

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

В.Н. Ермоленко, В.В. Коньшин, Н.А. Чемерис, А.А. Коваленко

Методом диэлектрических потерь определены основные температурные переходы в сложных эфирах целлюлозы. Установлено, что с ростом массы кислотного остатка в сложных эфирах целлюлозы наблюдается смещение области α -релаксации в направлении низких температур.

Ключевые слова: сложные эфиры целлюлозы, молекулярная подвижность, релаксационный переход.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование характера молекулярной подвижности, которая имеет релаксационную природу [1] и в конечном итоге определяет все макроскопические свойства полимерных материалов, является важнейшей научной и практической задачей.

При изучении молекулярной подвижности полимеров и сложных полимерных систем в настоящее время все более широкое распространение получают спектрометрические методы исследования [2, 3]. Суть спектрометрического подхода заключается в получении зависимостей каких-либо физических характеристик материалов от частоты возмущающего воздействия или от температуры. При этом наиболее часто используются калориметрические, акустические, механические и диэлектрические характеристики. В последнем случае измеряемым информативным параметром, «ответственным» за релаксационные свойства материала, чаще всего является тангенс угла диэлектрических потерь.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью исследования характера молекулярной подвижности были выполнены измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) прессованных образцов предгидролизованной древесины осины и сложных эфиров целлюлозы, полученных в результате ацилирования древесины осины алифатическими аминокислотами. Синтез сложных эфиров целлюлозы проводили по методике, описанной в работе [4].

В связи с тем, что сложные эфиры целлюлозы с алифатическими аминокислотами представляют собой мелкодисперсные порошки, непосредственно перед проведением измерений проводили их прессование с це-

лью уменьшения влияния дисперсности на диэлектрические свойства материала.

После прессования образцы представляли собой плоскопараллельные пластинки толщиной 0,2...0,6 мм.

Измерения выполнялись в интервале температур 20...250°C на частоте 1000 Гц по методике, описанной в работе [5]. По измеренной ёмкости и проводимости рабочей ячейки с образцом рассчитывали тангенс угла диэлектрических потерь в исследуемом материале по формуле:

$$\text{tg}\delta = \frac{G}{2\pi \cdot f \cdot C},$$

где G - проводимость образца, См; C - ёмкость образца, Ф; f - частота измерений, Гц.

Погрешности расчета тангенса угла диэлектрических потерь во всём интервале температур не превышали 10 %.

За характеристическую (наивероятнейшую) температуру перехода в отдельных компонентах исследованного полимерного материала принимали ее значение, соответствующее положению центра гауссианы, аппроксимирующей температурную зависимость $\text{tg}\delta$, а за ширину перехода - ширину соответствующей гауссианы, традиционно определяемую на уровне полувысоты пика.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты проведённых экспериментов представлены в таблице 1.

В аминокислотах целлюлозы наблюдается 3 высокотемпературных перехода. Первый из них (и самый большой по интенсивности) можно связать с размораживанием сегментальной подвижности макромолекул сложного эфира целлюлозы. Его характеристическая температура составляет 180°C. Два других релаксационных процесса описывают, по-видимому, расстекловывание остатков целлюлозы.

Таблица 1

Температурные границы и энергия активации релаксационных переходов в сложных эфирах целлюлозы

Аминокислота, входящая в состав сложного эфира целлюлозы	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_n, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
глицин	173	180	188	15	114
	191	196	202	11	166
	207	209	212	5	386
β -аланин	118	129	141	23	58
	161	170	178	17	96
	209	216	223	14	142
γ -аминомасляная кислота	134	138	142	8	175
	142	147	151	9	163
лейцин	52	74	95	43	47
	133	140	148	15	189
	195	203	211	16	235
норвалин	74	113	137	48	52
	208	221	234	26	156
ϵ -аминокапроновая кислота	39	72	105	66	30
	192	206	220	28	136

В данной таблице приняты следующие обозначения: T_n - характеристическая температура перехода; T_1 , T_2 и ΔT - соответственно температурные границы и ширина перехода; E_a - энергия активации перехода.

Для сложного эфира целлюлозы, содержащего остатки β -аланина, главная релаксационная область также содержит три достаточно четко выраженных пика диэлектрических потерь, первый из которых (в порядке возрастания температуры) соответствует релаксации остатков лигнина, второй – α -релаксации макромолекул сложного эфира, а третий – α -релаксации структурных фрагментов целлюлозы.

Для γ -аминобутирата целлюлозы в области максимума диэлектрических потерь выделено два частично налагающихся друг на друга гауссовских пика. Первый из них (при 138°C) описывает, очевидно, α -релаксацию в лигнине, а второй (при 147°C) связан с размораживанием сегментальной подвижности молекул γ -аминобутирата целлюлозы.

Результаты измерений тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ прессованных образцов сложных эфиров целлюлозы, полученных ацилированием древесины осины лейцином, норвалином и ϵ -аминокапроновой кислотой представлены на рисунках 1, 2 и 3.

Для сложного эфира целлюлозы, содержащего в своем составе лейцин (рисунок 1), максимум поглощения энергии наблюдается при температуре 74°C . Асимметричность формы пика поглощения свидетельствует о наличии в интервале температур $52...95^\circ\text{C}$ по

крайней мере двух релаксационных процессов, природа которых может быть связана с разрывом водородных связей, а также с изменением надмолекулярной структуры и α -релаксацией сегментов макромолекул сложного эфира целлюлозы. Интервал температур $133...148^\circ\text{C}$ описывает, очевидно, α -релаксацию в лигнине. При температурах $195...211^\circ\text{C}$ происходит накопление деформации и расстекловывание остатков макромолекул целлюлозы.

