

УДК 677.027.42

СОРБЦІЯ ВЛАГИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМИ ВОЛОКНИСТЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

О.В. РОМАНКЕВИЧ

Киевский национальный университет технологии и дизайна

Сорбція води в целюлозі відбувається шляхом розчинення води в аморфних областях целюлози

Ввиду практического значения природа сорбции воды полимерами, например, целлюлозой является предметом пристального изучения [1-3]. Адсорбционные характеристики в рамках уравнения БЭТ используются как для определения площади межфазной поверхности раздела, так и в качестве доказательства наличия подобной поверхности [4-7]. Несмотря на критику использования уравнения БЭТ для определения удельной поверхности [8] этот метод широко применяется. В работах [9] в предположении растворимости компонентов обосновано хроматографическое определение параметров молекулярного взаимодействия в смесях полимеров. Существует противоречие: в одних работах сорбция НМС полимерами - адсорбция на межфазной поверхности, а в других - абсорбция. В работе [10] указано на необходимость учета соотношения процессов адсорбции и растворения.

Постановка задачи

Цель работы: обоснование механизма сорбции воды целлюлозой как процесса абсорбции.

Объекты и методы исследования

Объект исследования – сорбция воды целлюлозой.

Результаты и обсуждение

Изменение химического потенциала НМС $\Delta\mu_1$, растворенного в полимере (φ_i - объёмные доли компонентов, z - координационное число, χ - параметр Флори-Хаггинса), определяется [11]:

$$\Delta\mu_1 = RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + (1 - 1/z)\varphi_2 + \chi\varphi_2^2 \right] \quad (1)$$

При $\varphi_2 \rightarrow 1$ $\Delta\mu_1 \rightarrow -\infty$, что обеспечивает растворимость при достаточно малых величинах φ_1 . На начальных стадиях сорбции неизбежен вклад в суммарное количество сорбированного вещества процесса растворения. Примером подобной ситуации является обнаруженное Дерягиным с сотрудниками образование «аномальной воды» в кварцевых капиллярах. Аномальные свойства, как впоследствии выяснилось, были связаны с ограниченным растворением кварца в воде.

Сорбция влаги целлюлозой экзотермична [2]. Изменение энтропии при смешении в объёме (абсорбция), по определению, больше, чем изменение энтропии при переходе из пара к адсорбционному двумерному слою на поверхности адсорбата. При экзотермическом процессе сорбции процесс растворения воды в аморфных областях целлюлозы является термодинамически предпочтительнее, чем адсорбция молекул воды на некой внутренней поверхности целлюлозного волокнистого материала.

Известно понижение температуры стеклования ряда полимеров при сорбции воды [12]. Представляет интерес влияние воды на зависимость температуры стеклования крахмала (рис.1), который является аналогом целлюлозы по химическому составу повторяющегося звена [13]. Экспериментальные данные свидетельствуют о растворении воды в крахмале.

Сорбция воды целлюлозой приводит к ее набуханию, сопровождающемуся контракцией объёма [2,14]. Подобное поведение характерно для растворения с выделением тепла, но невозможно для адсорбции, так как в последнем случае суммарный объём адсорбата и адсорбтива не уменьшается, изменения затрагивают поверхность раздела материала с другой фазой.

Несмотря на многочисленные свидетельства в пользу абсорбционного механизма сорбции воды целлюлозой в качестве доводов в пользу адсорбционного механизма используются: 1) микрогетерогенная структура образцов целлюлозы, как природных, так и выделенных из растительного сырья, например, рис.2; 2) применимость к описанию сорбции воды целлюлозой уравнения БЭТ, которое выведено в предположении многослойной адсорбции; 3) наличие участка так называемой «капиллярной конденсации» на изотерме сорбции воды целлюлозой.

