

УДК 541.64:547.458:537.22

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
В ОКСИАЛКИЛОВЫХ ЭФИРАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ
НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ**

В. С. Долкин, Т. Е. Шишенкова, И. В. Каталевская

Изучали диэлектрические свойства оксиэтилцеллюлозы (ОЭЦ) и окси-пропилцеллюлозы (ОПЦ) и смешанных оксиэтил- и оксипропилцианэтиловых эфиров целлюлозы (ОЭЦЭЦ и ОПЦЭЦ), получаемых путем цианетилирования ОЭЦ и ОПЦ.

Использовали образцы в виде пленок толщиной 80—100 мкм. Образцы оксиалкилцеллюлоз (ОЭЦ и ОПЦ) получали выпариванием 8%-ного водного раствора в течение 4 суток при комнатных условиях. Затем образцы высушивали в вакууме при давлении ~ 1 мм и 110° в течение 8 час. Пленки из ОЭЦЭЦ и ОПЦЭЦ приготавливали выпариванием 8%-ного раствора их в ацетоне. Образцы высушивали в течение суток при комнатных условиях, затем в вакууме при давлении ~ 1 мм и 60° в течение 6 час.

На подготовленные таким образом пленки наносили электроды распылением серебра в вакууме. Непосредственно перед измерениями проводили сушку образцов в измерительной колбе в вакууме при давлении 10^{-2} мм и 100 и 60° для оксиалкилцеллюлоз и оксиалкилцианэтилцеллюлоз соответственно. Критерием времени сушки являлось постоянство значений диэлектрических параметров образцов [1, 2]. Измерения ϵ и $tg \delta$ проводили с помощью прибора МЛЕ-1 в диапазоне частот 200— 10^4 Гц в атмосфере сухого гелия. Интервал температур 40— -120° . Химический состав исследованных образцов приведен в таблице.

Химический состав исследованных образцов

Образцы	Содержание оксиалкильных групп, %	ОПЗ	СП	Содержание азота, %	$\gamma_{\text{цэ}}$
ОЭЦ-1	37,5	2,1	1,9	—	—
ОЭЦ-2	36,6	—	—	—	—
ОЭЦЭЦ-1	8,5	0,64	1,6	11,34	2,68
ОЭЦЭЦ-2	12,5	1,0	2,0	10,6	2,58
ОЭЦЭЦ-3	17,5	1,52	2,1	10,68	2,92
ОЭЦЭЦ-4	24,5	2,1	1,9	9,14	2,5
ОЭЦЭЦ-5	23,5	2,05	—	9,45	2,76
ОПЦ-1	19,4	0,79	—	—	—
ОПЦ-2	30,5	1,00	—	—	—
ОПЦЭЦ-1	7,6	0,4	—	10,6	2,33
ОПЦЭЦ-2	14,5	0,79	—	9,1	2,16
ОПЦЭЦ-3	17,5	1,0	—	8,7	2,0

* ОПЗ — общий показатель замещения по оксиалкильным группам.

В ОЭЦ и ОПЦ ниже температуры стеклования ($T_c \geq 180^\circ$) наблюдается один релаксационный максимум (рис. 1). При этом и средние времена релаксации τ и энергии активации ΔU , определяемые для зависимости

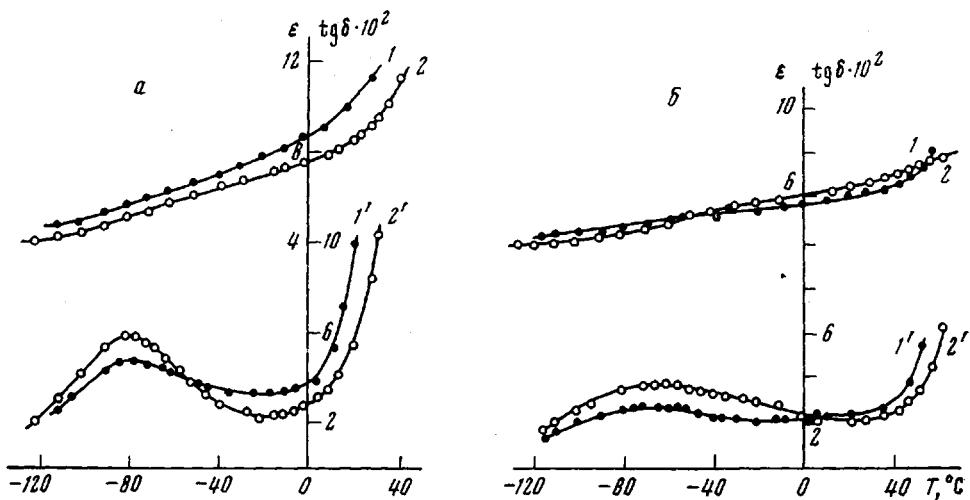


Рис. 1. Температурная зависимость ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ (кривые со штрихами) оксиэтиловых (а) и оксипропиловых (б) эфиров целлюлозы при частоте 10^3 Гц: а: 1 — ОЭЦ-1; 2 — ОЭЦ-2; б: 1 — ОПЦ-1; 2 — ОПЦ-2

