

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ
ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ
ТЕМПЕРАТУР**

П. Ф. Веселовский

Целлюлоза, простые и сложные эфиры целлюлозы давно находят широкое применение в конденсаторостроении, электроизоляционной и кабельной технике. Однако наиболее полно изучены лишь диэлектрические свойства самой целлюлозы. Более или менее подробные сведения о диэлектрических свойствах бумаги, содержащей до 98% целлюлозы, приводятся в работах [1, 2]. Из этих работ следует, что в бумаге при низких температурах в диапазоне частот $50 \text{ гц} \div 1 \text{ мгц}$ наблюдается максимум тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$). С ростом частоты он смещается в область более высоких температур. Авторы работы [2] связывают обнаруженные ими диэлектрические потери с ориентацией гидроксильных групп.

Экспериментальная часть

Объектами исследования в настоящей работе явились пленки диацетата, триацетата и ацетобутират целлюлозы. Эфиры целлюлозы были синтезированы Ленинградским научно-исследовательским институтом полимеризационных пластиков и представлены нам для исследования в виде пленок толщиной $14 \div 15 \mu$.*. Степень замещения

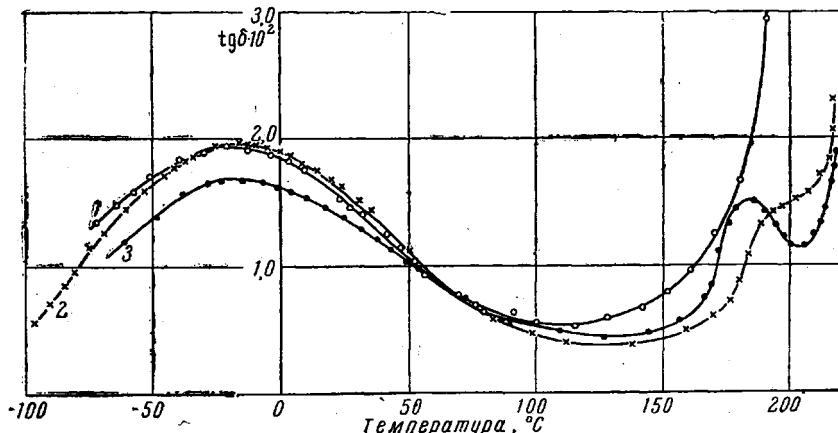


Рис. 1. $f = 1 \text{ кгц}$. 1 — диацетат; 2 — триацетат; 3 — ацетобутират целлюлозы

гидроксилов при этерификации целлюлоз кислотами (уксусной и масляной) характеризуется следующими цифрами: диацетат целлюлозы 56% связанный уксусной кислоты, триацетат целлюлозы 62% и ацетобутират целлюлозы 36 \div 38% связанный уксусной кислоты и 22 \div 25% связанный масляной кислоты. Это значит, что в триацетате и ацетобутирате целлюлозы все гидроксили замещены кислотами и что в диацетате целлюлозы содержится 3% незамещенных гидроксилов, т. е. одна гидроксильная группа должна находиться на два химических звена.

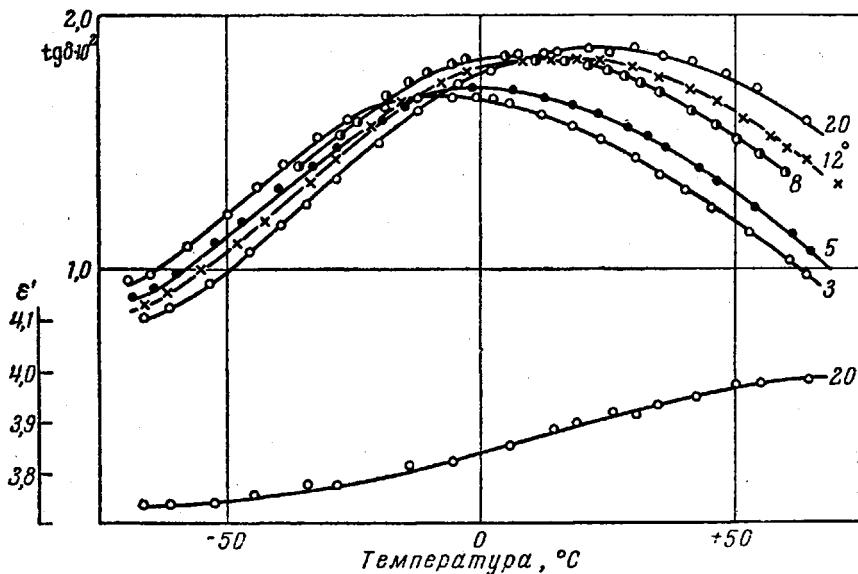
* Ранее в работе [5] уже упоминалось о проведенном нами исследовании диэлектрических свойств некоторых эфиров целлюлозы.

