

УДК 541.64:547.458.81:537.226

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ
В ЦЕЛЛЮЛОЗАХ РАЗЛИЧНОЙ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ
СТРУКТУРЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Борисова Т. И., Петропавловский Г. А., Котельникова Н. Е.

Изучены температурно-частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь древесных и хлопковых образцов целлюлозы в исходном, микрокристаллическом и аморфизованном состояниях. Показано, что в целлюлозах возможно наблюдение трех диэлектрически активных релаксационных процессов и одного перехода структурного типа и предложена их молекулярная интерпретация. Высказано предположение о связи реакционной способности первичных гидроксильных групп с их подвижностью.

Особенности молекулярной и надмолекулярной структуры целлюлозы порождают серьезные трудности в молекулярной интерпретации температурных переходов, наблюдаемых различного рода статическими или динамическими методами [1—5]. Движение атомных групп или сегментов макромолекулы, которое определяет температурно-временное положение переходов, зависит от наличия отклонений в строении макроцепи, от микрогетерогенности, создаваемой чередованием областей с различной степенью упорядоченности. Усложняющим фактором является также присутствие сорбированной влаги. Молекулы воды могут образовывать водородные связи с макроцепями или, находясь в достаточном удалении от последних, быть в определенном смысле свободными [6—10]. Поэтому температурное положение переходов и воспроизводимость их определения существенно зависят от термохимической предыстории образца. В задачу данного исследования входило изучение и молекулярное отнесение диэлектрически активных температурных переходов в целлюлозах различной структуры в широком интервале температур, изучение влияния сорбции влаги и изменения надмолекулярного строения на параметры диэлектрической релаксации.

Структурные характеристики исследованных образцов представлены в таблице. Микрокристаллические образцы целлюлозы (3, 5, 7) получены путем гетерогенного гидролиза исходных целлюлоз (образцы 2, 4, 6 соответственно) до предельной степени полимеризации [11]. Аморфованная целлюлоза (образец 1) получена из микрокристаллической хлопковой (образец 3) путем ее сухого размоля в вибраторе.

Образцы для диэлектрических измерений были приготовлены в виде дисков из сдавленных на металлической подложке волокон или порошка. Диаметр дисков и навески были одинаковы для всех образцов, и это обеспечивало достижение равной плотности образцов различного происхождения.

Предварительно материал выдерживали в вакууме (10^{-2} тор) при 40° в течение 5 суток. Перед измерениями образцы, помещенные в измерительную ячейку, подвергали вакуумированию (10^{-2} тор) при одновременном подогреве до 80 — 100° в течение 5—6 час. Случай отступления от заданного режима сушки будут оговорены в тексте.

Измерения проведены в герметических ячейках, заполненных осушенным воздухом, в присутствии активированного угля. Тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ и электрическую емкость измеряли при частоте от 1 гц до 100 кгц в интервале температур -170 — $+220^\circ$.

Образцы целлюлозы и их характеристики

Образец, №	Целлюлоза	Вид материала	Степень полимеризации \bar{P}	Индекс кристалличности (по рентгенодифрактометрическим данным)
1	Хлопковая, аморфизованная	Порошок	135	Полностью аморфна
2	Хлопковый линтер	Волокно	1400	0,72
3	Микрокристаллическая, хлопковая	Порошок	165	0,80
4	Сульфитная древесная	Волокно	1310	0,63
5	Микрокристаллическая, сульфитная древесная	Порошок	275	0,67
6	Сульфатная древесная	Волокно	1135	0,61
7	Микрокристаллическая, сульфатная древесная	Порошок	150	0,65
8	Сульфатная древесная с предгидролизом	Волокно	1050	0,67

На рис. 1 приведены температурные зависимости $\text{tg}\delta$ указанных в таблице образцов целлюлозы. Общим для кривых всех изученных материалов является наличие пика диэлектрических потерь при температурах $-60 - -80^\circ$ (процесс I). Релаксация дипольной поляризации в целлюлозе и ее производных в соответствующем температурно-частотном диапазоне так же, как и механическое затухание или минимум времени спин-решеточной релаксации, наблюдалась и ранее [2, 4, 8, 12–14]. Путем сопоставления диэлектрического поведения модельных соединений на основе целлюлозы было показано, что процесс I обусловлен поляризацией первичных гидроксильных групп [12, 15].

