

И.И. Осовская, А.Ю. Добош

**Гидрофильные свойства
природных полимеров**

**Гидрофильные свойства
растительных полимеров**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Санкт-Петербург

2020

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**
ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

И.И. Осовская, А.Ю. Добош

Гидрофильные свойства природных полимеров

Гидрофильные свойства растительных полимеров

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2020**

УДК 541.64
ББК 24.5.я7
О 352

Осовская И.И., Добош А.Ю. Гидрофильные свойства растительных полимеров. Гидрофильные свойства природных полимеров: Учебное пособие/ ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2020. - 80 с.

Учебное пособие содержит сведения о растительных полимерах с акцентом на свойства лигноцеллюлозных композитов. Предназначено для бакалавров и магистров обучающихся по направлению 18.03.01 «Химическая технология».

Рецензенты: докт. физ.-мат. наук профессор кафедры физики Лейман В.И.; зав. кафедрой материаловедения и технологии машиностроения, к.х.н. Евдокимов А.Н.

Подготовлено кафедрой физической и коллоидной химии ВШТЭ СПбГУПТД.

Рекомендовано методической комиссией Института технологии ВШТЭ СПбГУПТД.

Утверждено к изданию Ученым советом университета в качестве учебного пособия.

Редактор Л. Я. Титова

Темплан 2020, поз. 110

© Высшая школа технологии и энергетики
Санкт-Петербургского государственного
университета промышленных технологий
и дизайна, 2020

© Осовская И.И., Добош А.Ю., 2020

Подп. к печати 12.11. 2020 г. Формат 60x84/16. Бумага тип №1. Печать
офсетная. Печ.л. 5.0 ; уч.- изд. л. 5.0. Тираж 20 экз. Изд. № 110 . Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД,
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.

Оглавление

| | |
|--|----|
| Введение..... | 6 |
| 1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ ЖИДКОСТИ И ИХ ПАРОВ ПОЛИМЕРАМИ | 7 |
| 1.1 Отличительные особенности полимерных сорбентов | 7 |
| 1.2 Изменение структуры полимера в процессе сорбции..... | 8 |
| 1.3 Ограниченная молекулярная совместимость жидкостей с полимерами | 10 |
| 1.4 Гистерезисные явления при сорбции жидкостей полимерами | 11 |
| 1.5 Особенности целлюлозы, как полимерного сорбента | 15 |
| 1.6 Сорбция воды целлюлозой из паровой фазы | 21 |
| 1.8 Зависимость сорбции от степени кристалличности целлюлозы..... | 26 |
| 1.9 Температурная зависимость сорбции | 28 |
| 1.10 Сорбция целлюлозой паров других веществ | 31 |
| 1.11 Термохимия системы целлюлозы – вода..... | 33 |
| 2. ПОГЛОЩЕНИЕ ВОДЫ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ И ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ | 40 |
| 2.1 Истинное (равновесное) поглощение воды целлюлозой | 41 |
| 2.3 Капиллярная система в целлюлозных волокнах..... | 44 |
| 2.4 Формы связи воды с целлюлозными волокнами | 50 |
| 2.5 Взаимодействие целлюлозы с водой в процессе производства бумаги. | 56 |
| 3. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О ВОЛОКНАХ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ | 60 |
| 3.1 Натуральные волокна растительного происхождения..... | 62 |
| 3.1.1 Хлопковые волокна | 63 |

| | |
|---|----|
| 3.1.2. Льняное волокно | 66 |
| 3.1.3 Уникальные природные волокна | 69 |
| 3.1.4 Целлюлоза из бактерий | 70 |
| 3.2 Искусственные волокна на основе растительных полимеров..... | 72 |
| 3.2.1 Вискозные волокна | 72 |
| 3.2.2 Ацетатное волокно..... | 75 |
| 3.2.3 Триацетатное волокно | 77 |
| Заключение | 78 |
| Библиографический список | 80 |

Введение

Выработка природных волокон – шерсти, хлопка, натурального хлопка, льна – стала заметно отставать от спроса. Так, за последние 40 лет, она увеличилась лишь на 25 %, а спрос – на 100 %. Устранить это несоответствие помогла химия. Ежегодно на заводах производится миллионы километров искусственного шелка и других волокон из природной целлюлозы. За последние 15 лет объем мирового производства волокон увеличился в 3 раза. Огромное значение природных волокон очевидно. В настоящее время внимание ученых и технологов привлекают природные полимеры как экологически безопасные вещества, получаемые из возобновляемых источников.

Влагосодержание волокнистых материалов, подвергнутых смачиванию в жидкой воде, является очень сложной величиной, определяемой несколькими составляющими. При разработке технологических процессов переработки волокнистых материалов и при оценке их свойств следует учитывать различные механизмы поглощения воды, в том числе и капиллярное поглощение ее в межволоконных пространствах, что определяет энергетику обезвоживания этих материалов.

Растительные полимеры способствовали быстрому росту производства искусственных волокон: вискозных, диацетатных, триацетатных.

1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ ЖИДКОСТИ И ИХ ПАРОВ ПОЛИМЕРАМИ

1.1 Отличительные особенности полимерных сорбентов

Особенности полимеров как сорбентов таковы:

- 1) относительно небольшая удельная поверхность и пористость полимерных материалов;
- 2) преобладание абсорбционных процессов (в объеме) над адсорбцией и капиллярной конденсацией;
- 3) зависимость сорбционных процессов от степени кристалличности полимера и, следовательно, предыстории полимера;
- 4) изменение структуры в процессе сорбции.

Удельная поверхность полимеров лежит в области $0,1-10 \text{ м}^2/\text{г}$, а суммарный объем пор редко превышает $0,1 \text{ см}^3/\text{г}$.

Естественно, что полимер, осажденный из раствора в виде тонкого порошка, будет обладать более высоким поверхностным натяжением, чем полимер, полученный, например, путем формования из расплава в виде волокна, различия могут быть на один десятичный порядок. Но еще больше могут различаться по удельной поверхности монолитный полимер, полученный охлаждением расплава ($S_{\text{уд.}} = 0,1 - 0,3 \text{ м}^2/\text{г}$), и полимер, полученный путем застудневания раствора благодаря сшиванию, добавлению осадителя или понижению температуры ниже точки совместимости с последующим вытеснением растворителя нерастворителем или при помощи криогенной сушки (испарения растворителя ниже температуры его замерзания). При таких способах удаления растворителя поры полимера не коллапсируют, как это имело бы место при обычной сушке из-за пластифицирующего действия растворителя и усадки со смыканием пор. Подобные полимерные

материалы имеют высокую удельную поверхность (несколько десятков м²/г) и большой суммарный объем пор (несколько десятых долей см³/г).

Другой метод получения полимерных материалов с высокоразвитой поверхностью заключается в термической обработке полимера, содержащего вещества, которые при нагревании выделяют газы (получение поропластов). Но такие материалы используются не как полимерные сорбенты, а как теплоизоляторы (например, поролон).

Особенностью полимеров является зависимость сорбции от фазового состояния полимера. Объемное поглощение жидкости происходит только в аморфных областях и на дефектных местах кристаллитов полимера. Кристаллизирующиеся полимеры обычно находятся в неравновесном состоянии в том смысле, что в зависимости от предыстории получения конкретного образца кристаллизация происходит в нем лишь в определенной степени. Кроме того, даже в кристаллических образованиях дефектность оказывается достаточно высокой, причем многие дефектные места можно рассматривать как аморфные зоны. Таким образом, величина сорбции может служить показателем кристалличности полимера.

1.2 Изменение структуры полимера в процессе сорбции

В ходе процесса поглощения жидкости с полимером могут происходить самые различные превращения. Прежде всего, это касается степени кристалличности. Если при поглощении жидкости снижение температуры стеклования таково, что при заданных температурных условиях полимер переходит в высокоэластичное состояние, то может наблюдаться завершение кристаллизационных процессов благодаря возникновению сегментальной подвижности у молекул полимера.

Однако для некоторых систем «полимерный сорбент - жидкость» может наблюдаться и обратное явление, а именно аморфизация полимера.

Это относится к тем системам, в которых жидкость оказывается при заданной температуре растворителем в отношении кристаллического полимера. В качестве примера можно указать на аморфизацию некоторых алифатических полиамидов в водных растворах фенола, близких к насыщению. Однако такие системы относятся к обычным растворам полимера в растворителе, и с точки зрения сорбционных явлений поглощение жидкости происходит до бесконечного разбавленного полимера, причем сорбент теряет признаки твердого тела.

Для систем «полимерный сорбент - жидкость» с ограниченной совместимостью характерны и другие изменения в ходе сорбционного процесса, кроме изменения степени кристалличности. При переработке полимеров в изделия обычно возникают внутренние напряжения. После поглощения определенной порции жидкости, снижается T_g (температура стеклования), возникающая частичная подвижность макромолекулярных цепей может обусловить релаксацию этих внутренних напряжений и соответственно такие изменения в структуре полимера, которые сопровождаются некоторым изменением и его сорбционной способности. Кроме изменений, связанных с изменением степени кристалличности и релаксацией внутренних напряжений, а также с набуханием полимерного материала, могут наблюдаться и более тонкие превращения в фазовом состоянии и структуре, в частности, превращения из одной кристаллической модификации в другую, равновесную для данных условий, переход кристаллического полимера в мезофазу (жидкокристаллическое состояние) и т. д. Поэтому при изучении процесса сорбции полимерными сорбентами необходимо всегда учитывать возможные фазовые и структурные превращения, характер которых часто специфичен. В свою очередь, факт изменения сорбционных кривых, т. е. отклонение их от ожидаемой формы, может свидетельствовать о фазовых и структурных превращениях в ходе сорбции.

Все эти обстоятельства существенно отличают полимерные сорбенты от большинства неорганических твердых сорбентов (селикагеля и др.), не поглощающих жидкости в объеме.

Положение еще более усложняется, если учесть два обстоятельства, характерные для целлюлозных материалов:

1) переход полимера через область расстекловывания при определенной величине сорбции;

2) состояние диффузии с капиллярным проникновением жидкого сорбента.

1.3 Ограниченная молекулярная совместимость жидкостей с полимерами

Известно, что основной механизм поглощения жидкостей и их паров полимерами в аморфном состоянии заключается в молекулярном совмещении этих компонентов системы. При этом рассматриваются только те случаи, когда такая молекулярная совместимость является ограниченной, т. е. полимер сохраняет в принципе свою исходную геометрию (соотношение размеров) и свойства твердого тела.

Ограниченная совместимость жидкостей с полимерами может быть обусловлена двумя причинами:

1) нахождение системы в области существования двух жидких фаз полимер - растворитель, которые рассчитываются по составу, но в которых химические потенциалы соответствующих компонентов равны (термодинамическое равновесие);

2) сшивание макромолекул прочными химическими связями, которые не позволяют полимеру неограниченно смешиваться даже с хорошими растворителями из-за уменьшения энтропийной составляющей свободной энергии в результате растяжения макромолекул между узлами сетки. При избытке жидкости во 2-м случае возникает также двухфазная

система, причем в отличие от 1-го случая жидкость над набухшим полимером не содержит растворенного полимера, а относительное давление паров жидкости над полимером равно 1 (в первом случае относительное давление хотя и близко к 1 из-за малого содержания полимера в одной из фаз, однако не равно 1).

1.4 Гистерезисные явления при сорбции жидкостей полимерами

При высоких относительных давлениях паров, когда начинается сорбция за счет капиллярной конденсации, наблюдается гистерезис, т. е. величина сорбции полимером паров жидкости ниже величины десорбции. Это связано, как мы уже отмечали, с различным давлением пара над вогнутым и выпуклым мениском (соответственно при конденсации и испарении), и поэтому изотерма десорбции сдвинута в сторону меньшего относительного давления пара. Это одна из причин возникновения гистерезиса у сорбентов с открытыми порами, к которым относятся и некоторые полимерные материалы. Для полимерных сорбентов определяющим типом сорбции является в большинстве случаев абсорбция, т.е. молекулярная совместимость жидкостей и полимера. Вследствие этого происходит частичное изменение структуры сорбента в ходе сорбции. Если речь идет о взаимодействии сорбата в ходе сорбции и полимерного сорбента, то основные варианты этих пар по полярности таковы:

| Полимерный сорбент | Сорбат |
|--------------------|------------|
| полярный | неполярный |
| неполярный | полярный |
| полярный | полярный |
| неполярный | неполярный |

Первые две пары характеризуются малой совместимостью. Примером могут служить такие комбинации, как ПВС и низшие углеводороды или полиэтилен - вода. Две следующие пары относятся к молекулярно совместимым веществам, хотя природа совместимости их различна. Для полярного сорбента и полярного сорбата (ПВС - вода) совместимость объясняется преимущественным межмолекулярным взаимодействием компонентов, в частности с образованием водородных связей, т. е. носит энергетический характер.

Для последней пары, примером которой может служить каучук и углеводороды, взаимодействие между молекулами сорбата и сорбента, а также между одноименными молекулами мало. Здесь взаимная совместимость носит преимущественно энтропийный характер.

Пределы совместимости определяются химическим строением сорбата и сорбента, а также зависят от молекулярного веса полимера и температуры окружающей среды. Выше критической температуры смещения для конкретной пары в равновесном состоянии сорбция неограничена и может иметь конечное значение только в определенные моменты от начала сорбции, за счет малой скорости поглощения жидкости. Ниже верхней и выше нижней критических температур сорбция ограничена, и температурная зависимость может иметь отрицательный и положительный знак, а также менять свой знак в зависимости от того, к какой из критических температур находится исследуемая система.

Важно заметить, что в конечные сроки равновесные величины сорбции достигаются только при нахождении сорбента в высокоэластичном состоянии. Если полимер находится в стеклообразном состоянии и представляет собой монолитное образование (без развитой системы пор и капилляров), то диффузия внутрь образца связана с преодолением столь высоких энергетических барьеров, что практически переход к равновесному состоянию возможен только путем медленного

последнего отделения насыщенных сорбатов макромолекул сорбента и при достижении определенного (достаточно высокого) относительного давления паров жидкости. Некоторые полимеры насыщаются парами сорбата сравнительно быстро, даже находясь в стеклообразном состоянии, потому что они «рыхло» упакованы и содержат набор пор, обеспечивающий легкий доступ к малым по протяженности участкам застеклованного аморфного полимера. Частичное насыщение сорбатов снижает T_g полимера, происходит переход этого слоя в высокоэластичное состояние, дальнейшее поглощение молекул сорбата, и процесс начинает затем разыгрываться в следующем слое. На ход сорбционных кривых оказывает влияние структура полимера. Когда полимер находится в застеклованном состоянии, его сорбционная способность особенно резко зависит от предистории полученного полимера, определяющей доступность сорбата к внутренним областям образца. Монолитный, плотно упакованный полимер воспринимает сорбат значительно медленнее, чем рыхло упакованный образец полимера, содержащий микропоры. Но когда сорбция достигает тех размеров, при которых происходит переход через точку стеклования, сорбционные кривые для одного и того же по химическому составу полимера с различной предисторией получения образца совпадают, как это показано на рис. 1, где (а) кр. обозначает содержание сорбата, при котором происходит переход в высокоэластичное состояние, а кривые 1 и 2 отвечают соответственно плотно и рыхло упакованным образцам.

