

УДК 541.64:539.19:547.458.82

**ДИПОЛЬНО-ГРУППОВЫЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ЦЕЛЛЮЛОЗЕ И НЕКОТОРЫХ ЕЕ ЭФИРАХ**

***H. И. Наймарк, А. С. Рыжова, А. Г. Засепин,
В. С. Домкин***

Экспериментально изучена зависимость диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и энергии активации дипольно-групповых потерь у ацетил- и этилцеллюз от степени замещения. Обсуждены причины расхождения расчетных и экспериментальных данных.

Данные о дипольно-групповых релаксационных процессах в целлюлозных и эфироцеллюлозных материалах опубликованы в ряде работ [1–7]. Однако систематического сравнительного изучения этих процессов в названных материалах не проводилось. В настоящей работе сделана попытка рассмотреть дипольно-групповые релаксационные процессы в целлюлозе и ряде ее производных с целью получения информации об особенностях механизма этого явления.

Образцы ацетилцеллюзы (АЦ) получали частичным омылением триацетата целлюлозы (ТАЦ) в гомогенных условиях с целью получения продукта со статистическим распределением заместителей. Ацетофталат (АФЦ) и ацетосукцинат целлюлозы (АСЦ) получали последующим ацилированием частично омыленного ТАЦ. Триэфиры ТАЦ и трибутират (ТБЦ) получали обработкой активированной целлюлозы в среде метиленхлорида ангидридом соответствующей кислоты. Этилцеллюзу (ЭЦ) получали реакцией гетерогенного этилирования щелочной целлюлозы хлористым этилом. Пленку регенерированной целлюлозы формировали по вискозному способу на машине или получали предельным омылением пленки ТАЦ. Остальные образцы получали из растворов испарением растворителя. В качестве растворителя для АЦ, ТАЦ, ТБЦ использовали смесь метиленхлорида – этанол в соотношении 9 : 1, для ЭЦ – бензол – этапол в соотношении 7 : 3 и 1 : 1.

Измерения диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ проводили на приборе МЛЕ-1 по методике, опубликованной в работе [4] в диапазоне температур $-100 - +20^\circ$ и частот $200 - 10^4$ Гц. Погрешность измерений ϵ' не превышала $\pm 5\%$, а $\operatorname{tg} \delta \pm 10\%$.

В качестве величин, характеризующих дипольно-групповые релаксационные процессы, в исследованных полимерах были выбраны действительная часть диэлектрической проницаемости ϵ' при 0° и максимальное значение $\operatorname{tg} \delta$ на частоте 10^3 Гц. Температура максимума T_{\max} дипольно-групповых диэлектрических потерь и температурный коэффициент времени β -релаксации U связаны формулой

$$f = A \exp(-U/RT_{\max}), \quad (1)$$

где f – частота, на которой проводятся измерения, A – постоянный коэффициент, R – газовая постоянная, T_{\max} – температура, при которой дипольно-групповые потери проходят через максимум на данной частоте. Зависимость логарифма частоты от обратной температуры, соответствующей максимуму диэлектрических потерь, линейна, что позволяет пользоваться формулой (1) для вычисления U . Характеристика процесса β -релак-

Таблица 1

Экспериментальные значения ϵ' , T_{\max} , $\tan \delta$, ΔU для целлюлозы и
эфироцеллюлозных материалов

Материал	Характеристика	T_{\max} , °C *	ϵ' **	$\tan \delta_{\max}^{***}$	ΔU , ккал/моль
Целлюлоза	$\gamma_{\text{ОН}}=300$	-98	6,7	5,8	14,0
АЦ	$\gamma_{\text{АЦ}}=139$, $\gamma_{\text{ОН}}=161$	-80	3,7	3,15	13,5
»	$\gamma_{\text{АЦ}}=168$, $\gamma_{\text{ОН}}=132$	-85	3,6	2,5	12,0
»	$\gamma_{\text{АЦ}}=247$, $\gamma_{\text{ОН}}=53$	-83	3,9	2,0	13,0
ТАЦ	$\gamma_{\text{АЦ}}=300$	-72	3,45	2,1	12,0
ТБЦ	$\gamma_{\text{БУТ}}=300$	-73	3,35	1,63	12,0
АФЦ	$\gamma_{\text{АЦ}}=160$, $\gamma_{\text{ФТ}}=70$	-71	4,6	2,5	13,5
АСЦ	$\gamma_{\text{АЦ}}=190$, $\gamma_{\text{СУКИ}}=100$	-80	4,5	3,6	13,4
ЭЦ	$\gamma_{\text{ОС}_2\text{Н}_5}=155$	-100	3,6	1,5	12,4
»	$\gamma_{\text{ОС}_2\text{Н}_5}=220$	-107	3,5	1,6	12,0
»	$\gamma_{\text{ОС}_2\text{Н}_5}=260$	-106	3,6	1,9	11,5

