

УДК 634.0.861.5

*И. Н. Ермоленко, Т. Г. Лазарева, Н. Р. Прокопчук*

Институт общей и неорганической химии АН БССР

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Как известно, некоторые производные целлюлозы, содержащие карбоксильные группы, например монокарбоксилцеллюлоза (МКЦ), обладают светочувствительностью в УФ-области, что позволяет использовать их в качестве фотоматериалов [1]. Однако механизм светочувствительности и природа центров скрытого изображения изучены недостаточно. Установлено, что некоторые воздействия на эти материалы изменяют их фотографические свойства. Представляло интерес выявить особенности структуры целлюлозных полимеров с карбоксильными группами и исследовать с помощью различных структурно-чувствительных методов ее изменение под действием внешних факторов.

В данной работе представлены результаты исследования МКЦ с помощью диэлектрических и термомеханических методов, которые позволяют получить информацию о ее структурных особенностях и влиянии на них физических и химических способов модифицирования [2]. В литературе достаточно полно отражены диэлектрические и термомеханические свойства немодифицированной целлюлозы. Ранее нами исследованы основные закономерности  $\beta$ -релаксации образцов МКЦ [3], изучены диэлектрические свойства МКЦ в зависимости от влагосодержания, температуры, напряженности электрического поля при частоте 50 Гц [4]. В данной работе исследованы диэлектрические свойства образцов МКЦ в зависимости от влагосодержания при комнатной температуре в области частот 300 Гц—100 кГц, а также их термомеханические свойства. Как следует из работы [5], дипольную поляризацию увлажненных образцов целлюлозы в указанном частотном диапазоне при комнатной температуре связывают с процессом  $\alpha$ -релаксации в полимерной матрице. Сопоставление диэлектрических и термомеханических данных позволяет получить более полное представление об этом релаксационном процессе.

Монокарбоксилцеллюлозу получали по известной методике [6, с. 71] путем окисления хроматографической бумаги (марки С, ГОСТ 10395—63) и целлофановой пленки парами диоксида азота. Частотную зависимость тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  находили с помощью измерителя диэлектрической постоянной и угла потерь типа TR-9701, селективного измерительного приемника ТТ-1301 и генератора звуковых частот при напряжении 1,5 В. Для измерения диэлектрических параметров использовали ячейку, снабженную двумя помещенными во фторопластовый корпус посеребренными электродами и имевшую отводы для пропускания воздуха с заданной относительной упругостью водяного пара. Кроме того, ячейка имела охранный электрод и устройство для сжатия образцов между измерительными электродами.

Термомеханические кривые снимали на приборе УМИВ-3 в воздушной среде при скорости подъема температуры 5°С/мин. Начальная нагрузка на образцы составляла 1—2% от разрывной. Зажимная длина образцов 20 мм, режим нагружения квазистатический, вид деформации — растяжение. Диаграммы растяжения (деформация—нагрузка) образцов с различным влагосодержанием получали на приборе УМИВ-3 при зажимной длине 25 мм и скорости деформирования 5 мм/мин.

Первоначальную стандартизацию полимеров по влагосодержанию проводили в эксикаторах над насыщенными растворами солей, обеспечивающими нужную упругость водяного пара.

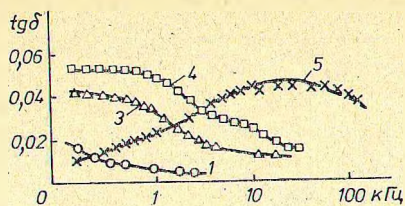


Рис. 1. Частотные зависимости  $\text{tg } \delta$  для образцов целлофана при относительной влажности воздуха 10% (1), 32% (2), 56% (3), 75% (4) и 93% (5).

Для образцов с содержанием СООН-групп 1,7—4% при относительной влажности 56% частотные зависимости  $\text{tg } \delta$  близки. При более высокой относительной влажности с увеличением содержания СООН-групп наблюдается смещение максимума диэлектрических потерь в область более высоких частот. Данные таблицы свидетельствуют о появлении максимума поляризации в области частот около 1000 Гц для образцов МКЦ при тем меньших влагосодержаниях, чем больше содержание СООН-групп в полимере.

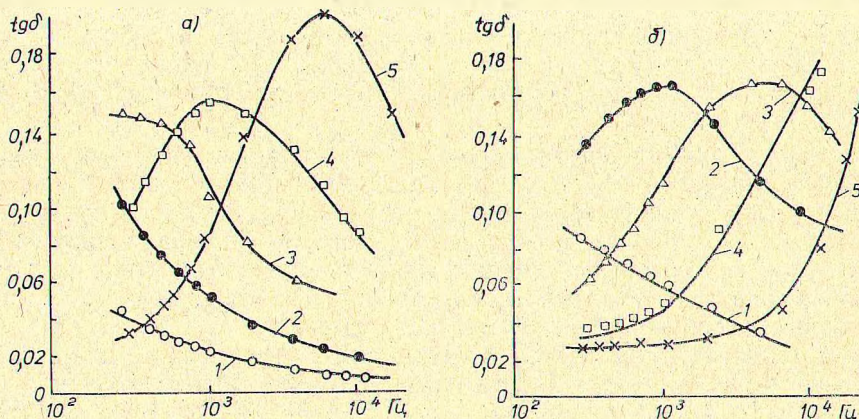


Рис. 2. Частотная зависимость  $\text{tg } \delta$  для МКЦ на основе бумаги, содержащей СООН-групп 0,8% (а) и 6% (б), при относительной влажности воздуха 10% (1), 32% (2), 56% (3), 75% (4), 93% (5).