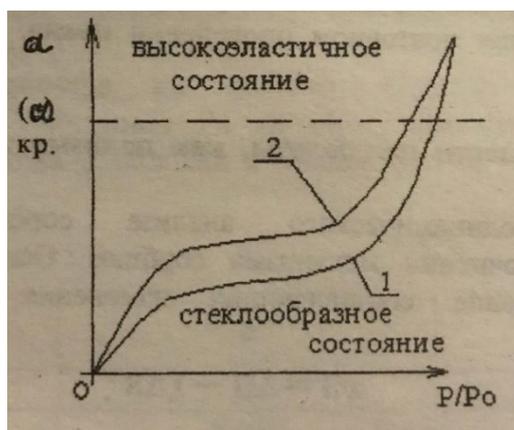


Рис. 1. Сорбция паров жидкости полимером с плотной (1) и рыхлой (2) упаковкой макромолекул одного и того же состава

Таким образом, сорбция жидкости позволяет вызвать структурные различия в образцах с различной предысторией преимущественно в области стеклообразного состояния полимера. Обратный процесс десорбции также может вызвать кинетические осложнения, результатом чего будет возникновение гистерезисной петли на изотермах сорбции-десорбции. При удалении определенного количества сорбата система может перейти в стеклообразное состояние, и тогда удаление остальной части сорбата будет затруднено при условии, конечно, что возникшая система имеет высокую плотность упаковки. Это явление может быть второй причиной гистерезиса.

Третья причина сорбция - десорбция гистерезиса, по-видимому, весьма существенная для полимеров, заключается в изменении структуры полимера под действием поглощенного сорбата. Одна из перестроек заключается в релаксации внутренних напряжений в полимерном материале, прошедшем стадию формования в условиях, когда скорость перехода в стеклообразное состояние выше скорости релаксационных процессов. Причем внутренние напряжения способствуют более быстрому проникновению молекул сорбата в полимер, снижая активационный барьер перескока молекул. Но после релаксации внутренних напряжений

изменяется сорбционная способность полимера, и поэтому десорбционная кривая может не совпадать с сорбционной кривой. При частичной сорбции веществ, вызывающих набухание, T_g становится более низкой, чем температура опыта, и макромолекулы обретают сегментальную подвижность, необходимую для продолжения кристаллизационных процессов. Но поскольку абсорбция в полимерах протекает только в аморфных областях, то система оказывается менее сорбционноспособной по отношению к данному сорбату, что и обуславливает возникновение гистерезиса, т.е. невоспроизводимости изотерм сорбции при повторном проведении цикла.

1.5 Особенности целлюлозы, как полимерного сорбента

Задача термодинамического анализа сорбционных процессов заключается в уточнении механизма сорбции. Основой такого анализа является определение составляющих изменения свободной энергии системы:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где G - энергия Гиббса;

H - энтальпия;

S - энтропия;

T - температура.

Соотношение между ΔH и ΔS указывает на характер взаимодействия сорбата и сорбента и, в частности, по этому соотношению можно судить, имеет ли это взаимодействие характер обычного вероятного распределения компонентов системы между собой (преимущественное изменение энтропии) или оно носит характер энергетической связи между молекулами сорбата и активными группами сорбента. В первом случае

теплота сорбции мала, во втором случае она значительна, причем зависит от типа сил (дисперсионные силы или водородные связи). Так, для водородной связи характерна энергия порядка 15-25 кДж/моль (4-6 ккал/моль). Существует определенная возможность оценки того, какой тип сорбционного действия имеет место при сорбции паров. Так, при конденсации паров выделяющаяся теплота должна быть равной по значению и обратной по знаку теплоте испарения жидкости.

Наконец, термодинамические расчеты позволяют определить внешнее давление, которое необходимо приложить к системе, чтобы препятствовать поглощению сорбата полимером. Это давление, вбывчно называемое давлением набухания P_n , определяется следующим уравнением:

$$P_n = - \frac{RT}{V_1} \ln \frac{P}{P_0},$$

где V_1 — мольный объем сорбата.

Из расчетов конкретных систем следует, что при P/P_0 , приближающимся к 1, давление в несколько МПа (миллипуаз) позволяет вытеснить поглощаемый полимером растворитель. В начальных областях поглощения, при малых значениях P/P_0 , для этого требуются значения в несколько сотен МПа.

Укажем для примера на расчеты сорбции воды вискозным волокном. Давление набухания P_n (в МПа) при различных значениях P/P_0 и содержания воды в волокне a составляют по этим расчетам:

Таблица 1

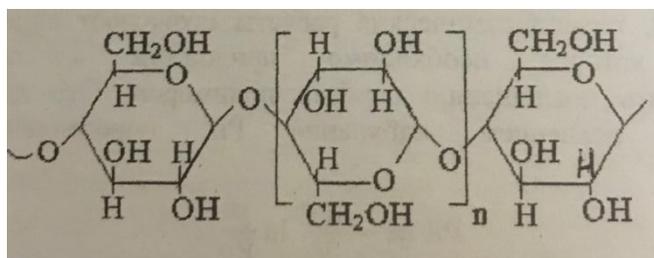
| P/P_0 | a | P_n |
|---------|-------|----------|
| 0 | 0 | ∞ |
| 0,01 | 0,005 | 630 |
| 0,10 | 0,040 | 315 |

| P/P_0 | a | P_H |
|---------|-------|-------|
| 0,80 | 0,180 | 30 |
| 0,50 | 0,100 | 95 |
| 0,90 | 0,25 | 14,4 |
| 0,95 | 0,30 | 7,0 |
| 0,99 | 0,34 | 1,4 |
| 1,00 | 0,35 | 0 |

В этих расчетах принята во внимание та величина сорбции которая относится к истинно абсорбированной воде.

Отметим только те особенности этого полимера, которые непосредственно влияют на его сорбционную способность по отношению к воде.

Строение молекулы целлюлозы можно передать следующей формулой:



Каждое элементарное звено содержит три OH - группы. Две из них вторичные. Этим объясняется различная реакционная способность гидроксильных групп. Различна и энергия взаимодействия этих групп с молекулами воды.

Высокая гидрофильность целлюлозы обусловлена именно наличием в элементарном звене макромолекул трёх OH - групп, которые взаимодействуют с молекулами воды путем образования прочных водородных связей.

Изменить радикальным способом сорбцию воды целлюлозой можно только путем замены ОН - групп. Действительно, постепенное замещение ОН - группы на другие группы атомов изменяет сорбционные свойства целлюлозы. Так неэтерифицированная целлюлоза поглощает при 65 % относительной влажности 11 - 12 % воды, диацетат целлюлозы - 6,5 %, а триацетат - 3,2 %. Эфиры целлюлозы с более длинным алифатическим остатком поглощают лишь доли % воды. Влияние конечных групп макромолекул целлюлозы на сорбцию воды мало, поскольку степень полимеризации (среднечисловая) для обычной образцова целлюлозы сравнительно велика (выше 200—300) и до 1700. В практически используемых целлюлозных материалах имеются природные примеси других полисахаридов и лигнина, которые оказывают некоторое влияние на сорбцию целлюлозой воды, кроме того, имеются нарушения в химическом составе макромолекул самой целлюлозы. Эти нарушения состоят, главным образом, в частичном окислении ОН-групп в звеньях цепи до карбоксильных (без разрыва или с разрывом кольца Д -глюкозы). На сорбцию воды эти частичные нарушения оказывают слабое влияние, но сорбция катионов из водных растворов солей металлов, например, сорбция ионов Fe^{3+} может существенно возрасть.

Частичная деструкция целлюлозы в процессе ее очистки от примесей приводит к снижению СП и появлению низкомолекулярных продуктов, которые могут частично растворяться в воде, особенно при повышенных температурах. Это обстоятельство, не оказывая непосредственного влияния на равновесные значения сорбции воды целлюлозными материалами, может в определенных условиях сказаться на кинетике поглощения воды. Одна из гипотез, объясняющих различия в РС (кинетики процесса) при этерификации целлюлозных материалов различного происхождения, связана с учетом физических превращений

низкомолекулярных примесей при высушивании целлюлозы в условиях высоких температур.

Наличие ОН - группы в целлюлозе является фактором, определяющим в основном ее сорбционную способность по отношению к воде. Однако существенную роль играет и физическая структура целлюлозного материала, которая оказывает влияние как на равновесные значения поглощения воды, так и на кинетику процесса сорбции - десорбции.

Прежде всего, следует отметить, что целлюлоза представляет собой кристаллизующийся полимер. Энергия водородных связей, возникающих между молекулами воды и ОН - группами целлюлозы оказывается недостаточной, чтобы разрушить кристаллическую решетку. Поэтому сорбция воды происходит только в аморфных областях и не затрагивает кристаллические участки (за исключением ОН - групп, находящихся на поверхности и в дефектных областях кристаллов). Степень кристалличности целлюлозы зависит от предыстории образца. Наиболее высокой степенью кристалличности обладает природная целлюлоза (хлопок). Целлюлоза, регенерированная из растворов целлюлозы и ее эфиров (после омыления последнего), имеет значительно меньшую степень кристалличности. Обычно степень кристалличности оценивается по рентгенографическим данным и составляет для природной целлюлозы 60 - 70 %, а для регенерированной - 25-40 %.

Соответственно различаются и величины сорбции воды. Как правило, сорбция воды регенерированной целлюлозой (вискозными волокнами) приблизительно в 2 раза выше, чем природной (хлопок, рами).

При щелочных и температурных обработках происходит переход между отдельными типами кристаллических решеток. Так, модификация целлюлозы I, присутствующая в природных образцах, при переходе целлюлозы в раствор и последующей регенерации из раствора или при

обработке в щелочах умеренной концентрации и отмывке щелочи переходит в кристаллическую модификацию целлюлозы II, отличающейся от целлюлозы I межплоскостными расстояниями и угловыми соотношениями в решетке. Эти превращения, по-видимому, не очень бы сильно отражались на сорбции воды целлюлозой, если бы одновременно не происходили изменения в степени кристалличности. При мерсеризации (щелочной обработке) и при регенерации целлюлозы из растворов степень кристалличности существенно снижается. Некоторое повышение СК происходит при температурных обработках регенерированной целлюлозы во влажном состоянии, что сопровождается одновременно частичным переходом целлюлозы II в целлюлозу IV. Такая обработка приводит к снижению сорбционной способности целлюлозы по отношению к воде.

Целлюлоза может быть полностью аморфизирована путем механического размола в сухом состоянии. Об этом можно судить по результатам рентгенографического анализа и по тому факту, что ΔH такой целлюлозы в 3 - 4 раза превышает теплоту смачивания неразмолотой целлюлозы.

Но после взаимодействия с водой протекает процесс кристаллизации, и целлюлоза вновь становится нерастворимой. Кроме фазового состояния, на сорбцию целлюлозы паров воды существенное влияние оказывает физическая структура целлюлозы. Дело в том, что, кроме истинной сорбции воды (абсорбции), определяемой количеством аморфной составляющей полимера, происходит капиллярное поглощение воды целлюлозными материалами за счет пористости, которая может быть как явной (капилляры в природных волокнах, межфибриллярные пространства в древесине, поры в клетках растений целлюлозы и в искусственных целлюлозных волокнах), так и скрытой, проявляющейся при смачивании в воде и представляющей собой те поры и капилляры, которые коллапсированы при сушке влажных целлюлозных материалов и

способных восстанавливаться за счет релаксации сохранившихся в высушенном образце внутренних напряжений.

1.6 Сорбция воды целлюлозой из паровой фазы

Анализ особенностей сорбции паров воды целлюлозой начнем с рассмотрения типичных изотерм сорбции.

Сорбционные кривые для других целлюлозных материалов сходны по форме с приведенными на рис. 2 и отличаются лишь абсолютными значениями (a) для одних и тех же значений P/P_0 . В основном изотермы для всех целлюлозных материалов укладываются между кривыми 1 и 2, а хлопок и вискозное волокно следует рассматривать как два предельных случая образцов целлюлозы по сорбционной активности.

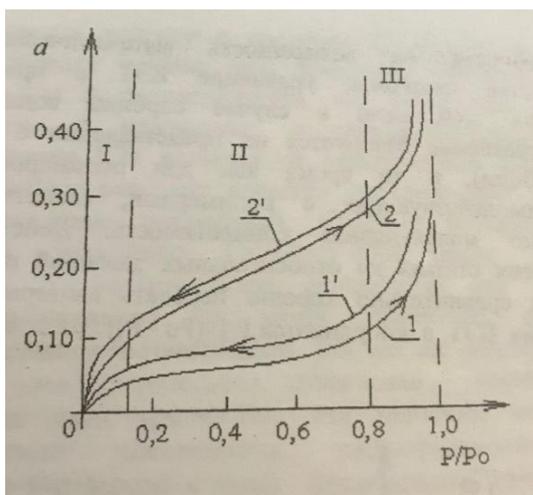


Рис. 2. Изотермы сорбции и десорбции паров воды хлопком (1,1') и гидратцеллюлозным (вискозным) волокном (2,2')

Как видно из рис. 2, изотерма сорбции имеет S - образную форму. Всю кривую условно можно разделить на три участка. Первый участок (относительное давление паров воды от 0-0,1) характеризуется относительно резкой зависимостью сорбции от давления паров. Для

второго участка (P/P_0 лежит в пределах от 0,1 - 0,8) типичен более медленный подъем кривой. Третий участок изотермы отвечает очень быстрому нарастанию влажности с давлением паров. В интервале изменения P/P_0 от 0,8 - 1,0 влагосодержание целлюлозных материалов увеличивается в два раза и более.

Заключительная часть изотермы оказывается результирующей нескольких механизмов сорбции, включая капиллярную конденсацию, и поэтому вряд ли может быть описана каким-либо универсальным уравнением.

Первые два участка могут быть описаны математически. В литературе, посвященной целлюлозе, часто сорбцию воды называют адсорбцией и пытаются трактовать ее в терминах поверхностных явлений. В частности, для описания первого и значительной части второго участков кривой применяют уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ. Действительно, как и многие другие уравнения с большим числом констант, уравнение, предложенное Бренауером, Эмметом и Теллером, удовлетворительно передает зависимость a от P/P_0 .

При малых значениях P/P_0 уравнение БЭТ переходит в известное уравнение Лангмюра.

Однако, несмотря на возможность математического описания начального участка изотермы, уравнение БЭТ в принципе нельзя использовать для этой цели в случае сорбции воды целлюлозой, поскольку это уравнение базируется на представлении о поверхностной сорбции (адсорбции), в то время как для полимеров и активных жидкостей, взаимодействующих с полимерами, свойственна, хотя и ограниченная, но молекулярная совместимость. Действительно, как показано во многих статьях до относительных давлений паров воды 0,4 - 0,5 удается сравнительно хорошо передать изотерму сорбции при помощи уравнения БЭТ в координатах $P/[v(P_0 - P)]$ (рис. 3).