При исследовании диэлектрических свойств эфиров целлюлоз применяли электроды из серебра, нанесенного на образцы термораспылением в вакууме. Для того чтобы исключить влияние влаги, все образцы из исследуемых эфиров целлюлоз подвергали вакуумной сушке до постоянного веса при температуре $107-125^{\circ}$. Время сушки колебалось в пределах от 2 до 5 час. Измерения при низких температурах вели в специальной вакуумной колбе. Помещаемый в вакуумную колбу образец находился над слоем предварительно прокаленного хлористого кальция.

На рис. 1 приводится зависимость $\operatorname{tg} \delta$ эфиров целлюлозы от температуры на частоте $f = 1 \text{ кгц}$. Из приведенного рисунка видно, что для всех трех эфиров целлюлозы в области низких температур ($-100 \div +100^\circ$) наблюдается максимум $\operatorname{tg} \delta$. В области высоких температур $\operatorname{tg} \delta$ диацетата целлюлозы возрастает по экспоненциальному закону, $\operatorname{tg} \delta$ триацетата целлюлозы на возрастающей ветви имеет плоскую ступеньку. У ацетобутиратов целлюлозы при температуре $\sim 185^\circ$ наблюдается второй максимум $\operatorname{tg} \delta$. При температурах выше 200° $\operatorname{tg} \delta$ ацетобутиратов целлюлозы возрастает по экспоненциальному закону.

Исследование диэлектрических свойств в области температур от -150 до $+75^{\circ}$

На рис. 2 приводится зависимость ε' и $\operatorname{tg} \delta$ ацетобутирата целлюлозы от температуры для ряда частот звукового диапазона радиоволн. Аналогичные зависимости были получены для триацетата целлюлозы [5] и диацетата целлюлозы.



Цифры на кривых обозначают частоту переменного электрического поля в кэц.

Смещение максимума $\text{tg}\delta$ эфиров целлюлоз в область более высоких температур с ростом частоты переменного электрического поля свидетельствует о релаксационном характере наблюдаемых диэлектрических потерь. Считая, что в области максимума $\text{tg}\delta$ выполняется равенство $2\pi f_m \tau_m = 1$, где f_m — частота, при которой наблюдается максимум $\text{tg}\delta$, и τ_m — наивероятнейшее время релаксации, можно построить зависимость $\lg f_m$ от $1/T$ или $-\lg \tau_m$ от $1/T$. В тех случаях, когда выполняется прямолинейная зависимость, тангенс угла наклона $\Delta(\lg \tau_m)/\Delta(1/T)$ определяет энергию активации данного процесса релаксации.

В рассматриваемом интервале температур и диапазоне частот зависимость $\lg \tau_m$ от $1/T$ у всех трех целлюлоз прямолинейна. При экстраполяции ее к $1/T = 0$ могут быть получены значения собственных частот колебаний полярных групп в закрепленном положении ($f_0 \approx 1/\tau_0$). Эти данные приводятся ниже:

Эфир целлюлозы	τ_0 , сек.	ΔU ккал/моль
Диацетат	$10^{-12} \div 10^{-13}$	10,6
Триацетат	$10^{-12} \div 10^{-13}$	10,4
Ацетобутират	10^{-13}	11,3

Таким образом, при температурах много ниже температуры стеклования полимера (T_c) у эфиров целлюлозы обнаружены релаксационные процессы. Совершенно естественно, что время релаксации всей полиэфирной молекулы или даже отдельных участков цепи при температурах ниже T_c будет практически бесконечно большим и цепи будут неподвижными. Следовательно, полимерные молекулы или их части не смогут принимать участие в релаксационных процессах. В то же время полярные радикалы могут совершать вращательные и колебательные движения относительно неподвижной цепи полиэфирной молекулы и принимать участие в релаксационных процессах. Высказываемые соображения, а также незначительное изменение ϵ' в области максимума $\operatorname{tg} \delta$, относительно малые значения ΔU и равенство $\tau_0 \approx 10^{-13}$ сек.— все это позволяет отнести обнаруженные потери к типу дипольно-радикальных диэлектрических потерь.