* Температура максимума $\tan \delta$, полученная экстраполяцией на частоту 1 Гц. ** ϵ' на частоте 10^3 Гц при температуре 0°. *** $\tan \delta$ на частоте 10^3 Гц.

сации вместе с химическим составом исследованных полимеров представлены в табл. 1. Полученные нами для целлюлозы значения T_{\max} и U близки к значениям, найденным авторами работ [5, 6]. В работе [8] показано, что значение ϵ' целлюлозы существенно зависит от степени кристалличности образца, т. е. вклад аморфной и кристаллической фаз в величину диэлектрической проницаемости целлюлозы неодинаков. Была установлена линейная зависимость от степени кристалличности в диапазоне 60–85%. В исследованных образцах регенерированной целлюлозы содержание кристаллической фазы составляло ~30%. Соответствующее значение $\epsilon'=6,7$ (табл. 1) хорошо укладывается на прямую, полученную в работе [8]. На этом основании можно предполагать существование линейной связи между степенью кристалличности и ϵ' целлюлозы в более широком диапазоне. Следовательно, ϵ' аморфной фазы целлюлозы может быть найдено экстраполяцией прямой из работы [8] на степень кристалличности, равную нулю. Определенное таким образом значение ϵ' аморфной фазы целлюлозы оказывается равным 8,2. Экстраполяция той же прямой на степень кристалличности, равную 100%, дает значение $\epsilon'=3$. Эти результаты иллюстрируют тот факт, что дипольно-групповая релаксация в полимере обусловлена не только наличием определенных групп, но и конкретной энергетической ситуацией, в которой эти группы находятся. Диэлектрическая проницаемость аморфной целлюлозы почти в 3 раза больше, чем кристаллической. Таким образом, дипольно-групповая диэлектрическая релаксация в целлюлозе, относимая авторами работы [9] к подвижности первичных гидроксильных групп, локализуется в основном в аморфной фазе.

Рассмотрим характеристики дипольно-групповой релаксации в аморфном ТАЦ (табл. 1). Как ϵ' , так и $\tan \delta$ существенно ниже, чем в целлюлозе, что следует, по-видимому, отнести, в первую очередь, к различию в эффективных дипольных моментах соответствующих боковых групп. Температура максимума β -релаксации у ТАЦ выше, чем у целлюлозы. Диэлектрические характеристики ТБЦ оказываются очень близки к характеристикам ТАЦ [3], очевидно, вследствие близости электрических характеристик бутирильной и ацетильной групп. Диэлектрическая проницаемость и $\tan \delta$ у ТБЦ несколько ниже, вероятно, вследствие большего объема бутирильной группы по сравнению с ацетильной.

Рассмотрим зависимость ϵ' и $\tan \delta$ ацетатов целлюлозы от степени замещения γ . Предварительно отметим следующее. Авторы работы [9] по-

Таблица

Экспериментальные и расчетные значения ϵ' ацетатов целлюлозы
различной степени замещения

γ	Объемная доля		Диэлектрическая проницаемость					
	целлюло-за	ТАЦ	экспе-римент	формула			соединение компо-нентов	
				(2)	(3)	(4)	парал-лельное	после-дователь-ное
139	0,365	0,635	3,7	4,70	4,75	4,82	5,19	4,37
168	0,283	0,717	3,6	4,37	4,41	4,47	4,80	4,12
246	0,099	0,901	3,9	3,72	3,74	3,74	3,90	3,60

казали, что за β -релаксацию в целлюлозе ответственны первичные гидроксильные группы. Согласно же данным ряда работ [10, 11], при омылении ТАЦ (именно так получены нами образцы АЦ) омыление первичных гидроксильных групп идет несколько быстрее или, по крайней мере, не медленнее, чем вторичных. Поэтому доля первичных гидроксильных групп в рассмотренных АЦ не меньше той, что соответствует степени замещения. При возрастании степени замещения ϵ' и $\tan \delta$ интенсивно уменьшаются. У продукта с половинной степенью замещения ($\gamma=150$) значения ϵ' и $\tan \delta$ близки к значениям для полностью замещенного продукта — ТАЦ (рисунок). Такая нелинейность данной зависимости не должна казаться аномальной, если учесть, что при $\gamma=150$ модельный продукт, составленный из звеньев целлюлозы и ТАЦ в соотношении 1 : 1, будет содержать ТАЦ-компонента по объему больше 50% (а именно 67%).

