

ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФУЗИОННОГО МЕТОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОРБЦИИ ВОДЫ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

© О.В.Суров, М.И.Воронова, А.Г.Захаров

Институт химии растворов РАН, Иваново

Поступило в Редакцию 26 апреля 2006 г.

Эффузионным методом определены значения равновесного давления паров воды при 298, 303 и 308 К над механически и химически обработанными образцами целлюлозы. Рассчитаны термодинамические параметры десорбции воды образцами целлюлозы.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал о взаимодействии воды с целлюлозой, который обобщен в монографиях и многочисленных статьях [1–5]. Считается, что сорбция воды целлюлозой происходит в аморфных областях, и взаимодействие кристаллических областей целлюлозы с водой отсутствует. Кроме того, термодинамическое состояние сорбированной воды отличается от состояния воды в объеме жидкости, что проявляется, например, в уменьшении коэффициента диффузии, времени спин-спиновой релаксации, температуры замерзания [6], а также подтверждается модельными расчетами, описывающими поведение и структуру воды в тонких слоях и малых объемах [7]. Установлено, что изменение свойств воды в ограниченных объемах обусловлено в первую очередь перестройкой водородных связей воды. В порах и капиллярах диаметром менее 50 Å вода не может принимать структуру, характерную для жидкой воды в больших объемах. Данные компьютерного моделирования [7] показывают, что в тонких пленках воды, поперечные размеры которых сравнимы с диаметром молекул, возникают осцилляции расклинивающего давления, играющие роль гидратного насоса.

Вода, связанная с целлюлозой, может оказывать существенное влияние на свойства материалов (например, фармацевтических препаратов на основе целлюлозы). Поэтому важно знать, как влияют различные способы механического воздействия (измельчения) на сорбционные свойства целлюлозы, сколько воды будет сорбировано или десорбировано при различной относительной влажности и температуре, каково термодинамическое состояние воды, связанной с целлюлозой, в зависимости от содержания влаги.

Целью данной работы является разработка метода, позволяющего с достаточной точностью и малыми затратами времени определять равновесное давление пара воды над образцами целлюлозы.

Экспериментальная часть

В данной работе эффузионным методом изучали десорбцию воды образцами целлюлозы, подвергнутой

механической и химической обработке. Образцы сульфитной целлюлозы (ТУ 5411-003-0025-3497-94) подвергали механической обработке на экструдере и установке ударно-отражательного принципа действия. Химическая обработка заключалась в гидролизе исходной целлюлозы в течение 2 ч при температуре 365 К в растворе разбавленной 10%-ной азотной кислоты. Эффузионный метод позволяет с малыми затратами времени получать изотермы десорбции растворителей во всем интервале относительных давлений пара. В данном случае метод был применен для изучения десорбции воды целлюлозным материалом.

Определение давления пара вещества методом Кнудсена основано на измерении массовой скорости истечения (эффузии) пара в вакуум из камеры через малое отверстие в мембране [8]. Существующее большое разнообразие конструктивных особенностей эффузионных установок определяется широким спектром решаемых с их помощью задач. При создании установки преследовали следующие цели: максимальная простота, доступность оборудования в совокупности с высокой точностью и воспроизводимостью результатов. Экспериментальная эффузионная установка создана на базе вакуумного поста ВОУ-1А, обеспечивающего остаточное давление в системе не выше $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст. Цилиндрическую эффузионную ячейку объемом около 4 см³ помещали в электрическую печь. При помощи батареи термпар и регулирующего устройства двухконтурного нагрева ТРМ-34 температуру эффузионной ячейки поддерживали с точностью ± 0.1 К. Кроме того, эффузионная ячейка снабжена электромагнитным клапаном, герметично закрывающим эффузионное отверстие до выхода на заданный температурный режим. Предварительно высушенный до постоянной массы (под вакуумом при температуре 338–343 К) образец целлюлозы (~100 мг) в стеклянной ампуле смачивали небольшим количеством дистиллированной воды (из расчета 500 мг воды на 1 г целлюлозы) и помещали в эффузионную ячейку. Ячейку герметично закрывали и выдер-

