

ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ ГВАЯКОЛА

А. С. Волков¹, С. С. Хвиюзов^{2*}

УДК 537.226.2:547.565.2

¹ Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова, Архангельск, Россия

² Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики

имени академика Н. П. Лаверова УрО РАН, Архангельск, Россия;

e-mail: khviyuzov.s@yandex.ru

(Поступила 6 марта 2023)

Проанализированы зависимости компонент комплексной диэлектрической проницаемости и удельной электрической проводимости в диапазонах частот 10^2 — 10^7 Гц и температур 213—433 К гвяжола как модельного соединения лигнина — одного из наиболее распространенных биополимеров. Установлено наличие трех групп релаксаторов и определены их характеристики (время релаксации, энергия активации), показано изменение энергии активации в зависимости от агрегатного состояния. Полученные данные свидетельствуют о схожести процессов диэлектрической релаксации и проводимости лигнинного полимера и его модельных соединений в переменном электрическом поле.

Ключевые слова: гвяжол, диэлектрическая спектроскопия, релаксаторы, энергия активации.

Guaiacol is a model compound of one of the most common lignin biopolymers. The results of the analysis of the dependences of the components of the complex dielectric permittivity and specific electrical conductivity in the frequency ranges of 10^2 — 10^7 Hz and temperatures of 213—433 K of guaiacol are presented. Three groups of relaxators are identified. Their characteristics (relaxation time, activation energy) are defined. The change in the activation energy depending on the aggregate state is shown. The similarity of the processes of dielectric relaxation and conductivity of lignin and its model compounds in an alternating electric field are established.

Keywords: guaiacol, dielectric spectroscopy, relaxators, activation energy.

Введение. В связи с получением новых материалов на основе полиароматических соединений в настоящее время возрос интерес к изучению их электрофизических свойств. Одна из важных задач данного направления — синтез ароматических структур с различными донорно-акцепторными заместителями. Альтернативным вариантом может быть использование природных соединений, выделенных из возобновляемого растительного сырья, таких как лигнин и продукты на его основе.

Лигнин представляет собой ароматический полифункциональный полимер, его содержание в древесине достигает 35 %. Технические лигнины рассматриваются как крупнотоннажные отходы, образующиеся при производстве целлюлозы. Поиск направлений использования лигнина и модифицированных продуктов на его основе является актуальной задачей рационального природопользования [1]. Один из новых путей применения лигнина — использование его электрофизических свойств [2].

Лигнинные полимеры за счет полифункциональной природы, наличия реакционных центров с кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами, ароматической структуры с системами сопряжения обладают наиболее выраженными электропроводящими свойствами среди растительных полимеров [3]. Технические лигнины могут использоваться в производстве конденса-

TEMPERATURE-FREQUENCY DEPENDENCES OF ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS OF POLYFUNCTIONAL COMPOUNDS USING THE EXAMPLE OF GUIACOLE

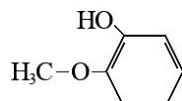
А. С. Волков¹, С. С. Хвиюзов^{2*} (¹ М. В. Ломоносов Нордный (Арктический) Федеральный университет, Архангельск, Россия; ² Н. Лаверов Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики имени академика Н. П. Лаверова УрО РАН, Архангельск, Россия; e-mail: khviyuzov.s@yandex.ru)

торов, работающих в широком диапазоне частот, а также за счет высокого содержания углерода представляют собой сырье для получения углеродных электропроводных материалов [4, 5]. В связи со сложной нерегулярной структурой лигнина для изучения его физико-химических свойств необходимо исследовать низкомолекулярные фенольные соединения, моделирующие структурные звенья полимера. Одним из них является гвяжок с антисептическими и антиоксидантными свойствами [6, 7], применяемый в органическом синтезе, в том числе для получения электропроводящих полимеров [8, 9].

Для лигнинного полимера с неупорядоченной структурой характерен активационный механизм перемещения зарядов [10]. Для оценки влияния функциональной природы на электрофизические свойства таких соединений предложен методический подход к выделению отдельных типов релаксаторов (зарядов или систем зарядов, которые совершают “прыжки” при возбуждении [11]) и определения их основных характеристик (частоты или времени релаксации и энергии активации) методом диэлектрической спектроскопии [12]. Использование широкого частотного диапазона переменного электрического поля позволяет оценить эффекты, вызванные различными типами поляризации, и дифференцировано выявить отдельные типы релаксаторов. Широкий температурный диапазон позволяет найти энергию активации основных носителей в различных агрегатных состояниях.