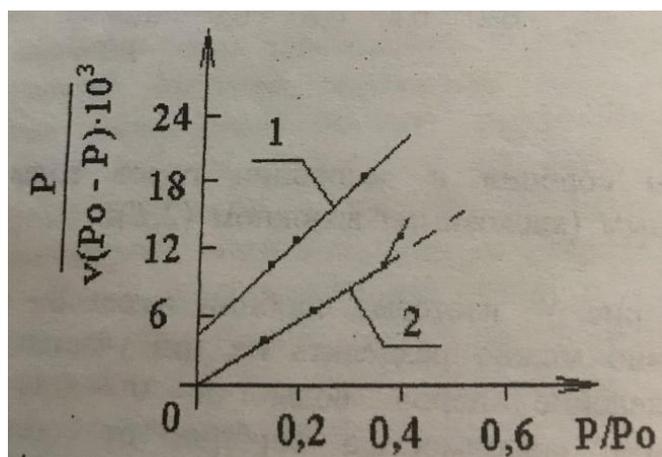


Рис. 3. Изотермы сорбции паров воды волокнами рами (1),
вискозным волокном (2) в координатах уравнения БЭТ

Это обстоятельство можно использовать для сравнения оценки сорбционной способности отдельных видов целлюлозных материалов. Экстраполяция на $P/P_0 = 0$ дает обратную величину сорбционной емкости. Эту величину иногда пересчитывают на условную площадь «внутренней поверхности»; означая ее как «водную поверхность». Так для приведенных волокон такой расчет дает следующие величины водной поверхности:

рами - $130 \text{ м}^2/\text{г}$;

вискозное волокно - $236 \text{ м}^2/\text{г}$.

Естественно, что эти величины поверхностей не отражают действительной структуры волокна, истинной поверхности раздела между реальными элементами структуры. Истинную внутреннюю поверхность целлюлозных материалов по уравнению сорбции БЭТ можно определить, используя в качестве сорбата не воду, а пары инертного вещества, нерастворимого в заметных количествах в целлюлозе. В качестве таких сорбатов применяют аргон, криптон, азот (низкотемпературная сорбция) - жидкий азот ($- 76 \text{ }^\circ\text{C}$). Получаемые таким путем значения внутренней поверхности лежат для различных типов целлюлозных волокон в пределах $2\text{-}10 \text{ м}^2/\text{г}$, т. е. почти на два десятичных порядка меньше, чем фиктивная поверхность, вычисленная по сорбции воды в предположении, что

происходит не молекулярное смешение воды и целлюлозы, а полимолекулярная поверхностная сорбция. Уравнение ЮТ является не единственным уравнением, которое формально удовлетворительно передает определенный участок изотермы сорбции паров воды целлюлозой. Сходные результаты могут быть получены по уравнению Гаркинса-Юра, также основанному на представлениях о сорбции воды целлюлозой как о поверхностных процессах. Рассчитанные по этому уравнению величины водной поверхности составили соответственно для тех же волокон 140 и 250 м²/г. Несмотря на удовлетворительное совпадение значений поверхности, вычисленное по двум уравнениям, эти величины не перестают быть чисто условными показателями «гидрофильности» (сорбционной способности по отношению к воде) целлюлозных материалов.

Все это позволяет сделать вывод: вероятно, нельзя в принципе - да это не требуется и практически - найти общее уравнение изотермы сорбции, годное для всех интервалов значений P/P_0 . Это объясняется тем, что сорбция воды целлюлозными материалами представляет собой сложное явление, складывающееся из нескольких самостоятельных процессов. Даже не рассматривая той специфики в характере изотермы, которая появляется в ее начальной части при низких P/P_0 , можно определенно считать, что заключительная часть изотермы не может быть по своему механизму продолжением основной части, поскольку связана, в частности, с капиллярной конденсацией паров воды в порах целлюлозного материала. Это водопоглощение, оказывается, особенно резко зависит от тех неотрелаксированных напряжений, которые сохраняются в волокнах после их формования. Сорбция такого рода не может быть описана уравнениями, основанными на равновесии в системе полимер - растворитель, так как отражает именно неравновесность волокна.

Заключительная часть изотермы связана не только с сорбцией воды в массе целлюлозы, но и с капиллярной конденсацией. Если исключить внутренние каналы в хлопке и других волокнах, а рассматривать только микропоры, то оказывается, что суммарный объем этих пор невелик. Он составляет сотые доли, редко достигая десятой доли см^3 на 1 г волокна. Поэтому при относительном давлении пара, близком к 1, когда начинается конденсация воды в порах, максимальный привес за счет капиллярной конденсации может составить менее 10 % от массы волокна. В то же время при приближении к полному насыщению волокна сорбируют суммарно от 25 (хлопок) до 40 - 50 % и выше (вискозное волокно) от массы волокна. Поэтому нельзя резкий изгиб кривой сорбции в области высоких P/P_0 полностью относить к капиллярной конденсации в порах волокна.

Экспериментальное определение положения кривой сорбции в области относительной влажности воздуха, близкой к 1, чрезвычайно затруднительно, поскольку даже небольшие температуры могут вызвать конденсацию паров воды на волокне.

В заключение можно сказать, что наличие очень резкого перегиба в области относительных давлений выше 0,8 свидетельствует о существенном изменении сорбционной емкости целлюлозного материала, причем не исключена связь этого явления с достижением таких значений влагосодержания целлюлозы, при которых T_c снижается до температуры опыта. При этом должна увеличиваться подвижность структурных элементов (звеньев цепи), вследствие чего возрастает совместимость воды и целлюлозы.

Проведенное сопоставление адсорбционных и абсорбционных механизмов поглощения воды целлюлозой важно, поскольку даже сегодня во многих литературных источниках взаимодействие воды с целлюлозой рассматривается как поверхностная сорбция (адсорбция), а не как обычное поглощение (растворение) жидкости во всем объеме целлюлозы,

макромолекулы которой входят одновременно в аморфные и кристаллические области.

1.8 Зависимость сорбции от степени кристалличности целлюлозы



Рис. 4. Изотермы сорбции

Из рис. 4 видно различие количества влаги, сорбированное хлопком и гидратцеллюлозным волокном, полученным в результате регенерации целлюлозы из ее раствора, точнее из раствора низкозамещенного эфира (вискозы) в условиях разложения этого эфира до исходной целлюлозы. Одним из различий между этими образцами является различие в степени кристалличности. Предположение о механизме сорбции как о растворении воды в аморфной части полимера (абсорбция) позволяет сделать заключение, что степень поглощения воды является своеобразной мерой отношения между аморфными и кристаллическими частями целлюлозного материала. Степень кристалличности природной целлюлозы достигает 60 - 70 %. В то же время кристаллизация целлюлозы из растворов в процессе регенерации ее при формировании искусственных волокон происходит в значительно меньшей степени, поэтому степень кристалличности гидратцеллюлозных волокон, как правило, 30 - 40 %.

Из этих сопоставлений следует, что количество аморфного материала в регенерированной целлюлозе примерно в 2 раза больше, чем в

природной, а соответственно во столько же раз должны различаться между собой значения сорбции для этих образцов целлюлозных материалов. Действительно, наблюдается именно такое соотношение между влагосодержанием хлопка и вискозного волокна (сорбционное соотношение) при различной относительной влажности воздуха.

Таблица 2

| | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|
| Относительная влажность воздуха, P/P_0 , % | 5 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| Относительное влагосодержание вискозного волокна к влагосодержанию хлопка | 1,99 | 2,13 | 2,08 | 2,03 | 1,98 |

Как видно из этой таблицы, сорбционное отношение при различной влажности воздуха постоянно и равно 2. Этому же выводу соответствуют данные, полученные методом ИК – спектроскопии.

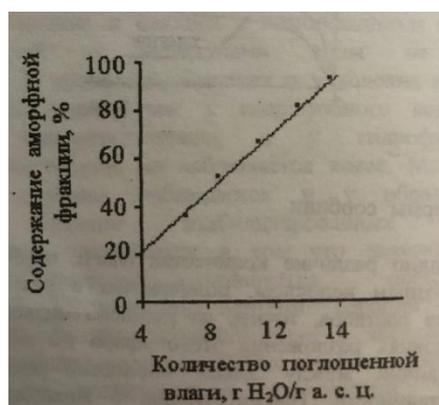


Рис. 5. Зависимость количества поглощенной влаги (при 60 % относительной влажности воздуха) от степени аморфности целлюлозы

Этот график свидетельствует о прямолинейной зависимости между сравнительными величинами (рис.5).

С повышением относительного давления паров воды физический смысл сорбционного соотношения меняется. Здесь это отклонение в большей степени определяется капиллярной конденсацией и теми неравновесными процессами, которые появляются после достижения точки расстеклования целлюлозы. В области стандартной влажности 65 % значения сорбционных отношений приблизительно отражают различия в «сорбционной емкости» между отдельными образцами, т. е. являются относительной оценкой ее гидрофильности.

Сорбционные величины могут быть использованы для грубой оценки степени кристалличности образцов целлюлозы. Все-таки в большей степени здесь речь идет об определении доступности, а не истинной кристалличности. Если придать определению степени кристалличности по сорбции паров воды значение сравнительной, а не абсолютной величины, то можно установить определенную закономерность в структуре искусственных волокон.

1.9 Температурная зависимость сорбции

Система целлюлоза - вода относится к тому типу систем полимер - растворитель, для которых характерно наличие одновременно верхней и нижней критических точек температур совместимости компонентов (ВКТС и НКТС). Обе критические точки не явные, а скрытые, т. е. лежат над и под температурами кипения и соответственно замерзания растворителя (воды). В общем виде бинадаль представляет собой замкнутую линию (овал).

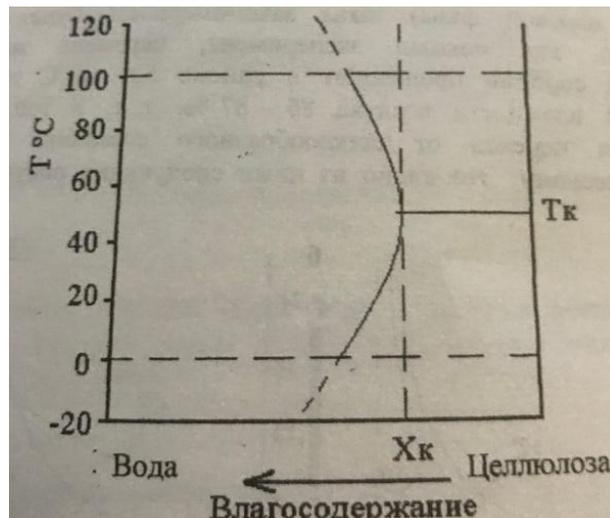


Рис. 6. Схематичное изображение одной из ветвей бинадали диаграммы состояния для систем вода - целлюлоза

В связи с сорбцией воды целлюлозой нас интересует та часть бинадали, которая отвечает изменению с температурой состава фазы, богатой полимером, или, что то же самое, фазы, представляющей собой раствор воды в аморфной составляющей целлюлозного материала. Как видно из рис. 6 при повышении температуры от точки замерзания воды (0°C) приблизительно до $50\text{-}60^{\circ}\text{C}$ равновесное содержание воды в системе уменьшается, достигая при температуре T_k минимального значения X_k . Дальнейшее повышение температуры вплоть до точки кипения воды вызывает вновь увеличение равновесного количества воды в системе, т. е. температурный коэффициент сорбции воды меняет свой знак в области $50\text{-}60^{\circ}\text{C}$ с отрицательного на положительный. Причина в том, что разрыв водородных связей между молекулами воды и OH - группами целлюлозы при повышении температуры смещает равновесие в сторону усиления взаимодействия между самими OH - группами полимера, что приводит к уменьшению количества воды в системе. Но одновременно с повышением температуры растет кинетическая подвижность молекул, что должно приводить к увеличению совместимости воды с целлюлозой. В результате конкуренции этих двух тенденций и появляется минимум водопоглощения

в области 50-60°C. Для других подобных систем с водородными связями такой минимум может наблюдаться при других температурах. Рассмотренная температурная зависимость сорбции воды с целлюлозой относится, как это следует из диаграммы, только к равновесному состоянию при взаимодействии целлюлозы с жидкой водой ($P/P_0=1$). Из этого вовсе не следует, что при меньших относительных давлениях паров воды (при сорбции из паровой фазы) такая закономерность будет сохраняться. Действительно, как показал эксперимент, перемена температурного коэффициента сорбции происходит в районе 50-60°C и только при относительной влажности воздуха 86 - 87 %, т.е. в той области, где предполагается переход от стеклообразного состояния целлюлозы к высокоэластическому. Это видно из ниже следующих рисунков:

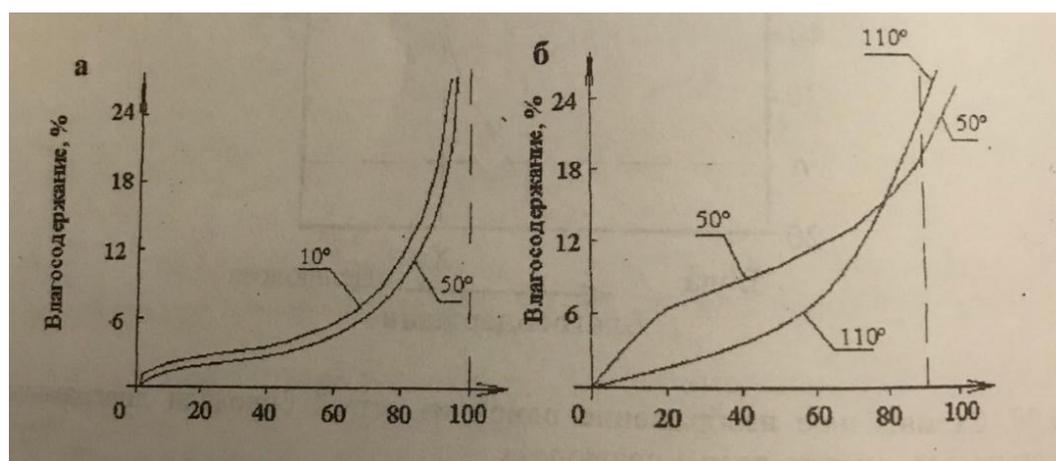


Рис. 7. Изотермы сорбции воды хлопком для областей температур 10-50°C (а) и 50-110°C (б)

Причем, все изотермы для промежуточных температур лежат между этими крайними кривыми. По мере повышения температуры величина сорбции уменьшается (рис. 7, а). На рис. 7, б изображены изотермы для 50° и 110°C. Здесь также все промежуточные изотермы лежат между этими крайними. До P/P_0 86-87 % или до влагосодержания 10,5-11% соблюдается отрицательный температурный коэффициент сорбции, т.е. с повышением температуры количество сорбированной влаги уменьшается. Но при

достижении этой области картина меняется. Начиная с температуры 60 °С и выше, влагосодержание возрастает с температурой, т.е. температурный коэффициент сорбции оказывается положительным.

Из рис. 8 видно, что изменение температурного коэффициента в области 50 - 60 °С происходит только при высоком относительном давлении паров (при высоком влагосодержании целлюлозы), что отвечает переходу системы из высокоэластичного состояния, при котором появляется значительная подвижность звеньев макромолекул.