живали в воздушном термостате при температуре планируемого эффузионного эксперимента не менее 24 ч. Стеклообразную ампулу со смоченным образцом целлюлозы перед началом эффузионного эксперимента взвешивали. Затем ячейку с ампулой помещали в печь, разогретую до необходимой температуры, систему вакуумировали и термостатировали до заданной температуры. Время термостатирования до начала проведения эффузионного эксперимента составляло не менее 120 мин. После выхода на температурный режим эффузионное отверстие открывали и начинали отсчет времени эффузионного эксперимента. По истечении времени эксперимента эффузионное отверстие закрывали, напускали воздух в систему и ампулу с навеской исследуемого образца взвешивали. Убыль массы, время и температуру эксперимента использовали для расчета давления пара по уравнению Кнудсена

$$P_k = (\Delta m / \alpha \beta S_{\text{отв}} \tau) (2\pi RT / M)^{1/2}, \quad (1)$$

где Δm – масса эффундировавшегося из ячейки вещества; α – коэффициент конденсации; $S_{\text{отв}}$ – площадь эффузионного отверстия; β – коэффициент Клаузинга, характеризующий сопротивление эффузионного отверстия потоку пара; τ – время испарения; R – газовая постоянная; T – температура; M – молекулярная масса вещества.

В соответствии с рекомендациями, приведенными в работах [9, 10], для калибровки установки использовали нафталин и бензойную кислоту. Требования к стандартным веществам в калориметрии парообразования (доступность, высокая степень чистоты, удобство и безопасность в работе) во многом совпадают с требованиями к стандартным веществам в калориметрии других процессов (горения, растворения). Но для калориметрии парообразования необходимо иметь целый набор таких веществ, различающихся давлением пара в широких пределах, так как способность экспериментального метода измерять давление пара в одном температурном интервале не гарантирует такой же точности в другом. Многие авторы отдают предпочтение нафталину. Нафталин, как и другие ароматические вещества, можно сравнительно просто очистить методами кристаллизации, сублимации, зонной плавки, направленной кристаллизации, хроматографии. При этом содержание примесей (например, антрацена) в образце можно снизить на несколько порядков. Очень часто для термической характеристики веществ в качестве эталона используют бензойную кислоту. Бензойная кислота является калибровочным материалом, рекомендованным ИЮПАК. Она получила признание в качестве эталона за счет проявления «идеальных» свойств, т.е. хорошо характеризующих точек плавления и испарения, которые воспроизводятся при исследованиях термодинамическими методами.

Бензойную кислоту ($T_{\text{пл}}=395.5$ К) и нафталин для калориметрии ($T_{\text{пл}}=353.43$ К) подвергали дополнительной очистке методом фракционной сублимации в высоком вакууме. Для калибровки отбирали среднюю фракцию. Калибровку по нафталину проводили в температурном интервале 298–318 К с эффективными площадями эффузионных отверстий $S_{\text{эф}} = \beta S_{\text{отв}}$, равными $2.21 \cdot 10^{-7}$ и $2.7 \cdot 10^{-8}$ м²; по бензойной кислоте – в интервале 323–348 К с $S_{\text{эф}}$ $8.48 \cdot 10^{-7}$ и $2.21 \cdot 10^{-7}$ м². Эффузионные отверстия в алюминиевой фольге толщиной 0.1 мм были сделаны специальным сконструированным устройством, позволяющим получать отверстия правильной округлой формы диаметром до 0.01 мм. Площади эффузионных отверстий $S_{\text{отв}}$ были измерены с помощью микроскопа с увеличением 200; коэффициент Клаузинга β рассчитан в соответствии с рекомендациями, приведенными в работе [8]. Экспериментально полученные величины теплот сублимации нафталина 72.4 ± 0.6 кДж × моль⁻¹ и бензойной кислоты 89.8 ± 0.7 кДж × моль⁻¹ хорошо согласуются с рекомендуемыми значениями [9, 10].