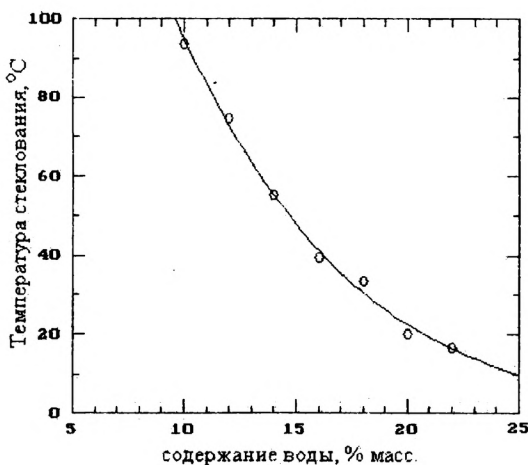


Рис. 1. T_g крахмала, набухшего в воде. Эксперимент по [13], кривая – эмпирическое уравнение $T_g = aC^{bc}$, $a = 233,2$, $b = -0.0391$

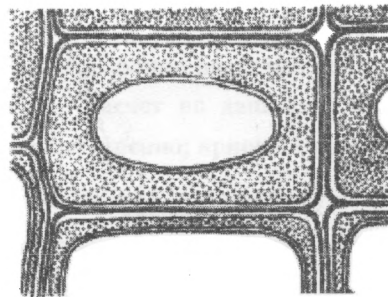


Рис. 2. Схематическое представление поперечного сечения ячейки волокна древесины [15]

Микрогетерогенная структура образцов целлюлозы не может быть причиной больших величин удельных поверхностей различных образцов целлюлозы, определенных по сорбции воды («водная» поверхность), так как удельная поверхность, определенная по сорбции азота, является на порядок меньшей величиной [2]. С точки зрения Папкова большие величины сорбции воды целлюлозой обусловлены растворением воды в целлюлозе.

Анализ процесса растворения с позиций гидратной теории Менделеева [16] позволяет получить уравнения, которые по форме совпадают с уравнением Ленгмюра [17] и с уравнением БЭТ [18-21]. Этот результат исключает суждение о механизме сорбции (адсорбция или абсорбция) по возможности

описания изотермы сорбции уравнениями Ленгмюра или БЭТ (выведены для адсорбции) или совпадающими с ними по форме уравнениями, выведенными для давления паров над растворами при сольватации растворенного вещества.

В работе [22] показана возможность описания всей изотермы сорбции водяных паров серной кислотой и целлюлозой (ранее [2,14] было показано, что форма изотерм сорбции водяных паров серной и фосфорной кислотами, целлюлозой подобна).

Отказ от похода Льюиса к термодинамике растворов позволяет получить уравнение изотермы в виде:

$$p/p_0 = (\gamma_{ES} / \gamma_{EV}) \exp[-(\Delta h_V - \Delta h_S) / RT] \cdot x_S, \quad (2)$$

где p/p_0 - относительное давление паров воды, $\gamma_{ES} / \gamma_{EV}$ - отношение энтропийных коэффициентов активности для раствора и паров воды, соответственно; Δh_V и Δh_S - изменения парциальных мольных энтальпий при образовании пара низкомолекулярного вещества и его раствора в нелетучем растворителе, соответственно; x_S - мольная доля растворенного вещества в растворе.

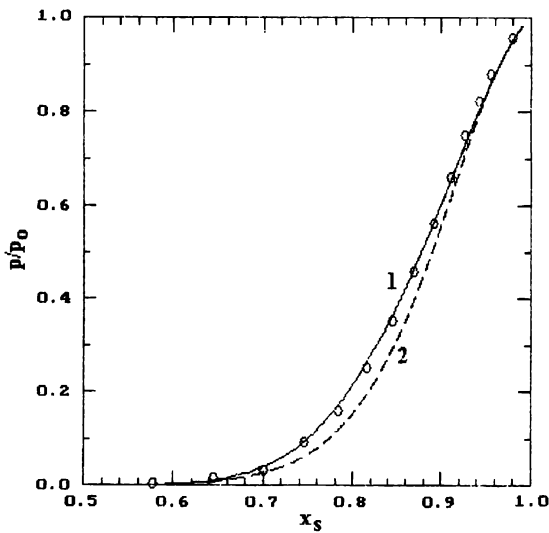


Рис. 3. Давление паров воды над раствором в серной кислоте в зависимости от мольной доли воды. Сферы – эксперимент при 293К по [22, с. 333-334], кривые 1 и 2 – расчет по Δh_S из [16] и [22, с. 617, 679], соответственно