Из представленных на рис. 1 и 2 данных видна тенденция к изменению температурного положения $\text{tg}\delta_{\max}$ в зависимости от рода обработки материала, в особенности при переходе от кристаллических образцов к аморфизованному. Времена релаксации поляризации первичных гидроксильных групп, определяемые из соотношения $\tau = 1/2\pi f_m$ (f_m – частота, соответствующая $\text{tg}\delta_{\max}$ при данной температуре), для кристаллических и аморфизованного образцов отличаются на 1–1,5 порядка. Энергия активации поляризации оказалась близкой по значению для всех исследованных образцов и составляет 13–14 ккал/моль. Следовательно, различия в τ между аморфизованным и кристаллическими образцами могут быть отнесены за счет энтропийного члена в уравнении Эйринга, определяющем температурную зависимость времен релаксации. Это служит косвенным подтверждением уменьшения упорядоченности при переходе к аморфизованным образцам и указывает на влияние кристалличности, которая ограничивает подвижность первичных гидроксильных групп.

Существенные различия найдены в величинах $\text{tg}\delta_{\max}$ рассматриваемой области потерь для образцов аморфизованной и кристаллических целлюлоз различного происхождения. Самое высокое диэлектрическое поглощение и самые большие приращения диэлектрической проницаемости отмечены для аморфизованной целлюлозы. Самые низкие значения $\text{tg}\delta_{\max}$ имеют исходные образцы.

Система исследованных целлюлоз содержит три образца различного происхождения, которые можно рассматривать как исходные: хлопковый линтер (образец 2) и древесные сульфитная (образец 4) и сульфатная (образец 6). Как видно из рис. 1, гидролиз этих образцов до предельной \bar{P} , результатом которого является получение микрокристаллической целлюлозы (образцы 3, 5 и 7), сопровождается повышением значений $\text{tg}\delta_{\max}$. На первый взгляд этот результат кажется неожиданным, так как он не согласуется с экспериментальными данными, полученными при изучении механических динамических потерь амилозы [9]. В работе [9] было об-

наружено понижение $\text{tg}\varphi_{\max}$ (φ — угол механических потерь) при повышении степени кристалличности, из чего можно было заключить о преимущественном участии в данном релаксационном процессе первичных гидроксильных групп в неупорядоченных областях. Однако следует учитывать, что гидролиз исходных образцов до предельной \bar{P} приводит не только к повышению степени кристалличности, но и к структурным изменениям, которые обусловливают потенциально более высокую реакцион-