Несмотря на преимущества эффузионного метода как экспресс-метода по сравнению, например, с изопиестическим, он имеет определенные ограничения. Хорошо известно, что верхний предел применимости эффузионного метода не превышает давления 10 Па, а радиус эффузионного отверстия – 1 мм. Это связано с тем, что условия молекулярного истечения пара из эффузионного отверстия соблюдаются, если длина свободного пробега молекул в полости эффузионной камеры существенно превышает диаметр эффузионного отверстия. В литературе имеются примеры, когда эффузионный метод применяли для измерения давлений, существенно превышающих 10 Па. В таких случаях, как правило, вводятся различные поправки, учитывающие отклонение режима истечения пара от молекулярного. Кроме того, как указывается в работах [8, 9], при достаточно маленьком эффективном диаметре эффузионного отверстия все ограничения метода, связанные с отклонением режима истечения пара от молекулярного, снимаются, коэффициент конденсации α становится равным 1, а измеренное давление пара не зависит от площади эффузионного отверстия и равняется истинному давлению насыщенного пара.

На рис. 1 приведены значения давления пара воды, рассчитанные по уравнению Кнудсена (1), в зависимости от размера эффузионного отверстия (при $\alpha=1$). Видно, что расчетное значение давления пара приближается к истинному значению с уменьшением площади эффузионного отверстия. Таким образом, для используемой эффузионной ячейки расчетное значение давления пара воды соответствует истинному давлению пара при диаметре эффузионного отверстия порядка сотых долей миллиметра и мень-

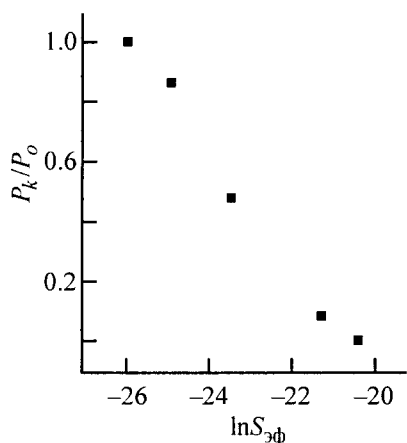


Рис. 1. Зависимость давления пара воды в камере Кнудсена от эффективной площади эффузионного отверстия $S_{эф} = \beta S_{отв}$ при 298 К.

P_k – давление пара воды, рассчитанное по уравнению Кнудсена (1) (Па); P_0 – давление насыщенного пара воды при 298 К (Па).

ше. При столь малых размерах эффузионного отверстия чувствительность метода и соответственно его точность падают.

Следовательно, применение эффузионного метода для изучения десорбции воды в широком интервале давлений сталкивается с определенными трудностями. Во-первых, поправки, учитывающие отклонение режима истечения пара от молекулярного, носят эмпирический характер и зависят от изучаемой системы и конструктивных особенностей эффузионной камеры. Во-вторых, уменьшение эффузионного отверстия приводит к потере чувствительности метода и точности измерений; в-третьих, как будет показано ниже, коэффициент конденсации α в изучаемой системе изменяется с изменением давления, и его использование в данном случае неоднозначно. Для устранения сложностей, связанных с применением эффузионного метода в области больших относительных давлений воды, с сохранением преимуществ метода при измерении малых давлений поступили следующим образом. Были приготовлены водные растворы серной кислоты в широком интервале концентраций и измерены давления пара воды над растворами эффузионным методом (эффективная площадь отверстия $8.206 \cdot 10^{-10}$ м²). По результатам измерений построены калибровочные графики, связывающие рассчитанное по уравнению Кнудсена (1) давление пара P_k с истинным давлением пара воды P_s , соответствующим данной концентрации серной кислоты согласно справочным данным [11]. Пример такой калибровки для 298 К приведен на рис. 2. Калибровочный график зависимости P_s от P_k на рис. 2 не является прямой, а описывается полиномом третьей степени с коэффициентом корреляции 0.995. Калибров-