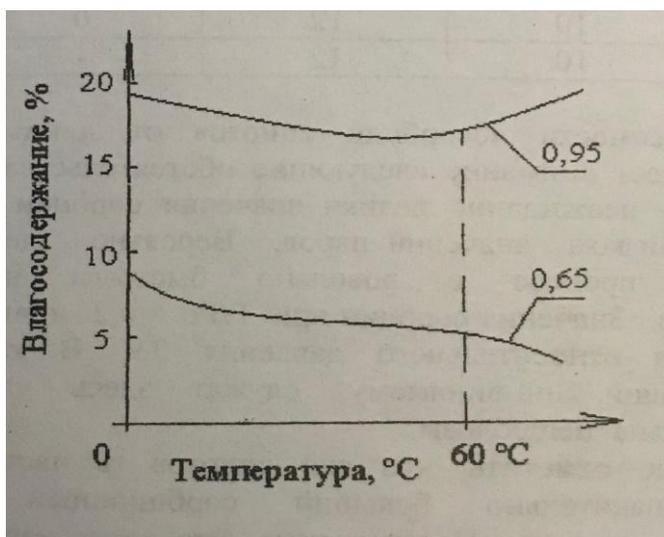


Рис. 8. Изменение сорбции паров воды хлопком в зависимости от температуры при различных отношениях давления паров воды ($P/P_0 = 0,95$ и $P/P_0 = 0,65$)

1.10 Сорбция целлюлозой паров других веществ

Малый размер молекулы воды и образование водородных связей с гидроксильными группами целлюлозы обуславливают высокую сорбционную способность этой системы.

Замена водорода в воде на алифатический радикал приводит к снижению сорбции, которая падает до нуля, уже у бутилового спирта.

Таблица 3

| Жидкость | Хлопок | | Вискозное волокно | |
|------------------|---|-----|-------------------|-----|
| | Максимальная сорбция при относительном давлении, г/кг | | | |
| | 0,2 | 0,9 | 0,1 | 0,9 |
| Вода | 22 | 101 | 70 | 288 |
| Спирты: | | | | |
| Метилловый | 6 | 47 | 3 | 133 |
| Этиловый | 5 | 75 | - | - |
| Пропиловый | 2 | 8,5 | 1,5 | 12 |
| Бутиловый | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ацетон | 0,4 | 30 | - | 13 |
| Бензол | 10 | 12 | 0 | 5 |
| CCl ₄ | 10 | 12 | - | - |

Кроме зависимости абсорбции спиртов от длины алифатического радикала, обращает внимание следующие обстоятельства.

Во - первых, неожиданно велики значения сорбции хлопком бензола и CCl₄ при низком значении паров. Вероятно, здесь имеет место адсорбционный процесс с довольно быстрым насыщением при увеличении P/P_0 . Значения сорбции при $P/P_0 = 0,2$ почти не отличаются от таковых для относительного давления 0,9. В качестве активных центров адсорбции, по-видимому, служат здесь углеродные атомы пиранозного кольца целлюлозы.

Также можно отметить, что для спиртов (в частности, этилового) наблюдается значительно больший сорбционный - десорбционный гистерезис, чем для воды. Не исключено, что здесь начинает сказываться взаимодействие алифатического хвоста спирта с углеродными атомами пиранозного кольца целлюлозной молекулы.

Работ по сорбции целлюлозой паров других веществ (кроме воды) очень мало, хотя в результате таких исследований можно получить информацию о структуре целлюлозных материалов.

Несомненно и практическое значение вопроса о сорбции целлюлозными материалами органических жидкостей, поскольку в последнее время органические растворители нашли широкое применение в процессах пропитки целлюлозных материалов различными смолами и другими продуктами при чистке текстильных тканей (одежды). Кроме того, сорбция целлюлозой инертных паров применяется для оценки пористости (удельной поверхности) целлюлозных материалов.

1.11 Термохимия системы целлюлозы – вода

Сорбция воды сопровождается значительным тепловыделением. Поэтому исследование энергетической стороны процесса способствует выявлению механизма сорбции воды.

При исследовании температурного взаимодействия сорбента с сорбатом различают интегральные и дифференциальные тепловые эффекты. По физическому смыслу интегральный тепловой эффект (в Дж/г п-ра) - это общее количество теплоты, выделяющееся при взаимодействии одного грамма сухого полимера или полимера, содержащего заданное количество влаги, с бесконечно большим количеством сорбата (соответственно, интегральная или парциальная теплоты взаимодействия).

Дифференциальный тепловой эффект или теплота сорбции (в Дж/г воды или сорбата) - это общее количество теплоты, выделяющееся при взаимодействии одного грамма воды (сорбата с бесконечно большим количеством полимера).

Знание дифференциальных теплот сорбции необходимо для выявления особенностей процесса сорбции, физического состояния сорбционной воды и определения термодинамических функций процесса.

Дифференциальные термодинамические функции сорбции воды целлюлозой находят из экспериментальных данных.

$$-\Delta\bar{G} = \Delta\bar{H} - T\Delta\bar{S}$$

Изменение свободной дифференциальной энергии ΔG определяют из изотерм сорбции водяного пара:

$$-\Delta\bar{G} = R \cdot T \cdot \ln P/P_0,$$

где R - универсальная газовая постоянная;

P/P_0 - относительное давление пара.

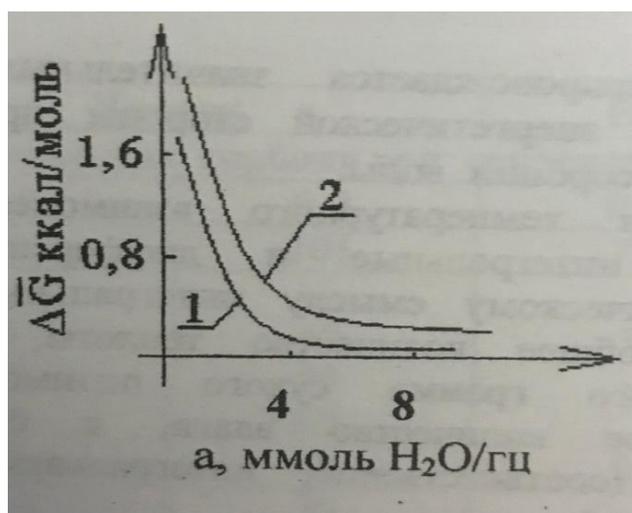


Рис. 9. Зависимость свободной дифференциальной энергии $\Delta\bar{G}$ от влагосодержания образца (a)

Для того, чтобы найти дифференциальную энтальпию сорбции, необходимо знать парциальную энтальпию сорбции.

$$-\Delta\bar{H} = \frac{dQ}{da}$$

где dQ - парциальная энтальпия сорбции;

$-\Delta\bar{H}$ - дифференциальная энтальпия сорбции.

Дифференциальная энтальпия сорбции $-\Delta\bar{H}$ находится из графика зависимости $\Delta\bar{H}_{см}$ от степени предварительного увлажнения (рис. 10).

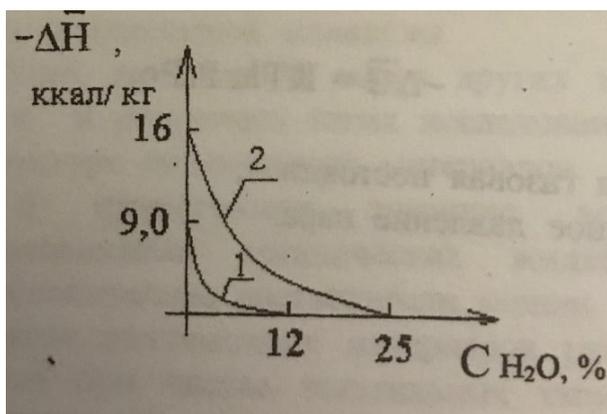


Рис. 10. Зависимость дифференциальной энтальпии сорбции от влагосодержания

$-\Delta\bar{H}$ находят путем графического дифференциального кривых зависимости $\Delta\bar{H}$ от степени предварительного увлажнения.

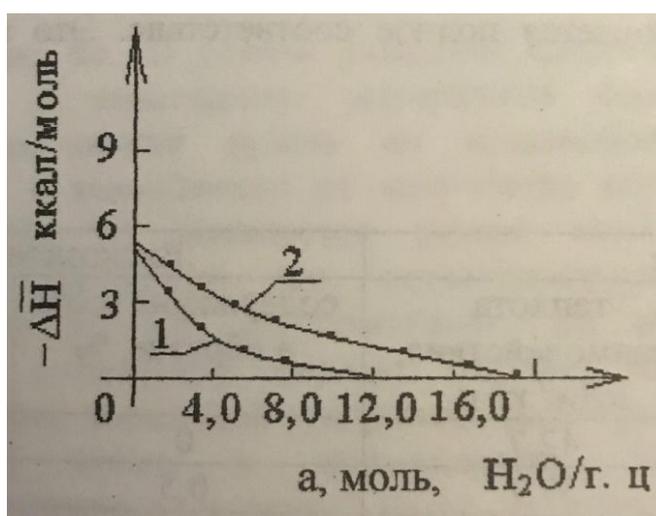


Рис. 11. Зависимость дифференцированной теплоты сорбции от влагосодержания образца

Подставляя величины дифференциальной свободной энергии ($\Delta\bar{G}$) и энтальпии в уравнение $-\Delta\bar{G} = \Delta\bar{H} - T\Delta\bar{S}$, находим $\Delta\bar{S}$ — значение дифференциальной энтропии.

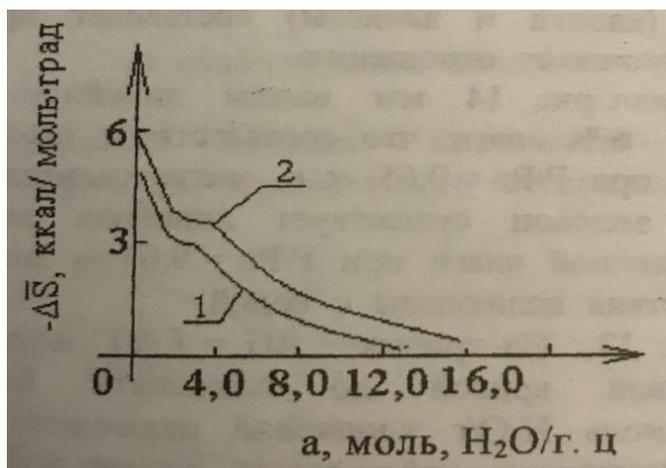


Рис. 12. Дифференциальная энтропия сорбции от влагосодержания образца

Проанализируем эти зависимости: из рис. 10 видно, что по мере увлажнения ΔH приближается к 0. Можно привести конкретные данные, полученные в нашей лаборатории для хлопка и вискозной целлюлозы. Вообще, определение ΔH смачивания является сложной экспериментальной задачей. Большое внимание уделяется подготовке образцов, получению их в сухом состоянии или с определенной влажностью. Это особенно важно для гидрофильных полимеров, к которым относится целлюлоза. Содержание даже малых количеств воды приводит к заметному изменению теплового эффекта. Например, при содержании 0,5 % воды значение интегральной теплоты взаимодействия уменьшается на 4-6 Дж (1-1,5 кал). Между значениями сорбции паров воды (A) и ΔH наблюдается полное соответствие. Это хорошо видно из табл. 4.

Таблица 4

| Хлопок | | Вискозное волокно | |
|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| содержание воды в образце, % | теплота взаимодействия, кДж/ кг ц | содержание воды в образце, % | теплота взаимодействия, кДж/ кг ц |
| 0 | 42,7 | 0 | 93,2 |
| 0,5 | 37,7 | 0,5 | 99,2 |
| 1,0 | 33,5 | 1,0 | 84,2 |
| 3,0 | 20,6 | 3,0 | 67,0 |
| 5,0 | 12,6 | 5,0 | 54,5 |
| 7,0 | 8,4 | 7,0 | 44,0 |
| 10,0 | 3,2 | 10,0 | 33,9 |
| 12,0 | 0,0 | 12,0 | 30,6 |
| | | 23,0 | 0,0 |

Как видно из табл. 4, отношение тепловых эффектов для указанных образцов волокон (хлопка и вискозы) составляет примерно 2,2, что соответствует сорбционному отношению.

Кроме того, из рис. 10 мы видим линейную зависимость до влагосодержания ~5-6 % влаги, что соответствует такому же количеству поглощенной влаги при $P/P_0 = 0,65$, т. е. экспериментально показано, что для целлюлозных волокон существует линейная зависимость между количеством поглощенной влаги при $P/P_0 = 0,65$ и значением теплового эффекта взаимодействия целлюлозы с водой.

Рассмотрим рис. 9. На кривых $\Delta G = f(a)$ можно выделить два участка. На первой кривой до влажности целлюлозы равной приблизительно 4 ммоль H_2O/g хлопковой целлюлозы и ~5 - 6 ммоль H_2O/g вискозной целлюлозы наблюдается резкое изменение свободной энергии,

на втором - небольшое. Это указывает также на структурные различия этих двух образцов.

Важной характеристикой гидрофильных свойств целлюлозы является дифференциальная теплота сорбции, особенно начальная теплота сорбции. Экстраполяцией кривых $\Delta H = f(a)$ на нулевое влагосодержание (рис. 11) получим, что начальная теплота сорбции воды целлюлозными препаратами равна ~ 5 ккал/моль, при увеличении влагосодержания дифференциальные теплоты сорбции резко отличаются. Это следовало ожидать, поскольку начальное значение теплот сорбции характеризует элементарный акт взаимодействия молекул воды с функциональными группами целлюлозы. Далее по мере насыщения полярных групп полимера энтальпийный член убывает, что и свойственно полярным сорбентам.

Рассмотрим рис. 12. О резком различии сродства воды к целлюлозе и соответственно о своеобразии механизмов сорбции на отдельных участках изотермы можно судить по изменению дифференциальной энтропии сорбции в зависимости от количества поглощенной влаги. До 2 - 3 моль/г ц. (3,6 %) начинается резкое изменение хода кривой дифференциальной энтропии, что свидетельствует о смене одного механизма сорбции другим. Действительно, на первой стадии, когда идет энергичное связывание первых порций воды ОН - группами целлюлозы (особенно первичной гидроксильной группой, находящейся у 6-го углеродного атома в элементарном звене макромолекуле целлюлозы), упорядочение молекул воды и потеря молекулами воды одной степени свободы поступательного движения в результате адсорбции вносит свой вклад в понижение мольной энтропии системы. Но одновременно, особенно после насыщения этих групп молекулами воды, начинает протекать процесс обычного растворения воды в полимере, связанный с возрастанием энтропии. Поэтому наблюдается перегиб на кривой $\Delta S = f(a)$. Естественно, этот

перегиб для вискозной целлюлозы лежит в области более высокой влажности в связи с большим содержанием аморфной фазы.

2. ПОГЛОЩЕНИЕ ВОДЫ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ И ЦЕЛЛЮЛОЗНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

При эксплуатации целлюлозного материала в атмосфере воздуха, соединяющего пары воды, происходит поглощение этих паров целлюлозой, что приводит к изменению механических, электрических и других свойств этих материалов. Это вызывает необходимость тщательно изучать характер равновесия между целлюлозой и парами воды в зависимости от концентрации последних в воздухе и от температуры.

Не меньшее практическое значение имеет взаимодействие целлюлозных материалов с водой, находящейся в жидком состоянии. Смачивание целлюлозных волокон и изделий из них (ткани, бумагу и т. д.) водой и водными системами (растворы солей, красители и другие средства) в процессе переработки представляет неотъемлемую часть технологических процессов. Само выделение целлюлозных волокон из растворенных материалов осуществляется в водных средах. В процессе эксплуатации целлюлозные материалы часто приводятся в контакт с водой.