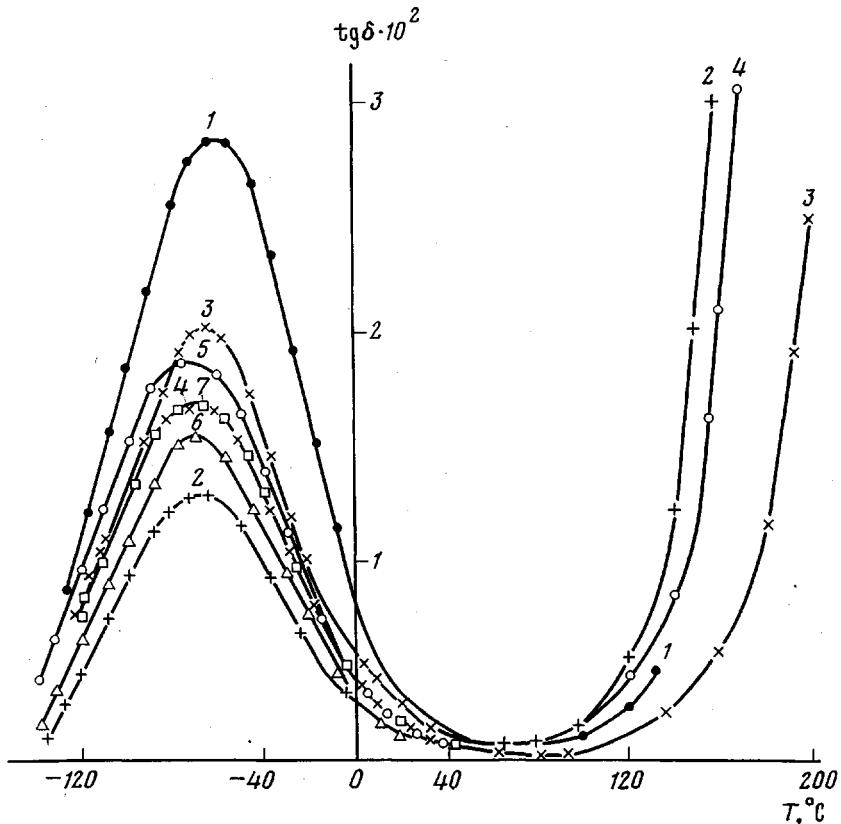


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ при 1 кГц образцов целлюлозы хлопковых аморфизованной (1), хлопкового линтера (2), микрокристаллической (3), а также древесных исходной и микрокристаллической сульфитных (4 и 5 соответственно) и сульфатных (6 и 7 соответственно)

ную способность первичных гидроксильных групп, т. е. повышают химическую доступность полимера, реализующуюся в полярных средах [16, 17], по сравнению с исходной целлюлозой. В то же время известно, что наибольшая доступность первичных гидроксильных групп наблюдается у аморфизированной целлюлозы. В связи с этим, а также принимая во внимание экспериментальные закономерности температурных кривых $\text{tg}\delta$ (рис. 1), можно сделать вывод о существовании корреляции между доступностью первичных гидроксильных групп и интенсивностью (т. е. величинами $\text{tg}\delta_{\max}$) диэлектрического перехода при -60 — -80° в исследованном ряду целлюлоз. Из этого следует, во-первых, что данный релаксационный переход связан с движением только части первичных гидроксильных групп, и, во-вторых, в рассматриваемом процессе дипольной поляризации участвуют первичные OH, находящиеся в доступных областях объема образца. При этом объем доступных областей включает не только аморфную долю образца, но и дефектные области, образуемые граничными поверхностями микрокристаллических образований. Исходя

из экспериментально найденных значений $\text{tg}\delta_{\max}$ исходных, микрокристаллических и аморфизованных образцов целлюлозы, можно предположить, что число подвижных и способных поляризоваться при низких температурах первичных гидроксильных групп определяется не только степенью кристалличности, но зависит и от размера и числа кристаллических образований, так как от этого зависит суммарная поверхность последних.

Одновременно можно высказать предположение о том, что реакционноспособность первичных гидроксилов целлюлозы обусловлена их высокой подвижностью, связанной с локальной рыхлостью упаковки в аморфных или дефектных структурах образца.

На примере микрокристаллических образцов целлюлозы (образец 3) было изучено влияние влагосодержания на диэлектрическое поведение целлюлозы в области низких температур.

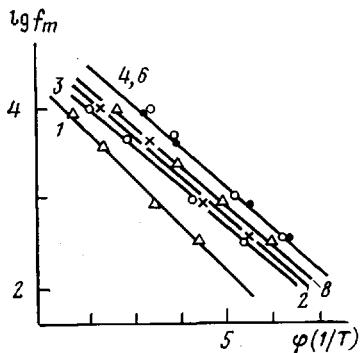
На рис. 3 приведены температурные зависимости $\text{tg}\delta$ при частоте 1 и 10 Гц образцов, подвергавшихся сушке в различных условиях. Как видно из рисунка, применение низких частот привело к выделению еще одного диэлектрического перехода релаксационного типа (процесс II) при температурах $-10 - -40^\circ$, интенсивность и температурно-частотное положение которого зависят от влагосодержания в образце.