$\tau = \tau_0 e^{\Delta U / kT}$, для обоих эфиров одинаковы и близки к таковым для процесса релаксации гидроксильных групп в целлюлозе [3].

В ОЭЦ и ОПЦ имеется два типа гидроксильных групп — это остаточные гидроксилы целлюлозы и гидроксилы полиоксиалкиленовых цепей. В процессе обработки целлюлозы окисью этилена или окисью пропилена происходит присоединение их не только к гидроксилам целлюлозы, но и к гидроксилам ранее присоединенных оксиалкильных групп. Определенная по методу Киншона [4] истинная степень замещения оксиэтильными группами γ_{OEt} для исследованных нами образцов ОЭЦ не превышала 1. При этом СП ~ 2 (СП — количество присоединившихся друг к другу молекул окси алкилена) (таблица). ОПЗ, приведенный в таблице, есть производное величин γ_{OPZ} и СП: $\text{OPZ} = \gamma_{\text{OEt}} \cdot \text{СП}$.

Для ОПЦ степень прививки определить не удалось. Однако для исследованных нами образцов ОПЦ истинная степень замещения оксипропильными группами меньше 1 даже для СП = 1. Следовательно, для ОПЦ доля остаточных гидроксилов целлюлозы не менее $2/3$ от общего их количества в макромолекуле.

При идентификации релаксационного максимума $\operatorname{tg} \delta$ в оксиалкиловых эфирах целлюлозы необходимо учитывать следующее. Во-первых, в целлюлозе дипольно-групповой процесс в исследуемой нами области температур определяется релаксацией только первичной гидроксильной группы, присоединенной к молекуле целлюлозы через группу $-\text{CH}_2-$ [3]. Во-вторых, наибольшей реакционной способностью в процессе оксиалкилирования целлюлозы обладают именно первичные гидроксилы [5], занимающие $1/3$ от общего числа гидроксилов целлюлозы.

Учитывая все сказанное выше и химический состав исследованных нами оксиалкиловых эфиров целлюлозы, можно утверждать, что некоторая доля первичных гидроксилов целлюлозы остается незамещенной. Эти остаточные гидроксилы могут быть ответственны за релаксационный максимум $\operatorname{tg} \delta$. Однако если для ОЭЦ наблюдается прямая зависимость между количеством остаточных первичных гидроксилов и величиной максимума $\operatorname{tg} \delta$, то для ОПЦ эта зависимость обратная (рис. 1). На основании этого, а также слабой зависимости величины $\operatorname{tg} \delta_{\max}$ от химического состава эфира, вероятно, правильным будет предположение о том, что в ОЭЦ и ОПЦ релаксационные параметры гидроксилов оксиэтильных и оксипропильных групп близки к таковым для первичных гидроксилов целлюлозы, и низко-