Из рис. 1 видно, что при усложнении радикала на три CH_2 группы, т. е. при переходе от радикалов OCOCH_3 к радикалам OCOC_4H_9 , наблюдается уменьшение значений $\operatorname{tg} \delta$ во всем рассматриваемом интервале температур, ширина кривых сохраняется примерно одинаковой, т. е. распределение времен релаксации, по-видимому, остается практически неизменным. Аналогичный результат был получен и на всех других используемых в настоящей работе частотах. Следовательно, «внутренняя» пластификация уменьшает величину $\operatorname{tg} \delta$ дипольно-радикальных потерь в области максимума и не изменяет положения максимума по шкале температур, т. е. не изменяет наивероятнейшего времени релаксации дипольно-радикальных потерь. Величина $\operatorname{tg} \delta$ ацетобутиратца целлюлозы в области максимума на 20% меньше соответствующего значения, полученного для диацетата и триацетата целлюлозы. Рассчитывая уменьшение числа химических звеньев в единице объема вещества при переходе от триацетата к ацетобутирату целлюлозы, можно получить сведения об изменении концентрации полярных радикалов в единице объема. Оказалось, что это изменение составляет $\sim 17\%$. Содержащиеся

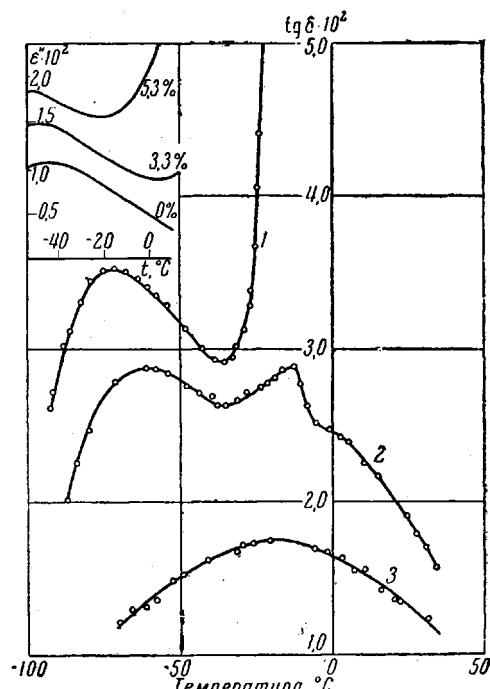


Рис. 3. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ диацетата целлюлозы на частоте $f = 1 \text{ кгц}$ и ϵ'' неэтерифицированной целлюлозы [2] на частоте $f = 10 \text{ кгц}$ от температуры для образцов с различным содержанием влаги (объяснение в тексте)

в диацетате целлюлозы свободные гидроксины ($\sim 3\%$), по-видимому, не оказывают влияния на обнаруженные нами дипольно-радикальные диэлектрические потери.

Полученные экспериментальные данные являются недостаточными для того, чтобы можно было решить вопрос о природе дипольно-радикальных потерь. Однако возможно высказать некоторые соображения на этот счет. По нашему мнению, в неэтерифицированной целлюлозе дипольно-радикальные диэлектрические потери обусловлены ориентацией гидроксильных групп, участвующих в образовании водородной связи; в диацетате и триацетате целлюлозы — ориентацией полярных радикалов OCOCH_3 , участвующих в образовании локальных узлов, подобных водородным мостикам; в ацетобутирате целлюлозы — в основном радикалами OCOC_4H_9 и частично OCOCH_3 .

Мы обращаем внимание на существование водородных мостииков и локальных узлов потому, что считаем ответственными за диэлектрические потери лишь те полярные радикалы, которые участвуют в образовании таких узлов.