Цель данной работы — определение характеристик релаксаторов в молекуле гвяжокола как модельного соединения лигнина методом диэлектрической спектроскопии.

Эксперимент. Объект исследования — гвяжокол (2-метоксиленол) (Merck, Германия) с содержанием >98 %, плотностью 1.129 г/мл, температурой кипения 205 °С, температурой плавления 27 °С:



Дипольный момент молекулы гвяжокола $7.9 \cdot 10^{-30}$ Кл · м [13]. Основным реакционным центром в молекуле является фенольная гидроксильная группа, pK_a в водной среде 9.9 [14].

Диэлектрические параметры и удельная электрическая проводимость определены с помощью широкополосного диэлектрического спектрометра BDS Novocontrol Concept 80 (Германия) в диапазоне частот 10^{-2} — 10^6 Гц и температур 213—433 К. Термостатирование осуществлялось с помощью криосистемы Novocontrol Quattro парами жидкого азота.

Комплексная диэлектрическая проницаемость ϵ^* определяется действительной ϵ' и мнимой ϵ'' компонентами при циклической частоте ω внешнего переменного электрического поля:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon' - j\epsilon''. \quad (1)$$

Образец гвяжокола в жидким фазовом состоянии заливался в жидкостную ячейку (плоский конденсатор), которая помещалась в активную ячейку ZGS1200. Расчет действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей диэлектрической проницаемости, удельной электрической проводимости σ (См/м) осуществлялся разностным методом с учетом электрической емкости C_0 (Ф), электрической проводимости G_0 (См) и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta_0$ пустой ячейки, а также с учетом геометрических параметров ячейки (площади электродов S (м^2) и расстояния d (м) между ними). Действительная ϵ' и мнимая ϵ'' части комплексной диэлектрической проницаемости определялись по формулам:

$$\epsilon' = \frac{(C - C_0)d}{\epsilon_0 S} + 1, \quad (2)$$

$$\epsilon'' = (d/\epsilon_0 S)(C\operatorname{tg}\delta - C_0\operatorname{tg}\delta_0), \quad (3)$$

где C и $\operatorname{tg}\delta$ — электрическая емкость (Ф) и тангенс угла диэлектрических потерь ячейки с образцом.

Удельную электрическую проводимость можно рассчитать по формуле:

$$\sigma = \frac{(G - G_0)d}{S}, \quad (4)$$

где G — электрическая проводимость ячейки с образцом (См).

Результаты и их обсуждение. Частотные зависимости ϵ' , ϵ'' и σ при температурах ниже и выше точек плавления представлены на рис. 1. При повышении температуры выше точки плавления ϵ' резко возрастает, что вызвано увеличением подвижности молекул в жидкой фазе. При наложении внешнего электрического поля диполи скапливаются у противоположно заряженных электродов, создавая деполяризующее поле, в соответствии с принципом суперпозиции электрических полей. При этом резкого увеличения удельной электрической проводимости σ не наблюдается.

