

Поляризационный эффект в природном полимере целлюлозе

Polarizing effect in natural polymer cellulose

Н.Н. МАТВЕЕВ, В.В. САУШКИН, Н.Ю. ЕВСИКОВА, Н.С. КАМАЛОВА, В.И. ЛИСИЦЫН

N.N. MATVEEV, V.V. SAUSHKIN, N.YU. EVSIKOVA, N.S. KAMALOVA, V.I. LISITSYN

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова», Воронеж, Россия

Voronezh State University of Forestry and Technologies Named after G.F. Morozov

nmtv@vglta.vrn.ru

Для изучения свойств целлюлозы впервые применен метод, основанный на регистрации поляризационных и деполяризационных токов, возникающих в древесине, находящейся в неоднородном температурном поле. Целью использованного метода являлась регистрация релаксации связанных зарядов при изменении температуры исследуемого образца. Показано, что обнаруженные низкотемпературные переходы имеют механизм поляризации типа кристалл-кристалл, а природный полимер целлюлоза является активным диэлектриком.

Ключевые слова: целлюлоза, неоднородное температурное поле, токи поляризации и деполяризации, переходы кристалл-кристалл

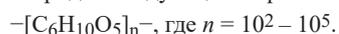
For the first time, a method based on the registration of polarization and depolarization currents arising in wood in a non-uniform temperature field was used to study the properties of cellulose. The purpose of the method used is to record the relaxation of bound charges with a change in the temperature of the sample under study. It is shown that the detected low-temperature transitions have a crystal-crystal polarization mechanism, and the natural polymer cellulose is an active dielectric.

Keywords: cellulose, non-uniform temperature field, polarization and depolarization currents, crystal-crystal transitions

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-9-10-45-46

Основные составляющие вещества клеточной стенки древесины, в том числе целлюлозы, являются природными полимерами. Для данных высокомолекулярных структур характерны температурные переходы [1–4], которые проявляются в виде сингулярностей на графике зависимости тех или иных физических величин от температуры. Это связано с изменением подвижности кинетических фрагментов цепи макромолекулы или молекулярной подвижности. Кроме того, наличие сингулярностей при температурных переходах было обнаружено и при фазовых переходах I рода, и при переходах типа кристалл-кристалл [5–9].

Все электрические (поляризационные) свойства вещества древесины, как показали пьезоэлектрические [10, 11] и диэлектрические [12, 13] исследования, определяются поведением основного ее компонента – целлюлозы. Являясь частью вещества клеточных оболочек высших растений, целлюлоза принадлежит к высокомолекулярным полисахаридам следующего строения:



Макромолекула целлюлозы может быть вытянутой или изогнутой, причем изогнутая цепь является асимметричной, а вытянутая обладает симметрией винтовой оси второго порядка [14]. Надмолекулярные группировки, образованные параллельными рядами участков молекулярных цепей, образуют кристаллиты. Элементарная ячейка кристаллитов имеет моноклинную [10] и ортогональную сингонии [15]. Наличие кристаллитов моноклинной сингонии позволяет отнести целлюлозу к пьезоэлектрическому классу полимеров. Для построения рациональной модели элементарных звеньев целлюлозы использованы результаты химических методов и брегговские данные о размерах радиусов атомов [10].

В настоящее время не подлежит сомнению, что модель элементарного звена целлюлозы неизменно остается асимметричной, что приводит к образованию кристаллической структуры [14], в которой обнаружен полиморфизм [16, 17] (целлюлозы I, II, III, IV).

В большинстве работ по изучению свойств целлюлозы используются различные методы по исследованию в ней температурных переходов [18, 19]. При регистрации таких переходов используются широко известные статические и динамические методы. В предлагаемой работе впервые применен метод, основанный на регистрации поляризационных и деполяризационных токов, возник-

ающих в образце, находящемся в неоднородном температурном поле [5, 20, 21]. Целью используемого метода является регистрация релаксации связанных зарядов при изменении температуры исследуемого образца с некоторой скоростью. В этом случае процессы релаксации являются функцией температуры, а не времени, что позволяет выявить природу релаксации гораздо быстрее. Как известно [22], в момент изменения поляризованности образца некомпенсированный заряд на поверхности образца может быть сформирован в результате различных механизмов: накопление заряда вблизи границы кристаллической и аморфной фазы, ориентацией диполей и др. Термограмма токов поляризации и деполяризации содержит набор пиков, форма и температурное положение которых характеризует механизм, определяющий формирование заряда при исследуемых процессах.

Прямые эксперименты по рентгеноструктурному анализу [23] и ИК-спектроскопии [24] показали, что целлюлоза находится в кристаллическом состоянии в любом температурном интервале вплоть до температуры деструкции. По методике, описанной в работе [5], нами зарегистрированы поляризационные токи (рис. 1). Образцы толщиной 100 мкм представляли собой поперечные срезы древесины березы и ели. Измерения проводили в неоднородном температурном поле с градиентом температуры $\nabla T_z = 1,2 \cdot 10^4 \text{ К} \cdot \text{м}^{-1}$ со скоростью изменения температуры $3 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$.

