

УДК 541.64:547.995

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЕ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ–ЙОД–ЙОДИД КАЛИЯ¹

© 2022 г. В. А. Ломовской¹, *, Н. А. Абатурова¹, Н. Ю. Ломовская¹, Т. Б. Галушко¹

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: n5123@mail.ru

Поступила в редакцию 16.03.2022 г.

После доработки 29.03.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

Путем сравнительного анализа спектров внутреннего трения исследован диссипативный α -процесс релаксации в пленках поливинилового спирта (ПВС) и в супрамолекулярной композитной структуре, образующейся при формировании упорядоченных областей в системе ПВС–I₂–KI. Показано, что структурные изменения в образцах поливинилового спирта, происходящие при введении йода, вызывают увеличение релаксационной микронеоднородности всей системы в области температур α -процесса релаксации.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, релаксационная спектрометрия, стеклование, супрамолекулярная структура, нанокompозит

DOI: 10.31857/S0023291222030089

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области супрамолекулярной химии вызывают значительный интерес и в последнее время интенсивно развиваются [1]. Соединения включения – класс веществ, занимающий промежуточное положение между твердыми растворами внедрения и химическими соединениями. Эти соединения интересны как с практической, так и с теоретической точки зрения.

В частности, известно такое соединение включения, которое формируется в водных растворах поливинилового спирта (ПВС) с йодом в составе комплекса ПВС–I₂–KI. Соединения включения в системе ПВС–йод формируются при внедрении молекул одного индивидуального химического вещества в свободные имеющиеся или образующиеся полости. Такие структуры можно называть нанокompозитами. Рядом авторов был сделан вывод о нековалентном характере взаимодействия входящих в состав структуры компонентов [2–4].

Как показали исследования методом мало- и широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей, компьютерного моделирования для кристаллической структуры комплекса ПВС–йод, полийодные цепочки йода формируются внутри каналов, образуемых закручивающимися в спираль макромолекулами ПВС. Скоординированный анализ данных рентгеновской дифракции и нейтронной дифракции, введение структурного беспорядка в ранее предложенные модели регулярной структуры синтетического полимера позволили сделать вывод о способе образовании структуры ПВС–I₂–KI.

Наблюдается несколько стадий образования структуры. Сначала образуется неупорядоченная структура упаковки ионов ПВС–йод (форма I), а затем она развивается в форму (II) с более или менее регулярно упакованными слоями ПВС–йод, достигая наконец структуры формы (III) с равномерно расположенными слоями ПВС–йод [5].

Установлено, что процесс формирования кристаллической структуры ПВС–йод происходит по мере обезвоживания студнеобразной системы ПВС–йод. Упорядоченные области образуются при удалении молекул воды, внедренных между полимерными цепями и препятствующих структурообразованию [6–8]. Цвик М.М. нашел, что на одну молекулу I₂ приходится 24 мономерных звена ПВС, и это составляет 2 витка спирали [9].

Йод, включенный в макромолекулу полимера, обнаруживает высокий антимикробный эффект. Подобные системы могут представлять интерес как антисептические лекарственные препараты широкого спектра направленного воздействия на живой организм человека и животных [10].

Цель нашего исследования изучить влияние внедрения молекул йода в ПВС и остаточной воды

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0023291222030089 для авторизованных пользователей.

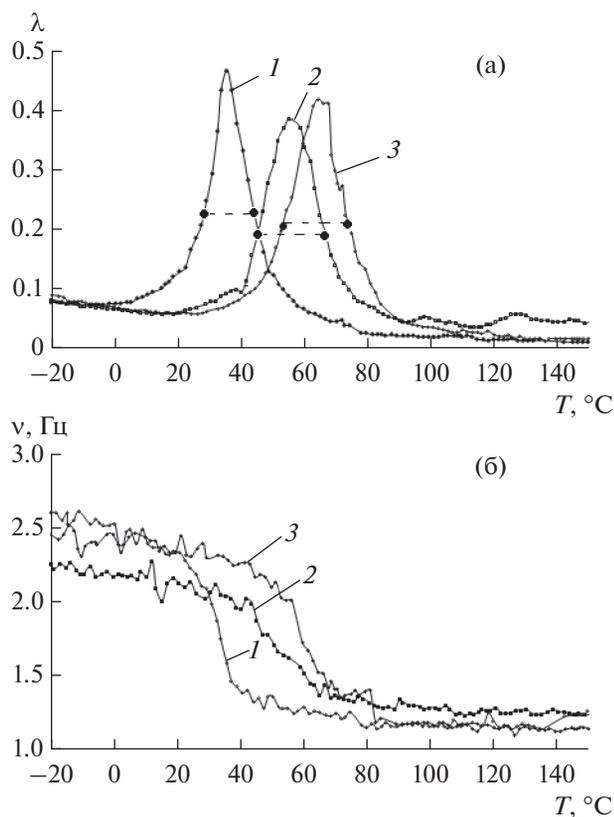


Рис. 1. Спектры внутреннего трения (а) $\lambda = f(T)$ и температурно-частотные зависимости (б) $\nu = f(T)$ образцов ПВС в процессе трех циклов измерения 1,2,3 – последовательно. Точками и пунктиром отмечена полувысота λ .