Основываясь на этих представлениях, можно прийти к следующим выводам: а) не все полярные радикалы участвуют в образовании локальных узлов. Следовательно, не все, а только часть диполей, являются ответственными за появление дипольно-радикальных диэлектрических потерь; б) чем больше радикалов принимает участие в образовании водородных мостииков или локальных узлов, тем больше диэлектрические потери.

Наше предположение и вытекающие из него следствия могут быть подкреплены рядом экспериментальных фактов. Так, в опытах Никитина [6] по изучению инфракрасных спектров поглощения целлюлозы и ее производных убедительно доказано, что межмолекулярное взаимодействие в целлюлозе частично осуществляется посредством водородной связи $\text{OH} \dots \text{O}$. При этом в образовании водородной связи принимают участие не все гидроксильные группы молекул целлюлозы, а только часть их. Расстояние между атомами (водорода и кислорода), участвующими в образовании водородной связи, как правило, не превышает $2,6 \text{ \AA}$. При частичном замещении атомов водорода гидроксильных «объемистыми» радикалами расстояние между цепями должно увеличиваться. По мнению Никитина, «объемистые» группы, замещающие водород в гидроксиле при этерификации целлюлозы, не только увеличивают расстояния между цепями, но и разрывают связи. Однако мы считаем, что при этерификации целлюлоз одновременно с исчезновением водородных связей появляются другие межмолекулярные связи, например, типа диполь-дипольного взаимодействия. В нашем случае они могут быть образованы полярными радикалами OCOC_3H_9 и OCOC_4H_9 .

В этой связи представляет известный интерес работа [2], в которой приводятся результаты измерений коэффициента диэлектрических потерь (ϵ'') неэтерифицированной целлюлозы. В работе [2] измерения были выполнены на частотах $10 \text{ кгц} \div 1 \text{ мгц}$.

Сравнение данных работы [2] с результатами наших измерений показывает, что максимум ϵ'' неэтерифицированной целлюлозы наблюдается при температуре примерно на $55 \div 60^\circ$ более низкой, чем та, при которой наблюдаются максимумы $\text{tg } \delta$ трех обследованных нами эфиров целлюлоз. Значение τ_0 , рассчитанное по данным работы [2], оказалось несколько уменьшенным по сравнению с соответствующими значениями, полученными для трех рассматриваемых в работе эфиров целлюлоз. Как видно из рис. 3, в диацетате целлюлозы, содержащей до 3% незамещенных гидроксильных групп, не наблюдается максимума $\text{tg } \delta$, который был бы обусловлен релаксаторами неэтерифицированной целлюлозы.

Релаксационный механизм наблюдавшихся в эфирах целлюлозы диэлектрических потерь, возросшее по сравнению с неэтерифицированной

целлюлозой значение τ и т. п. доказывают, что в эфирах целлюлозы появляются релаксаторы, отличные от тех, которые проявляются в неэтерифицированной целлюлозе. Мы склонны считать, что такими релаксаторами являются полярные группы OCOCH_3 и OCOC_4H_9 .

В подтверждение высказанного предположения рассмотрим результаты измерений (рис. 3) не просушенных, а также специально увлажненных эфиров целлюлоз и сравним полученные результаты с результатами аналогичных измерений неэтерифицированной целлюлозы, данные о которой приводятся в работе [2].

На рис. 3 приводятся зависимости $\operatorname{tg} \delta$ диацетата целлюлозы от температуры на частоте $f = 1 \text{ кГц}$. Кривая 1 относится к образцу, выдержанному в течение 24 часов в воде, кривая 2 — к образцу, который длительное время хранился на воздухе при температуре 20° и перед измерениями не был подвергнут сушке. Кривая 3 относится к просушенному образцу. Аналогичные результаты были получены также и для других эфиров целлюлоз.

Результаты измерения ε'' неэтерифицированной целлюлозы на частоте 10 кГц приводятся на рис. 3 в левом верхнем углу. Процент введенной в целлюлозу воды показан цифрами над соответствующими кривыми. Авторы работы [2] отмечают, что введение 3,3 и 5,3% воды смешает положение максимума коэффициента диэлектрических потерь ε''_{\max} в область низких температур на $15 \div 35^\circ$. При этом значение ε'' в области максимума увеличивается. Кроме того, в интервале температур 0° и выше наблюдается резкое возрастание ε'' .

