



УДК 536.628.2:661.728

И. А. БАШМАКОВ, С. В. ТКАЧЕВ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ВОДЫ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ И МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

Монокарбоксилцеллюлоза (МКЦ) — своеобразный ионообменный материал, который благодаря комплексу ценных свойств: рассасываемости *in vivo*, бактерицидности и бактериостатичности, гемостатичности нашел применение в качестве носителя, стабилизатора и пролонгатора низкомолекулярных лекарственных веществ [1, 2].

Ионообменные реакции с участием МКЦ протекают преимущественно в водных растворах и во многом зависят от степени гидратации ионогенных групп и противоионов, однако сведения о механизме связывания воды МКЦ практически отсутствуют. Цель данной работы состояла в том, чтобы в какой-то мере заполнить этот пробел.

Исследования проводили сорбционным и термохимическим методами. Пары воды сорбировали по известной изопиестической методике [3]. Теплота гидратации (смачивания) измерялась в адиабатическом калориметре [4]; относительная погрешность измерений не превышала 0,3 %. МКЦ получали окислением хлопковой целлюлозы 40 %-ным раствором оксида азота (IV) в хлориде углерода (IV) [5]. Содержание карбоксильных групп в окисленном образце, определенное кальций-ацетатным методом [6], составляло 8,6 мас. %. Для получения сравнимых данных параллельно изучали гидрофильные свойства исходной целлюлозы.

На основании экспериментальных данных рассчитаны термодинамические функции сорбции воды и высказаны суждения об особенностях поглощения воды изучаемыми материалами на различных этапах сорбции.

При расчете термодинамических функций использовалось уравнение

$$\Delta\bar{G} = \Delta\bar{H} - T\Delta\bar{S}. \quad (1)$$

Изменение дифференциальной свободной энергии $\Delta\bar{G}$ определяли из изотермы (рис. 1) сорбции водяного пара

$$-\Delta\bar{G} = RT \ln P_0/P, \quad (2)$$

где R — универсальная газовая постоянная; P — равновесное давление; P_0 — давление насыщенного пара при данной температуре.

Значения энтальпии $\Delta\bar{H}$ находили путем графического дифференцирования кривых зависимости теплоты смачивания от степени предварительного увлажнения образцов (рис. 2). Подставляя величины свободной энергии и энтальпии в уравнение (1), получали значения дифференциальной энтропии $\Delta\bar{S}$.

На рис. 3 показана зависимость изменения термодинамических функций (дифференциальной свободной энергии, энтальпии и энтропии) сорбции воды от влагосодержания a целлюлозных образцов.

На кривых $\Delta\bar{G}(a)$ можно выделить два участка: на первом до влажности целлюлозы 2—4 ммоль/г, МКЦ — 5—7 ммоль/г наблюдается резкое изменение свободной энергии, на втором — незначительное. Это,

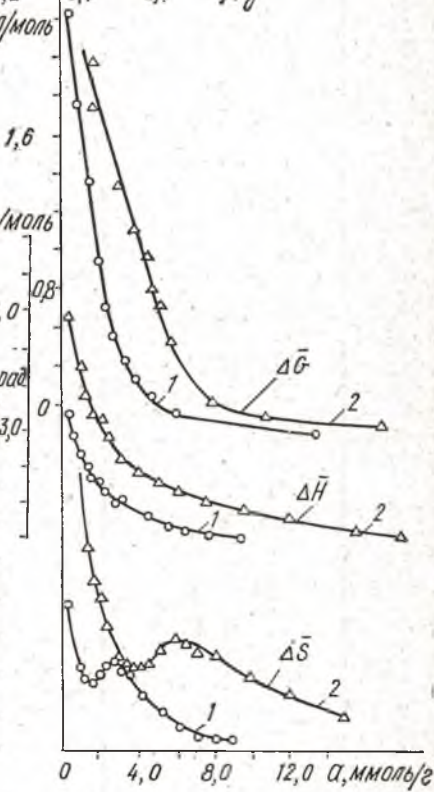
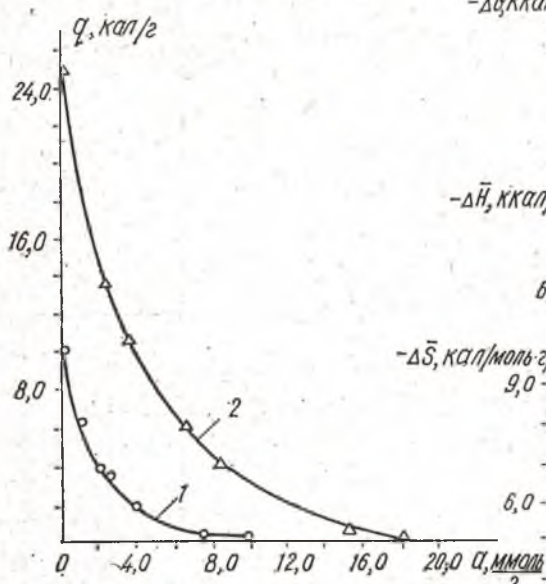
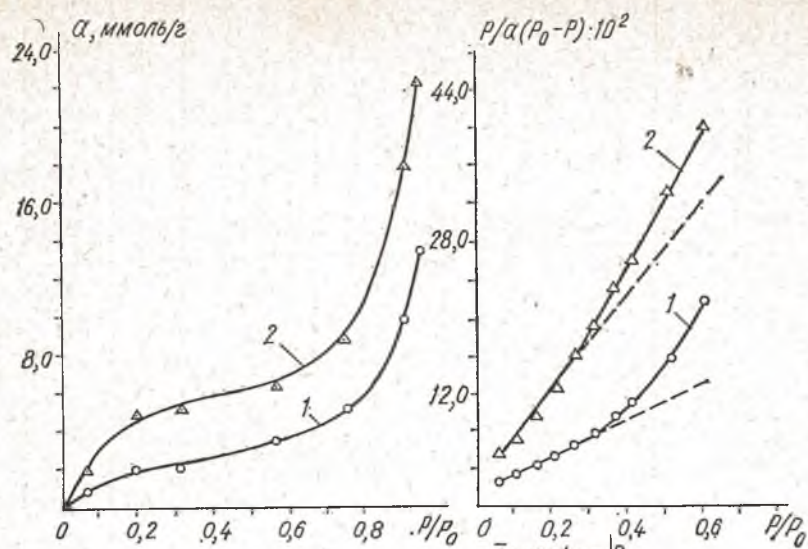