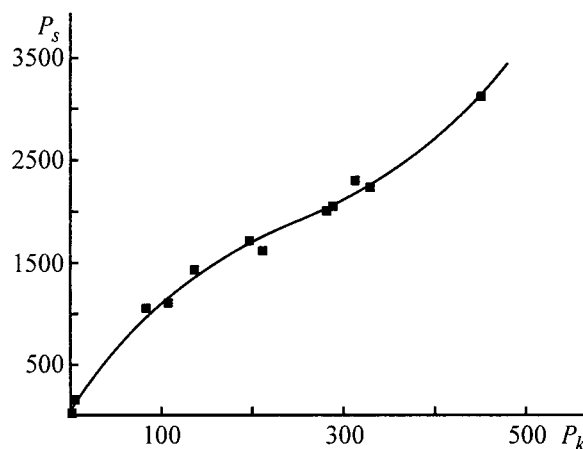


Рис. 2. Калибровочный график для расчета истинного давления пара воды P_s (Па) по экспериментальным значениям P_k (Па), полученным эффузионным методом (298 К).

ки для 303 и 308 К имеют подобный вид. Видно, что уже при малых давлениях наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости P_s от P_k ; при увеличении давления зависимость становится еще сложнее, что связано с изменением режима истечения пара из эффузионного отверстия.

С использованием описанного подхода получены изотермы десорбции воды образцами целлюлозы при температурах 298, 303 и 308 К. Точность определения давления пара воды не превышает 10%. На рис. 3 показаны исходные данные эффузионного эксперимента для построения изотерм десорбции воды. В эксперименте определяли давление паров воды над образцом целлюлозы, смоченным водой. Содержание воды в целлюлозе, при котором начинается отклонение равновесного давления паров воды P от давления насыщенного пара воды P_0 при данной температуре (или отклонение значения P/P_0 от 1), соответствует максимальной сорбции воды целлюлозой.

На рис. 4 приведены изотермы десорбции воды образцами целлюлозы, подвергнутой механической обработке на экструдере (I), установке ударно-отражательного принципа действия (II) и химической обработке разбавленной азотной кислотой (III). Для сравнения на рис. 5 приведены изотермы десорбции воды образцами целлюлозы (I), полученные при 298 К эффузионным и изопиестическим (выдерживание в эксикаторе с контролируемой влажностью) методами. Исследование десорбции воды целлюлозой изопиестическим методом проводили в интервале относительных давлений паров воды $P/P_0 = 1 - 0.0003$. Навеску целлюлозы массой приблизительно 100 мг, высушенную под вакуумом при температуре 338–343 К до постоянной массы, приводили в изопиестическое равновесие с растворами серной кислоты определенной концентрации с известным давлением паров воды

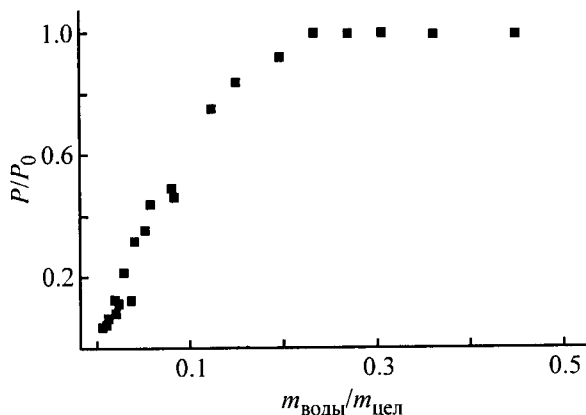


Рис. 3. Первичные данные эффузионного эксперимента десорбции воды образцом целлюлозы (I) при 298 К. $m_{\text{воды}}/m_{\text{цел}}$ – содержание воды в образце целлюлозы ($\text{г}\cdot\text{г}^{-1}$), P/P_0 – относительное давление пара воды.

