным параметра  $\chi_1$  и константы его изменения с составом системы или активностью пара. Описанные изменения разнообразны, что, вероятно, связано с отклонением структуры реального раствора от принятой в исходной модели. Об этом свидетельствуют высокие абсолютные значения  $\chi_1$ . Например, в системе диацетат целлюлозы–вода  $\chi_1$  изменяется от 1.1 до 1.3 [4], для целлюлозы  $\chi_1$  увеличивается с активностью пара. В системе АЦ с различной  $F$ –вода  $\chi_1$  – убывающая функция концентрации, в некоторых случаях переходящая в область отрицательных значений и зависящая от  $F$  [5]. Объяснение столь различных типов концентрационных зависимостей  $\chi_1$  чаще всего исследователи видят либо в энергетическом взаимодействии воды с полярными группами полимерной матрицы, либо в надмолекулярной структуре полимерного сорбента, либо в образовании кластеров молекул воды в полимере.

Оценить тенденцию молекул сорбата к образованию кластеров можно из соотношения Цимма–Ландберга [6]

$$G_{11}/\bar{V}_1 = (1 - \Phi_1) \left[ \frac{\partial \gamma_1}{\partial a_1} \right]_{p, T} - 1,$$

$$N_c = G_{11}/\bar{V}_1 \Phi_1 + 1,$$

где  $a_1$ ,  $\gamma_1$ ,  $\Phi_1$  – активность, коэффициент активности и объемная доля воды соответственно;  $\bar{V}_1$  – парциальный молярный объем воды,  $N_c$  – среднее число молекул в кластере. Согласно теории, величина  $G_{11}/\bar{V}_1$  характеризует интенсивность взаимодействия молекул сорбата, которое проявляется в возникновении ассоциатов при условии  $G_{11}/\bar{V}_1 > -1$ . Таким образом, с точки зрения состояния молекул воды в полимерной матрице изотерма сорбции делится на две зоны: зону растворимости и зону образования кластеров (ассоциацию). Некоторая информация о значениях функции кластеризации и среднее число молекул в кластере в системах АЦ–вода приведена в табл. 1.

Для высокозамещенных АЦ такая ассоциация реализуется в интервале  $p/p_s = 0.8 - 0.9$ . Эти результаты находятся в удовлетворительном согласии с данными, приведенными в работе [3], в которой указано, что в случае гидрофильных полярных полимеров кластеризация либо не наблюдается совсем, либо реализуется в области высоких значений активности паров воды. Кластеризация наблюдалась также в образцах целлюлозы и низкозамещенных водорастворимых АЦ, причем в области относительных давлений  $p/p_s \geq 0.6$  с общей тенденцией к снижению агрегации. Такое поведение системы может быть объяснено тем, что в каждый момент времени окружение для всех молекул воды идентично и некоторые молекулы воды, связанные с полимером водородными связями, образуют кроме того

Таблица 1. Функция кластерообразования и средние размеры кластеров в системе АЦ–вода

$F$	$p/p_s$	$G_{11}/\bar{V}_1$	$N_c$
0	0.8	1.1	2.2
	0.9	0.7	2.2
0.75	0.6	-0.1	2.0
	0.7	-0.4	1.9
	0.8	-0.4	1.9
1.45	0.7	3.7	2.6
	0.8	1.7	2.2
1.76	0.6 - 0.9	0.7 - 2.0	2.0 - 2.1
2.39	0.8 - 0.9	1.5 - 2.3	2.2 - 2.4
2.91	0.7 - 0.9	1.1 - 5.4	2.3 - 3.1

водородные связи друг с другом. Таким образом, становится возможным образование подвижных фрагментированных кластеров (димеров), при-  
сутствие которых понижает агрегацию (табл. 1).

Термодинамический подход дает информацию о причинах сродства между компонентами (табл. 2). Было установлено, что сорбция паров воды закономерно понижается с увеличением степени замещения АЦ, вместе с тем наблюдается уменьшение абсолютных значений энергии Гиббса  $\Delta G_{\text{см}}$ . На ухудшение растворяющей способности воды к АЦ с ростом  $F$  указывает также уменьшение отрицательных значений энергетической составляющей потенциала Гиббса и увеличение значений  $\chi_1$ .

Соотношение величин  $\Delta H$  и  $T\Delta S$  таково, что энергия смешения Гиббса АЦ с водой отрица-  
тельна во всей области составов и вид концен-  
трационной зависимости свидетельствует о термо-  
динамической устойчивости растворов (рис. 2). Резуль-  
таты исследования подтверждают зависи-  
мость сорбции воды в целлюлозу и ее ацетаты от  
степени замещения и конкурирующего взаимо-  
действия однородных и разнородных молекул.  
Термодинамический анализ показал изменение  
сродства системы АЦ–вода, совместимость кото-  
рой определяется изменением энталпии смеше-  
ния (исключение составляет система триацетат  
целлюлозы–вода), и ее вклад в свободную энер-  
гию образования системы является преоблада-  
ющим.

