ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVII 1985 № 7

УДК 541.64:539.2

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКНАХ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 20 — 560 К

Бадаев А. С., Перепечко И. И., Сорокин В. Е.

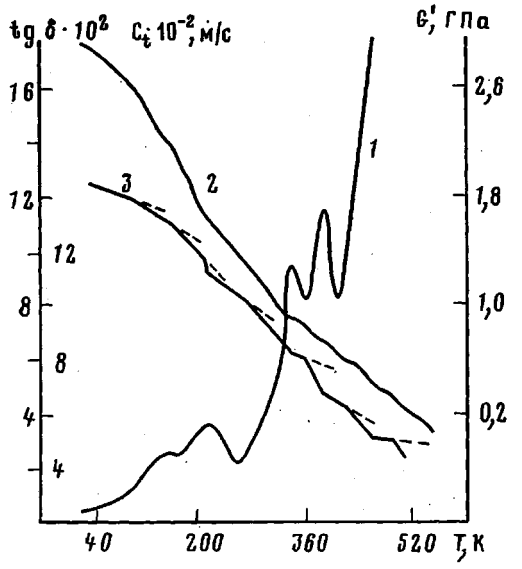
На микроминиатюрном крутильном маятнике на частоте ~1 Гц изучены температурные зависимости динамического модуля сдвига G', тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg}\delta$ и низкочастотной скорости сдвиговых волн c_t индивидуальных гидратцеллюлозных волокон в интервале температур 20–560 К. Измерения проводили в вакууме на образцах волокон длиной ~1 мм. На температурных зависимостях исследованных параметров обнаружен ряд релаксационных переходов и высказаны предположения относительно их природы. Показано, что многообразие температурных переходов в гидратцеллюлозных волокнах объясняется наличием нескольких уровней надмолекулярной организации не только кристаллических, но и аморфных областей этого полимера.

В последние годы проявляется большой интерес к изучению температурных переходов в целлюлозе и ее производных различными физическими методами: термомеханическим и дилатометрическим [1–3], диэлектрических [4, 5] и механических потерь [6–8], методом ЯМР [8] и многими другими, обзор которых содержится в работе [1]. Несмотря на большое число исследований, вопрос о количестве и природе температурных переходов, наблюдаемых в целлюлозе, остается до сих пор актуальным. Целлюлоза — один из наиболее распространенных природных полимеров, однако особенности ее химического строения, способность к образованию большого количества водородных связей, сильное межмолекулярное взаимодействие приводят к тому, что в отличие от ряда других полимеров, в целлюлозе наблюдается довольно много температурных переходов. Природа большинства из них до сих пор не ясна. Как правило, исследования температурных переходов методом механических потерь проводились на блочных образцах целлюлозы или ее производных. В то же время наибольшее применение находят пока гидратцеллюлозные волокна (ГЦВ).

В связи с этим предпринята попытка исследовать молекулярную подвижность и релаксационные процессы в индивидуальных гидратцеллюлозных моноволокнах.

В работе использовали сверхминиатюрный микромаятник [9], помещенный в гелиевый криостат, в котором реализован метод свободных крутильных колебаний. Длина исследуемого образца составляла 1 мм при диаметре волокна 15–20 мкм. Несмотря на его малые размеры погрешность, связанная с измерениями динамического модуля сдвига G', составляла 5%, а погрешность, обусловленная измерением тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg}\delta$ – 8–10%. О молекулярной подвижности и релаксационных переходах судили по появлению максимумов на температурной зависимости $\operatorname{tg}\delta$, по спаду на температурной зависимости G', а также по изменению температурного коэффициента скорости низкочастотных сдвиговых волн; которая определяется по формуле $c_t=\sqrt{G'/\rho}$, где ρ – плотность полимера [10]. В большинстве полимеров она линейно зависит от температуры, и ее температурный коэффициент меняется скачком в тех точках, где меняется характер молекулярной подвижности. Таким образом, по излому на температурной зависимости скорости звука можно определить температурные переходы, ограничивающие начало и окончание соответствующего релаксационного процесса.

Важно отметить, что для получения наиболее полной информации о релаксационных процессах, которые могут протекать в полимере, необходимо исследовать его в очень широком интервале температур или в



Температурные зависимости tg δ (*1*), G' (*2*) и c_t (*3*) для гидратцеллюлозного волокна

очень широком диапазоне частот. Так как последнее практически невозможно, то естественен интерес к такого рода исследованиям акустических свойств полимеров, где измерения проводятся в очень широком интервале температур. Согласно литературным данным, большинство исследований целлюлозы охватывает интервал от ~100 К и выше. Наша экспериментальная установка позволяет проводить исследования от температур, близких к гелиевым, вплоть до 500–600 К. Результаты исследований представлены на рисунке.