В работе [2] высказывается предположение, что введенная в целлюлозу влага облегчает вращение диполей, т. е. приводит к смещению ε''_{\max} в область низких температур при $f = \text{const}$ или в область более высоких частот при $t = \text{const}$.

Используя эти данные, можно построить зависимость $\lg t$ от $1/T$ и рассчитать ΔU . Произведенный нами расчет показал, что в случае тщательно просушенной целлюлозы $\Delta U \approx 11 \text{ ккал/моль}$, для целлюлозы, содержащей 5,3% воды, $\Delta U \approx 7,5 \text{ ккал/моль}$. На основании произведенного расчета мы можем согласиться с предположением авторов работы [2], что введенная в целлюлозу влага облегчает вращение диполей. Действительно, уменьшение ΔU должно привести к уменьшению наибольшей времени релаксации и смещению максимума ε'' в область более низких температур.

Напомним, что у воды [9] энергия активации ΔU равна $\sim 5 \text{ ккал/моль}$. Максимум $\operatorname{tg} \delta$ при комнатной температуре наблюдается на длине волны $1,6 \text{ см}$.

Наряду со смещением максимума $\operatorname{tg} \delta$ в область более высоких частот увеличение процентной концентрации воды приводит к образованию большего числа водородных мостиков. Действительно, молекулы воды вследствие малости их геометрических размеров могут подходить к гидроксильным группам целлюлозных молекул на достаточно близкие расстояния и образовывать вместе с ними водородные мостики.

Чем больше воды будет содержаться в целлюлозе, тем большее число незамещенных гидроксидов будет принимать участие в образовании водородных мостиков. Увеличение же концентрации водородных мостиков, как нам кажется, и приводит к возрастанию диэлектрических потерь.

Исследование диэлектрических свойств в области температур от 75 до 225°

Не трудно видеть, что зависимость $\operatorname{tg} \delta$ эфиров целлюлозы в области высоких температур (см. рис. 1) удовлетворяет следующему соотношению [10]: $\operatorname{tg} \delta = 4\pi\gamma/\varepsilon'\omega$, где γ — электропроводность, ε' — диэлектрическая проницаемость и ω — круговая частота переменного электри-

ческого поля. Как известно [10], электропроводность является экспоненциальной функцией температуры. Чем выше частота переменного электрического поля, тем выше температура, при которой начинается резкое возрастание $\operatorname{tg} \delta$ эфиров целлюлоз (рис. 4). Экспоненциальная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры и обратно пропорциональная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от частоты переменного электрического поля позволяют считать, что рассматриваемые диэлектрические потери являются так называемыми потерями проводимости.

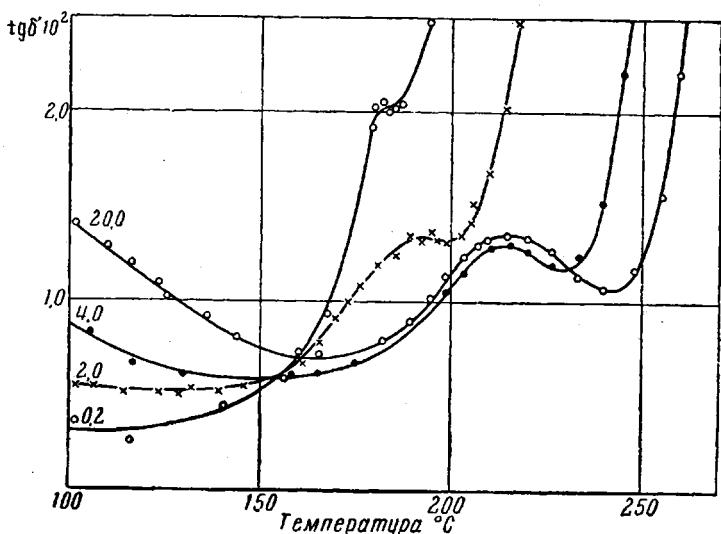


Рис. 4. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ триацетата целлюлозы от температуры
Цифры на кривых обозначают частоту переменного электрического поля
в кГц