Для целлюлозы, ацилированной норвалином (рисунок 2), аналогично предыдущему случаю обнаруживается несимметричный пик поглощения в области температур $74...137^\circ\text{C}$, связанный с разрушением водородных связей и α -релаксацией в лигнине, а также с протекающими надмолекулярными превращениями структурной цепи сложного эфира. При температурах $208...234^\circ\text{C}$ происходит дальнейшее накопление деформации макромолекул и расстекловывание остатков целлюлозы.

Исходя из ширины и положения на шкале температур пика $\text{tg}\delta$, ответственного за расстекловывание остатков целлюлозы, можно предположить, что ацилирование ЛЦМ норвалином происходит неравномерно. В пользу этого вывода свидетельствует тот факт, что введение других аминокислот су-

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

щественно сужает температурный интервал релаксации структурных звеньев целлюлозы.

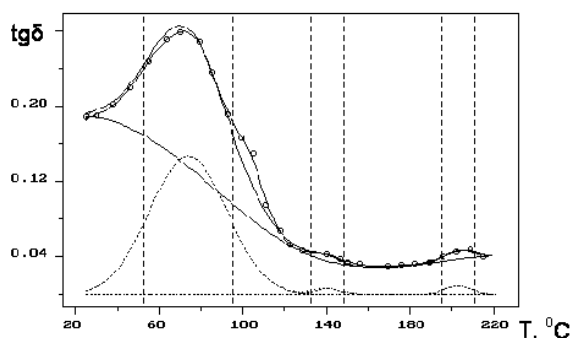


Рисунок 1. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь сложного эфира целлюлозы, полученного ацилированием лейцином.

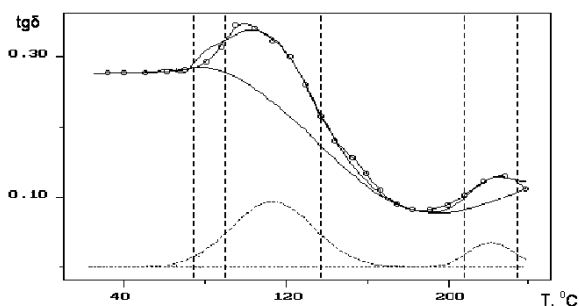


Рисунок 2. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь сложного эфира целлюлозы, полученного ацилированием норвалином.

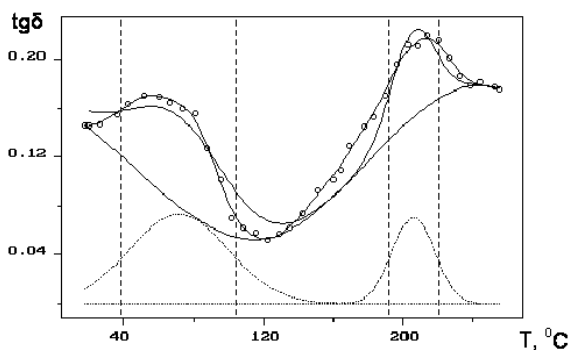


Рисунок 3. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь сложного эфира целлюлозы, полученного ацилированием ϵ -аминокапроновой кислотой.

При исследовании ϵ -аминокапроноватов целлюлозы, полученных ацилированием ЛЦМ, выявлены некоторые особенности температурных переходов (рисунок 3), которые можно интерпретировать следующим образом.

В интервале температур 39...105 °C происходит разрыв водородных связей и α -релаксация сегментов СЭЦ с изменением

надмолекулярной структуры макромолекул. Отсутствие пиков поглощения в области температур 120...180°C свидетельствует, с одной стороны, о смещении области α -релаксации сложного эфира целлюлозы в направлении более низких температур, а с другой – об отсутствии проявления процессов, связанных с α -релаксацией в лигнине. Последнее обстоятельство обусловлено высокой степенью замещения ОН-групп целлюлозы, а также низким содержанием лигнина в конечном продукте синтеза, что подтверждается дополнительными анализами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с ростом массы кислотного остатка в сложных эфирах целлюлозы наблюдается явно выраженное смещение области α -релаксации в сторону более низких температур. Очевидно, что указанное смещение максимумов дипольно-сегментальных потерь можно объяснить увеличением свободного объема, вызванного «разрыхлением» структуры при введении более массивных остатков аминокислот. Это приводит к уменьшению межмолекулярного взаимодействия и снижению высоты соответствующего потенциального барьера. Энергия активации α -релаксации для ϵ -аминокапроноватов целлюлозы самая низкая, и составляет, по нашим оценкам, 30 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. - М.: Химия, 1978. - 310 с.
2. Матис И.Г. // Мех. композ. матер. - 1991. - №2. - С.320-334.
3. Perez J. // ВМС. - сер. Б. - Т.40. - 1998. - №1. - С.102-135.
4. Патент РФ № 2282635. Беушев А.А., Коньшин В.В., Чемерис М.М., Ермоленко В.Н.. Способ получения сложного эфира целлюлозы с аминокислотой; Б.И., 2006, № 24.
5. Беушев А.А. и др. // Пластические массы 2008. - № 4. С. 37-39.