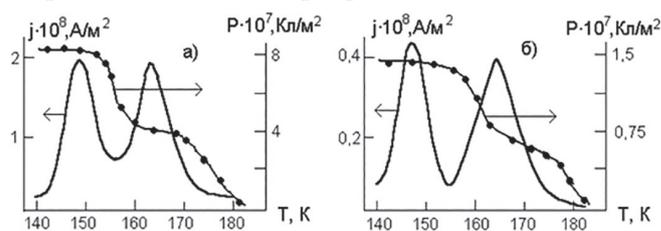


Рис. 1. Термограммы плотностей поляризационных токов и поляризованностей при охлаждении образцов: а – древесина березы; б – древесина ели.

На термограммах поляризационных токов в поперечном срезе, как березы, так и ели в области температур (160...170) К и (140...150) К наблюдаются два процесса. Природа этих переходов связывалась ранее [1] с ориентацией боковых групп цепи макромолекулы

целлюлозы. Однако при нагревании образцов в этих температурных областях процесс, связанный с деполаризацией, нами не обнаружен, что ставит под сомнение идентификацию механизма поляризации.

Как отмечалось выше, целлюлоза находится в четырех кристаллических модификациях, три из которых относятся к пироэлектрическим модификациям. На основании этого мы предполагаем, что обнаруженные температурные переходы связаны с переходами типа кристалл-кристалл, приводящими к изменению параметров кристаллической ячейки и появлению пироэлектрического тока (ток, связанный с изменением поляризованности).

По определению пироэлектрический коэффициент

$$\gamma = \frac{\partial P}{\partial T} \tag{1}$$

В режиме линейного изменения температуры

$$\gamma = \frac{1}{\beta} \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{1}{\beta} j,$$

где γ – пироэлектрический коэффициент; β – скорость изменения температуры; j – плотность тока поляризации.

Отметим, что в экспериментах была обнаружена пространственная анизотропия пироэлектрических свойств исследуемых образцов. Так в радиальном и тангенциальном срезах величина пироэлектрического коэффициента на четыре десятичных порядка меньше, чем в поперечном срезе ($\gamma = 4 \cdot 10^{-8}$ Кл·м⁻¹·К).

Из уравнения Ландау-Гинсбурга-Девоншира для пироэлектрического эффекта следует, что величина поляризованности P связана с рядом параметров кристаллической ячейки соотношением

$$P = \pm \left(\frac{A}{B} (T - T_0) \right)^{\frac{1}{2}}, \tag{2}$$

где $A = kN^{-1}\mu^{-2}$; $B = 1/3 kT\mu^{-1}$; $T_0 = N\mu^2 dk^{-1}$; N – число ячеек в единице объема; μ – дипольный момент элементарной ячейки; d – постоянная внутреннего поля; k – постоянная Больцмана.

Исходя из определения пироэлектрического коэффициента, получим

$$\gamma = \frac{1}{2} \mu N \sqrt{\frac{3}{T(T_0 - T)}} \tag{3}$$

Нетрудно видеть, что в выражении (3)

$$N = \frac{1}{abc \sin \theta}, \tag{4}$$

где a, b, c и θ – параметры решетки Браве. С учетом этого

$$\gamma = \frac{\alpha \mu}{2abc \sin \theta} \sqrt{\frac{3}{T(T_0 - T)}}, \text{ где } \alpha \text{ – степень кристалличности.}$$

Введем коэффициент

$$\sigma \equiv \frac{\alpha \mu \sqrt{3}}{2abc \sin \theta}. \tag{5}$$

Из этого выражения видно, что σ характеризует лишь электрические и геометрические параметры элементарной ячейки. Для двух максимумов, разрешенных на термограммах (рис. 1), отношение коэффициентов равно

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \left(\frac{T_1(T_1 - T_{01})}{T_2(T_2 - T_{02})} \right)^{1/2}. \tag{6}$$

Если $\sigma_1/\sigma_2 \neq 1$, то изменяются параметры решетки, а это может происходить только при переходах кристалл-кристалл [25, 26]. Величина σ_1/σ_2 при этом не должна зависеть от напряженности внешнего электрического поля, т.е. $\sigma_1/\sigma_2 \neq f(E)$. На рис. 2 представлены экспериментальные данные при различных напряженностях электрического поля.

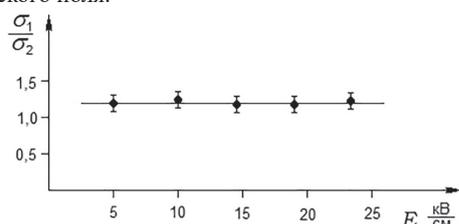


Рис. 2. Зависимость σ_1/σ_2 от величины внешнего поляризуемого поля, приложенного при $T = 373$ К в течение 1 часа (по результатам измерения токов ТСД [22]).