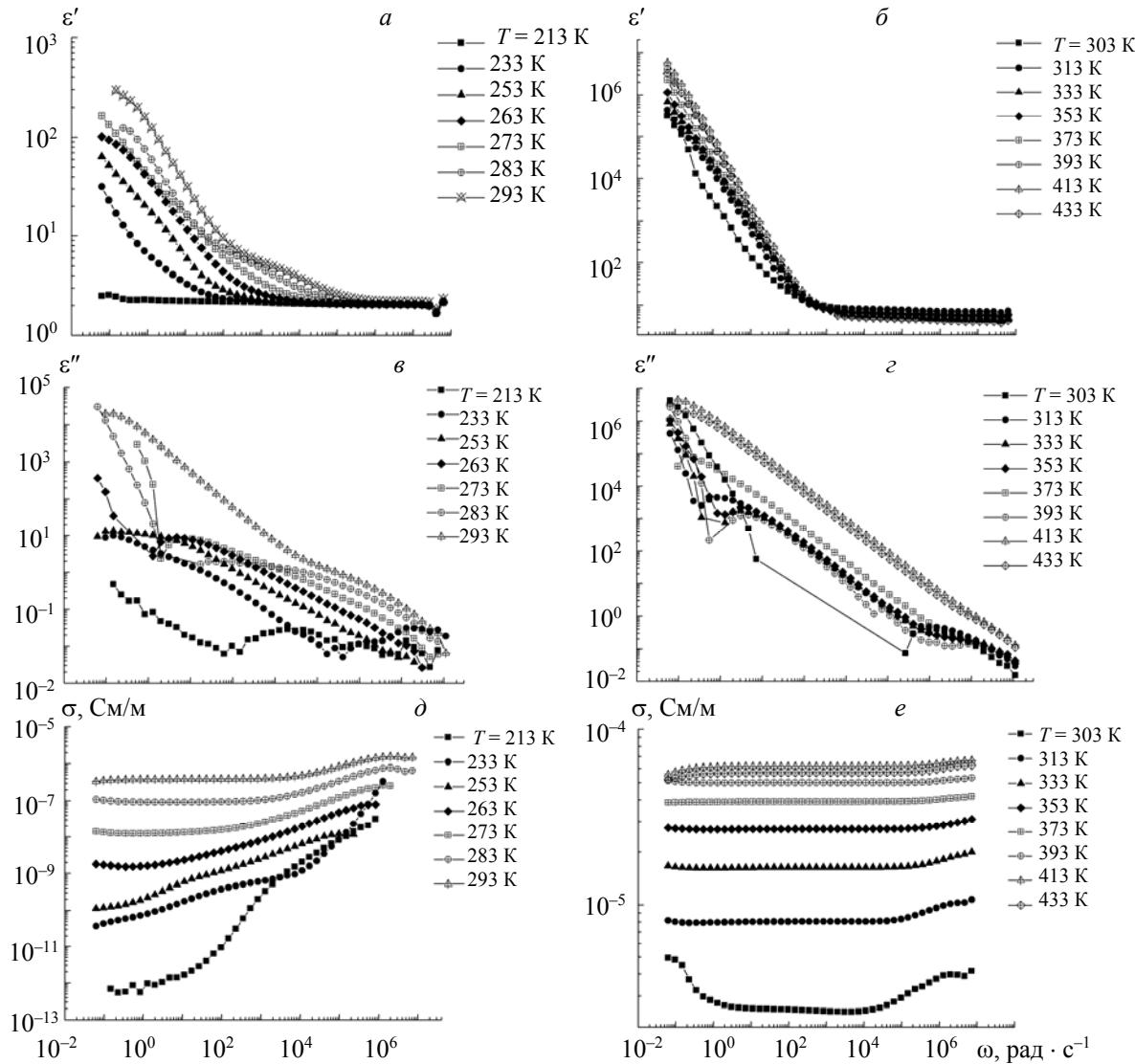


Рис. 1. Зависимости $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$, $\sigma(\omega)$ при температурах ниже (a, c, d) и выше (b, e, e) точки плавления

Математически частотные зависимости вынужденных колебаний релаксаторов описываются с помощью моделей частотной дисперсии, наиболее универсальной из которых является модель Гавриляка—Негами [15]:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\left[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}\right]^\beta}. \quad (5)$$

При $\beta = 1$ уравнение (5) переходит в уравнение Коул—Коула, при $\alpha = 0$ — в уравнение Девидсона—Коула, а при $\beta = 1$ и $\alpha = 0$ — в уравнение Дебая [16—18].

Зависимость $\epsilon''(\omega)$ (рис. 1, e), представленная в логарифмическом масштабе, имеет линейные участки. Согласно [15], в этом случае

$$d(\ln \epsilon'') / d(\ln \omega) = -(1 - \alpha)\beta, \quad (6)$$

где α и β — параметры частотной дисперсии.

