

УДК 661.728

**Т. Н. Исхаков, Н. А. Макарова,
В. А. Петров, М. Р. Гибадуллин, Н. В. Аверьянова**

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ШИРОКОПОЛОСНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Ключевые слова: целлюлоза, диэлектрическая спектроскопия, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, время релаксации, энергия активации.

Методом широкополосной диэлектрической спектроскопии исследованы диэлектрические свойства целлюлозы и наноструктурированной целлюлозы в области низких частот от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^6$ Гц и низких температур (от 173 К до 273 К). Основной релаксационный процесс, наблюдаемый на спектрах диэлектрических потерь классифицирован как β -релаксация, связанная с сегментной динамикой макромолекул целлюлозы. Количественный анализ диэлектрических спектров целлюлозы проведен с использованием модельной функции Гаврильяка-Негами (HN) с термом проводимости и установлены существенные различия в параметрах релаксационных кривых и энергиях активации релаксационных процессов обычной и наноструктурированной целлюлозы.

Key words: cellulose, dielectric spectroscopy, permittivity, dielectric losses, relaxation time, the activation energy.

The dielectric properties of cellulose and nano-cellulose were investigated by method of broadband dielectric spectroscopy BDS in the low frequency ($1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^6$ Hz) and low temperature (173-273 K). The main relaxation process observed on dielectric loss spectras determined as a β -relaxation, related with segmental dynamic of macromolecule of cellulose. The quantitative analys of dielectric spectra was carried out using the model equation of Gavriljak-Negami (HN) with a conductivity term and established differences of relaxation parameters and activation energies of simple cellulose and nano-cellulose.

1. Актуальность исследований

Применение целлюлозных кристаллитов в качестве наноразмерных добавок позволяет значительно усилить механические свойства полимерного композита и, кроме того, придать ему свойства биоразложения. Это обусловлено тем, что наноразмерные частицы обладают высокой механической прочностью (прочность на разрыв ~ 10 ГПа, модуль упругости ~ 150 ГПа), сопоставимой с прочностью углеродных нанотрубок, что дает возможность получения сверхпрочных и сверхлегких материалов, а сырьевые ресурсы для получения наноцеллюлозы практически неограниченны.

В последние годы, в связи с развитием методов диэлектрических измерений в широком диапазоне частот и температур, появились возможности для исследования молекулярной динамики полимеров и практического использования их результатов. В частности, метод широкополосной диэлектрической спектроскопии может служить уникальным инструментом изучения различных методов модификации структуры целлюлозы [1].

2. Экспериментальная часть

2.1. Объекты исследования

Объектами исследования являются образцы хлопковой целлюлозы и наноцеллюлозы. [2] Волокна наноцеллюлозы получены в гомогенизаторе Rannie 15 тип 12.56X при давлении 1000 бар. Консистенция пульпы процесса гомогенизации составляла 0,5%. Образцы микрофибриллярной целлюлозы предоставлены Институтом целлюлозного волокна и бумаги (г. Трондхейм, Норвегия). Длина волокна составляла 100 нм, а диаметр 10 нм; степень кристалличности - 0,52 [3].

2.2. Методика исследования

В данной работе для диэлектрических исследований использовался метод широкополосной диэлектрической спектроскопии (BDS) [4]. Метод BDS позволяет получить информацию об внутренних ротационных движениях молекулярных единиц полимеров, в том числе биополимеров, таких как целлюлоза. Источником такой информации является время релаксации (τ), связанная с ним энергия активации (E_a), предэкспонента (τ_0) и параметры формы релаксационных кривых (α и β), интенсивность релаксационного процесса $\Delta\epsilon$.