Из рис. 4 видно, что с увеличением частоты переменного электрического поля наблюдаемая на возрастающей ветви $\operatorname{tg} \delta$ триацетата целлюлозы ступенька постепенно переходит в четкий максимум, который с ростом частоты также смещается в область более высоких температур. При исследовании ацетата целлюлозы разрешить высокотемпературный максимум $\operatorname{tg} \delta$ нам не удалось. Однако не вызывает сомнений, что при переходе к частотам более высоким, чем 20 кГц, этот максимум может быть также разрешен.

На рис. 5 приводятся зависимости ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ ацетобутиратов целлюлозы от температуры, снятые нами на ряде частот переменного электрического поля. Аналогичные зависимости были получены и для триацетата целлюлозы. Из приведенных рисунков видно, что у триацетата и ацетобутиратов целлюлозы при температурах выше $\sim 170^\circ$ проявляется второй максимум тангенса угла диэлектрических потерь. Правда этот максимум значительно уже и примерно в 1,5 раза ниже соответствующего максимума $\operatorname{tg} \delta$ дипольно-радикальных потерь. С ростом частоты высокотемпературные максимумы $\operatorname{tg} \delta$ эфиров целлюлоз смещаются в область более высоких температур. В области высокотемпературного максимума $\operatorname{tg} \delta$ зависимость диэлектрической проницаемости от температуры имеет сложный характер. Изменение ϵ' в области максимума $\operatorname{tg} \delta$, т. е. разность между максимальным и минимальным значением ϵ' , не превышает 0,2—0,3.

Наличие релаксационных диэлектрических потерь в целлюлозах при высоких температурах, сложный, по-видимому, S-образный характер зависимости ϵ' в области максимума $\operatorname{tg} \delta$ позволяют отнести обнаруженные потери к типу дипольно-эластических потерь. Как известно [11],

потери этого типа связывают с сегментальной подвижностью полимерных цепей. Результат действия «внутренней» пластификации виден из рис. 1. «Внутренняя» пластификация приводит к смещению максимума $\text{tg}\delta$ в область более низких температур, т. е. вызывает уменьшение наивероятнейшего времени релаксации. Эти данные подтверждают известные результаты о влиянии «внутренней» пластификации на дипольно-эластические потери аморфных полимеров [5].

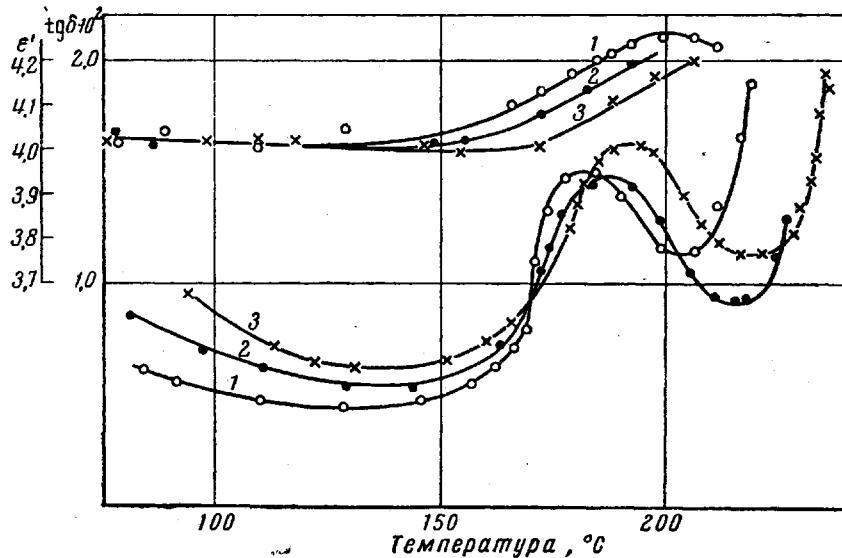


Рис. 5. Зависимость $\text{tg}\delta$ и ϵ' ацетобутиратов целлюлозы от температуры:
1 — 1 кГц; 2 — 4 кГц; 3 — 8 кГц

Экстраполируя зависимость $\lg \tau_m$ от $1/T$, полученную для дипольно-эластических потерь, к $\lg \tau_m = 0$, можно оценить значение температуры размягчения соответствующего полимера. Используя этот прием, были получены следующие значения температур размягчения: для триацетата целлюлозы $\sim 180^\circ$, для ацетобутиратов целлюлозы $\sim 170^\circ$.