Изменение гидрофильности полимеров сказы-  
вается и на кинетике сорбции воды, что следует  
из рис. 3, где представлена зависимость коэффи-  
циентов диффузии при разных относительных  
давлениях пара. Значения  $D_v$  для всех систем ле-  
жат в пределах  $10^{-13} - 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с и уменьшаются  
при переходе от целлюлозы к АЦ по мере увели-  
чения степени замещения. Это, несомненно, свя-  
зано с изменением термодинамического сродства,  
так как движущей силой взаимодиффузии яв-  
ляется изменение химического потенциала с кон-  
центрацией  $\Delta\mu_1 = RT \ln \phi_1$ , которое по мере роста  
степени замещения уменьшается.

Если растворимость сорбата в полимере изме-  
няется обычно пропорционально содержанию до-  
ступной (аморфной) области [3], то коэффициент  
диффузии изменяется более сложным образом  
(рис. 3). Уменьшение  $D_v$  с увеличением относи-  
тельных давлений паров диффузанта связано со  
структурными изменениями полимера, происходя-  
щими в процессе сорбции, в частности с пласти-  
фикацией, способствующей увеличению гибкости  
макромолекул и уплотнению структуры [7]. На величину коэффициента диффузии воды в АЦ существенно влияет также интенсификация  
кластеризации молекул воды. Естественно, что  
образование фрагментированных кластеров в на-  
ибольшей степени проявляется при сорбции воды  
более гидрофобными АЦ (табл. 1). Однако

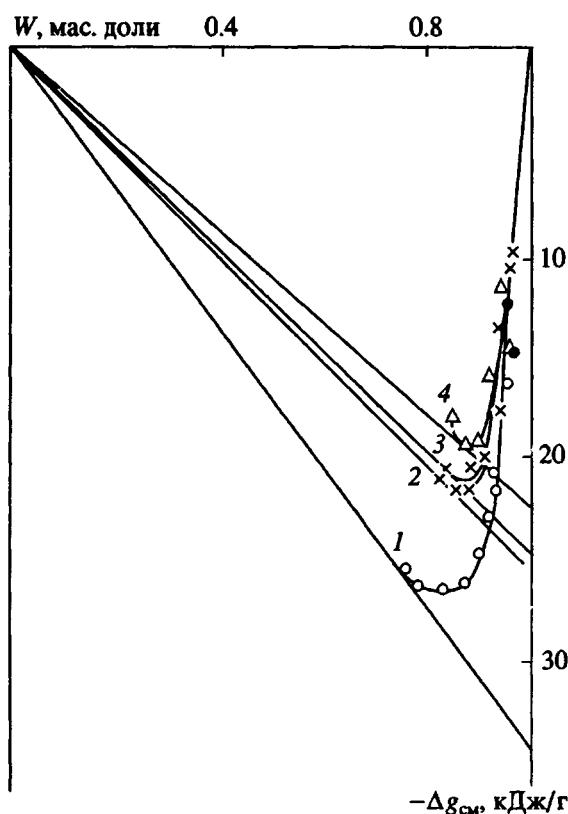


Рис. 2. Концентрационная зависимость средней свободной энергии смешения для систем вода–целлюлоза или АЦ с  $F = 0$  (1), 1.76 (2), 2.39 (3) и 42.90 (4).

уменьшение коэффициентов диффузии с увели-  
чением  $p/p_s$  воды наблюдается также для целлю-  
лозы и ее низкозамещенных водорастворимых  
продуктов. Следовательно, кластеризация не  
является единственной причиной уменьшения  $D_v$ .  
Представляется, что для таких гидрофильных по-  
лимеров своеобразное изменение зависимости  
 $D_v - p/p_s$  связано с изменением структуры под вли-  
янием поглощенной воды (рис. 3). Увеличению  
значений коэффициента диффузии до максимума

Таблица 2. Термодинамические функции смешения АЦ различной степени замещения в воде при 298 К

$F$	$\Delta H_{\text{см}}$	$T\Delta S_{\text{см}}$	$\Delta G_{\text{см}}$
	кДж/кг полимера		
0	-35.0	-1.0	-34.0
0.75	-28.0	-5.0	-33.0
1.45	-24.0	1.0	-25.0
1.76	-24.0	1.0	-25.0
2.39	-20.0	4.0	-24.0
2.91	-10.0	12.0	-22.0