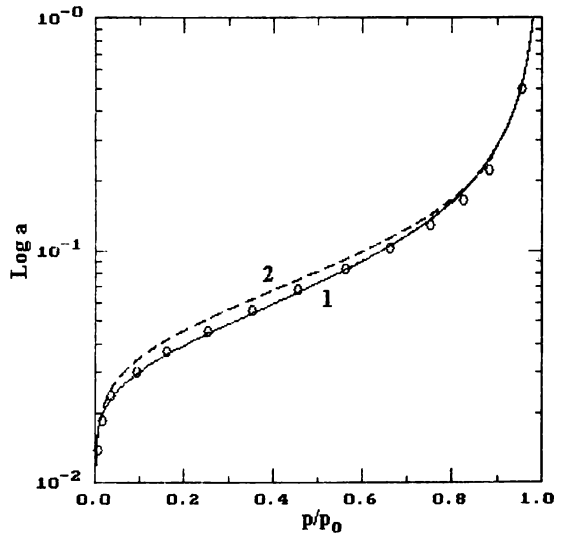


Рис. 4. Сорбция паров воды серной кислотой. a - количество грамм-молей воды на 1 грамм серной кислоты. Сферы – эксперимент при 293К по [22, с. 333-334], кривые 1 и 2 – расчет по Δh_S из [16] и [22, с. 617, 679], соответственно

На рис.3 приведены величины p/p_0 паров воды над растворами воды в серной кислоте, рассчитанные по уравнению (2). На рис. 4 приведены изотермы сорбции воды серной кислотой во всем интервале составов в традиционных координатах, используемых при сорбционных исследованиях (рис.4). При расчетах принимали, что $\gamma_{es} / \gamma_{eE} \approx 1$ и $\Delta h_V \ll \Delta h_S$. Для системы вода - серная кислота априори нет капилляров с каким-то распределением по размерам.

С позиций термодинамики наличие участка так называемой «капиллярной конденсации» для сорбции воды серной кислотой объясняется зависимостью $(\Delta h_V - \Delta h_S) = f(x_S)$ при растворении. С позиций механизма процесса появление «капиллярной конденсации» обусловлено переходом от раствора воды в серной кислоте с наличием гидратов молекул серной кислоты к раствору серной кислоты в воде с образованием сольватов другого состава и структуры. Качественное изменение раствора характеризует зависимость изменения интегральной энтальпии растворения воды в серной кислоте в расчете на моль смеси (рис. 5).

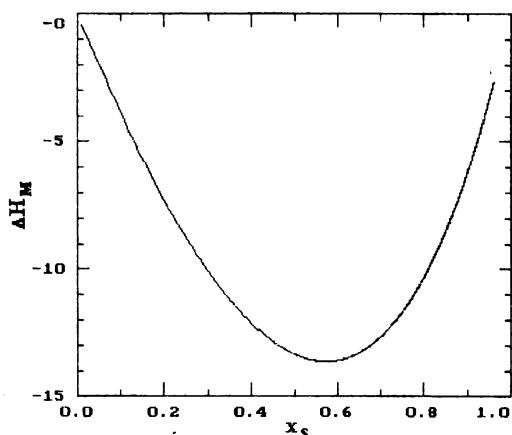


Рис. 5. Зависимость интегральной энтальпии растворения в расчете на моль смеси H_2SO_4 – вода (по [23] в кДж/моль) от x_S