Исследования проводились на диэлектрическом спектрометре «NOVOCONTROL CONCEPT-80» в диапазоне частот от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^6$ Гц и диапазоне температур от 173 К до 273 К. Контроль и автоматическое регулирование температуры осуществлялось системой Quatro Cryosystem. Теплоносителем служат пары сжиженного азота. Измерения проводились по схеме плоского конденсатора. В качестве измерительной ячейки использовались позолоченные пластины диаметром 20 мм. Автоматическое управление экспериментом осуществлялось программой Win DETTA с использованием техники 3D-измерений. В качестве независимых параметров служили частота в диапазоне от 10^{-2} Гц до 10^6 Гц и температура в интервале от 273 К до 173 К (для целлюлозы) и от 253 К до 173 К (для наноцеллюлозы). В процессе эксперимента регистрировались и сохранялись все диэлектрические параметры. Измерения проводились с шагом 283 К во всем диапазоне температур. Для каждой температуры производили измерения при 42 различных значениях частоты. Точность регулирования температуры $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

3. Результаты

Диэлектрические исследования целлюлозы при комнатной температуре показали, что максимум диэлектрических потерь находился за пределами частотного окна α -анализатора в области более высоких частот. Известно[4], что положение релаксационного пика с понижением температуры смещается в область низких частот (рис. 2). Поэтому, дальнейшие исследования проводились при температуре ниже комнатной, а именно в диапазоне от 273K до 173K.

На рис. 1-2 представлены трехмерные графики измеренных значений мнимой $\epsilon''(\nu)$ составляющей комплексной диэлектрической проницаемости в функции частоты и температуры.

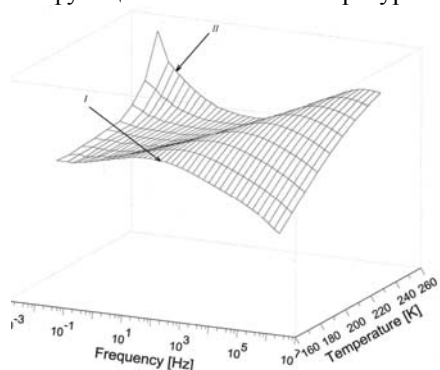


Рис. 1 – Трехмерный график мнимой $\epsilon''(\nu)$ составляющей комплексной диэлектрической проницаемости целлюлозы в функции частоты и температуры в диапазоне от 253K до 173K

На рисунке 1 наблюдается один основной релаксационный процесс (I) в виде максимума диэлектрических потерь. Этот релаксационный процесс имеет явную температурную зависимость, которая заключается в смещении пика релаксационных потерь в сторону высоких частот с увеличением температуры. Кроме того, с увеличением температуры наблюдается увеличение диэлектрических потерь (II) в низкочастотной области, которые в соответствие с фундаментальными представлениями физики диэлектриков можно объяснить увеличением проводимости с ростом температуры. При $T > 273K$ максимум диэлектрических потерь выходит за пределы частотного окна α -анализатора.

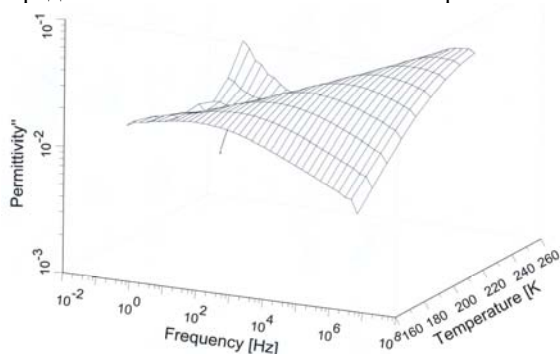


Рис. 2 – Трехмерный график мнимой $\epsilon''(\nu)$ составляющей комплексной диэлектрической проницаемости наноцеллюлозы в функции частоты и температуры в диапазоне от 253 K до 173 K

Частотно-температурная зависимость диэлектрических потерь наноцеллюлозы (рис. 2) имеет те же особенности, что и диэлектрический спектр целлюлозы с одним явно выраженным релаксационным процессом.

4. Обсуждение

4.1. Анализ диэлектрических спектров образцов

Технику обработки диэлектрических спектров, заключающуюся в подборе параметров той или иной модельной функции, принято называть фитингом. Для количественного анализа в качестве фитинговой функции было использовано уравнение Гаврильяка-Негами (HN) с термом проводимости.