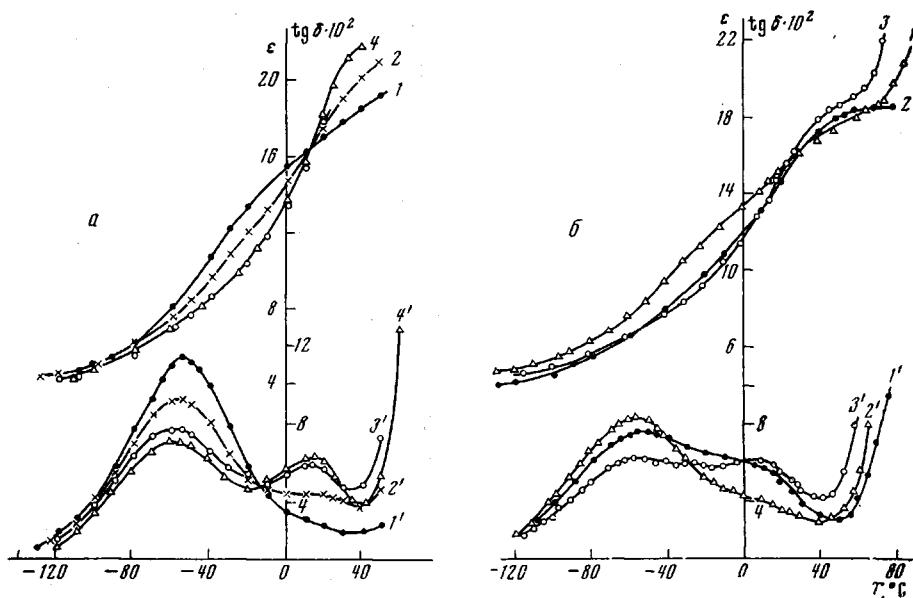


Рис. 2. Температурная зависимость ϵ и $\text{tg } \delta$ (кривые со штрихами) оксиэтилицианэтилцеллюзны (а) и оксипропилцианэтилцеллюзны (б) при частоте 10^3 Гц:

а: 1 — ОЭЦЭЦ-1; 2 — ОЭЦЭЦ-2; 3 — ОЭЦЭЦ-3; 4 — ОЭЦЭЦ-5; б: 1 — ОПЦЭЦ-1; 2 — ОПЦЭЦ-2; 3 — ОПЦЭЦ-3

температурный максимум $\text{tg } \delta$ определяется релаксацией обоих типов гидроксилов.

При высоких температурах $\text{tg } \delta$ в ОЭЦ и ОПЦ определяется потерями проводимости.

При изучении диэлектрических свойств ОЭЦЭЦ и ОПЦЭЦ обнаружены два максимума $\text{tg } \delta$ при температурах ниже T_c (рис. 2). Величина низкотемпературного максимума $\text{tg } \delta$ коррелирует с количеством цианэтильных групп в макромолекуле, величина высокотемпературного максимума $\text{tg } \delta$, напротив, определяется содержанием оксиалкильных групп (рис. 2).

Поскольку в оксиалкиловых эфирах целлюлозы есть два типа гидроксильных групп (остаточные гидроксилы целлюлозы и гидроксилы оксиалкильных групп), то в процессе цианэтилирования может образоваться также два типа групп. При избытке цианэтильных групп часть из них присоединяется непосредственно к целлюлозе. Другая часть цианэтильных групп реагирует с гидроксилом оксиалкильной группы с образованием достаточно длинных цепочек. В некоторых работах [5] показано, что в реакциях алкилирования гидроксилы оксиалкильных групп, присоединенных к целлюлозе, обладают большей реакционной способностью, чем гидроксилы целлюлозы. Вследствие этого в процессе цианэтилирования частично замещенных оксиалкиловых эфиров целлюлозы количество присоединенных непосредственно к целлюлозе цианэтильных групп в основном определяется γ_{ce} (при постоянном количестве цианэтильных групп).

С учетом этих замечаний можно достаточно просто интерпретировать результаты, представленные на рис. 2.

Как в ряду ОЭЦЭЦ, так и в ряду ОПЦЭЦ количество цианэтильных групп в макромолекуле γ_{ce} изменяется мало, причем $\gamma_{ce} > \gamma_{oe}$. Следовательно, в образцах с малым содержанием оксиалкильных групп большая часть цианэтильных групп присоединена непосредственно к целлюлозе. При увеличении содержания оксиалкильных групп доля таких цианэтильных групп уменьшается, но зато увеличивается доля цианэтилированных оксиалкильных групп.