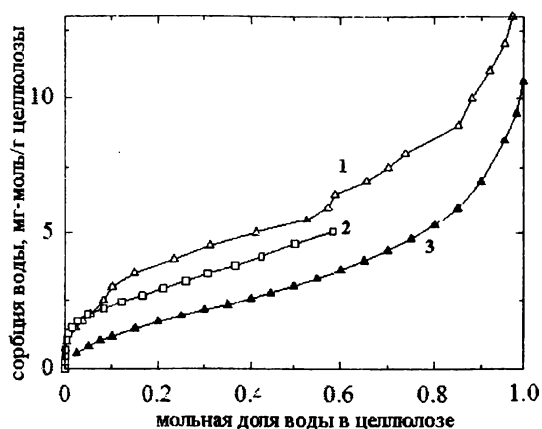


Рис. 6. Сорбция воды целлюлозой. Кривые 1 и 2 – расчет по данным Δh_S [24] и [25], соответственно; кривая 3 – эксперимент [25]

Для паров воды над целлюлозой удается качественно описать всю изотерму сорбции, включая участок «капиллярной конденсации», на основании величин изменения парциальной мольной энтальпии растворения воды в целлюлозе (рис. 6). Трудности в количественном описании изотермы сорбции воды целлюлозой обусловлены двумя основными причинами: 1) невозможностью оценки изменения энтропии при растворении воды в межкристаллитных аморфных областях целлюлозы; 2) при экспериментальном определении теплот сорбции воды целлюлозой, например, в работах [24,25] не учитывается протекающая при набухании дополнительная кристаллизация целлюлозы (с выделением тепла).

Выводы

Анализ работ по сорбции воды целлюлозой свидетельствует в пользу процесса абсорбции: растворение воды в аморфных областях целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. – Киев: Наукова думка, 1984. – 343 с.
2. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. – М.: Химия, 1976. – 232 с.
3. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. – М.: Высшая школа, 1986. – 360 с.
4. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. Т.1. Физическая адсорбция. – Москва: Издатинлит, 1948. – 781 с.

5. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
6. Луцик Р.В., Малкин Э.С., Абаржи И.И. Тепломассообмен при обработке текстильных материалов. – Киев: Наукова думка. 1993. – 344 с.
7. Ирклей В.М., Вавринюк О.С., Клейнер Ю.Я. О взаимодействии целлюлозы и целлюлозных материалов с водой // Хімічна промисловість України. 1999. – №11. – С.24 – 28.
8. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
9. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. – Киев: Наукова думка, 1976. – 127 с.
10. Тагер А.А., Цилипоткина М.В., Решетко Д.А. О соотношении процессов адсорбции и растворения при взаимодействии полимера с низкомолекулярными жидкостями //Высокомол. соед. 1975. – Сер. А. – Т.17.–№11 – с.2566–2573.
11. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. – Саратов: Из-во Саратовского университета, 1995, – 736 с.
12. Фьюзек Дж. Температура стеклования влажных волокон. Измерение и значение этой характеристики //Вода в полимерах. – М.: Мир, 1984. – С. 478–492.
13. Johnston K. W. The scientific basis of mixing and extrusion//Pasta and Semolina Technology. - Oxford. - Blackwell Science Ltd, 2001. -- P. 86 – 90.
14. Howsmon J. A. Structure – Sorption Relationships//High Polymers. – V. 5. - Cellulose and Cellulose Derivatives. – N. Y.: Interscience Publishers, Inc., 1954. – P. 393-442.
15. Hock C. W. Structure and properties of Cellulose Fibers//High Polymers. – V. 5. - Cellulose and Cellulose Derivatives. – N. Y.: Interscience Publishers, Inc., 1954. – P. 297-392.
16. Менделеев Д.И. Исследование водных растворов по удельному весу.-С-Петербург. – 1887 // Растворы. – М.: Изд-во АН СССР. 1959. –с. 378 – 1073.
17. Романкевич О.В. Изотерма абсорбции при образовании сольватов сорбат-полимер // Доп. НАН України. – 2006. – №4. – С.148-151.
18. Романкевич О.В. Уравнение абсорбции паров низкомолекулярных веществ их растворами // Доп. НАН України. – 2007. – №1. – С.152-156.
19. Романкевич О.В. Абсорбция паров низкомолекулярных веществ набухающими аморфными полимерами // Современные волокнистые материалы, перспективы получения и использования. – Санкт-Петербург: СПбГУТД, 2007. – С.89-93.
20. Романкевич О.В. Изотерма полимолекулярной абсорбции паров низкомолекулярных соединений аморфными полимерами // Вісник КНУТД. – 2007. - №4. – С. 260-265.
21. Романкевич Я.О., Гаранина О.А., Романкевич О.В. Описание изотермы абсорбции паров воды включая участок «капиллярной конденсации» // Проблемы легкой и текстильной промышленности Украины. – 2009. - №1(15). – С. 48-52.
22. Справочник химика, т.3. - М. – Л.: Химия, 1965. – 1008 с.