Причем следует отметить, что непосредственная экстраполяция кривых зависимости сорбции воды от относительного давления паров на область полного насыщения ($P/P_0 = 1$) не отражает истинной картины поглощения жидкой воды, хотя термодинамически оба эти условия равны. Такая экстраполяция была бы справедливой и давала реальные значения сорбции только в том случае, если бы поглощение воды определялось лишь истинным равновесием между водой и аморфной частью целлюлозы.

В действительности же общее поглощение воды из жидкой фазы целлюлозными материалами определяется не только этим равновесием, т. е. не только равновесным растворением воды в целлюлозе при $P/P_0=1$, то и такими причинами, как поглощение воды за счет действия

неотреллаксированных внутренних напряжений в целлюлозном материале, за счет заполнения пор и капилляров в целлюлозных волокнах и капиллярного всасывания волокнистой системой (тканью, ватой и т. д.), образующей межволоконные капилляры.

Для реальных целлюлозных материалов часто бывает трудно точно выделить вклад каждого из этих материалов поглощения жидкой воды в общую величину сорбции, что может приводить к ошибочным значениям о структуре и свойствах материала.

2.1 Истинное (равновесное) поглощение воды целлюлозой

Ни природная, ни тем более регенерированная из растворов целлюлоза никогда не находится в равновесном состоянии, свободном от внутренних неотреллаксированных напряжений. Поэтому, а также вследствие гетерогенности структуры (чередование аморфных и кристаллических областей), истинная сорбция, т.е. доля воды, растворенной в аморфной части, может быть оценена лишь приближенно.

По методу определения так называемой «нерастворяющей воды» (этот метод заключается в определении, какого-либо вещества, находящегося в водном растворе, до и после смачивания волокна) получены следующие значения сорбции:

Таблица 5

| Волокно | Нерастворяющая вода, моль H ₂ O/моль |
|-------------------|--|
| Хлопок | 0,49 |
| Вискозное волокно | 0,97 |

По другим данным эти величины составляют для хлопка 1,1 - 1,2 моль H₂O/моль, что с учетом степени кристаллизации дает значение сорбции, приблизительно равное 1 моль H₂O/моль.

Сорбция воды «кондиционированным» волокном при 30°С приводит к следующим средним результатам: для группы регенерированных волокон 4 моля воды на моль глюкозидных остатков; для хлопка рами и древесной целлюлозы 1,5 моля воды на моль глюкозидных остатков. В пересчете на степень кристалличности, равную 35 % для регенерированной целлюлозы и 60 % для природной, это составляет 4-6 моля воды на моль глюкозидных остатков или около 1,5-2 моля воды на моль ОН - группы в аморфной части целлюлозы. Если при этом учесть ту долю воды, которая сорбируется ОН - группами, находящимися на поверхности кристаллических образований целлюлозы, это истинно растворенная вода в аморфной части целлюлозы составит около 1-1,5 моля на моль ОН-групп.

Примерно такие же результаты дает оценка количества энергетически прочно связанной воды путем экстраполяции зависимости дифференциальной теплоты смачивания целлюлозы водой от количества предварительно сорбированной влаги на конечное значение, отвечающее обычной дифференциальной теплоте разбавления растворов (около 4 кДж/моль или 200 Дж/ г Н₂О).

Наконец, используя метод оценки истинной сорбции по количеству невымерзающей (прочно связанной) воды, Кленкова и Никитин получили следующие данные:

Таблица 6

| Образец | Содержание невымерзающей воды при температуре 5 - 8 °С, % |
|--------------------------|---|
| Рами | 20,7 |
| Хлопок | 23,2 |
| Мерсеризированный хлопок | 37,0 |
| Вискозное волокно | 46,7 |

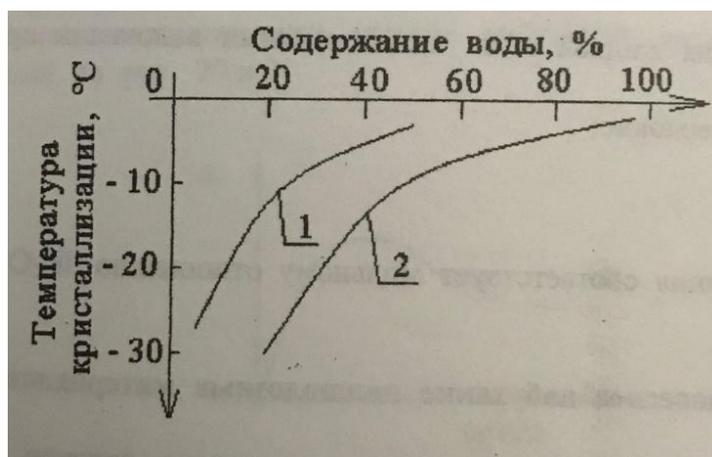


Рис. 13. Кривые зависимости температур начала кристаллизации воды от ее содержания в волокнах:

- 1- природное целлюлозное волокно;
- 2- регенерированное волокно.

При всех недостатках методического и экспериментального характера в указанных выше определениях можно условно принять, что аморфная часть целлюлозы удерживает при нормальной температуре приблизительно 1 моль H_2O на моль гидроксильных групп. Это составляет в пересчете на всю целлюлозу около 25 вес % равновесно растворенной H_2O для регенерированной целлюлозы и около 15 % для природной целлюлозы (рис. 13).

Естественно, что эти значения сорбции не свидетельствуют об образовании моногидрата ($H_2O \cdot OH$) как определенного химического соединения. Речь идет о количестве воды, энергетически наиболее прочно связанной целлюлозой. Действительно, значение сорбции существенно изменяется с температурой, причем это изменение происходит не скачкообразно, как следовало бы ожидать для определенного химического соединения, а плавно, свидетельствуют экспериментальные данные (см. рис. 14).

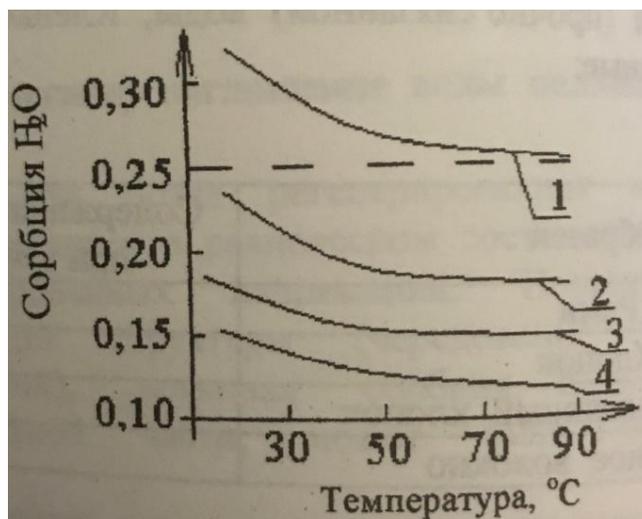


Рис. 14. Сорбция жидкой воды целлюлозными волокнами при различных температурах:

1 – вискозное волокно;

2 – фортизан;

3 – хлопок;

4 – рами;

пунктирная линия соответствует мольному отношению $3\text{H}_2\text{O}:\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.

2.3 Капиллярная система в целлюлозных волокнах

Целлюлозные материалы имеют достаточно широкий набор по размеру пор в области ниже 500 \AA как в обработанных, так и в необработанных материалах. Из таблицы 7 можно судить о размерах пор в целлюлозе, не подвергнутой гидротермической обработке. В таблице дана зависимость относительных давлений, при которых начинается капиллярная конденсация, от радиуса пор.

Таблица 7

| Радиус пор, А° | P/P ₀ |
|----------------|------------------|
| 1000 | 0.991 |
| 750 | 0.987 |
| 500 | 0.980 |
| 250 | 0.961 |
| 100 | 0.908 |
| 50 | 0,816 |
| 30 | 0.712 |
| 20 | 0.601 |
| 10 | 0.360 |

По-видимому, поры, возникающие в неотрелаксированных образцах целлюлозы, имеют диаметр 500 А° и выше. Однако не исключено, что целлюлозные материалы имеют достаточно широкий набор по размеру пор в области ниже 500 А° как в необработанных, так и обработанных образцах.

Для характеристики распределения пор по радиусу используется обычно следующие методы: сорбция инертных газов и ртутная порозиметрия. Сорбционные методы позволяют определить поры, размеры которых лежат ниже 100 А°. Например, для кордного вискозного волокна по сорбции аргона получены кривые распределения пор по диаметру. На рис. 15 изображены изотермы сорбции - десорбции аргона, а на рис. 16 - кривые распределения пор по диаметру, полученные на основании изотерм на рис 15.

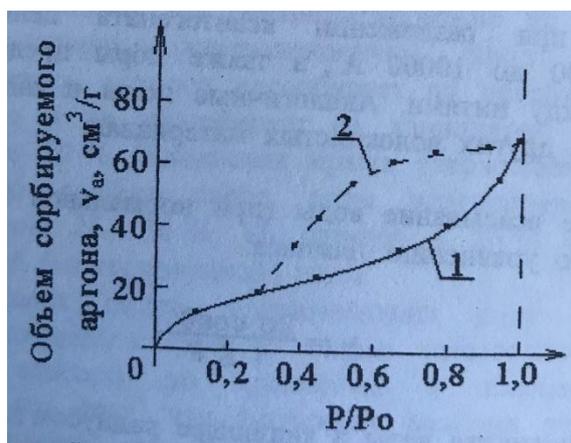


Рис. 15. Изотермы сорбции – десорбции аргона вискозным кордным волокном: 1 – сорбция; 2 – десорбция

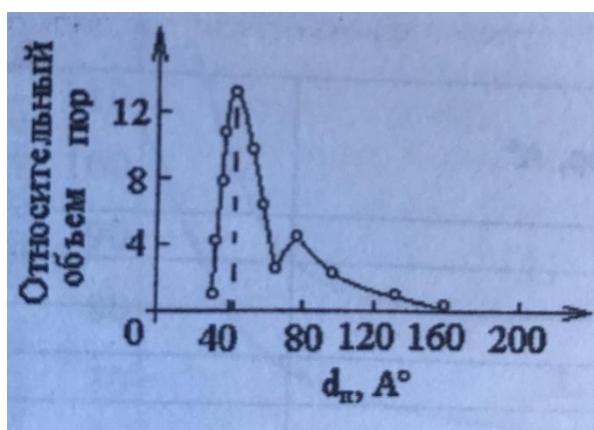


Рис. 16. Расположение пор по диаметру d_p в вискозном кордном волокне, вычисленное на основании изотерм, представленных на рис. 15

Из этих данных следует, что обработанное вискозное волокно имеет узкое относительное распределение пор по размеру с максимумом в области 40 \AA° . Интересно отметить, что по изотермам сорбции азота другие исследователи получили для древесной целлюлозы такое же положение максимума.

В результате суммирования всех данных по пористости целлюлозных материалов (волокон и пленок) можно выделить следующие группы пор (и капилляров):

1. Внутрифибриллярные нерегулярности упаковки, размеры которых лежат значительно ниже 15 \AA° .

2. Межфибриллярные поры (пустоты), которые обнаруживаются методами сорбции и порозиметрии и лежат в пределах 15 - 100 А° с максимумом около 30-40 А°.

3. Поры, возникающие при набухании волокон, не подвергающихся ранее процессам релаксации внутренних напряжений с размерами порядка сотен А°.

4. Поры, возникшие в вискозном волокне в результате газовыделений при разложении ксантогената целлюлозы, имеющие размеры от 1000 до 10000 А°, а также поры представляющие собой промежутки между нитями. Аналогичные поры и капилляры имеются в бумаге, вате и в других волокнистых материалах.

Капиллярное всасывание воды (при нормальной температуре) может быть оценено по уравнению Лампаса:

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r \cdot g \cdot \rho}$$

где h - высота поднятия воды в капилляре радиусом r;

θ - поверхностное натяжение воды.

$$\gamma = \frac{g \cdot \rho}{\cos\theta}$$

θ - краевой угол смачивания;

g - ускорение;

ρ - плотность.

Количество воды, удерживаемое тканями или упаковками нитей (волокном), а также ватой и бумагой, по грубым оценкам равно 70 -150 % от массы волокнистого материала. Если учесть, что поглощение воды самими волокнами лежит в пределах 30 - 150 % (последнее значение для вискозного волокна, еще не подвергавшегося сушки после формования), то общее влагосодержание замоченного в воде волокнистого материала составляет 100 - 300 % от веса сухого волокна.

В ряде работ исследовали возможность определения жидкой воды целлюлозными материалами без учета капиллярно удерживаемой влаги. Для этой цели применяли два метода: центрифугирование и отсос. Последний метод осуществляется на специальном приборе. Отсос производился при разряжении 30 см ртутного столба, а центрифугирование - при ускорении силы тяжести, равном 1000 g. Были получены следующие результаты.

Таблица 8

| Образец | Влажность | |
|--------------------------|-----------|-------------------|
| | отсос | центрифугирование |
| Вискозное волокно | 106 | 103 |
| Хлопковая пряжа | 52 | 48 |
| Стекловолоконное волокно | 15 | 13 |

Из этих данных можно сделать выводы. Прежде всего, следует отметить, что ни отсос, ни центрифугирование не позволяют удалить полностью капиллярную (межволоконную) влагу. Даже в случае стекловолоконного волокна, которое адсорбирует на поверхности очень малое количество воды и не абсорбирует ее, капиллярно удерживаемая вода составляет более 10 %. Хлопковая пряжа удерживает 50 % воды. Если учесть, что по сорбции паров воды влагосодержание хлопка не превышает обычно 25 - 30 %, то разницу в 20 % следует отнести за счет капиллярной (межволоконной) воды.

О капиллярных силах, удерживающих воду в межволоконных пространствах, свидетельствует не только избыточное влагосодержание конгломератов волокон по сравнению с влажностью одиночных волокон, но и тот факт, что смоченные волокна относительно трудно механически

отделить друг от друга, в то время как сухие волокна легко разделяются. Отметим, что целостность бумажного листа на бумагоделательной машине при переходе с сетки на прессовую часть и с прессов на сушильные цилиндры обеспечивается, главным образом, не взаимным механическим сцеплением волокон, а капиллярными силами. Поверхностное натяжение воды удерживает всю волокнистую систему при ее деформировании от увеличения поверхности раздела вода - воздух, вследствие чего смоченные водой волокна достаточно прочно удерживаются относительно друг друга.

Влагосодержание волокнистых материалов, подвергнутых смачиванию в жидкой воде, является очень сложной величиной, определяемой несколькими составляющими. При разработке технологических процессов переработки волокнистых материалов и при оценке их свойств следует учитывать различные механизмы поглощения воды, в том числе и капиллярное поглощение ее в межволоконных пространствах, что определяет энергетику обезвоживания этих материалов.

Практическое использование капиллярных свойств волокнистых материалов наибольшее значение имеет в медицине, где очень широко используется вата; в технике в виде обтирочных и влагосорбирующих средств; в бумажной хроматографии: в процессе транспорта жидких растворов по бумажной полоске.

Капиллярные свойства бумаги проявляются и при письме на ней чернилами (водными растворами красителей). В этом случае пористость бумаги способствует более быстрому высыханию чернильного штриха, что происходит не только за счет испарения воды, но и за счет частичного впитывания чернил в толщу листа бумаги, и в то же время расплывания штриха (впитывание в направлении параллельно поверхности листа). Правильное соотношение между скоростью испарения воды и скоростью расплывания штриха достигается выделением в бумагу т. н. проклейки

(тонкой суспензии алюминиевых солей кислот канифоли - резината алюминия), частицы которой «залипают» на поверхности волокон и затрудняют впитывание чернил в межволоконных пространствах.