Уравнение Гаврильяка-Негами:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (j \cdot \omega \cdot \tau^{\alpha\beta})} + j \left[\frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \cdot \omega} \right] \quad (1)$$

где ϵ^* – комплексная диэлектрическая проницаемость; ϵ_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость; $\Delta\epsilon$ – дисперсия; ω – частота; τ_{HN} – время релаксации; α и β – параметры, которые описывают симметричное и несимметричное расширение комплексной диэлектрической функции ($0 < \alpha \leq 1; 0 < \beta \leq 1$); σ_0 – электропроводность при постоянном токе; j – мнимая единица.

Обработка спектров для определения энергии активации E_a проводилась с использованием программы Win Fit. Анализ активационных кривых производится в соответствии с уравнением Вогел-Фалчера-Таммана.

На рисунке 3 приведен экспериментальный спектр диэлектрических потерь целлюлозы при температуре 203 K с теоретической кривой фитинга.

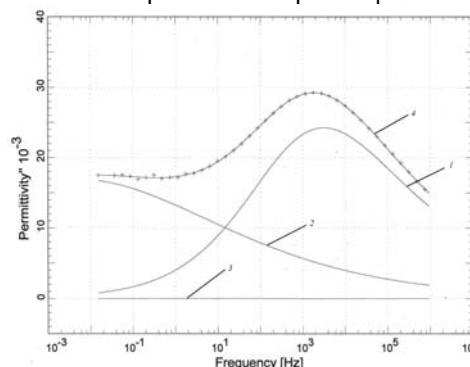


Рис. 3 – Экспериментальный спектр диэлектрических потерь целлюлозы с теоретической кривой фитинга при температуре 203 K: 1 - основной релаксационный процесс (β -релаксация); 2 - слабый релаксационный процесс (β_{wet} -релаксация); 3 - уравнение проводимости; 4 - суммарная кривая; + - экспериментальный спектр целлюлозы

Количественный анализ данного спектра диэлектрических потерь позволил выделить кроме основного релаксационного процесса, который, согласно [5], классифицируется как β -релаксация, еще один слабый релаксационный процесс в низкочастотной области спектра, обозначенный как β_{wet} -релаксация.

Таким образом, интегральный диэлектрический отклик описывается как сумма трех вкладов: проводимости, β и β_{wet} релаксационных потерь, описываемых уравнением Гаврильяка-Негами. Параметры уравнения Гаврильяка-Негами, определенные с помощью процедуры Win Fit, для диэлектрических спектров целлюлозы и наноцеллюлозы при температуре 203 К приведены в таблице 1.

4.2 Определение энергии активации релаксационных процессов

На рисунке 4 представлены зависимости времени релаксации от обратной температуры для β -релаксационных процессов.

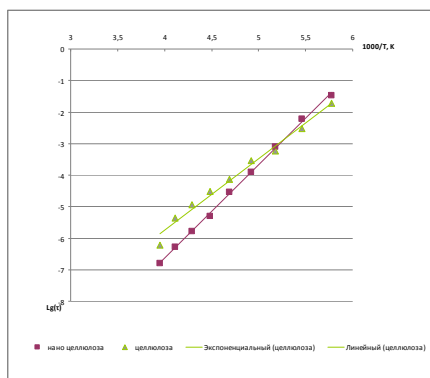


Рис. 4 – Экспоненциальные кривые зависимости $\lg \tau$ от $1000/T$ для β -релаксации целлюлозы и наноцеллюлозы

Зависимость времени релаксации от температуры для неаррениусовского процесса можно выразить уравнением Вогел-Фалчера-Таммана (VFT):

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{K_B(T - T_v)}\right), \quad (2)$$

где τ – время релаксации; τ_0 – предэкспонента; E_a – энергия активации; K_B – константа Больцмана; T_v – температура Вогел-Фалчера.

Согласно [5], время релаксации проявляет аррениусовскую зависимость для процессов β -релаксации. Для процессов α -релаксации, например, динамическое стеклование, температурная зависимость времен релаксации описывается более общим уравнением VFT. [4] При $T_v=0$, уравнение VFT принимает вид уравнения Аррениуса:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad (3)$$

Обработка спектров для определения энергии активации E_a проводилась с использованием программы Win Fit. β -релаксационный процесс в целлюлозе описывается уравнением Аррениуса ($T_v=0$). Релаксационные процессы для наноцеллюлозы не описываются уравнением Аррениуса, хотя зависимости логарифма времени релаксации от обратной температуры имеют линейный характер (рис.4). Попытка описать экспериментальные данные уравнением Аррениуса приводит к значениям τ_0 порядка 10^{-20} с, которые лишены физического смысла.