Проявление эффектов поляризации различных групп в молекуле гвяжола обусловливает наличие характерных экстремумов на зависимостях $\epsilon''(\omega)$. Для $\epsilon''(\omega)$ в области температур жидкого состояния гвяжола $(1 - \alpha)\beta = 0.97$, что позволяет высказать предположение о близости частотной дисперсии к модели Дебая, для которой $\alpha = 0$ и $\beta = 1$. После первого низкочастотного экстремума на зави-

симости $\epsilon''(\omega)$ при температуре выше -60°C наблюдается частотная область $(1 - \alpha)\beta = 0.67$, не характерная для модели Дебая. При дальнейшем повышении температуры до точки плавления зависимости $\epsilon''(\omega)$ смещаются в область больших частот. Экстремумы на зависимости $\epsilon''(\omega)$ при температуре 213 К свидетельствуют о наличии нескольких групп релаксаторов в диапазонах частот 10^{-1} — 10^2 , 10^2 — 10^5 рад/с и выше 10^5 рад/с. При увеличении температуры вклад первой, низкочастотной, группы релаксаторов возрастает, что приводит к размытию перехода со второй группой релаксаторов. Отметим, что даже после плавления сохраняются следы первой и второй групп релаксаторов, о чем свидетельствуют экстремумы на зависимости $\epsilon''(\omega)$ в данных частотных диапазонах. Для анализа частотных зависимостей компонент комплексной диэлектрической проницаемости использован метод диаграммной техники Коул—Коула [16]. Зависимости $\epsilon''(\epsilon')$ представлены для образца в твердой и жидкой фазах (рис. 2).

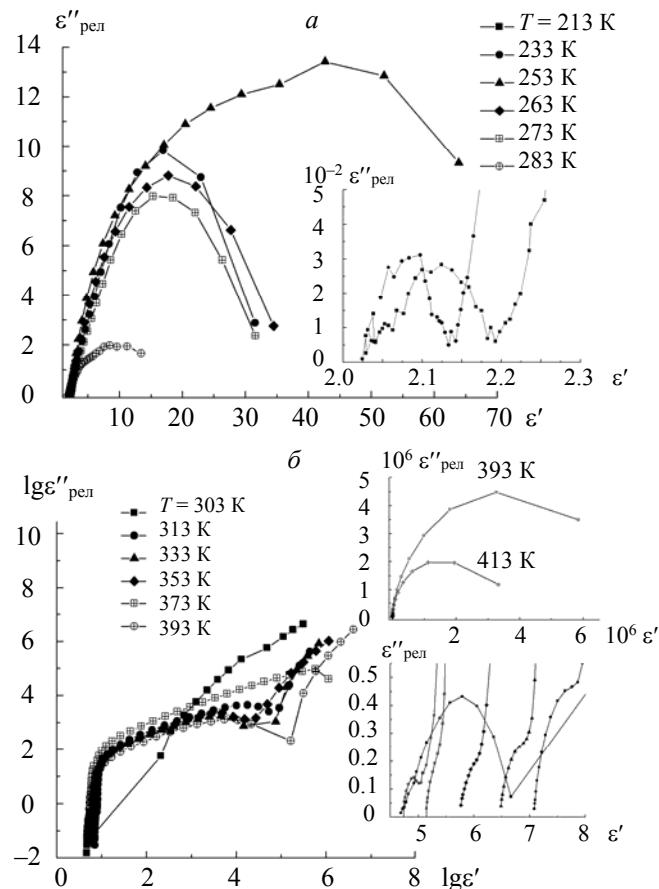


Рис. 2. Диаграммы Коул—Коула для образцов гвяжола в твердом (a) и жидким (b) состояниях

Симметричность зависимостей $\epsilon''(\epsilon')$ (рис. 2) свидетельствует о выполнении дисперсионного соотношения Коул—Коула [15], для которого в соотношении (6) $\beta = 1$, в связи с тем что диаграмма $\epsilon''(\epsilon')$ представляет собой полуокружность радиусом

$$R = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \sec\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right). \quad (7)$$

Центр окружности с учетом максимального значения мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ''_{\max} :

$$\epsilon''_0 = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \operatorname{tg}\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) = \epsilon''_{\max} - R. \quad (8)$$

Преобразуя (7) и (8), получаем:

$$\alpha = \frac{2}{\pi} \arccos \left[\left(\frac{4\epsilon''_{\max}}{\epsilon_S - \epsilon_{\infty}} \right) \middle/ \left(\frac{2\epsilon''_{\max}}{\epsilon_S - \epsilon_{\infty}} \right)^2 + 1 \right]. \quad (9)$$