Появление максимума  $\text{tg } \delta$  связано, по нашему мнению, с процессом  $\alpha$ -релаксации. Следует отметить, что сегментальная подвижность полимеров может развиваться в широком температурном или временном интервале [7]. В частности, для полисахаридов известны множественные температурные переходы [8, 9], что объясняют постепенным расстекловыванием структур с различной интенсивностью межмолекулярного взаимодействия [8] или возникновением подвижности полимера на надмолекулярном и молекулярном уровнях [10]. Можно предполагать, что подобное воздействие оказывает и сорбированная вода по мере увеличения ее содержания в полимере.

Процесс дипольно-сегментальной поляризации в исследованных условиях можно представить следующую

ВЛАГОСОДЕРЖАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ОБРАЗЦОВ, ПРИ КОТОРОМ НАБЛЮДАЕТСЯ МАКСИМУМ  $\text{tg } \delta$  В ОБЛАСТИ 1 кГц

Содержание СООН-групп в образце МКЦ, %	Относительная влажность воздуха	Влагосодержание образца $\omega \cdot 10^2$ , кг/кг
0,8	75	11,3
1,7	75	11,7
4,0	56	6,6
6,0	32	4,5

щим образом. По мере увеличения влагосодержания поляризация протекает сначала с участием более крупных кинетических сегментов с большими временами релаксации (при меньших частотах). При сорбции воды происходит уменьшение размеров кинетического сегмента, что приводит к повышению частоты поляризации. Возможно, что для гидратцеллюлозной пленки и МКЦ на ее основе проявление поляризации в нескольких частотных диапазонах при одинаковом влагосодержании (см. рис. 1, кривые 3, 4) связано либо с протеканием процесса  $\alpha$ -релаксации в областях с различной упорядоченностью, либо с наличием нескольких типов релаксации. Экспериментальные результаты свидетельствуют о возникновении молекулярной подвижности в МКЦ с увеличением содержания СООН-групп, что связано, вероятно, с ослаблением межмолекулярного взаимодействия рассматриваемого типа в полимере при окислении.

Для исследованных образцов термомеханическим методом были установлены две температуры перехода (рис. 3 и рис. 4). По мере увеличения содержания СООН-групп в МКЦ происходит снижение  $T_{II}$ . Более низкую  $T_{II}$  можно отнести к процессу расстекловывания [8—10], более высокая  $T_{II}$  связана, вероятно, с развитием термодеструкционных процессов, усиливающихся с увеличением содержания СООН-групп в МКЦ. Как следует из литературных данных, температура стеклования  $T_c$  полимеров зависит от многих факторов — молекулярной массы полимера [11, 12], размеров, формы и концентрации боковых заместителей, сил межмолекулярного взаимодействия [13, 14], обеспечивающих гибкость цепи макромолекул. Окисление целлюлозы, при котором постепенно увеличивается содержание СООН-групп, приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия в полимерной матрице, что вызывает снижение температуры стеклования.

Увеличение содержания СООН-групп при определенной относительной влажности воздуха вызывает большую деформацию образцов (рис. 5).

Как следует из литературных данных [15], наличие кислотных центров в немодифицированной целлюлозе, содержащей небольшое количество СООН-групп, обуславливает увеличение ее сорбционной способности.

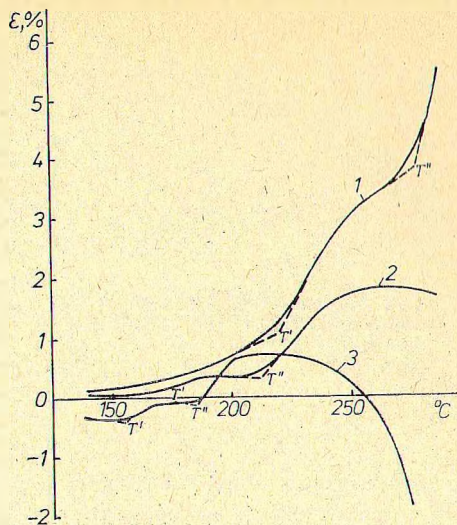


Рис. 3. Термомеханические кривые для образцов целлофана (1) и МКЦ на его основе с содержанием СООН-групп 2,2% (2) и 5,8% (3).  $T'$  и  $T''$  — температуры переходов.