Рис. 2. Зависимости $\lg f_m = \varphi(1/T)$ образцов целлюлозы аморфизованной (1), хлопкового линтера (2), микрокристаллической хлопковой (3), исходных сульфитной (4) и сульфатной (6), сульфатной с предгидролизом (8)

Снижение влагосодержания в результате повышения температуры вакуумной сушки вызывает сдвиг температурной координаты $\text{tg}\delta_{\max}$ процессов I и II в сторону высоких температур (исключение составляет кривая 7 для образца, подвергнутого прогреву при 170° , что по-видимому, вызвало заметную деструкцию его структуры). Это явление можно рассматривать как эффект пластификации под действием воды. Одновременно с этим наблюдается увеличение значений $\text{tg}\delta_{\max}$ процесса I и вырождение пика процесса II. Последнее дает повод к интерпретации процессов I и II как взаимосвязанных, обусловленных подвижностью соответственно свободных первичных гидроксилов и тех же групп, но утяжененных присоединением водородной связью молекул воды. Такого рода релаксационный процесс наблюдался ранее, например, в полиамидах [18]. Однако в эту схему не укладываются результаты контрольного опыта, проведенного нами с увлажненными и высушенными при $80 - 100^\circ$ в вакууме образцами тритилцеллюлозы со степенью замещения 1,0. Несмотря на полное отсутствие первичных гидроксильных групп, сорбция воды вызвала появление пика диэлектрических потерь со свойствами, аналогичными процессу II. Содержание воды в увлажненном образце тритилцеллюлозы по сравнению с сухим не превышало 3 - 7%, и это исключает связь процесса II с макроскопическими явлениями, характерными для воды в порах.

Одной из возможных причин появления диэлектрического релаксационного перехода в образцах целлюлозы, содержащих небольшие количества воды, может быть поляризация мостичных связей, образуемых молекулами воды между первичными или вторичными OH, внутри- или межмолекулярных по отношению к цепи целлюлозы. Предположения о существовании таких мостиков высказывались в работах [8, 19].

Кроме диэлектрического перехода, связанного с поляризацией первичного гидроксила в аморфизованных участках целлюлозы, слабо выра-



женный релаксационный процесс обнаружен в микрокристаллическом образце 3 при температурах вблизи 120–160° (рис. 4). Воспроизведимость результатов измерений в данной области температур осложнена частичным наложением диэлектрических потерь, обусловленных переходом через T_c , или электропроводностью образцов целлюлозы. Это не позволяет с большой надежностью получить количественные характеристики процесса. Приближенно энергия активации составляет ~ 20 ккал/моль, и экстраполяция температуры перехода к значениям, соответствующим

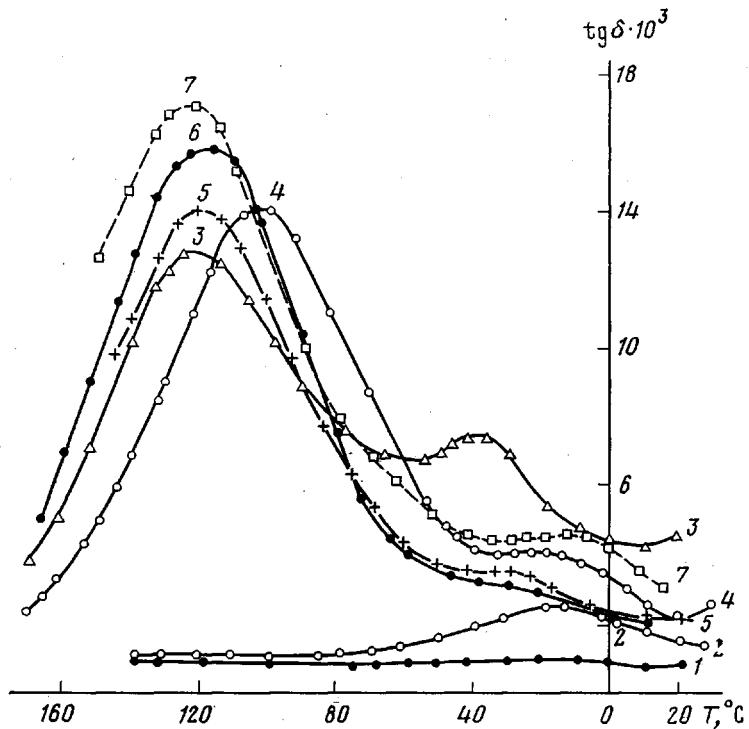


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ тритилцеллюлозы сухой (1), увлажненной (2) и микрокристаллической хлопковой, высушеннной при 20 (3, 4), 70 (5), 120 (6) и 170° (7). Частота: 1, 2 – 400 Гц, 3, 5–7 – 1, 4 – 10 кГц

статическому режиму измерений, попадает в область -20 – 10 °. Принимая эти оценки, можно полагать, что данный процесс коррелирует с наблюдавшимися ранее (например, в работах [6, 7] или в работе [4]).