При анализе зависимостей $\epsilon''(\epsilon')$ параметры ϵ_S и ϵ_{∞} можно найти по пересечению диаграммы с осью ϵ' или как корни уравнения $\epsilon''(\epsilon') = 0$. Результаты расчета параметров ϵ_S , ϵ_{∞} и α для различных температур представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Параметры частотной дисперсии

T, K	ϵ_{∞}	ϵ_S	α	$\tau = 1/\omega_{\epsilon_{\max}}, \text{s}$
233	2.051	2.11	0.089	$6.6 \cdot 10^{-4}$
233	3.23	34.64	0.072	6.72
253	2.7	70.0	0.14	2.78
263	2.7	37.4	0.1	0.213
263	2.04	2.24	0.035	$4.35 \cdot 10^{-5}$
273	5.05	33.3	0.071	0.085
273	2.04	2.4	0.018	$3 \cdot 10^{-5}$
283	4.87	15.9	0.137	0.028
283	2.08	2.92	0.058	$2.5 \cdot 10^{-5}$
293	2.22	3.02	0.022	$9.5 \cdot 10^{-6}$
303	4.37	7.9	0.38	$2.45 \cdot 10^{-5}$
313	9.8	54350	0.21	0.775
313	7.12	8.82	0.096	$6.7 \cdot 10^{-6}$
333	6.46	8.1	0.15	$2.8 \cdot 10^{-6}$
333	7.5	28320	0.20	0.327
353	5.54	6.67	0.14	$1.83 \cdot 10^{-6}$
353	6.7	9600	0.001	0.328
373	5.09	5.91	0.11	$1.17 \cdot 10^{-6}$
393	4.71	5.12	0.058	$1.19 \cdot 10^{-6}$
393	5.3	42345	0.23	0.21

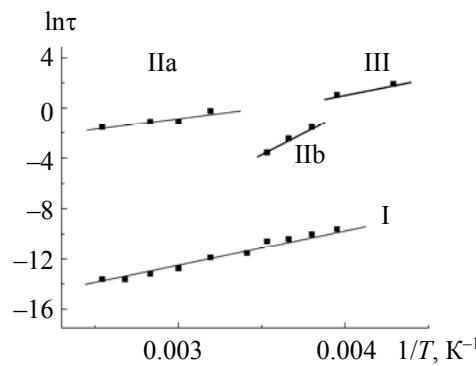


Рис. 3. Зависимости $\ln \tau$ от $1/T$

Из линейных зависимостей $\ln \tau(1/T)$ видно наличие релаксаторов трех типов в различных частотных диапазонах и определена энергия активации времени релаксации ΔE_T (рис. 3) в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E_T / kT). \quad (10)$$

Энергия активации времени релаксации представляет собой энергию, необходимую для разворота диполя при изменении направления электрического поля. Для I группы релаксаторов, проявляющихся при частотах $> 10^4$ Гц, $\Delta E_T = 0.24 \pm 0.02$ эВ. К данной группе относятся π -электроны бензольного кольца. Релаксаторы II группы в области 1— 10^4 Гц имеют различные энергии активации в твердой

(0.15 ± 0.01 эВ) и жидкой (0.68 ± 0.06 эВ) фазах. К данным типам релаксаторов следует отнести OH-группы, вовлеченные в H-связь. Различные характеристики H-связей (длина, энергия, плотность распределения) в твердой и жидкой фазах приводят к значительным изменениям энергии активации. Третья группа релаксаторов, проявляющаяся в области низких частот < 1 Гц в диапазоне температур 233—253 К, соответствует метоксильным OCH₃-группам с энергией активации 0.22 ± 0.01 эВ. При больших температурах III тип релаксаторов не проявляется, что, вероятно, обусловлено вовлеченностью OCH₃-групп в H-связи с OH-группами [19, 20]. Данный эффект приводит к размытию низкочастотного релаксационного процесса.