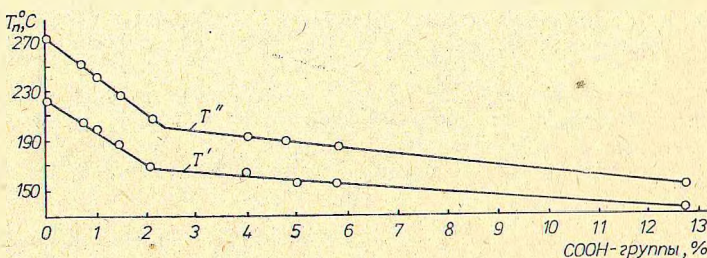


Рис. 4. Зависимость температуры переходов от содержания СООН-групп в МКЦ.

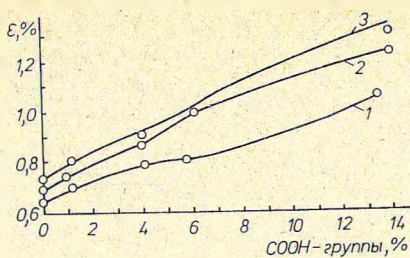


Рис. 5. Зависимость деформации от содержания  $\text{СООН-групп}$  в МКЦ при влагосодержании  $8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$  (1),  $12 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$  (2) и  $18 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$  (3).

Введенная в целлюлозу  $\text{СООН-групп}$  вызывает перестройку системы межмолекулярных взаимодействий гидроксильных в области, содержащей значительное количество  $\text{ОН-групп}$ . Возможно несколько вариантов взаимного влияния  $\text{СООН-}$  и  $\text{ОН-групп}$ : 1) сферы их действия достаточно удалены друг от друга (это наблюдается при малом содержании  $\text{СООН-групп}$  в МКЦ или в немодифицированной целлюлозе); 2) сферы сближаются, прижимаются друг к другу; 3) сферы перекрываются (второй и третий варианты — при увеличении содержания  $\text{СООН-групп}$ ).

Можно полагать, что изменение межмолекулярного взаимодействия при увеличении содержания карбоксильных групп оказывает непосредственное влияние на комплекс физических свойств МКЦ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ермоленко И. Н., Комарь В. В. Окисленная целлюлоза в качестве светочувствительного материала. — Весті АН БССР, сер. хім. навук, 1970, № 4, с. 33—39.
2. Кайминь И. Ф., Иоелович М. Я. Методы дилатометрии и термомеханики при изучении целлюлозы и ее производных. — В кн.: Методы исследования целлюлозы. Рига, 1981, с. 73.
3. Ермоленко И. Н., Лазарева Т. Г., Домкин В. С., Шищенко Т. Е. Дипольно-групповые релаксационные процессы в монокарбоксилцеллюлозе. — Весті АН БССР, сер. хім. навук, 1982, № 6, с. 52—56.
4. Ермоленко И. Н., Лазарева Т. Г., Шпортко Т. И. Электрофизические свойства производных целлюлозы. 1. Диэлектрические свойства монокарбоксилцеллюлозы. — Химия древесины, 1982, № 4, с. 73—76.
5. Kenji Tsuge, Yasaku Wada. Effect of sorbed water on dielectric dispersion of cellulose at low frequencies. — J. Phys. Soc. Japan, 1962, vol. 17, N 1, p. 156—164.
6. Ермоленко И. Н. Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз. Минск, 1959. 292 с.
7. Барсамян С. Т. Термокинетическое исследование процесса электрической поляризации в полимерах. — Арм. хім. журн., 1978, т. 31, № 4, с. 214—223.
8. Кайминь И. Ф., Иоелович М. Я., Озолина Г. А. Множественные температурные переходы в системах типа полисахарид—вода. — Тез. докл. всесоюз. семинара «Кристаллизация полисахаридов и их взаимодействие с водой». Рига, 1979, с. 17—20.
9. Якобсон М. К., Эриньш П. П. Температурные переходы целлюлозы. — Химия древесины, 1981, № 3, с. 3—20.
10. Файнберг Э. З., Михайлов Н. В. Исследование температурной зависимости теплоемкости целлюлозных волокон. — Высокомол. соед., 1967, т. 9(A), № 4, с. 920—926.
11. Kusy R. P., Simmons W. F., Greenberg A. R. Glass transition temperature of poly(methylmethacrylate) blends. — Polymer, 1981, vol. 22, N 2, p. 268—270.
12. Larrain R., Tagie L. H., Diaz F. R. Glass transition temperature — molecular weight relation for poly(hexamethylene perchlorotephthalamide). — Polymer Bull., 1981, vol. 4, N 8, p. 487—490.
13. Коржавин Л. Н., Бронников С. В., Френкель С. Я. Химическая структура и температура стеклования полиаримидов. — Высокомол. соед., 1981, т. 23(A), № 2, с. 366—374.
14. Peiffer D. G. Intramolecular mobility and its role in the glass transition temperature of ionic polymers. — Polymer, 1980, vol. 21, N 10, p. 1135—1138.
15. Rebek M., Jakopic E., Wickenhauser R., Jurkowitsch B. Zur Frage der Verteilung der accidentellen Zentren in der Cellulose. — Papier (BRD), 1975, Bd. 29, N 11, S. 482—487.