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды целлюлозой (1) и монокарбоксилцеллюлозой (2); $t=25^{\circ}\text{C}$ (а); то же в координатах уравнения БЭТ (б)

Рис. 2. Теплота смачивания целлюлозы (1) и монокарбоксилцеллюлозы (2) при различной влажности образцов

Рис. 3. Зависимость дифференциальной свободной энергии $-\Delta G$, энтальпии $-\Delta H$ и энтропии $-\Delta S$ сорбции воды от влагосодержания a целлюлозы (1) и монокарбоксилцеллюлозы (2)

несомненно, указывает на различие в механизмах связывания воды исследуемыми материалами в ходе сорбции.

Важной характеристикой для оценки гидрофильных свойств материалов является дифференциальная теплота, особенно начальная дифференциальная теплота сорбции, отвечающая взаимодействию воды с наиболее активными сорбционными центрами. Экстраполяцией кривых $\Delta \bar{H}(a)$ на нулевое влагосодержание получены величины начальной теп-

лоты сорбции воды целлюлозой и МКЦ: 5,0 и 7,5 ккал/моль соответственно. С повышением содержания воды в образцах значения дифференциальной теплоты сорбции как для целлюлозы, так и для МКЦ непрерывно уменьшаются. Причем, если при влажности целлюлозы 10 ммоль/г теплота сорбции приближается к нулю (дальнейшее поглощение воды происходит уже только за счет капиллярной конденсации), то ΔH для МКЦ при этих условиях остается достаточно большой. И только при влагосодержании МКЦ, большем 18 ммоль/г наблюдается практически атермичный характер сорбции.

Кривые $\Delta S = f(a)$ имеют нерегулярный характер. Наибольшее изменение энтропии при малых величинах сорбции объясняется нами потерей молекулами воды одной степени свободы поступательного движения в результате адсорбции. В точках минимумов, по-видимому, завершается образование монослоя. Влагосодержание целлюлозы и МКЦ, отвечающее минимуму, удовлетворительно совпадает со значением емкости монослоя, найденном из изотерм сорбции, представленных в координатах уравнения БЭТ (см. рис. 1, б: 1,9 и 4,7 ммоль/г, для целлюлозы и МКЦ соответственно). В дальнейшем с ростом a изменение дифференциальной энтропии не столь значительно. Можно полагать, что хотя связывание воды и происходит с выделением энергии, степень упорядоченности ее молекул уменьшается. На этой стадии вода образует полислои или растворяется в целлюлозных образцах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дольберг Е. Б., Ковалев И. Л., Оридорога В. А.— Ж. прикл. химии, 1971, т. 44, с. 632.
2. Юркштович Т. Л., Капуцкий Ф. Н., Капуцкий В. Е. и др.— Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 2583.
3. Демина Н. В., Моторина А. В., Немченко Э. А. и др. Методы физико-химических исследований химических волокон, нитей и пленок.— М., 1969.
4. Башмаков И. А., Козыро А. А., Юркштович Т. Л., Капуцкий Ф. Н.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 2, с. 59.
5. Mc Gee P. A. et al.— J. Am. Chem. Soc., 1947, v. 69, p. 355.
6. Meesok B., Purves C. V.— Pap. Trade J., 1946, v. 123, p. 35.

Поступила в редакцию
02.09.80.

НИИ ФХП, Минский государственный
медицинский ин-т

УДК 546.711'654; 542, 91

А. К. БОГУШ, В. И. ПАВЛОВ,
Л. А. БАШКИРОВ, Л. В. БАЛЫКО

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ОТКЛОНЕНИЕ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ ПО КИСЛОРОДУ В $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$

Манганит лантана $\text{LaMnO}_{3+\lambda}$ является магнитным полупроводником [1]. Наиболее важные и перспективные с точки зрения применения в технике магнитные и электрические свойства этого соединения возникают при появлении в нем ионов Mn^{4+} [2, 3]. Как правило, это достигается путем замещения трехвалентного иона La^{3+} двухвалентными ионами Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} или Pb^{2+} . Однако ионы Mn^{4+} могут появляться в манганите лантана и в результате окисления стехиометрического соединения из-за поглощения избыточного сверхстехиометрического кислорода [2]. При образовании твердых растворов $\text{La}^{3+}_{1-x}\text{Me}^{2+}_x(\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x)\text{O}_3$ окисление выступает как отрицательный фактор и обуславливает несоответствие результатов исследований образцов одних и тех же соединений [2, 4].

Для получения манганита лантана с воспроизводимым, наперед заданным химическим составом необходимо знание равновесной диаграммы состояния [5]. Механизм образования манганита лантана и первые попытки построения такой диаграммы приведены в [6—9]. Предложенная в работе [8] для стехиометрического манганита лантана зависимость $\lg P_{\text{O}_2} = f(1/T)$ наиболее вероятно относится к соединению, имеющему