

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 nanoцеллюлозы 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 nanoцеллюлозы. [2] Волокна nanoцеллюлозы 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 DETA 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 nanoцеллюлозы). 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 273К до 173К. 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 253К до 173К. 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 соответствии с фундаментальными представлениями физики диэлектриков можно объяснить увеличением проводимости с ростом температуры. При $T > 273\text{K}$ 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 К до 173 К. 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: (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 ($0 \leq \alpha \leq 1; 0 \leq \beta \leq 1$); 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 К с теоретической кривой фитинга. Рис. 3 –

Экспериментальный спектр диэлектрических потерь целлюлозы с теоретической кривой фитинга при температуре 203 К: 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): $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T} + \frac{B}{T - T_v}\right)$, (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:

(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 10-20с, которые лишены физического смысла. 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 , 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 значениями 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.