Велика роль капиллярных сил при формировании бумаги, особенно в монолитизации бумажного полотна на стадии перехода его от сеточной части к прессовой части Б ДМ. При сушке бумажного полотна благодаря испарению части воды волокна в бумаге постепенно сближаются между собой и определяющую роль в этом играет стремление находящейся между капиллярами воды сохранить минимальную свободную (поверхностную) энергию. Бумажное полотно в результате этого постепенно коллапсирует (усадка при сушке). Кстати, такой коллапс под влиянием поверхностного натяжения воды, постепенно испаряющейся из межволоконного пространства, наблюдается и при сушке текстильных тканей.

2.4 Формы связи воды с целлюлозными волокнами

Исследование характера и форм связи целлюлозных волокон и воды представляет большой интерес для теории и практики ЦБП. Причем процесс формирования межволоконных связей протекает с изменением форм связи воды с волокнами, а это во многом определяет в дальнейшем механические показатели бумажного листа. В последнее время для исследования характера взаимодействия воды с волокнами широко применяются различные химические, физические и физико-химические методы исследования, основанные на изменении термодинамических параметров, дифракции рентгеновских лучей, ИКС, времен релаксации и т. д.

Перечисленными методами достоверно установлено существование нескольких типов воды в целлюлозных волокнах. В частности, методом дифференциально-сканирующей калориметрии определяют «связанную» и «несвязанную» воду. Причем «связанную» воду авторы делят на

замерзающую и незамерзающую. Методы ЯМР и высокочастотного титрования позволяют различать воду с «ограниченной» и «заторможенной» подвижностью. Определение сорбции паров воды целлюлозными волокнами позволило установить прочносвязанную воду, связанную (полислоев), капиллярно - связанную и свободную воду.

Калориметрическим методом можно определить прочносвязанную и связанную энергетически воду.

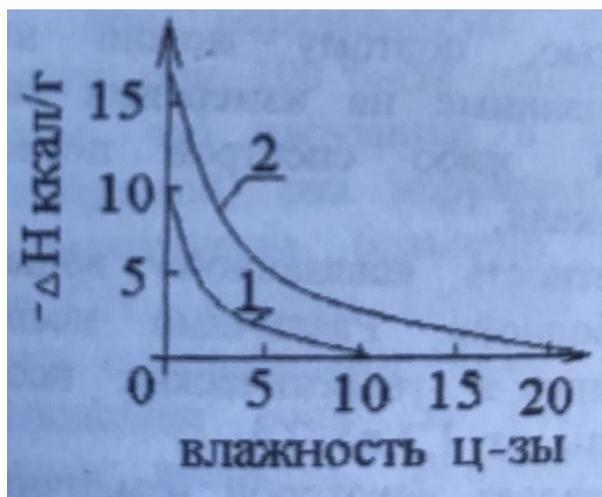


Рис. 17. Влияние влажности на теплоту смачивания (ΔH): 1 – хлопок; 2 – СФА Байкальского ЦБК

Из рис. 17 видно, что для хлопковой целлюлозы прочносвязанная вода составляет 3 %, энергетически связанная вода - 10 %. Для СФА целлюлозы - прочносвязанная вода составляет 6 %, энергетически связанная вода - 20 %.

Таким образом, результаты исследований, полученные с помощью различных методов, качественно согласуясь между собой, расходятся в оценке доли того или иного типа воды в общем, количестве поглощенной целлюлозой воды. Более того, разными методами определяется даже различное число видов воды. Одной из причин этого положения является отсутствие термодинамических характеристик, которые бы количественно подтвердили состояние упомянутых различных видов воды.

В связи с этим возникает необходимость в разработке метода получения термодинамических данных, пригодных для качественной дифференциации поглощенной целлюлозой воды. Однако получение полной термодинамической характеристики всех состояний воды в настоящее время не представляется возможным.

Может быть предложен сравнительный термодинамический метод, основанный на экстракционном равновесии воды между целлюлозой и органическими растворителями. Как известно, по характеру взаимодействия целлюлозы с органическими растворителями, последнее можно разделить на несколько групп. При обработке целлюлозы с определенным содержанием влаги органическими растворителями вода должна распределяться между целлюлозой и органической жидкостью, причем состояния равновесия определяется всеми видами взаимодействия: целлюлоза - вода, целлюлоза - органический растворитель, органический растворитель - вода.

Экстрагируя воду растворителями, различающимися по протонно-донорным свойствам, можно получить количественные термодинамические данные о различных формах воды, содержащейся в целлюлозе. В качестве таких растворителей используются ацетон и н-пропанол. Аналитическое определение воды в экстракте (метод Фишера) отличается трудоемкостью, поэтому можно использовать методики определения воды, основанные на измерении спектров поглощения в ближней ИК-области либо спектров поглощения индикаторных растворов кобальта и никеля.

Полагают, что плотность «связанной» воды значительно больше плотности воды «свободной». Различные исследователи на основе экспериментальных данных и теоретических исследований определили плотности связанной воды от 1,2 до 2,4.

Свободная вода обладает некоторой изменчивой структурой, и эта оструктуренность переходит в другую с приближением молекул воды к твердой поверхности. Вопрос о структуре воды и ее изменениях является исключительно сложным вопросом, который до сих пор изучается и дискутируется. Структура воды может очень легко изменяться под влиянием различных веществ.

Было установлено, что вода в набухшем волокне в ряде случаев имеет уменьшенную активность. Предполагают, что вода, связанная с целлюлозой, вовсе не растворяет другие вещества, остальная часть действует как свободная. Температура замерзания связанной воды ниже, чем свободной, так как связанная вода имеет меньшую упругость (давление) насыщенного пара.

Количество связанной воды должно отражать состояние целлюлозной структуры, степень ее разрыхленности и может дать сравнительную оценку изменений, производимых набуханием в жидкой воде по сравнению с набуханием в парах воды.

Для установления таких изменений использовался калориметрический метод определения количества незамерзающей воды в целлюлозных волокнах. Были проведены такие исследования на различных волокнах, насыщенных парами воды и набухших в жидкой воде.

Таблица 9 Количество незамерзающей воды в различных целлюлозных волокнах, %

| Образец | Температура замораживания | Насыщение парами воды | Набухание в жидкой воде |
|---------|---------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Рами | -5,2 | 12,5 | 25,8 |
| | -16,8 | 7,5 | 16,0 |

| Образец | Температура замораживания | Насыщение парами воды | Набухание в жидкой воде |
|---------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Хлопковый линтер | -5,3 | 12,2 | 23,2 |
| | -14,3 | 5,7 | - |
| Вискозный шелк | -5,0 | 37,6 | 46,5 |
| | -9,6 | - | 24,3 |
| | -14,8 | 28,1 | - |

Из таблицы видно, что целлюлозные волокна после набухания в жидкой воде удерживают значительно большее количество незамерзающей воды при определенных температурах, чем после набухания в парах влаги при 100 %-ой относительной влажности. Это явление говорит о том, что набухание в жидкой воде значительно сильнее, чем в парообразной, она нарушает структуру целлюлозного волокна, вскрывает значительно большую внутреннюю поверхность целлюлозных молекул, ОН-группы которых приобретает способность также взаимодействовать с молекулами воды.

Капиллярное поглощение воды за счет пористости как явной (капилляры в природных волокнах, межфибриллярные пространства в древесине, поры в клетках растительной целлюлозы и в искусственных целлюлозных волокнах, капилляры и поры в бумаге и в текстильных материалах), так и скрытой, проявляющейся при смачивании в воде и представляющей собой те поры и капилляры, которые коллапсированы при сушке влажных целлюлозных материалов и способны восстанавливаться за счет релаксации сохранившихся в высушенном образце внутренних напряжений. Релаксация напряжений в области высокого P/P_0 и обуславливает капиллярное поглощение воды целлюлозой.

Различные методы измерения часто не дают тождественных результатов содержания связанной воды. Одной из причин таких расхождений является отсутствие резкой границы между связанной и свободной водой. Кроме того, разные методы измерения могут фактически регистрировать различия физических явлений.

Ядерно-магнитный резонанс (ЯМР) - регистрирует подвижность протонов в различных энергетических состояниях. Атомы водорода в связанной воде находятся на других энергетических уровнях, чем атомы водорода в свободной воде. Эти уровни измеряются и записываются в форме спектра ЯМР. Это очень дорогой способ и требует специально обученного персонала.

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) - если образец влажной целлюлозы охладить значительно ниже 0°C , то свободная вода замерзает, тогда, как связанная остается в незамерзшем состоянии. При нагревании замороженного образца в капилляре можно измерить тепло, потребляемое для плавления (размораживания) замерзшей воды. Незамерзающая вода является по определению связанной водой, составляет разность между общим содержанием воды и замерзающей воды. Поскольку замерзание свободной воды и незамерзание связанной суть термодинамические явления, такое измерение является абсолютным, хотя и непрямым.

Метод исключения растворенного вещества. В этом методе связанная вода определяется как вода в структуре набухших волокон, которая не ведет себя как растворитель для молекул вплоть до некоторого критического размера последних.

Термогравиметрический метод или метод определения скорости высушивания. Образец влажных волокон высушивается в контролируемых условиях с тем, чтобы получить кривую скорости высушивания. При этом принимают, что граница между областью постоянной скорости

высушивания и областью, где эта скорость снижается, характеризует связанную воду. Скорости высушивания весьма зависимы от скорости диффузии и от геометрии образца. Измерения могут быть выполнены при любой температуре. Данные по измерению связанной воды в образующих бумагу волокнах используют непосредственно для оценки скорости высушивания в производстве бумаги. Этот метод не обладает аналитической точностью, однако он позволяет производить прямые измерения именно той части связанной воды, которая влияет на высушивание бумаги.

2.5 Взаимодействие целлюлозы с водой в процессе производства бумаги

Производство бумаги и картона из целлюлозных волокон иногда относят к чисто механическим процессам. Однако ход технологических процессов и качество готовой бумаги определяется не только аппаратным оформлением процесса, но и взаимодействием двух основных компонентов бумажной (волокнуистой) массы - волокна и воды.

Поэтому, не касаясь аппаратного оформления процесса производства бумаги кратко остановимся на физико-химических и коллоидно-химических процессах, происходящих на отдельных стадиях получения бумаги (размол, отлив, формование бумажного листа, прессование и сушка мокрого бумажного листа). Все эти процессы протекают в различных температурно-временных условиях, при различной концентрации бумажной массы и оказывают решающее действие на структуру и свойства целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Природа целлюлозного материала также играет здесь заметную роль. Целесообразно начать рассмотрение вопроса о взаимодействии воды с

целлюлозой с момента подготовки бумажной массы для отлива бумажного полотна, т.е. с размола.

1. Размол. Волокна после варки подвергаются размолу, цель которого заключается в уменьшении шероховатости поверхности бумаги, придания волокнам капиллярно-пористой структуры, обеспечивающей прочное сцепление между ними и капиллярное впитывание воды в толщу готового бумажного листа.

Размол производится в роллах (концентрация взвеси 6-7 %). После размола длина волокна сокращается до 0,1 - 1 мм, т. е. уменьшается в 5 - 50 раз и еще в большее число, раз уменьшаются поперечные размеры волокна. Здесь особо можно подчеркнуть роль воды при расщеплении волокон при размоле. В частности, вода ослабляет межфибриллярные связи. Остаточная после варки часть лигнина и гемицеллюлоз при размоле так же, как и целлюлоза подвергается действию воды, и вследствие сочетания внутренних напряжений, которые создаются в результате различий в набухаемости, а также в результате одновременно механического воздействия отделяется от фибрилл, обеспечивая их относительную независимость. Более тонкие волокнистые образования имеют более высокую гибкость, особенно в мокром состоянии, что и обеспечивает возникновение большого числа контактов между волокнами, повышает их реакционную способность.

В технологии бумажного производства существует термин «гидратация волокна», под которым понимают собственно процесс набухания волокна и частичное или полное отделение фибриллярных элементов. Можно отметить, что этот термин недостаточно строг, поскольку употребляется в химии для обозначения чисто молекулярных явлений (гидратация воды).

2. Следует остановиться на деструктивных процессах, происходящих в ролле. Необходимо отметить, что в ролле создаются более мягкие условия механических воздействий, чем при сухой механодеструкции, однако необходимо считаться с возможностью снижения молекулярного веса при размоле, особенно в поверхностных слоях волокон. Кроме того, происходит частичная аморфизация целлюлозы, доказанная рентгенографически. Вот эти два процесса: деструкция и аморфизация приводят к частичному образованию на волокнах морфологически бесформенной «слизи».

Деструктивная аморфизованная целлюлоза отличается высокой способностью к водопоглощению благодаря значительно большему содержанию редуцирующих карбонильных групп, особенно на поверхности волокна. Благодаря этому поверхностные слои волокон становятся более пластичными. Это позволяет увеличить поверхность контакта между волокнами и значительно изменить такие свойства бумаги, как прозрачность (повысить её), проницаемость для паров и жидкостей (уменьшить её в результате понижения пористости и образования монолитных слоев, перекрывающих поры), прочность (увеличить её за счет усиления связи между волокнами).

Заметим также, что степень размола (аморфизация и увеличение доступности) способствует адсорбции красителей на активных группах целлюлозы. Естественно также, что развитие свободной поверхности целлюлозы вследствие фибриллирования при размоле обеспечивает лучшее удержание дисперсий наполнителей и эмульсий проклеивающих веществ.

3. Далее отметим другую деталь технологии, относящуюся к реологии системы целлюлозное волокно - вода. Получение ровного листа на сетке БДМ возможно лишь при хорошем натекании бумажной массы и свободе первоначальной укладки волокна в слое массы, оказывающейся на

сетке. Если концентрация такова, что из-за взаимодействия волокон имеет место значительное отступление от ньютоновского течения, то образуется неровный лист (с «облачным» просветом). Поэтому масса разбавляется до более низких концентраций, при которых взаимодействие волокно - волокно возникает в заметной степени только при отделении значительной части воды фильтрацией через сетку БДМ. Разбавление бумажной массы достигает значений 1:200 - 1:400.

3. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О ВОЛОКНАХ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Термином волокно обозначают такую физическую форму материала, которая характеризуется очень высоким отношением длины к поперечным размерам. При этом, однако, подразумевается, что сами поперечные размеры малы не только по сравнению с длиной, но и по абсолютному значению. В качестве некоего условного стандарта поперечных размеров принимается толщина природных волокон растительного и животного происхождения (хлопок, шерсть), которая обычно составляет 10—40 мкм. Однако с тех пор, как появились искусственные волокна, интервал толщин несколько расширился главным образом в сторону меньших размеров. В некоторых случаях, о чем подробнее будет сказано позднее, практическое значение получили волокна очень малой толщины — до десятых долей микрометра. В то же время для специальных технических нужд изготавливаются в небольших масштабах волокна, диаметр которых достигает сотен микрометров (в частности, волокна для технических сеток и для световодов). Тем не менее основная масса многотоннажных искусственных волокон имеет поперечные размеры, сопоставимые с размерами природных волокон, поскольку они часто перерабатываются в смеси с природными волокнами или на том же оборудовании. Есть и другие обстоятельства, определяющие выбор реальных толщин искусственных волокон, в частности экономические соображения. Так, производство и переработка очень тонких волокон сопряжены с большими техническими трудностями, из-за чего приходится искать компромиссные решения.