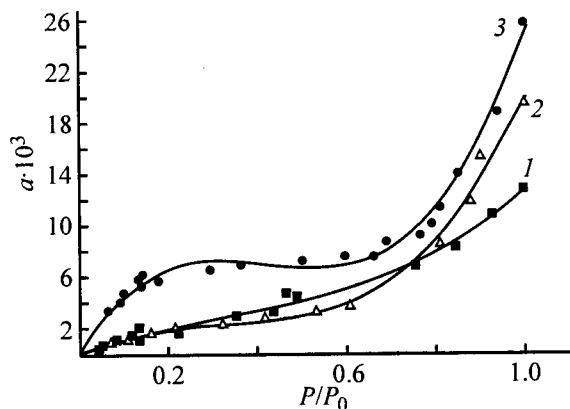


Рис. 4. Изотермы десорбции воды образцами целлюлозы (I), (II), (III) (1–3 соответственно) при 298 К. a – равновесная сорбция воды целлюлозой ($\text{моль}\cdot\text{г}^{-1}$), P/P_0 – относительное давление пара воды; то же для рис. 5.

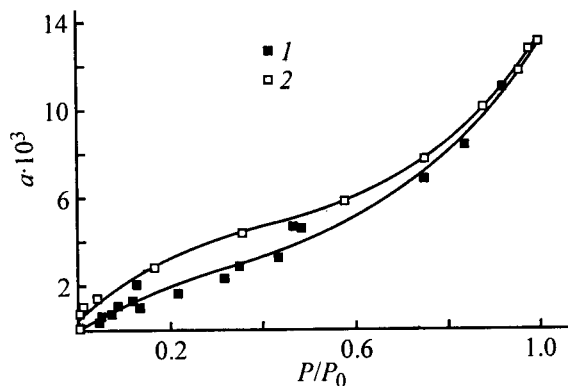


Рис. 5. Изотермы десорбции воды образцами целлюлозы (I).

Метод: 1 – эффузионный, 2 – изопиестический.

над раствором [11]. Эксперимент проводили в воздушном термостате. Точность поддержания температуры ± 0.1 К. Время установления равновесия состав-

ляло от 7 до 21 сут. Определение количества поглощенной воды и контроль над установлением равновесия в исследуемой системе осуществляли гравиметрически по изменению массы образца целлюлозы. Сходимость результатов двух методов вполне удовлетворительная, хотя нужно отметить, что изопиестический метод дает несколько завышенные величины сорбции воды, особенно в области низких относительных давлений, что связано, вероятно, с большой длительностью установления сорбционного равновесия в условиях изопиестического эксперимента. Ранее было исследовано равновесие в системе вода–целлюлоза с использованием масс-спектрометра МИ-1201, специально оборудованного для проведения эффузионных измерений [12]. Данные регистрации ионного тока H_2O^+ в масс-спектре позволяют констатировать, что время установления равновесия в эффузионном эксперименте составляет 90–120 мин в зависимости от влажности и температуры образца целлюлозы.

Зависимость относительного давления паров воды при данной величине сорбции от обратной температуры использовали для расчета термодинамических параметров десорбции воды по уравнению Клапейрона–Клаузиуса

$$[\ln(P/P_0)]_a = -A/T + B, \quad (2)$$

где P/P_0 – относительное давление паров воды, соответствующее величине сорбции воды a при температуре T ; $A = \Delta H_{\text{дес}}/R$ и $B = \Delta S_{\text{дес}}/R$, $\Delta H_{\text{дес}}$ и $\Delta S_{\text{дес}}$ – соответственно энтальпия и энтропия десорбции, R – универсальная газовая постоянная.