Температурные зависимости величин ϵ' , ϵ'' и σ при различных частотах переменного электрического поля представлены на рис. 4. На зависимостях $\epsilon'(1/T)$, $\epsilon''(1/T)$ и $\sigma(1/T)$ можно выделить две температурные области, соответствующие различным агрегатным состояниям гваяколя. При этом в случае жидкой фазы образца энергия активации носителей не зависит от частоты внешнего электрического поля и в соответствии с уравнением Аррениуса $\sigma = \sigma_0 \exp(\Delta E_\sigma/kT)$ составляет 0.18 ± 0.01 эВ. Для твердой фазы энергия активации носителей в области низких частот 1.1 ± 0.1 эВ и уменьшается до 0.54 ± 0.05 эВ для высокочастотной области. Разница в энергиях активации удельной электрической проводимости обусловлена изменением подвижности носителей в различных агрегатных состояниях.

В исследуемом диапазоне частот проявляются релаксационные процессы, связанные с различными механизмами поляризации (тепловой ионной, дипольной, электронной, ориентационной). В соответствии с теорией ионной тепловой поляризации [21] параметр $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)T$ характеризует концентрацию носителей:

$$(\epsilon_s - \epsilon_\infty)T = (q^2 \delta^2 n) / (6k\epsilon_0), \quad (11)$$

где δ — длина прыжка; ϵ_0 — диэлектрическая постоянная; q — заряд носителя. Температурная зависимость $\ln[(\epsilon_s - \epsilon_\infty)T]$ определяет температурную зависимость концентрации основных носителей n .