На основании экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы.

Обнаруженные низкотемпературные переходы имеют пироэлектрическую природу с механизмом поляризации при переходе кристалл-кристалл.

Введение коэффициента σ , который описывает электрические и геометрические параметры Браве-решетки, показало, что отношение $\sigma_1/\sigma_2 \neq 1$ указывает на изменение сингонии кристаллов при переходах кристалл-кристалл.

Природный полимер целлюлоза является активным диэлектриком, проявляя пироэлектрические свойства при переходах кристалл-кристалл с максимальным пироэлектрическим коэффициентом $g = 4 \cdot 10^{-8}$ Кл·м⁻¹·К.

Литература

1. Якобсон М.К., Эриньш П.П. // Химия древесины. - 1981, № 3.
2. Матвеев Н.Н., Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Коротких Н.И. Роль кристаллитов целлюлозы в поляризации биологического композита древесины в неоднородном температурном поле // Известия РАН. Серия физическая.-2013.-Т.77.-№8.- С.1185.
3. Евсикова Н.Ю., Матвеев Н.Н., Постников В.В., Камалова Н.С., Лисицын В.И. // Молодые ученые-2008. Материалы международной научно-технической конференции. РАН; под редакцией А.С. Сигова. - 2008. С.72-74.
4. Евсикова Н.Ю., Матвеев Н.Н., Камалова Н.С. // Вестник Воронежского технического университета. 2011, Т.7,№8. С.180-182.
5. Воищев В.С., Матвеев Н.Н., Валецкий П.М., Коршак В.В. // Доклады Академии наук СССР.-1983, Т.273, № 3. С.647–649.
6. Матвеев Н.Н., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю. // Известия РАН, Серия физическая. 2016, Т. 80, № 9. С. 1222–1224.
7. Матвеев Н.Н., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю. // Пластические массы. 2015, № 3–4. С. 30–32.
8. Матвеев Н.Н., Farberovich O., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю. // Физика твердого тела. 2015, Т. 57, № 6. С. 1131–1133.
9. Матвеев Н.Н., Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Коротких Н.И. // Актуальные направления исследования XXI века: теория и практика. 2013, №5. С. 109–114.
10. Баженов В.А. // Пьезоэлектрические свойства древесины. М. 1959. 240 с.
11. Лушейкин Г.А., Иванов Л.А. // Полимерные пьезоматериалы. М. 1986.
12. Торговников Г.И. Диэлектрические свойства древесины. М.: Лесная пром-сть. 1986. 128 с.
13. Матвеев Н.Н., Постников В.В., Саушкин В.В. // Пластические массы. - 1995, № 1, С. 19–20.
14. Китайгородский А.И. // Рентгеноструктурный анализ микрокристаллических и аморфных тел. М. 1952.
15. Марихин В.А., Мясникова Л.П. // Надмолекулярная структура полимеров. Ленинград: Химия, 1977. - 238 с..
16. Матвеев Н.Н., Камалова Н.С., Евсикова Н.Ю., Саушкин В.В. // Лесотехнический журнал. 2014 Т.4, № 4 (16) С. 106–115.
17. Каргин В.А., Лейпунская В.П. // Журнал физ.-химии, 1941. Т.15, № 9.
18. Кайминь И.Ф., Кармеван В.П., Иоелович М.Я. // Изв. АН Латв. ССР, 1979. № 8. С.112–123.
19. Каргин В.А., Козлов В.П., Ван Най Чан // Доклады АН СССР, 1960. Т. 130, № 2. С.356-358.
20. Клиньских А.Ф., Матвеев Н.Н. Поляризационный эффект при кристаллизации полярных пироэлектриков // Высокомолекулярное соединение.-1995.-Т. 37.- № 2. С.320-323.
21. Евсикова Н.Ю., Камалова Н.С., Постников В.В., Матвеев Н.Н., Лисицын В.И., Саврасова Н.А., Кумицкий Б.М. // Вестник физико-математического факультета Елецкого государственного университета им. И.А. Бунина. Елец. 2006. С. 218-221.
22. Гороховатский Ю.А. Основы термодеполаризационного анализа. - М.: Наука, 1981. - 174 с.
23. Matveev N.N., Postnikov V.V., Klinskikh F.F., Kordenko O.I. // Ferroelectrics, 1996. V. 185, № 1–4. С. 189–192.
24. Саушкин В.В., Матвеев Н.Н., Постников В.В., Камалова Н.С., Лисицын В.И., Евсикова Н.Ю., Жужукин К.В., Нгуен Х.К. // Лесотехнический журнал. 2018. Т. 8, №2 (30). С. 222–232.
25. Матвеев Н.Н., Сидоркин А.С., Клиньских А.Ф. // Физика твердого тела. 1997. Т. 39, № 2. С.377–381.
26. Матвеев Н.Н., Постников В.В., Саушкин В.В. Поляризационные эффекты в кристаллизующихся полимерах. Воронеж: ВГЛТА. (2000). 170 с.