Как видно из рис. 2, для ОЭЦЭЦ и ОПЦЭЦ в области низкотемпературного максимума величины $\text{tg } \delta_{\max}$ и ε тем больше, чем меньше в образце оксиэтильных групп, т. е. чем больше цианэтильных групп, присоединенных непосредственно к целлюлозе. Этот факт, а также то, что τ и $\Delta U = 14-15 \text{ ккал/моль}$ этого процесса близки к τ и $\Delta U = 16,1 \text{ ккал/моль}$ для дипольно-группового релаксационного процесса в цианэтилцеллюлозе [1], позволяют утверждать, что низкотемпературный максимум $\text{tg } \delta$ в ОЭЦЭЦ и ОПЦЭЦ определяется релаксацией цианэтильных групп, присоединенных непосредственно к целлюлозе. Наоборот, высокотемпературный максимум $\text{tg } \delta$ и ε в этой области температур для образцов ОЭЦЭЦ и ОПЦЭЦ (рис. 2) тем больше, чем больше γ_{ce} . Следовательно, этот максимум $\text{tg } \delta$ определяется релаксацией цианэтильных групп, присоединенных к оксиалкильной цепочке. То, что этот процесс связан с цианэтильной группировкой, очевидно, так как в исходных оксиалкиловых эфирах целлюлозы в этой области температур нет максимума $\text{tg } \delta$ и величина ε имеет существенно меньшее значение. Однако очевидно и то, что движение цианэтильной группы, присоединенной к оксиалкильной цепочке, происходит совместно с этой цепочкой. ΔU данного релаксационного процесса имеет необычайно большую для дипольно-группового процесса величину ($\Delta U = 72$ и 62 ккал/моль для ОЭЦЭЦ и ОПЦЭЦ соответственно). Такая величина ΔU может возникнуть в том случае, если движение цианэтильной кояцевой группы осуществляется только совместно с движением достаточно длинной оксиалкильной цепочки. Так как полимер находится в стеклообразном состоянии, движение гибкой оксиалкильной боковой цепочки может быть отнесено к обычному типу дипольно-групповой релаксации. С другой стороны, оксиалкиловые эфиры целлюлозы не могут быть отнесены к привитым полимерам, так как длина оксиалкильной цепочки недостаточна для проявления ее свойств полимера. Таким образом, высокотемпературная диэлектрическая релаксация в ОЭЦЭЦ и ОПЦЭЦ является промежуточной между дипольно-групповой и дипольно-сегментной релаксацией.

Наличие в ОЭЦЭЦ и ОПЦЭЦ двух релаксационных процессов, достаточно близко расположенных друг к другу по температурной шкале, приводит к двум следствиям, важным для практического использования этих материалов [6]. При низких температурах основной вклад в поляризацию вносят цианэтильные группы, присоединенные непосредственно к целлюлозе. При более высоких температурах решающая роль в поляризации переходит к цианэтилированным оксиалкильным группам. Цианэтилирование этих материалов проводится обычно до предельных значений γ_{ce} , т. е. во всех образцах содержание цианэтильных групп такое, что небольшое изменение γ_{ce} в ту или другую сторону мало сказывается на свойствах. Изменение же содержания оксиалкильных групп приводит к тому, что если увеличивается поляризация в области одного из максимумов $\text{tg } \delta$, то поляризация в области другого максимума $\text{tg } \delta$ автоматически уменьшается. Такая взаимосвязь двух релаксационных процессов в ОЭЦЭЦ и ОПЦЭЦ обусловливает определенную температурную зависимость ε : в области комнатных температур зависимости $\varepsilon = \varphi(T)$ для образцов с разным содержанием оксиалкильных групп пересекаются. Поэтому в области комнатных температур широкие вариации содержания оксиалкильных групп в ОЭЦЭЦ и ОПЦЭЦ мало влияют на величину ε — наиболее важную для этих материалов характеристику [6].

Наличие высокотемпературного релаксационного процесса в ОЭЦЭЦ и ОПЦЭЦ обусловливает резкую температурную зависимость ε при комнатных температурах в области радиочастот. Поэтому если эти материалы используются в изделиях, где требуется неизменность ε , необходима стабилизация температуры.

Выводы

1. Оксиалкиловые эфиры целлюлозы (оксиэтилцеллюлоза, оксипропильтеллюлоза) в области температур ниже температуры стеклования T_c имеют один максимум диэлектрических потерь, обусловленный релаксацией гидроксильных групп оксиалкильных цепочек и целлюлозы.

2. В цианэтилированных оксиалкиловых эфирах целлюлозы ниже T_c наблюдаются два максимума диэлектрических потерь, определяемых разделением релаксационного движения цианэтильных групп, замещающих либо гидроксилы целлюлозы, либо гидроксилы оксиалкильных групп.

3. Установлены причины температурной нестабильности диэлектрической проницаемости и слабой ее зависимости от количества оксиалкильных групп в смешанных оксиэтил- и оксипропилцианэтиловых эфирах целлюлозы в области 20°.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
25 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Домкин, С. Н. Койков, Т. Е. Шишеникова, А. Н. Цикин, В. А. Петренко, Сб. Эфиры целлюлозы, Владимир, 1969, стр. 172.
2. Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 7, 1257, 1965.
3. Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., Б9, 138, 1967.
4. J. Quinchon, Compt. rend., 248, 225, 1959.
5. Е. Ф. Шаркова, Диссертация, 1968.
6. И. В. Каталевская, И. И. Ермилова, Г. Н. Смирнова, Н. Н. Хин, М. В. Прокофьева, Пласт. массы, 1970, № 2, 23.