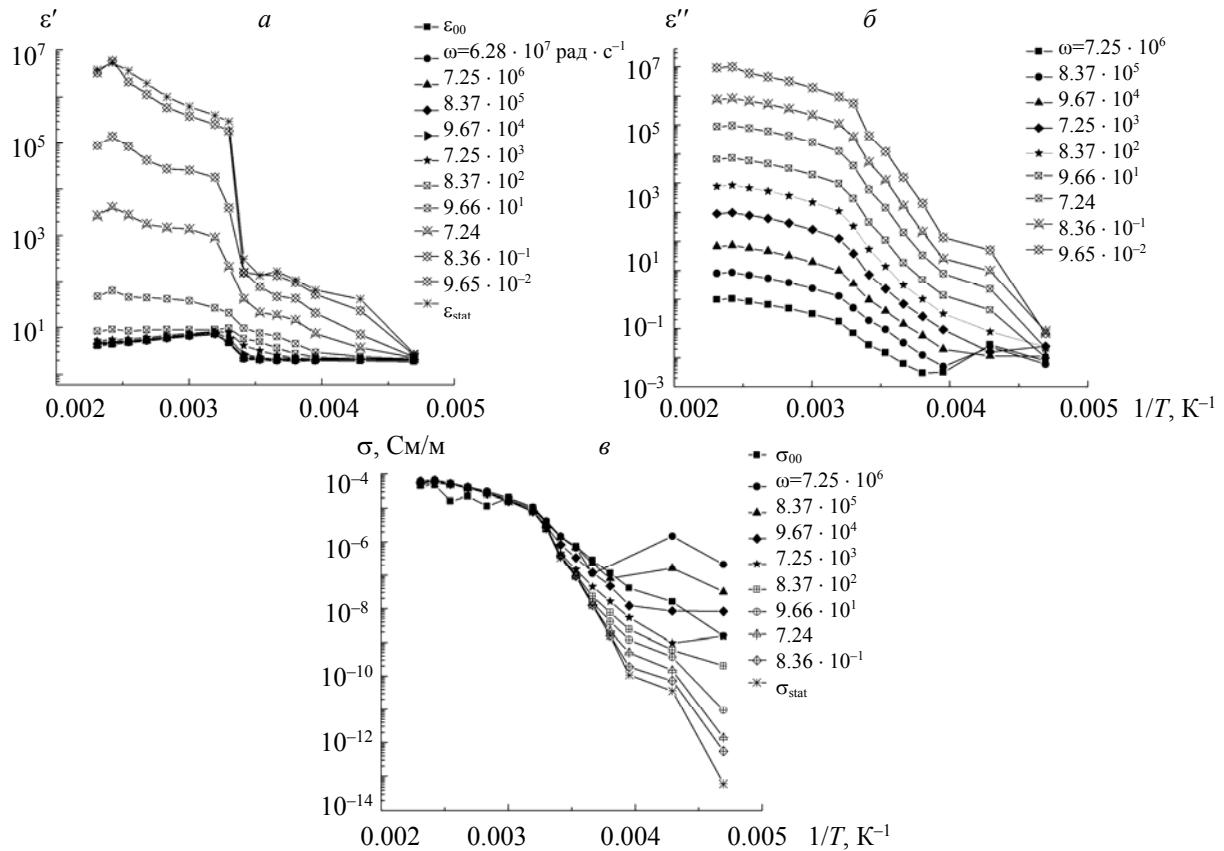


Рис. 4. Зависимости $\epsilon'(1/T)$, $\epsilon''(1/T)$, $\sigma(1/T)$ на различных частотах

На рис. 5 по аналогии с зависимостью $\ln(1/T)$ можно выделить три группы носителей с различной концентрацией и характером температурной зависимости. При увеличении температуры и переходе в жидкую фазу концентрация носителей заряда снижается. При генерации носителей

$$n = n_0 \exp(-\Delta E_n / 2kT), \quad (12)$$

где ΔE_n — энергия активации генерации релаксаторов.

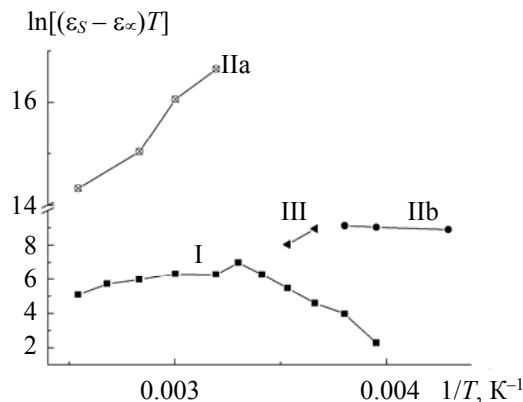


Рис. 5. Зависимости $\ln[(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)T]$ от обратной температуры

Для I группы (π -электронов) для образца в жидкой фазе $\Delta E_n = 0.21 \pm 0.02$ эВ, для твердой фазы $\Delta E_n = 0.60 \pm 0.03$ эВ; для II группы (ОН-групп) для жидкой фазы $\Delta E_n = 0.37 \pm 0.03$, для твердой — $\Delta E_n = 0.055 \pm 0.005$ эВ; для III группы (OCH₃-группы) $\Delta E_n = 0.77 \pm 0.03$ эВ.

Исследование электрофизических свойств родственных лигнину низкомолекулярных фенолов позволяет прогнозировать влияние функциональной природы лигнинного полимера и определять вклад соответствующих групп в общее изменение электрофизических свойств. Сопоставление полученных данных для гвяякола, ванилинового спирта, малоизмененного образца диоксанлигнина показывает схожесть времен релаксации соответствующих групп, различия энергий активаций оказываются существенными [12, 22—24]. Для всех объектов в диапазоне частот 10⁻²—10⁷ Гц выделены три релаксационных процесса, связанных с π -электронами бензольного кольца, OH- и OCH₃-группами в области высоких, средних и низких частот соответственно. Относительно большие энергии активации для лигнинного полимера, вероятно, обусловлены наличием эффектов сопряжения в макромолекуле. Полученные результаты свидетельствуют об общности процессов диэлектрической релаксации и проводимости лигнинного полимера и его модельных соединений в переменном электрическом поле.

Заключение. Предложен методический подход к анализу частотно-температурных зависимостей компонент комплексной диэлектрической проницаемости и удельной электрической проводимости полифункциональных соединений. На примере гвяякола выявлено наличие трех групп релаксаторов в диапазонах частот 10⁻²—10⁷ Гц и температур 213—433 К и определены их характеристики (время релаксации, энергия активации). Показано изменение энергии активации в зависимости от агрегатного состояния.

Авторы с благодарностью информируют о полезном обсуждении результатов работы с канд. физ.-мат. наук, профессором Г. Д. Копосовым и д-ром хим. наук, профессором К. Г. Боголицким.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ФИЦКИА УрО РАН 2022—2024 гг. № 122011700252-1.