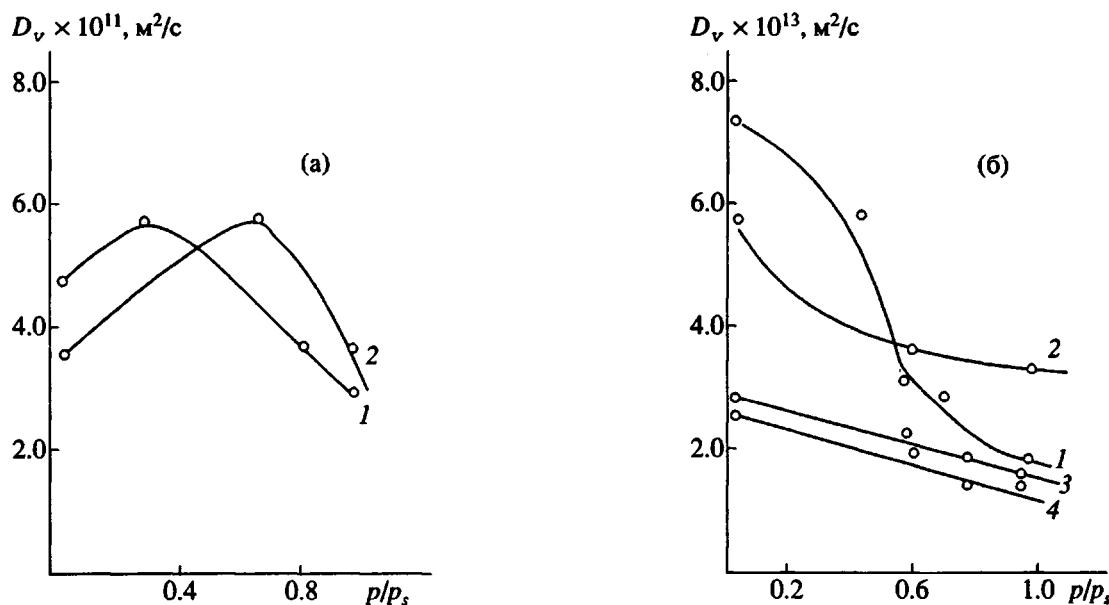


Рис. 3. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии воды в целлюлозу (а) и ее ацетаты (б).  
а:  $F = 0$  (1) и 0.75 (2); б:  $F = 1.45$  (1), 1.76 (2), 2.39 (3) и 2.90 (4).

способствует наличие скрытой пористости, проявляющейся при увлажнении и представляющей собой те поры, которые колапсированы при сушке влажных целлюлоз [8] и способны восстанавливаться за счет релаксации сохранившихся в высушенном образце внутренних напряжений. Сильное взаимодействие молекул воды с этими образцами сообщает дополнительную гибкость цепям целлюлозы и низкозамещенным АЦ, в результате чего появляется тенденция к уплотнению, а значит к уменьшению  $D_v$  с концентрацией.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что диффузия воды в низкозамещенные АЦ, равно как и в целлюлозу, обусловлена главным образом наличием термодинамического сродства, приводящего к гидрофильной гидратации, которая сопровождается большим экзотермическим эффектом. Изменения  $D_v$  с ростом относительных давлений паров воды в основном связаны с изменением структуры. Диффузия воды в АЦ с повышением степени замещения происходит, как и в случае нитроцеллюлозы [7], медленнее вследствие уменьшения термодинамического сродства. На-

блудающаяся кластеризация воды является, по-видимому, основной причиной уменьшения  $D_v$  с увеличением концентрации воды.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Файнберг Э.З., Папков С.П. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976. С. 231.
2. Тагер А.А., Цилипоктина М.В. // Успехи химии. 1978. Т. 27. № 1. С. 152.
3. Иоелович М.Л. // Химия древесины. 1985. № 5. С. 12.
4. Чалых А.Е. Диффузия воды в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
5. Мягкова Н.В., Ташибухамедов С.А., Тиллаев Р.С. // Узб. хим. журн. 1985. № 2. С. 41.
6. Вода в полимерах / Под ред. Роуленда С.Р. М.: Мир, 1984.
7. Цилипоктина М.В., Тагер А.А., Колмакова Л.К., Перевалова И.А., Сонин В.Ф., Марченко Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 2000.
8. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М.; Л.: Химия, 1962. С. 132.

# Water Sorption and Diffusion in Cellulose and Cellulose Acetates

G. Khamrakulov\*, N. V. Myagkova\*\*, and V. P. Budtov\*\*\*

\* Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,  
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

\*\* Tashkent State University, Vuzgorodok,  
Tashkent, 700095 Uzbekistan

\*\*\* Plastpolimer Okhta Research and Production Association,  
Polyustrovskii pr. 32, St. Petersburg, 195108 Russia

**Abstract** – Water sorption and diffusion in cellulose and cellulose acetates with different degree of substitution were studied. Thermodynamic parameters of polymer mixing with water were calculated, characteristics of clustering and diffusion coefficients were estimated. Water diffusion in cellulose and water-soluble cellulose acetates was shown to be primarily controlled by thermodynamic affinity associated with hydrophilic hydration as well as by structural changes as induced by sorption. As the degree of substitution of cellulose acetates increases, thermodynamic affinity to water decreases. Water clustering was shown to be a main reason of decreased diffusion coefficients.