На температурной зависимости tg δ обнаружен ряд релаксационных максимумов. Самый низкотемпературный расположен при T_1=160 К, он слабо выражен, и величина tg $\delta_{макс}$ составляет здесь всего 0,025. Следующий температурный переход, наблюдаемый на зависимости tg $\delta=f(T)$, отмечен при T_2=215 К (в этом случае tg $\delta_{макс}$=0,038). Еще более интенсивный пик механических потерь обнаружен при T_3=340 К. Интенсивность этого максимума механических потерь составляет 0,95. Четвертый температурный переход проявляется при T_4=395 К, ему соответствует высота пика tg $\delta_{макс}$=0,115. Выше T=420 К наблюдается резкий подъем механических потерь и величина tg δ при T=460 К составляет уже 0,18. Из-за больших потерь не удалось обнаружить этот, по-видимому, наиболее интенсивный пик механических потерь. На температурной зависимости скорости звука отмечено семь температурных переходов, расположенных соответственно при T=90, 135, 206, 260, 355, 430, 480 К.

Анализ результатов, приведенных на рисунке, позволяет сделать следующие выводы о молекулярном механизме релаксационных процессов в обнаруженных температурных переходах. Слабо выраженный пик tg δ, наблюдаемый при 160 К (частота колебаний f~1 Гц), может быть обусловлен «размораживанием» подвижности CH_2 – OH-групп, т. е. размораживанием заторможенного вращения этих групп [4–6, 8]. Пику механических потерь соответствует излом на температурной зависимости c_t при 135 К. Если учесть, что на графике $c_t=b(T)$ наблюдается еще один температурный переход при более низкой температуре (90 К); то можно ожидать, что этот переход обусловлен возникновением заторможенного вращения гидроксильных групп, не образовавших водородные связи и находящихся в наиболее рыхлых, плохо упакованных областях такого аморфно-кристаллического полимера, как целлюлоза. Температурный переход, наблюдаемый в виде максимума tg δ при 215 К (T_2), обусловлен размораживанием заторможенного вращения пиранозных звеньев и, возможно, связан с пульсационными колебаниями пиранозного кольца [8].

Иной характер имеют остальные температурные переходы, обнаруженные на зависимости $\operatorname{tg}\delta=f(T)$. Сравнительно большая интенсивность этих пиков механических потерь и малые различия в их интенсивности указывают, по-видимому, на их общую природу. Температурный переход, наблюдаемый в виде резкого подъема на зависимости $\operatorname{tg}\delta=f(T)$ при $T>$ >420 К может быть связан с размораживанием микроброуновского сегментального движения в аморфных областях ГЦВ, т. е. с переходом аморфных областей из стеклообразного в высокоэластическое состояние. На температурной зависимости c_t этот переход четко фиксируется в виде излома, расположенного при $T_c=480$ К. Определенное таким образом значение T_c находится в соответствии с результатами работы [2], в которой авторы, используя термомеханический метод, исследовали препараты целлюлозы и получили $T_c=500$ К.

В последние годы показано, что аморфные области кристаллических полимеров обладают различными уровнями надмолекулярной организации, т. е. характеризуются структурной микронеоднородностью [10]. Для целлюлозы это установлено экспериментально [11]. Вероятно, проявлением структурной микронеоднородности аморфных областей ГЦВ является пик механических потерь, обнаруженный при 395 К. Пик $\operatorname{tg}\delta$ обусловлен размораживанием сегментального движения кооперативного типа в наименее плотно упакованных и наиболее неупорядоченных областях этого полимера. Пику механических потерь соответствует температурный переход на зависимости $c_t=f(T)$, расположенный при 355 К. Так как разница в температурном положении этого перехода и температурой стеклования ГЦВ составляет 125 К, то это, по-видимому, указывает на существенное различие в характере надмолекулярной организации аморфных областей этого полимера; в целлюлозе существуют достаточно плотно упакованные или же достаточно упорядоченные аморфные области, в которых сегментальная подвижность размораживается при 480 К, и в то же время существуют более рыхлые области, по уровню своей упорядоченности сильно отличающиеся от упорядоченных областей. Естественно, что сегментальная подвижность у них будет размораживаться при более низких температурах. В нашем случае этому процессу соответствует максимум механических потерь, расположенный при 395 К. Отметим, что на графике $c_t=f(T)$ между двумя переходами при 355 К и 480 К существует еще и третий при 430 К, возможно, обусловленный существованием областей с промежуточной степенью упорядоченности. Сегментальная подвижность размораживается при температурах больше 355, но меньше 480 К.

Значительный интерес представляет температурный переход, проявляющийся в виде максимума механических потерь при 340 К. Ему соответствует температурный переход, фиксированный по изменению температурного коэффициента низкочастотной скорости сдвиговых волн при 260 К. Большое значение высоты пика механических потерь ($\operatorname{tg}\delta_{макс}=0{,}95$) указывает на размораживание подвижности достаточно крупных кинетических элементов. Вероятно, этот температурный переход определяется сегментальной подвижностью локального (некооперативного) типа в наиболее рыхлых и плохо упорядоченных аморфных областях ГЦВ.