Проведем количественное сопоставление экспериментальных данных с расчетными, основываясь на предположении об аддитивном вкладе ацетильных и гидроксильных групп в диэлектрические характеристики частично замещенного АЦ. Существует ряд формул для расчета ϵ' неоднородных диэлектриков, базирующихся на различных предположениях о взаимном пространственном распределении компонент.

Формула Лихтенекера [12]

$$\lg \epsilon = f_1 \lg \epsilon_1 + f_2 \lg \epsilon_2 \quad (2)$$

Формула Лоренц — Лоренца

$$\epsilon = \epsilon_2 \left[1 + f_1 / \left(\frac{1-f_1}{3} + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1 - \epsilon_2} \right) \right] \quad (3)$$

Формула Оделевского для статистических двухфазных систем [13]

$$\epsilon = \frac{(3f_1-1)\epsilon_1 + (3f_2-1)\epsilon_2}{4} + \sqrt{\frac{(3f_1-1)\epsilon_1 + (3f_2-1)\epsilon_2}{16} + \frac{\epsilon_1\epsilon_2}{2}}, \quad (4)$$

где ϵ_1 и ϵ_2 — диэлектрические проницаемости, f_1 и f_2 — объемные доли компонентов.

Следует заметить, что все предложенные формулы для расчета неоднородных диэлектриков дают значения, лежащие между значениями, получаемыми для случаев параллельного и последовательного соединения компонентов, и близкие между собой. Эти формулы можно применить к частично замещенной АЦ, если использовать модельное представление о том, что АЦ по диэлектрическим свойствам эквивалентна смеси аморфных целлюлозы и ТАЦ, взятых в объемном отношении, соответствующем сте-

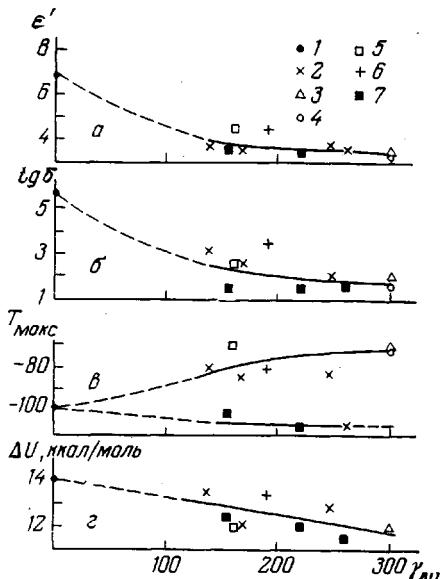
пени замещения моделируемого АЦ. Эти доли могут быть рассчитаны по формулам

$$f_{\text{ТАЦ}} = \frac{M_{\text{ТАЦ}}}{\rho_{\text{ТАЦ}}} \cdot \frac{\gamma}{100} / \left[\frac{M_{\text{ц}}}{\rho_{\text{ц}}} \left(3 - \frac{\gamma}{100} \right) + \frac{M_{\text{ТАЦ}}}{\rho_{\text{ТАЦ}}} \frac{\gamma}{100} \right], \quad (5)$$

$$f_{\text{ц}} = 1 - f_{\text{ТАЦ}}, \quad (6)$$

где $f_{\text{ТАЦ}}$ и $f_{\text{ц}}$ — объемные доли ТАЦ и целлюлозы соответственно, $M_{\text{ТАЦ}}$ и $M_{\text{ц}}$ — молекулярные массы звена, $\rho_{\text{ТАЦ}}$ и $\rho_{\text{ц}}$ — плотности ТАЦ и целлюлозы соответственно, γ — степень замещения АЦ.