ла. В этой связи температурные зависимости времен релаксации описаны уравнением VFT.

Значения энергии активации E_a и предэкспоненты τ_0 и другие релаксационные параметры β -релаксации для целлюлозы и наноцеллюлозы приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения активационных и релаксационных параметров β -релаксации

Образец	E_a , кДж/моль	τ_0 , 10^{-15} с	T_v , К	α (203 К)	β (203 К)
Целлюлоза	43,32	1,668	0	0,405	0,479
Наноцеллюлоза	30,03	2,658	55,33	0,313	0,646

Полученные значения активационных параметров для целлюлозы и наноцеллюлозы свидетельствуют о качественном отличии их релаксационного поведения. Количественное различие энергии активации различных модификаций целлюлозы существенно превышает экспериментальную погрешность (10%). Найденные значения E_a для целлюлозы близки к значениям установленными авторами статьи (44 – 47 кДж/моль) [6].

5. Заключение

Основным релаксационным процессом в полисахаридах, имеющих различное происхождение, является β -релаксационный процесс. Кроме того, на диэлектрический отклик различных образцов целлюлозы может оказывать влияние адсорбированная влага. По мнению авторов статьи [5], с динамикой молекул адсорбированной воды связан слабый β_{wet} -релаксационный процесс. Основной β -релаксационный процесс связан с динамикой сегментов молекулярной цепи, хотя некоторые исследователи [6] описывают β -релаксационный процесс в рамках динамики гидроксил или гидроксометил групп.

Сравнение релаксационных характеристик целлюлозы и наноцеллюлозы выявляет их существенное различие. Во-первых, релаксационный процесс в целлюлозе, является аррениусовским процессом, а температурная зависимость времени релаксации для наноцеллюлозы описывается уравнением Вогел-Фалчера-Таммана. Различия в энергии активации E_a для хлопковой целлюлозы ($E_a = 43,32$ кДж/моль) и наноцеллюлозы ($E_a = 30,03$ кДж/моль), а так же параметров формы α и β релаксационных кривых свидетельствует об изменении структуры целлюлозы на молекулярном уровне в результате наноструктурирования.

Литература

- Блайт Э.Р. Электрические свойства полимеров: пер. с англ./ Э.Р. Блайт, Д. Блур. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. — 376 с.

2. Романова Г.В., Островская Э.Н., Использование наноматериалов в энергосберегающих технологиях // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2011. – Т. 14, №15. - С.21-25.
3. Петров А.В., Гибадуллин М.Р. и др., Получение наноцеллюлозы и физико-механические характеристики пленок на ее основе // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2011. – Т. 14, №14. – С.181-186.
4. Kremer F. Broadband Dielectric Spectroscopy / F. Kremer. – Berlin, 2003. – 729с.
5. Jorgen Einfeldt. Molecular interpretation of the main relaxations found in dielectric spectra of cellulose – experimental arguments / Jorgen Einfeldt, Dana Meibner, Albert Kwasniewski // Cellulose. – 2004. - №11. – С. 137 – 150.
6. Jorgen Einfeldt. Characterization of different types of cellulose by dielectric spectroscopy / Jorgen Einfeldt, Albert Kwasniewski // Cellulose. – 2002. - №9. – С. 225 – 238.

© **Т. Н. Исхаков** – канд. техн. наук, доцент каф. ТТХВ КНИТУ; **Н. А. Макарова** – асп. той же кафедры, NA-Makarova89@mail.ru; **В. А. Петров** – д-р техн. наук, профессор той же кафедры; **М. Р. Гибадуллин** – канд. техн. наук, доцент той же кафедры; **Н. В. Аверьянова** – асс. каф. ХТВМС КНИТУ.