Верхние значения толщины ограничиваются их эластическими свойствами: повышение диаметра волокна увеличивает жесткость ткани, снижает ее драпирующую способность. Что касается волокон, используемых в технических целях, то здесь нет каких-либо общих закономерностей в выборе диаметра волокна, хотя в большинстве случаев

предпочтительнее иметь нить, состоящую из нескольких отдельных волокон, чем одно волокно (одиначную нить) равновеликого общего диаметра. Во всяком случае очевидно, что возможность регулировать толщину является важным преимуществом искусственно получаемых волокон перед природными.

Классификация волокон

С учетом классификационных признаков волокна делятся на:

- натуральные;
- химические.

К натуральным волокнам относят волокна природного (растительного, животного, минерального) происхождения: хлопок, лен, шерсть и шелк. К химическим волокнам - волокна, изготовленные в заводских условиях. При этом химические волокна подразделяются на:

- искусственные;
- синтетические.

Искусственные волокна получают из природных высокомолекулярных соединений, которые образуются в процессе развития и роста волокон (целлюлоза, фиброин, кератин). К тканям из искусственных волокон относятся:

- ацетат;
- вискоза;
- штапель.

Эти ткани прекрасно пропускают воздух, очень долго остаются сухими и приятны на ощупь. Сегодня все эти ткани активно используются производителями белья, а, благодаря новейшим технологиям, способны заменять натуральные.

Синтетические волокна получают путем синтеза из природных низкомолекулярных соединений (фенола, этилена, ацетилен, метана и др.) в

результате реакции полимеризации или поликонденсации в основном из продуктов переработки нефти, каменного угля и природные газы. На сегодняшний момент рынок готовых изделий может быть представлен широким ассортиментом белья, трикотажных изделий, одежды, ковровых изделий и прочими товарами повседневного спроса, сезонного спроса или длительного использования.

3.1 Натуральные волокна растительного происхождения

Классификация натуральных волокон



Натуральные волокна - это волокна, которые существуют в природе в готовом виде, они образуются без непосредственного участия человека.

Основным веществом, составляющим волокна растительного происхождения, является целлюлоза. Это твердое трудно растворимое вещество, состоит из звеньев $C_6H_{10}O_5$. Помимо целлюлозы в растительных волокнах присутствуют воски, жиры, белковые, красящие вещества и др.

Основным веществом, составляющим волокна растительного происхождения, является целлюлоза. Это твердое трудно растворимое вещество, состоит из звеньев $C_6H_{10}O_5$. Помимо целлюлозы в растительных волокнах присутствуют воски, жиры, белковые, красящие вещества и др.

Растительные волокна могут располагаться:

- на поверхности семян - хлопок
- на стенках плода - капок
- в оболочке плодов - койр
- внутри стебля - лен, пенька, джут, кенаф
- в листьях - абака, сизаль, генекен, формиум, юкка

Наиболее распространенными из растительных волокон являются хлопок и лен.

3.1.1 Хлопковые волокна

Хлопковые волокна - это волокна, покрывающие семена хлопчатника, используется в пряже в двух видах: в натуральном отбеленном и в мерсеризованном. Натуральный хлопок окрашивается только в блеклые тона (таковы его свойства), а после мерсеризации хлопок удается окрасить в яркие, сочные тона и, нередко, этот блеск по незнанию воспринимается как примесь синтетического волокна. Конечно, процесс мерсеризации не очень дешевый, но явные преимущества внешнего вида и носкость изделий оправдывают его стоимость. Однако необходимо помнить, что мерсеризованный хлопок менее растяжим и более подвержен усадке после сушки, чем не мерсеризованный. Хлопчатник известен человеку уже 5000 лет. Это кустарниковое тропическое растение. Родина хлопка – Индия и Южная Америка. До XVI в. индийцы производство хлопка держали в тайне. В Европу привозили только готовые ткани. В России хлопок выращивают с XVIII в. В мире произрастает 35 видов хлопка, но только 4 вида подходят для волокон.

На благо человека используют:

- семена (на волокна);
- ветки и отходы (на вату, бумагу, картон и т.д.).

Первичная обработка хлопка:

1. Из семян-коробок получают волокна хлопка-сырца (в одной коробке 7-15тыс. волокон).

2. Сортируют по качеству.

3. Прессуют в кипы.

Хлопковые волокна: белые, пушистые, короткие (до 50мм), тонкие, матовые, мягкие, прочные.

Конопля – травянистое однолетнее растение. Человеку конопля известна уже 3500 лет. Волокна конопли называют пенькой.

Юта – тропическое растение (родина – Индия, Китай).

Кенаф – тропическое растение (родина – Индия, Китай).

Джут – тропическое растение (родина – Южная Америка, Африка).

Волокна названных тропических растений служат для технических целей (мешки, изоляционный материал, брезент, рыболовные сети, канаты, упаковочная ткань), а также в быту (ковры, покрывала, обивка для мебели).

Хлопок представляет собой тонкие, короткие, мягкие пушистые волокна. Волокно несколько скручено вокруг своей оси. Для хлопка характерны относительно высокая прочность, химическая стойкость (он долгое время не разрушается под воздействием воды и света), теплостойкость (130—140 °С), средняя гигроскопичность (18-20 %) и малая доля упругой деформации, вследствие чего изделия из хлопка сильно сминаются. Стойкость хлопка к истиранию невелика.

Преимущества хлопка:

- Мягкость
- Хорошая поглощающая способность в теплое время
- Легкость в окраске
- Здоровый, натуральный материал
- Не вреден для здоровья

Недостатки хлопка:

- Имеет тенденцию к усадке
- Желтеет на свету
- Легко мнётся

Первым орудием для очистки хлопка от семян в Индии была так называемая «чурка», состоящая из двух вальков, причем верхний неподвижный, а нижний вращающийся рукояткой. Хлопок с семенами подается между валиками, валик захватывает волокно и протаскивает его на другую сторону, а семена, не могущие пройти между валиками, отрываются и падают впереди. При этой операции два—три сменных рабочих могли очистить в день не более 6—8 кг чистого хлопка. Поэтому о крупном и дешевом производстве хлопка не могло быть и речи. В 1792 году была изобретена пильная машина, или пильный коттон-джин Ели Уитнея, которая значительно ускорила и удешевила эту работу (при тех же 2—3 рабочих, как и при «чурке», стали получаться сначала сотни, а затем и полторы тысячи и более кг в день при одной машине, смотря по числу пил, то есть по размерам машины и по двигателю, приводящему машину в работу, в качестве движущей силы в котором могли выступать руки рабочих, сила животных, вода и т. д.). С этого времени хлопководство стало быстро и повсеместно развиваться, как никакая другая отрасль промышленности в мире.

Хлопковое волокно получают с растения, называемого хлопчатником. Главными районами хлопководства являются республики Средней Азии — Узбекская, Туркменская и Таджикиская. Средняя длина волокон хлопка, покрывающих семена внутри плода растения — коробочки, колеблется от 22 до 50 мм при поперечнике 18—25 мк. Удельный вес хлопкового волокна 1,53, разрывная длина 24—35 км.

Волокна хлопка представляют собой клетки с очень тонкими стенками и внутренним каналом. Под микроскопом волокна представляются в виде

плоских ленточек, штопорообразно закрученных. У зрелого волокна такая ленточка закручена больше и равномернее, чем у незрелого. Волокна зрелые, имеющие стенки определенной толщины и канал, открытый с одной стороны, легко прокрашиваются растворами красителей; волокна же незрелые, не имеющие канала и с очень тонкими стенками, не окрашиваются, остаются белыми, что является пороком, проявляющимся на тканях при крашении.

3.1.2. Льняное волокно

Льняное волокно содержащееся в стебле этого растения, до недавнего времени не имели широкого применения в пряже для ручного вязания, однако в последние два-три года льняная пряжа стала модной. Волокна льна заложены в лубяном слое стебля растения. Лубяные волокна выделяются из стебля биохимическим или механическим путем.

Льняные волокна—это натуральные волокна растительного происхождения. Лен человеку известен со времен каменного века. За несколько тысяч лет до н.э. ткани изо льна знали в Египте, Грузии. На Руси лен повсеместно выращивают с X – XIII вв. Сегодня лен растет в местах умеренного климата. В мире насчитывают до 200 видов льна. Для волокон больше всего подходит лен-долгунец, используется все растение: Из семян льна получают масло для медицинских и технических целей. Из стеблей - волокна для тканей.

Первичная обработка льна:

1. Мочение соломы;
2. Сушка и получение тресты (сухих стеблей);
3. Мятие и трепление тресты;
4. Чесание волокон и получение чистого волокна.

Льняные волокна: светло-серые, гладкие, длинные (250-1000мм), толстые, прямые, жесткие, прочные.

Свойства льняного волокна. Элементарное волокно льна имеет слоистое строение, что является результатом постепенного отложения целлюлозы на стенках волокна, с узким каналом посередине и поперечными сдвигами по длине волокна, которые получаются в процессе образования и роста волокна, а также в процессе механических воздействий при первичной обработке льна. В поперечном сечении элементарное волокно льна имеет пяти- и шестиугольную форму с закругленными углами.

Лён - уникальный материал, который подарила человеку природа. Лён используется человеком с самых древних времён. Сейчас снова становятся популярными изделия из льна, в частности - льняная одежда и постельное белье, которые дарят своему обладателю потрясающий комфорт и, главное, здоровье. В Древнем Египте, Шумере и Персии высоко ценили свойства льна. Восточные славяне относились ко льну с уважением и трепетом, материалу приписывали очистительные и бережные свойства. Одежда из льна считалась ритуально чистой и охраняла тело человека, который ее носит. Производство льна дороже, чем производство хлопка. Растение лен - долгунец не требует особого ухода, но вот традиционные технологии выделки нити из него весьма и весьма трудоемки. Льняные волокна трудно сплетаются из-за своей низкой эластичности. В силу высокой стоимости лён сегодня признается элитным материалом (не случайно его называют северным шелком).

Опознать лен легко по характерным узелкам, которые остаются в фактуре ткани. На ощупь ткань достаточно жесткая. Натуральные цвета льняного волокна - это оттенки слоновой кости, светло-коричневой коры, серый.

В старину лён считался лечебным материалом, что сейчас подтверждает медицина. Лён — природный антисептик. Льняная ткань

убивает микробы, а, значит, препятствует возникновению грибковых заболеваний, воспалений, инфицированию повреждений кожи. Это свойство льна люди оценили очень давно; они заметили, что раны под льняными бинтами заживали быстрее, чем под хлопчатобумажными. Ткани из льна отличаются высокой гигроскопичностью, через них хорошо проходит воздух. Льняные ткани обладают малой электризуемостью, не вызывают аллергической реакции. И, наконец, лён — великолепный теплоизолятор. Температура между телом и льняной тканью в жару остается на три-четыре градуса меньше атмосферной. А в холодную погоду лён заботливо сохранит тепло вашего тела. Льняное полотно имеет гладкую поверхность и матовый блеск. Постельное белье из льна мало пачкается, не ворсится, прекрасно впитывает влагу и при этом быстро высыхает. Интересное свойство льна в том, что впитав влагу, он становится намного более прочным, чем обычно. Льняное белье отличается особой прочностью. Такое белье не садится и хорошо стирается. Постельное белье из льна можно стирать много раз, и при этом не бояться, что оно протрется или полиняет. Еще недавно такое белье считали сильно мнущимися, но в настоящее время найдены способы придания льняному волокну эластичности. Лен прочнее, чем хлопок и лучше переносит свет солнца.

Льняные полотна (натуральных оттенков) можно кипятить. Температуру стирки выбирают в зависимости от отделки ткани. Цветное постельное белье из льна стирают при температуре 60 °С. Утюжат льняное постельное белье хорошо разогретым утюгом с увлажнителем.

Лен — волокна, содержащиеся в стебле этого растения, до недавнего времени не имели широкого применения в пряже для ручного вязания, однако в последние два-три года льняная пряжа стала модной. Волокна льна заложены в лубяном слое стебля растения. Лубяные волокна выделяются из стебля биохимическим или механическим путем.

Льняные волокна—это натуральные волокна растительного происхождения. Лен человеку известен со времен каменного века. За несколько тысяч лет до н.э. ткани изо льна знали в Египте, Грузии. На Руси лен повсеместно выращивают с X – XIII вв. Сегодня лен растет в местах умеренного климата. В мире насчитывают до 200 видов льна. Для волокон больше всего подходит лен-долгунец. На благо используется все растение: Из семян льна получают масло для медицинских и технических целей. Из стеблей - волокна для тканей. Льняные волокна: светло-серые, гладкие, длинные (250-1000мм), толстые, прямые, жесткие, прочные.

3.1.3 Уникальные природные волокна

Уникальные природные волокна. Уникальные природные волокна найдены в океане. Ученые говорят, что они обнаружили океан губки, живущих в темных глубинах моря, которое имеет тенденцию к росту тонких стеклянных волокон способна передавать световые сигналы намного лучше, чем оптические кабели, изготовленные человеком. Природные волокна гораздо более гибким, чем промышленные. Если вы пытаетесь завязать узел естественно органические волокна, он не сломается, Айзенберг отмечает, Доан, глава отдела исследований в лаборатории "Белла". Стекло губка, который также называют "Венера Корзина цветов", растет гибких волокон при низких температурах с использованием натуральных материалов. Ученые надеются повторить этот процесс для того, чтобы избежать проблем, стоящих перед производством оптических волокон, требующих высоких температур, что приводит к сравнительно хрупкой структуры получают.

Кроме того, грибы способны добавлением натрия волокна, тем самым увеличивая *svetoprovodimosta*. Она не может быть достигнуто в промышленных волокон, говорит доктор Айзенберг пишет интернет издание MIGnews. Стеклянные губки обитают глубоко тропических морях. Их размер

составляет около 45 сантиметров и имеет вид кристаллического скелета, который служит убежищем для креветок. Грибы форме что-то вроде короны, которая является своего рода якорь, приложите их к нижней. Волокна достигают длины от 5 до 18 см, а их толщина сравнима с толщиной человеческого волоса. Предварительные результаты и подробности исследования опубликованы в последнем номере журнала Природа. На примере стеклянных трубок вновь демонстрирует достижения биогинетики - науки, что позволяет принимать от природы ценных свойств и качеств, применимых в искусственных устройств и материалов.

3.1.4 Целлюлоза из бактерий

Бактериальную целлюлозу издавна используют в пищевой промышленности. Кстати, еще в 1886 г. английский исследователь Браун установил, что желатинообразная субстанция десерта (традиционного для индонезийской кухни), образуемая бактериями, представляет собой целлюлозу.

Сейчас интенсивно изучается возможность ее применения в медицине, косметике и даже технике бурения скважин.

Надо сказать, что для промышленного производства бактериальной целлюлозы нет надобности в технологии рекомбинантных ДНК, бактерии сами способны синтезировать полимер. В настоящее время хорошо разработан процесс культивирования микроорганизмов, производящих бактериальную целлюлозу, освоена технология ее производства, в результате чего она стала коммерчески доступной

В бактериальной и древесной целлюлозах обнаружены два типа кристаллических структур – 1 альфа и 1 бета, но если в древесном полисахариде их 30 и 70% соответственно, то в бактериальном - 60 и 40. С этим, очевидно, и связаны различия в свойствах таких целлюлоз.