Сравнительно небольшие значения энергии активации и времен релаксации и диэлектрическая активность данного перехода позволяют связать механизм последнего с локальной подвижностью полярных групп или участков цепи. В качестве таковых могут выступать либо гидроксильные группы при втором и третьем углеродных атомах кольца (переход, связанный с вращением первичного гидроксила, как только что обсуждалось, имеет другие температурно-частотные координаты), либо участок цепи, включающий кислород, который соединяет глюкопиранозные кольца. Второй вариант поляризации можно связать с ориентацией продольной составляющей дипольного момента целлюлозной цепочки, которая происходит в стеклообразном полимере при движении типа локальных мод. И в том, и в другом случаях легко представить роль воды, в присутствии которой релаксационный переход смешается к низким температурам, т. е. уменьшает времена релаксации [6, 7]. В работе [19] показано, что в целлюлозе существуют внутримолекулярные водородные связи между

гидроксильными группами соседних по цепи глюкопиранозных колец (рис. 5). Можно предположить, что молекулы воды, будучи сорбированы, способны разрывать эти водородные связи, замещая их собственными с теми же гидроксильными группами. Разрыв внутримолекулярных водородных связей, безусловно, должен облегчить поляризацию и гидроксильных групп, и участка макроцепи, включающего глюкозидную связь, уменьшив температуру и времена релаксации соответствующего диэлектрического перехода. Однако имеющиеся экспериментальные данные недостаточны для того, чтобы отдать предпочтение одному из рассмотренных здесь механизмов диэлектрического процесса.

В области высоких температур, вблизи перехода в высокоэластичное состояние, все изученные в работе образцы целлюлозы, исключая сульфатные 6 и 8, диэлектрических переходов не обнаруживают (рис. 1). Растущая ветвь кривых $\text{tg}\delta \cdot 10^3$ соответствует диэлектрическим потерям вследствие ионной проводимости полимера. Для сульфатной и сульфатной с предгидролизом целлюлоз, предварительно прогретых до 110° , обнаружен пик диэлектрических

Рис. 4. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ образца микрокристаллической хлопковой целлюлозы при 10 (1), 50 (2) и 100 кГц (3)

ответствует диэлектрическим потерям вследствие ионной проводимости полимера. Для сульфатной и сульфатной с предгидролизом целлюлоз, предварительно прогретых до 110° , обнаружен пик диэлектрических

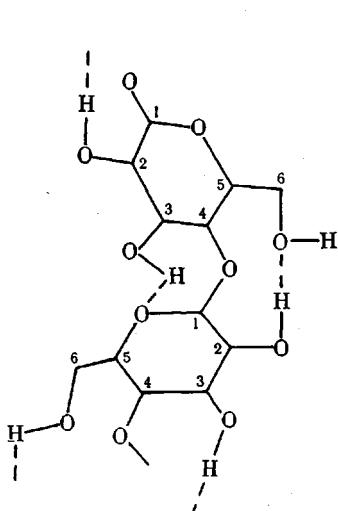


Рис. 5

Рис. 5. Схема расположения внутримолекулярных водородных связей в целлюлозе I [19]

Рис. 6. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ образцов сульфатной целлюлозы 8 (1) и 6 с предварительным прогревом до 110° (2) и 195° (3-6). Частота, кГц: 1 (1-3), 5 (4), 10 (5) и 20 (6)

потерь при 178° , положение которого не зависит от частоты (рис. 6). Те же образцы, но прогретые в ходе измерений до 195° , были исследованы повторно. Максимум диэлектрических потерь оказался при этом смещенным к температуре 198° , сохранив независимость от частоты. Существенно понизились потери, связанные с электропроводностью, в результате чего область перехода оказалась хорошо разрешенной.