- [1] S. Sethupathy, G. M. Morales, L. Gao, H. Wang, B. Yang, J. Jiang, J. Sun, D. Zhu. *Bioresource Technology*, **347** (2022) 126696
- [2] R. D'Orsi, C. V. Irimia, J. J. Lucejko, B. Kahraman, Y. Kanbur, C. Yumusak, M. Bednorz, F. Babudri, M. Irimia-Vladu, A. Operamolla. *Adv. Sustainable Syst.*, **6** (2022) 2200285
- [3] M. P. F. Gracé, A. Rudnitskaya, A. C. Fernando, F. A. C. Faria, D. V. Evtuguin, M. T. S. R. Gomes, J. A. B. P. Oliveira, L. C. Costa. *Electrochim. Acta*, **76** (2012) 69—76
- [4] J. H. Park, H. H. Rana, J. Y. Lee, H. S. Park. *J. Mater. Chem. A*, **7** (2019) 16962—16968

- [5] W. Gindl-Altmutter, C. Fürst, A. Mahendran, M. Obersriebnig, G. Emsenhuber, M. Kluge, S. Veigel, J. Keckes, F. Liebner. *Carbon*, **89** (2015) 161—168
- [6] T. Gao, Y. Zhang, J. Shi, S. R. Mohamed, J. Xu, X. Liu. *Front. Microbiol.*, **12** (2021) 762844
- [7] H. Liu, B. Lepoittevin, C. Roddier, V. Guerineau, L. Bech, J.-M. Herry, M.-N. Bellon-Fontaine, P. Roger. *Polymer*, **52**, N 9 (2011) 1908—1916
- [8] L. Fang, Y. Tao, J. Zhou, C. Wang, M. Dai, J. Sun, Q. Fang. *Polym. Chem.*, **12**, N 5 (2021) 766—770
- [9] S. D. Kukade, S. V. Bawankar. *J. Electron. Mater.*, **47** (2018) 2905—2910
- [10] E. I. Chupka, T. M. Rykova. *Chem. Nat. Compd.*, **19** (1983) 78—80
- [11] М. П. Тонконогов. УФН, **168**, № 1 (1998) 29—54 [M. P. Tonkonogov. *Phys. Usp.*, **41**, N 1 (1998) 25—48]
- [12] К. Г. Боголицын, С. С. Хвиюзов, А. С. Волков, М. А. Гусакова. *ЖФХ*, **93**, № 2 (2019) 307—312 [K. G. Bogolitsyn, S. S. Khviyuzov, A. S. Volkov, G. D. Koposov, M. A. Gusakova. *Russ. J. Phys. Chem. A*, **93** (2019) 353—358]
- [13] J. J. Lindberg. *Acta Chem. Scand.*, **14** (1960) 379—384
- [14] C. G. Nordstrom, J. J. Lindberg. *Suomen. Kem.*, **38**, N 1 (1965) 3291—3295
- [15] S. Havriliak, S. Negami. *J. Polym. Sci. C*, **14** (1966) 99—117
- [16] K. S. Cole, R. H. Cole. *J. Phys. Chem.*, **9** (1941) 341—351
- [17] P. Debye. *Polar Molecules*, New York, Chemical Catalog Co. (1929)
- [18] D. W. Devidson, R. H. Cole. *J. Chem. Phys.*, **19** (1951) 1484—1490
- [19] G. Wilke, M. Stockhausen. *Phys. Chem. Liquids*, **33**, N 1 (1996) 57—63
- [20] F. F. Hanna, A. M. Bishai. *Z. Phys. Chemie*, **259** (1978) 849—855
- [21] Г. Д. Копосов, А. В. Тягунин. *Физика пассивных диэлектриков*, Архангельск, КИРА (2013)
- [22] S. Khviyuzov, K. Bogolitsyn, A. Volkov, G. Koposov, M. Gusakova. *Holzforschung*, **74**, N 12 (2020) 1113—1122
- [23] A. S. Volkov, G. D. Koposov, S. S. Khviyuzov. *Chem. Phys.*, **548** (2021) 111202
- [24] K. G. Bogolitsyn, S. S. Khviyuzov. *Polym. Bull.*, **80**, N 1 (2023) 1001—1015