Весьма интересными оказались результаты изучения температурной зависимости динамического модуля сдвига G' ГЦВ. Следует отметить очень высокие значения G' ГЦВ при низких температурах. Например, при $T=70$ К величина $G'=2{,}8$ ГПа. Для сравнения заметим, что динамический модуль сдвига такого высокомодульного полимерного волокна, как «Вниивлон», составляет при более низкой температуре (20 К) всего лишь 1,8 ГПа [12]. Аномально высокая величина G' при низких температурах в ГЦВ еще раз подчеркивает высокие значения энергии межмолекулярного взаимодействия, типичные для этого полимера. При повышении температуры от 70 до ~400 К величина G' изменяется всего в 4,5—5 раз и достигает при 400 К 0,6 ГПа. При дальнейшем повышении температуры значения G' меняются слабо и при 480 К величина $G'=0{,}35$ ГПа. Однако выше температуры стеклования (480 К) наблюдается заметное уменьшение величины G' и при 560 К G' составляет уже 0,15 ГПа.

Анализ температурной зависимости динамического модуля сдвига ГЦВ хорошо коррелирует с температурными переходами, обнаруженными на зависимостях $c_t=f(T)$ и $\operatorname{tg}\delta=f(T)$. Отметим, что в таком полимере, как целлюлоза, отсутствуют хорошо развитая область высокоэластического состояния и плато высокой эластичности. С повышением температуры величина G' продолжает медленно уменьшаться. Однако изменение величины модуля при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние оказывается небольшим. Если в обычных линейных аморфных полимерах величина G' меняется на 2—3, а иногда на 4 порядка, то в данном случае G' изменяется всего в 2,5 раз (при переходе от 480 до 560 К). Такое изменение величины G' может быть обусловлено двумя причинами. С одной стороны, существенным вкладом кристаллитов в величину модуля, так как целлюлоза является аморфно-кристаллическим полимером; с другой — спецификой высокоэластического состояния (в таком полимере, как целлюлоза, она будет совершенно иная; в частности, вряд ли возможны очень большие обратимые деформации, типичные для плато высокоэластичности линейных аморфных полимеров).

Таким образом, в результате исследований установлено, что в целлюлозе существует широкий спектр релаксационных процессов. Особенность целлюлозы — многоступенчатый характер стеклования аморфных областей. Помимо трех температурных переходов, обнаруженных на зависимости $c_t=f(T)$ в главной релаксационной области, в стеклообразном состоянии впервые обнаружен температурный переход, связанный с размораживанием сегментальной подвижности некооперативного типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Каймиць И. Ф., Карливан В. П., Иселович М. Я.* Изв. АН Латв. ССР, 1979, № 8, с. 112.
2. *Наймарк Н. И., Фоменко Б. А.* Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 1, с. 45.
3. *Наймарк Н. И.* Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 10, с. 2349.
4. *Наймарк Н. И., Рыжова А. С., Зацепин А. Г., Домкин В. С.* Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 885.
5. *Борисова Т. И., Петропавловский Г. А., Котельникова Н. Е.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2031.
6. *Kimura Minoru, Nakano Junzo.* Polymer Letters, 1976, v. 14, № 12, p. 741.
7. *Yano Shoichiro, Hatakeyama Hyoe, Hatakeyama Tatsuko.* J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 12, p. 3221.
8. *Зеленев Ю. В., Глазков В. И.* Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 1, с. 16.
9. *Сорокин В. Е., Сеченых Н. И., Иванов Н. В.* Хим. волокна, 1975, № 5, с. 43.
10. *Перепечко И. И.* Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, с. 288.
11. *Козлов Н. В., Жбанков Р. Г.* В кн.: Тез. докл. I Всесоюз. конф. по физике и химии целлюлозы. Рига: Зинатне, 1975, т. 2, с. 5.
12. *Перепечко И. И., Бадаев А. С., Сорокин В. Е.* В кн.: Тез. докл. II Всесоюз. конф. по композиционным полимерным материалам. Ташкент, 1983, т. 1, с. 82.

Воронежский политехнический институт

Поступила в редакцию 30.XI.1983

MOLECULAR MOBILITY AND TEMPERATURE TRANSITIONS IN CELLULOSE-HYDRATE FIBERS IN THE 20-560 K RANGE

Badaev A. S., Perepechko I. I., Sorokin V. Ye.

Summary

The temperature dependences of the dynamic shear modulus G', tangent of the angle of mechanical loss $\operatorname{tg}\delta$ and low-frequency rate of the shear waves c_t of individual cellulose-hydrate fibers have been studied in the 20-560 K range with the aid of microminiature torsion pendulum on the ~1 Hz frequency. The measurements were performed in vacuum on samples of fibers of the ~1 mm length. On the curves of temperature dependences of these parameters some relaxational transitions were observed and some assumption about their nature were discussed. The variety of temperature transitions was explained by the existence of several levels of supermolecular organization of not only crystalline, but also amorphous regions of the polymer under study.