После подстановки соответствующих числовых значений получаются простые приближенные формулы



Зависимость ϵ' (а), $\operatorname{tg} \delta$ (б), T_{\max} (в) и ΔU (г) от $\gamma_{\text{АЦ}}$ для целлюлозы (1), АЦ (2), ТАЦ (3), ТБЦ (4), АФЦ (5), АСЦ (6) и ЭЦ (7)

ситуации для гидроксильных и ацетильных групп в гомополимерах (целлюлоза и ТАЦ) и неполнотой замещенной АЦ. В работах [14–17] было показано, что в АЦ паряду с типичным для целлюлозы физическим взаимодействием — водородной связью $-\text{OH} \dots \text{OH}-$ существует специфическая для частично замещенного продукта водородная связь между гидроксильной группой и карбонильным кислородом ацетильной группы $-\text{OH} \dots \text{O=}$. Наличие такого рода специфических для АЦ водородных связей обуславливает существенную нелинейность зависимости температуры стеклования АЦ от степени замещения [17]. Можно предполагать, что специфичность энергетической ситуации для боковых групп в частично замещенных АЦ обуславливает существенное отклонение экспериментальных значений от расчетных, вычисленных в предположении об аддитивности диэлектрических характеристик этих продуктов.

Из полученных результатов вытекает, что диэлектрические характеристики АЦ в области степеней замещения от 150 до 300 изменяются слабо и близки к таковым для ТАЦ. В то же время эти характеристики сильно отличаются от таковых для целлюлозы. Все это позволяет с большой степенью надежности утверждать, что первичные гидроксильные группы, обеспечивающие высокие значения ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ у целлюлозы, в АЦ с $\gamma=150$ находятся в существенно иной энергетической ситуации.

$$f_{\text{ТАЦ}} \approx \frac{2\gamma/100}{3+\gamma/100} \quad (7)$$

$$f_{\text{ц}} \approx \frac{3-\gamma/100}{3+\gamma/100} \quad (8)$$

Расчетные значения для АЦ разной степени замещения приведены в табл. 2. Все использованные расчетные формулы дают близкие результаты. Для АЦ средних степеней замещения экспериментальные данные оказываются ниже рассчитанных на 20–30 %. Полученные данные оказываются также ниже рассчитанных в предположении о последовательном соединении компонентов в неоднородном диэлектрике. Такое расхождение может быть обусловлено недостаточной точностью определения диэлектрической проницаемости аморфной целлюлозы путем экстраполяции. Однако нам представляется более вероятным, что расхождение обусловлено различием энергетической

Дизэлектрические характеристики АФЦ и АСЦ с некоторыми отклонениями встраиваются в общую картину для сложных эфиров целлюлозы (рисунок).

Для этилцеллюлозы в диапазоне степеней замещения от 260 до 155 ε' и $tg \delta$ близки к таковым для АЦ. Своебразной особенностью ЭЦ является то, что максимум потерь β -релаксации в отличие от сложных эфиров лежит в области более низких температур и практически совпадает с максимумом для целлюлозы (рисунок). В работе [18] также отмечалось, что целлюлоза и простые эфиры имеют общую область β -релаксации.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
28 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 8, 1257, 1966.
2. Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, В. И. Шевелев, Высокомолек. соед., A11, 553, 1969.
3. П. Ф. Веселовский, Высокомолек. соед., 4, 1617, 1962.
4. В. С. Домкин, С. Н. Койков, Т. Е. Шишенкова, А. И. Цикин, В. А. Петренко, Сб. Эфиры целлюлозы, Владимир, 1969.
5. Y. Ishida, M. Yoshino, M. Takayanagi, J. Appl. Polymer Sci., 1, 227, 1959.
6. R. Seidman, S. G. Mason, Canad. J. Chem., 32, 744, 1954.
7. А. И. Артюхов, Диссертация, 1969.
8. A. Venkateswaran, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1966, 1965.
9. Г. П. Михайлов, А. И. Артюхов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., B9, 138, 1967.
10. L. A. Hiller, Jr., J. Polymer Sci., 10, 385, 1958.
11. H. Krassig, E. Schrott, Makromolek. Chem., 28, 114, 1958.
12. K. Lichtenegger, Z. phys., 27, 118, 1926.
13. В. И. Оделевский, Ж. техн. физики, 21, 667, 1951.
14. P. Bourriot, Bull. Inst. Textile de France, 94, 7, 1961.
15. П. В. Козлов, Р. Г. Жбанков, Р. В. Зуева, Н. В. Иванова, Е. К. Подгородецкий, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963.
16. Г. А. Петрапавловский, Диссертация, 1970.
17. Н. И. Наймарк, Высокомолек. соед., A15, 2349, 1973.
18. S. Saito, Referrens Elektrotechnickal Laboratory, Japan, № 648, 1964, 72.