Фиксированная, не зависящая от частоты температура перехода указывает на его связь со структурной перестройкой в материале. Вблизи

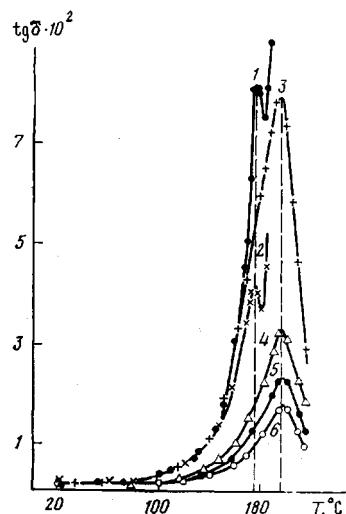


Рис. 6

температуры перехода происходят изменения, которые резко подавляют электропроводность образца, понижая значения и угла диэлектрических потерь. Интерпретация такого явления может быть связана либо с проявлением деструкции целлюлозы на молекулярном уровне, либо с изменением, в данном случае — с уплотнением надмолекулярной организации полимера.

Деструкция макроцепи, как правило, сопровождается увеличением числа свободных ионов и повышением электропроводности. Поэтому наблюдаемые здесь изменения (снижение) проводимости следует рассматривать как результат разрыва устойчивых вплоть до высоких температур ионогенных комплексов макроцепи с имевшимися в предыстории образца химическими агентами и удаления последних, либо как следствие фазового перехода — докристаллизации полимера.

Авторы выражают благодарность Л. Л. Нуруевой за проведение диэлектрических измерений.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. E. L. Back, E. I. Didrikson, Svensk. Papperstidn., 72, 687, 1969.
2. S. Nakamura, J. K. Gillham, A. V. Tobolsky, Rept. Progr. Polymer Phys. Japan, 13, 89, 1970.
3. Ю. В. Зеленев, В. И. Глазков, Высокомолек. соед., A14, 16, 1972.
4. C. Klason, J. Kubat, Svensk. Papperstidn., 79, 494, 1976.
5. H. G. Shinouda, A. A. Hanna, J. Appl. Polymer Sci., 21, 1479, 1977.
6. И. Ф. Кайминъ, М. Я. Иоеловичъ, Высокомолек. соед., B15, 764, 1973.
7. И. Ф. Кайминъ, М. Я. Иоеловичъ, И. И. Бейнарт, Б. К. Эрина, Высокомолек. соед., B16, 258, 1974.
8. R. A. Stratton, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 533, 1973.
9. S. A. Bradley, S. H. Carr, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 111, 1976.
10. H. W. Starkweather, Macromolecules, 8, 476, 1975.
11. Н. Е. Котельникова, Г. А. Петрапавловский, В. А. Шевелев, Л. А. Волкова, Г. Г. Васильева, Cellulose Chem. Technol., 4, 391, 1976.
12. Г. П. Михайлова, А. И. Артиюхов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., B9, 138, 1967.
13. Г. П. Михайлова, А. И. Артиюхов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., A11, 553, 1969.
14. Y. Ishida, M. Yoshino, M. Takayamagi, F. Irie, J. Appl. Polymer Sci., 1, 227, 1959.
15. Е. А. Абрамова, А. И. Артиюхов, Т. И. Борисова, О. Я. Буфетчикова, Высокомолек. соед., A18, 1432, 1976.
16. Г. А. Петрапавловский, Н. Е. Котельникова, Г. Г. Васильева, Л. А. Волкова, Cellulose Chem. Technol., 2, 105, 1971.
17. Г. А. Петрапавловский, З. Д. Чернова, Н. Е. Котельникова, Ж. прикл. химии, 50, 1348, 1977.
18. K. H. Illers, Makromolek. Chem., 98, 168, 1960.
19. N. J. Chü, J. Appl. Polymer Sci., 14, 3129, 1970.

DIELECTRIC STUDY OF THE TEMPERATURE TRANSITIONS IN CELLULOSES OF DIFFERENT SUPERMOLECULAR STRUCTURE

Borisova T. I., Petropavlovsky G. A., Kotel'nikova N. Ye.

Summary

For the wood and cotton cellulose samples being in nascent microcrystalline and partial amorphous states, the temperature-frequency dependencies of dielectric loss angle tangent are studied. It is shown that for these polymers it is possible to observe three dielectrically active relaxation processes and one structure type transition. Some molecular interpretation of the phenomenon is suggested. An assumption about the connection between the reactivity of initial hydroxyl groups and their mobility is made.