Полагая, что укладка цепей происходит по мере их полимеризации, этот процесс и исследуют специалисты с конца 80-х годов (с тех пор на эту тему опубликовано более 200 работ). Наиболее простая модель для его изучения - бактериальная клетка, поскольку давно известно, что некоторые бактерии, синтезируя целлюлозу, выделяют ее через поры на свою поверхность.

Механизм биосинтеза изучается главным образом в клетках бактерий рода *Acetobacter*. К настоящему времени обнаружены четыре гена (А, В, С и D), которые кодируют белки целлюлозосинтазного комплекса. Установлено, что гены находятся в одном опероне (участке ДНК, информация которого считывается на одну молекулу и РНК). Если инактивировать любой из первых трех генов, синтез целлюлозы прекратится, но выключение гена D приведет только к снижению продукции на 40%, правда, при этом изменятся и свойства целлюлозы.

Благодаря просвечивающей электронной микроскопии удалось увидеть секрецию микрофибрилл из пор, расположенных на поверхности бактериальной клетки. Растущая нить постепенно утолщается по мере приближения к поре, собирается сначала в пачки, потом в ленту и, наконец, покидает поверхность клетки. По способности создавать ультратонкие нити (их диаметр всего 0.05 мкм, т.е. фибрилла в 100 раз тоньше паутины и в 200 раз - волокон растительной целлюлозы) бактерии не знают себе равных среди всех других организмов и пока превосходят технические возможности людей.

Высушенные листы очищенной микробиологической целлюлозы имеют самый высокий модуль Юнга (коэффициент пропорциональности между напряжением и деформацией) из всех плоскоориентированных слоев органических полимеров. Удельный модуль Юнга, который рассчитывается как его отношение к плотности, одинаков для пластин алюминия и бактериальной целлюлозы. Это свойство уже сегодня привело к ее широкому

использованию в акустических мембранах для радиотехники. Бактериальный полисахарид находит и другое применение - в композитных материалах. Тонкие нити целлюлозы могут удерживать вместе материалы, например, стекло и волокно, которые в норме не связываются друг с другом. Ряд таких композитов запатентован.

3.2 Искусственные волокна на основе растительных полимеров

Искусственные волокна - волокна, полученные в процессе химической обработки природных высокомолекулярных соединений. Природные высокомолекулярные соединения образуются в процессе роста и развития натуральных волокон - целлюлозы, фиброина (белок в составе шелка), кератина (белок в составе волос, шерсти и т.п.).



3.2.1 Вискозные волокна

Вискозное волокно. Это одно из наиболее распространенных химических волокон. В настоящее время из общего объема производства искусственных волокон на долю вискозного приходится около 75%. Такой объем производства вискозного волокна объясняется тем, что в качестве основного сырья используют дешевое сырье — древесную целлюлозу и

сравнительно простые химические материалы — едкий натр, сероуглерод, серную кислоту и ее соли.

Производство вискозных волокон. После химической обработки древесины (сульфитным или сульфатным способом) для удаления примесей и отбеливания ее выделяется наиболее ценная часть — α -целлюлоза. При обработке сульфитным способом древесину на рубильных машинах превращают в щепу. Последнюю загружают в специальные котлы емкостью 150—250 м³ и варят в растворе бисульфита кальция, содержащем свободный сернистый газ. Варка осуществляется сначала при температуре 105—115°C, а потом при температуре 130—145°C, длится она 10—16 ч. Далее целлюлоза освобождается от варочного раствора, промывается, отбеливается, промывается, отжимается, сушится на сушильных барабанах и разрезается на листы размерами 600X800 мм. В результате подобной обработки содержание α -целлюлозы повышается с 42—43% в древесине хвойных деревьев до 92% в листах. Целлюлоза в листах поступает на заводы искусственного волокна. Производство вискозного волокна заключается в проведении следующих операций:

1. Подготовка целлюлозы к мерсеризации. Целлюлозу нескольких партий смешивают в одну большую партию, режут на листы размерами 600X400 мм, удобные для загрузки в фильтр-прессы, гофрируют и сушат до кондиционной влажности 8%.

2. Мерсеризация, или обработка целлюлозы 18%-ным раствором едкого натра в мерсеризационных прессах или оборудовании непрерывного действия при температуре 18—20° С.

3. Измельчение алкилцеллюлозы проводят на измельчителе для увеличения активной поверхности, что способствует ускорению процесса ксантогенирования.

4. Предсозревание, или выдерживание алкилцеллюлозы в течение соответствующего времени при определенной температуре. Осуществляется

предсозревание в бункерах, пластинчатых транспортерах, вращающейся трубе.

5. Ксантогенирование, или обработка сероуглеродом в ксантобарабанах.

В результате образуется натриевая соль ксантогенового эфира целлюлозы (сокращенно — ксантогенат) оранжевого цвета. Это соединение растворимо в слабой щелочи.

6. Растворение ксантогената в специальных аппаратах в слабой щелочи. Получается вязкий раствор, называемый вискозой. Он содержит целлюлозы 7,5—8,5%.

7. Подготовка вискозы к прядению. Из ксантогенатного цеха вискоза по трубопроводам подается в вискозный погреб, где осуществляются смешение вискозы нескольких партий для выравнивания вязкости материала, зрелости и концентрации, его созревание, фильтрация от загрязнений и удаление пузырьков воздуха. Все эти процессы происходят в течение соответствующего времени при определенной температуре.

Для получения вискозных нитей, окрашенных или матовых, вискозу смешивают перед прядением со специальными красителями или матирующими веществами (чаще всего с двуокисью титана).

8. Формование нити. Вискозу подают по трубопроводу на прядильную машину к вискозному коллектору. Далее по червяку (стеклянной трубке) вискоза проходит через фильеру, продавливаясь через ее отверстия в осадительную ванну прядильной машины. По выходе из фильеры струйки вискозы в ванне коагулируют, ксантогенат разлагается и сформовавшиеся волокна собираются в одну нить. Нить вытягивается диском и затем или

Вытягивание нити при выборе ее из осадительной ванны тянущим механизмом на пути от ванны до приемного механизма необходимо для получения волокна с удовлетворительными механическими свойствами. При

вытягивании происходит упорядочение макромолекул вдоль оси волокна, в результате чего повышается механическая прочность.

9. Отделка нитей. Спряденная нить, намотанная в кулич или бобину, загрязнена: она содержит примеси в виде серной кислоты, сульфата натрия и цинка, Механические загрязнения и т. п. Поэтому кулич или бобину обрабатывают на специальных установках: промывают, десульфатируют, вновь промывают, отбеливают, кислят, в третий раз промывают и замасливают специальным составом для лучшей переработки в ткачестве.

10. Сушка. После отделочных операций волокно сушат и затем, если нужно, подкручивают, наматывают в паковки и отправляют по назначению. Паковками, удобными для переработки, могут быть бобины, куличи, сновальные валики.

3.2.2 Ацетатное волокно.

Производство ацетатного волокна за последнее время быстро развивалось. Выпуск его сейчас составляет около 10% общего выпуска химических волокон. Исходным сырьем для получения этого волокна служит ацетилцеллюлоза, которую получают из хлопкового пуха, не пригодного для текстильной переработки. В настоящее время для производства ацетилцеллюлозы часто применяют также облагороженную древесную целлюлозу. Хлопковый пух отваривают под давлением в течение 4-10 часов в растворе соды или едкого натра. После отварки хлопковый пух промывают и сушат. Очищенный и отбеленный хлопковый пух замачивают в концентрированной уксусной кислоте, затем ацетируют— обрабатывают в герметических сосудах смесью уксусной кислоты и уксусного ангидрида с серной кислотой в качестве катализатора. Через 8 часов в результате реакции между целлюлозой и уксусным ангидридом процесс ацетилирования полностью заканчивается и образуется триацетилцеллюлоза. Полученную триацетилцеллюлозу путем частичного омыления переводят во вторичный

ацетат, обладающий хорошей растворимостью в смеси ацетона и этилового спирта. Дальнейший процесс производства ацетатного волокна можно разбить на следующие этапы: приготовление концентрированных растворов ацетилцеллюлозы, формование волокна и текстильная обработка волокна (кручение, перемотка, замасливание и упаковка). Для формования ацетатного волокна применяют раствор вторичного ацетата (ацетилцеллюлозы) в смеси ацетона и этилового спирта. Формование нитей производится путем продавливания этого раствора через фильеру в длинную трубку (шахту), в которую подается горячий воздух. Летучие растворители (ацетон и этиловый спирт) испаряются, а из раствора выделяется полимер в виде тонких бесконечных нитей. Сформованные элементарные нити при выходе из шахты соединяются в одну комплексную нить, вытягиваются, подвергаются термофиксации, наматываются на бобины и в таком виде поступают для дальнейшей переработки на текстильные предприятия. По такой схеме получают ацетатное волокно, имеющее поперечник круглого сечения. В последнее время освоено производство ацетатного волокна с поперечником плоского сечения: раствор ацетилцеллюлозы проходит через фильеры не с круглым, а с плоским сечением. Ацетатные волокна с поперечником плоского сечения имеют блестящий эффект, особенно при окраске в темные тона (черный, темно-синий), хорошо имитируют металлизированные и металлические нити. Полинозное волокно - это модифицированное вискозное волокно. По свойствам оно приближается к хлопку. Полинозное волокно отличается однородной структурой поперечного сечения, имеет большую, чем вискозное волокно прочность. Волокно обладает повышенной упругостью. Область использования его аналогична вискозному.

3.2.3 Триацетатное волокно

Триацетатное волокно. получено впервые из уксуснокислых эфиров целлюлозы. Однако промышленное производство триацетатного волокна было начато лишь в 60-х годах. Это объяснялось тем, что в производстве триацетатного волокна использовался дорогой растворитель (хлороформ). Только после того, как был разработан способ получения триацетатного волокна с применением технологически приемлемого дешевого растворителя триацетилцеллюлозы — метиленхлорида (CH_2Cl_2), стало расширяться производство триацетатных волокон. Волокно формируют из раствора триацетилцеллюлозы в метиленхлориде путем продавливания через фильеры в шахту с подогретым воздухом. На выходе из шахты триацетатную нить обрабатывают антистатическими препаратами и наматывают на бобину. Обработка триацетатного, а также ацетатного волокон антистатическими препаратами является важной операцией, так как эти волокна являются хорошими диэлектриками и способны накапливать значительные заряды статического электричества, что затрудняет переработку волокон и эксплуатацию изделия.

Заключение

Исследовано влияние природы полимерной цепи, полярных групп, природы и количества сшивающего агента на количество и свойства воды в набухших гидрофильных полимерах. Показано, что для систем «полимер — водяной пар» и «полимер — жидкость» существуют два разных равновесных состояния, различающихся не только количеством, но и свойствами воды в полимере. Проанализированы причины этого явления.

Полученные результаты позволяют заключить, что при равновесии с паром в полимерах присутствует только «связанная» вода, а при контакте с водой в них проникает также и «свободная» вода. Предложено объяснение причины, по которой для систем «полимер — насыщенный водяной пар» и «полимер — вода» существуют два разных равновесных состояния, различающихся количеством и свойствами воды в полимере. Это связано с двумя разными процессами, происходящими между полимером и водой, а именно — образование гидратных оболочек вокруг полимерных цепочек и поглощение «свободной» воды полимерной глобулой. Первый процесс протекает уже в атмосфере водяного пара. При этом в результате сорбции и последующей конденсации воды происходит образование ПР. От свойств обычных растворов ПР отличаются наличием минимальной предельной концентрации, которая достигается в атмосфере насыщенного водяного пара. Причина существования в ПР минимальной концентрации связана со свойством полимерных молекул образовывать ДС. Объем ДС ограничен, а вода, находящаяся за его пределами, не будет испытывать влияния полярных групп. Следствием этого является тот факт, что минимальная концентрация ПР определяется максимальным количеством воды в объеме ДС. Второй процесс — это набухание ПР в воде. На образовавшийся в результате сорбции воды ПР оказывает влияние поверхностное натяжение на границе ПР — пар. Оно препятствует сорбции «свободной» воды и, соответственно, дальнейшему растворению

полимера. Если ПР перенести из пара в воду, то поверхностное натяжение исчезает. Это позволяет полимерным молекулам распрямляться, чтобы принять энергетически более выгодное положение. В образующееся при этом пространство между полимерными цепями проникает «свободная» вода. Если полимерные молекулы сшиты, то поперечные связи ограничивают растворение, и оно останавливается на стадии набухания. В результате набухания образуется ПГ — двухфазная система, состоящая из ПР и «свободной» воды, объем которой ограничивается полимерной сеткой. Представлены экспериментальные результаты, которые показывают, что состояние ПГ — пар не является равновесным. Количество «связанной» воды в геле определяется в основном свойствами полярных групп, а количество «свободной» воды — природой и количеством сшивающего агента.

Библиографический список

1. Азаров В.И., Буров А.В. Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров, учебник для вузов. СПб., СПбЛТА, 2008. – 628с.
2. Папков С.П. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой / С.П. Папков, Э.З. Файнберг. – М.: Химия, 1976. – 232 с.
3. Слесарев В.И. Химия : Основы химии живого : Учебник для студентов вузов, обучающихся по естеств.-науч. направлениям и специальностям / В.И. Слесарев. - СПб. : Химиздат, 2000. – 766.
4. Деодар С., Лунер Ф. В сб. Вода в полимерах / Под ред. С. Роуланда. М.: Мир, 1984. С. 273.
5. Осовская И.И., Полторацкий Г.М. Гидрофильные свойства целлюлозы, обработанной насыщенным паром // Журн. прикл. химии 2005. Т. 78. Вып. 7.- С.1203-1205.
6. Фляте Д.М. Свойства бумаги. М.: Лесная промышленность, 1976, 648с.
7. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Науч- ный мир, 2007. 573 с.
8. Деодар С., Лунер Ф. В сб. Вода в полимерах / Под ред. С. Роуланда. М.: Мир, 1984. С. 273.
9. Ферапонтов Н. Б., Рубин Ф. Ф., Ковалева С. С. Пат. 228250 (2005) // Б. И. 2006. № 24.
10. Школьников Е. И., Волков В. В. // Доклады академии наук. 2001. Т. 378. № 4. С.207.
11. Чалых А.Е. // Тезисы докладов пятой всероссийской конференции «Полимеры 2010». М.: МГУ, 2010. С. 90.
12. Корица И. Ионы, электроды, мембраны. М.: Мир, 1983. 270 с.
13. Березина Н.П., Карпенко Л.В. // Коллоидн. журн. 2000. Т. 62. № 6. С. 749.

14. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., et al. // *React. Funct. Polym.* 1999. V.41. P. 213.
15. Vallieres C., Winkelmann D., Roizard D., et al. // *J. Membr. Sci.* 2006. № 278. P. 357.

Ираида Ивановна Осовская
Александр Юрьевич Добош

ГИДРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

ГИДРОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Учебно-методическое пособие

Редактор Л. Я. Титова

Темплан 2020, поз.110

Подп. к печати 12.11.2020 г. Формат 60x84/16. Бумага тип №1. Печать
офсетная. Объем 5,0 печ.л.;5,0 уч. изд. л.Тираж 20 экз. Изд. № 110 . Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095,
СПб., ул. Ивана Черных,4.