23. Glasstone S. Thermodynamics for Chemists. – N. Y.: Affiliated East West Press Pvt. Ltd., 1947. - 522 p.

24. Morrison J.L., Dzieciuch M. A. The Thermodynamic Properties of the System Cellulose – Water Vapor // Can. J. Chem. 1959, v.37, N 9, p.1379 – 1390.

25. Wahba M. The Moisture Relationships of Cellulose. II. The Heats of Wetting of Partially Saturated Viscose Rayon and Standard Cellulose in Water // J. Phys. Chem., 1950, v. 54, N 8, p. 1148-1160.

Надійшла 01.07.2010

УДК 677.027.42

ОТРИМАННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ГЕТЕРОКОАГУЛЯЦІЇ В НАНОСИСТЕМІ ПОЛІАНІЛІН-ПОЛІАМІД

Я.В. РЕДЬКО

Київський національний університет технологій та дизайну

Встановлено, що сорбція часточок поліаніліну поверхнею поліамідного волокнистого матеріалу здійснюється із наносистеми: дисперсії наночасточок поліаніліну в фарбувальній ванні; основним механізмом фарбування з утворенням поліаніліну в процесі окислення аніліну є гетерокоагуляція наночасточок поліаніліну на поверхні волокна

Актуальною проблемою є синтез електропровідних полімерів [1]. Окремим випадком являється синтез поліаніліну на волокні із створенням електропровідних волокнистих матеріалів [2,3]. Синтез жорстколанцюгового полімеру – поліаніліну шляхом окислення аніліну, розчиненого в аморфних областях волокна, обумовлює небажану зміну властивостей волокна [2]. Необхідна розробка способу синтезу поліаніліну на волокні, при якому б поліанілін осаджувався на поверхні волокна. Зроблено припущення [2-4], що цей процес може бути гетерокоагуляційним. Для розвитку технології отримання волокон, що містять поліанілін, необхідне дослідження механізму процесів.

Постановка завдання

Мета роботи: 1) дослідження дисперсного стану часточок поліаніліну, які отримують окисленням аніліну в фарбувальній ванні в присутності поверхнево-активних речовин; 2) дослідження сорбції наночасточок дисперсії поліаніліну на волокнистому матеріалі по механізму гетерокоагуляції; 3) виведення рівняння для сорбції наночасточок поліаніліну на волокнистому матеріалі.

Об'єкти та методи дослідження

В роботі використовували поліамідні волокнисті матеріали, методи технології текстильних матеріалів; метод визначення електрофізичних характеристик комплексних ниток та полотен. Дисперсію поліаніліну отримували шляхом окислювальної конденсації аніліну [2-4]. Для визначення розподілу часточок за розмірами використовувався седиментограф Mastersizer 2000 з програмним забезпеченням, який включає теорію Мі.