На рис. 6, а, б приведены соответственно энтальпии и энтропии десорбции воды образцами целлюлозы. Тепловые эффекты десорбции воды образцами целлюлозы (II, III) при малых количествах сорбированной воды имеют значения около $10\text{--}20 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и уменьшаются с увеличением сорбции воды до нуля, что характерно для системы целлюлоза–вода. При этом значение энтропии системы целлюлоза–вода практически не зависит от количества сорбированной воды и мало отличается от нуля, что свидетельствует об упорядочении молекул воды и разупорядочении сегментов целлюлозы при их взаимодействии. Из общего ряда выделяется образец (I). Для этого образца энтальпия десорбции воды при малых количествах сорбированной воды составляет около $55 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. В то же время энтропия десорбции воды образцом (I) изменяется симбатно энтальпии, т.е. проявляется термодинамический компенсационный эффект (рис. 7).

Компенсационная, или изокинетическая, теория широко применяется для исследования физических и химических явлений. Согласно теории, энтальпийно-энтропийная компенсация возникает из-за измене-

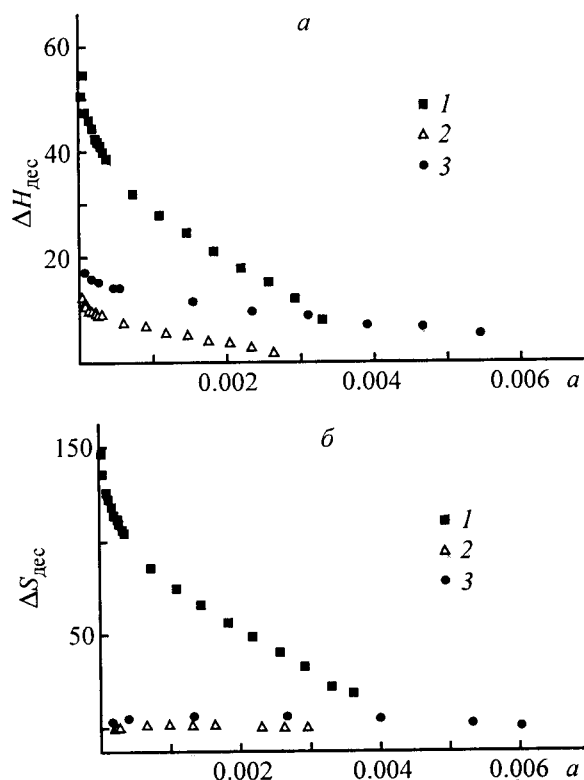


Рис. 6. Энтальпия (а) и энтропия (б) десорбции воды образцами целлюлозы (I), (II), (III) (1–3 соответственно). $\Delta H_{\text{дес}}$ – энтальпия десорбции воды целлюлозой (кДж \times моль $^{-1}$).

$\Delta S_{\text{дес}}$ – энтропия десорбции воды целлюлозой (Дж \cdot моль $^{-1}$ \times K^{-1} ; а – равновесная сорбция воды целлюлозой (моль \cdot г $^{-1}$).

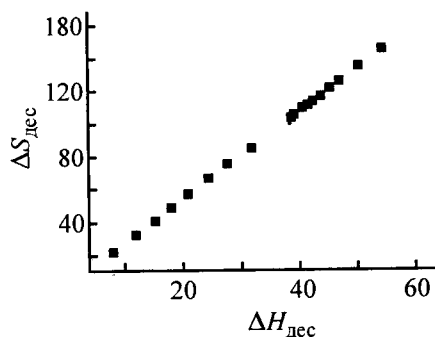


Рис. 7. Термодинамический компенсационный эффект десорбции воды образцом целлюлозы (I).

$\Delta H_{\text{дес}}$ – энтальпия десорбции воды целлюлозой (кДж \times моль $^{-1}$), $\Delta S_{\text{дес}}$ – энтропия десорбции воды целлюлозой (Дж \cdot моль $^{-1}$ \cdot К $^{-1}$).