Интересно отметить, что, помимо обследованных в настоящей работе эфиров целлюлоз широкие и высокие максимумы $\text{tg}\delta$ дипольно-радикальных потерь и значительно более узкие и низкие максимумы $\text{tg}\delta$ дипольно-эластических потерь обнаружены также у полиметилметакрилата.

Наличие у эфиров целлюлоз: триацетата и ацетобутиратов дипольно-эластических потерь при температурах выше T_c и дипольно-радикальных потерь при температурах ниже T_c показывает, что с точки зрения диэлектрических свойств целлюлозы ведут себя как аморфные полярные полимеры.

При выполнении настоящей работы в измерениях принимала участие И. Р. Кирстен, которой автор выражает свою глубокую признательность.

Выводы

1. При исследовании диэлектрических свойств диацетата, триацетата и ацетобутиратов целлюлозы в интервале температур $-150 \div +75^\circ$ обнаружены дипольно-радикальные диэлектрические потери.

2. Предполагается, что диэлектрические потери этого типа связаны с ориентацией взаимодействующих между собой полярных радикалов OCOC_3H_5 и OCOC_4H_9 .

3. Обнаружено, что «внутренняя» пластификация не изменяет наивероятнейшего времени релаксации дипольно-радикальных потерь и лишь уменьшает величину $\text{tg}\delta$.

4. Определены собственная частота колебаний полярных радикалов и энергия активации.

5. При температурах выше 150° у триацетата и ацетобутират целлюлозы обнаружены дипольно-эластические диэлектрические потери.

6. С точки зрения диэлектрических свойств триацетат и ацетобутират целлюлозы ведут себя как аморфные полярные полимеры.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
10 X 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Т. Р е н н е, Электрические конденсаторы, Госэнергоиздат, 1959.
2. R. Seide man, S. G. Mason, Canad. J. Chem., 32, 744, 1954.
3. Е. В. Кувшинский, Ж. техн. физики, 3, 634, 1933.
4. Д. А. Федоров, Ж. техн. физики, 3, 859—869, 1933.
5. П. Ф. Веселовский, Изв. Томского политехнического ин-та им. С. М. Кирова, 91, 399, 1956.
6. В. Н. Никитин, Ж. физ. химии, 23, 775, 1949.
7. А. Р. Хипель, Диэлектрики и их применение, Госэнергоиздат, 1959.
8. П. Ф. Веселовский, А. И. Служек, Ж. техн. физики, 25, 939, 1204, 1955.
9. Г. Д. Бурдуя, П. Б. Кантор, Докл. АН СССР, Новая серия, 67, 985, 1949.
10. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, ГИТТЛ, 1949.
11. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физики, 28, 132, 137, 1958.

DIELECTRIC PROPERTIES OF SOME CELLULOSE ESTERS IN THE TEMPERATURE RANGE —150°C — +225°C

P. F. Veselovskii

S u m m a r y

The results have been presented of measurements of the dielectric constants and dielectric losses of the diacetate, triacetate and acetobutyrate of cellulose. The determinations were made at frequencies ranging from 0.6 kilocycles to 1 megacycle. A study of the dielectric properties in the temperature range —150 to +75° revealed the existence of dipole-radical dielectric losses. The losses are assumed to be due to orientation of the interacting OCOCH_3 and OCOC_4H_9 radicals. «Internal» plasticization has been found only to diminish the value of $\text{tg } \delta$ rather than to change the most probable relaxation time of the dipole-radical losses. The intrinsic vibration frequency of the polar radicals and the activation energy have been determined. At temperatures above 150° C. dipole-elastic losses have been revealed in the triacetate and the acetobutyrate. From the standpoint of dielectric losses the triacetate and acetobutyrate behave like amorphous polar polymers.