ний в природе взаимодействий между растворенным веществом и растворителем вследствие реакции, и эта взаимосвязь между энтальпией и энтропией специфической реакции линейна. Агуерре [13] применил эту концепцию к изучению сорбции воды на пищевых продуктах, получив уравнение, связывающее равновесное содержание влаги, активность воды и

температуру, и установил линейную корреляцию между энтальпией и энтропией для ряда пищевых продуктов. Проникновение воды, например, через кожу винограда является лимитирующей стадией процесса сушки и основное противодействие уносу воды приписывается клеточной мембране [14]. В то же время этот процесс можно замедлить, подбирая условия хранения продуктов с определенной температурой и влажностью.

Исходя из аномально больших величин тепловых эффектов десорбции воды образцом (I), а также термодинамического компенсационного эффекта, можно предположить, что взаимодействие воды с образцом целлюлозы (I) отличается от взаимодействия с остальными изученными образцами. Причинами такого специфического поведения данного образца могут быть химическое взаимодействие воды с примесями, внесенными в целлюлозу в процессе ее обработки, изменение числа центров гидратации, изменение параметров микропор, трансформация кристаллических областей и т.д. Однозначно определить это на данный момент не представляется возможным. Тем не менее изучение условий и факторов, определяющих процесс десорбции воды целлюлозой, является важным. При изучении сорбции воды целлюлозными материалами необходимо знать и учитывать предысторию образца. Равновесная сорбция воды, без сомнения, имеет существенное значение для процессов сушки и хранения продуктов питания, лекарственных и фармацевтических препаратов. При этом применение эффузионного метода как экспресс-метода для изучения процесса десорбции воды и других растворителей является перспективным и заслуживающим внимания.

Выводы

1. При условии соответствующей калибровки эффузионный метод может быть применен для определения равновесного давления паров воды над целлюлозой.
2. Экспериментально полученные с помощью эффузионного метода изотермы десорбции воды образцами целлюлозы хорошо согласуются с изотермами десорбции, полученными изопиестическим методом.
3. Применение эффузионного метода для определения равновесного давления паров воды при различных температурах позволяет рассчитать термодинамику процесса десорбции воды целлюлозой.

Список литературы:

- [1] Кленкова Н.И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л.: Наука, 1976. 367 с.
- [2] Панков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976. 231 с.

- [3] Рейзиньш Р.Э. Структурообразование в суспензиях целлюлозных волокон. Рига: Зинатне, 1987. 208 с.
- [4] Будтов В.П. Физико-химия растворов полимеров. М.: Химия, 1992. 384 с.
- [5] *Bochek A.M., Cellulose and Cellulose Derivatives: Physico-Chemical Aspects and Industrial Applications / Eds. J.F.Kennedy, G.O.Phillips, P.O.Williams, L.Picculel. Cambridge, England: Woodhead Publishing Ltd, 1995. P. 131–137.*
- [6] Сырников Ю.П. // Химия древесины. 1988. № 4. С. 3–9.
- [7] Антонченко В.Я. Физика воды. Киев: Наук. думка, 1986. 128 с.
- [8] Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
- [9] Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ: Теплоты испарения, сублимации и давление насыщенного пара. М.: Наука, 1981. 216 с.
- [10] *Chickos J.S., Acree W.E. Jr. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. N 2. P. 537–698.*
- [11] Краткий справочник химика / Под общ. ред. Б.П.Никольского. М.; Л.: Химия, 1964. 584 с.
- [12] *Zakharov A.G., Pelipets O.V., Voronova M.I. et al. // J. Molecular Liquids. 2003. N 103–104. P. 161–167.*
- [13] *Aguerre R.J., Suarez C., Viollaz P.E. // J. Food Sci. 1986. V. 51. N 6. P. 1547–1549.*
- [14] *Telis V.R.N., Gabas A.L., Menegalli F.C., Telis-Romero J. // Thermochim. Acta. 2000. V. 343. P. 49–56.*
-