в системе на образование упорядоченных областей в процессе формирования супрамолекулярной нанокompозитной структуры и на диссипативный процесс, связанный с температурным размягчением сегментов макромолекул.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе исследовался поливиниловый спирт марки Mowiol Kuraray Specialities Europe со степенью гидролиза 88% и молекулярной массой 68×10^3 Да. Раствор полимера готовили из предварительно набухшей в дистиллированной воде навески с последующим нагреванием в течение нескольких часов до 90°C при тщательном перемешивании. Пленки для исследования готовили путем полива 8% раствора на стеклянную подложку с последующим высушиванием при комнатной температуре до постоянного веса с конечным содержанием воды $\sim 4\text{--}5\%$. Из приготовленных пленок толщиной 0.4 мм вырезали полоски размером 65×5 мм и пропитывали их спиртовым раствором йода в присутствии йодида калия в течение 2 часов. При этом получались студнеобразные образцы, которые

подвергались последующему досушиванию с термощкафу при 40°C в течение часа. Содержание влаги в них составляло $\sim 4\text{--}7\%$. Механические свойства подготовленных таким образом образцов исследовали на горизонтальном крутильном маятнике в режиме свободно затухающих колебаний в диапазоне температур от -150 до $+150^\circ\text{C}$ с шагом нагрева в 1°C , как подробно описано в работе [11]. Таким образом были получены спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурные зависимости частоты колебательного процесса $\nu = f(T)$. Принцип работы прибора изложен в статье [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В представленной работе путем сравнительного анализа спектров внутреннего трения исследован диссипативный α -процесс релаксации в пленках ПВС и в супрамолекулярной структуре, образующейся при формировании упорядоченных областей в системе ПВС– I_2 –KI. Для каждого образца было проведено по три цикла измерений логарифмического декремента затухания (обозначенного λ) $\lambda = f(T)$, и температурной зависимости частоты колебательного процесса (обозначенного ν) $\nu = f(T)$, возбужденного в твердом материале, в диапазоне температур от -150°C до $+150^\circ\text{C}$. После каждого цикла измерения определялась потеря влаги в исследуемом образце, после чего он снова подвергался нагреванию в приборе. На рис. 1 и 2 (а, б) показаны спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости для индивидуальногo ПВС и для композитной супрамолекулярной системы ПВС– I_2 –KI. Для наглядности на рисунках, представляющих спектры внутреннего трения, выделена только область проявления α -пика релаксации от -20°C (полный спектр в интервале температур от -150 до $+150^\circ\text{C}$ представлен в доп. материалах).

Очевидно, что α -процесс релаксации, проявляемый на спектрах внутреннего трения в виде интенсивного диссипативного процесса, а на температурно-частотных зависимостях в виде дефекта модуля [13, 14], претерпевает существенные изменения при модификации пленок ПВС введением йода в присутствии йодида калия. Эти явления обусловлены изменениями физико-химических свойств материала и отчетливо проявляются в увеличении ширины ΔT непрерывного спектра времен релаксации, как приведено, после математических вычислений в таблицах (табл. 1, 2).

Первоначально содержание остаточной воды в исследуемых пленках до первого цикла измерения составляло приблизительно $4\text{--}7\%$.

При повторных измерениях спектров внутреннего трения в ходе нагревания до 120°C содержание воды в образцах уменьшалось до 4 и 0.5%, температура $T_{\text{отм}}^{\text{max}}$ смещалась в сторону повышения

(табл. 1, 2). Кроме того, ширина α -пика значительно увеличивалась в образцах ПВС–I₂–KI калия при каждом последующем цикле (рис. 2а). Подобное расширение пика диссипативных потерь свидетельствует о расширении непрерывного спектра времени релаксации, увеличении Δt при определении этой величины на уровне $\lambda_{\max}/2$ и, соответственно релаксационной микро неоднородности в структурной подвижности элементов данного процесса при их стремлении к возврату в положение механического и термодинамического равновесия. Такая неоднородность, в свою очередь, обусловлена структурированием макромолекул ПВС в присутствии введенного в систему йода при удалении влаги из пленок ПВС в процессе повторных нагреваний в ходе эксперимента до 120°C. По данным рентгеновской спектроскопии и компьютерного моделирования известно, что ПВС образует кристаллические комплексы с ионами йода, в которых линейные ионы I₃ превращаются в столбчатые массивы и связываются с соседними цепями ПВС плоско-зигзагообразной конформации посредством переноса заряда между ОН группами и I₃ ионами. Эти процессы происходят именно при удалении воды, молекулы которой внедряясь между полимерными цепями препятствуют их упорядочиванию. В пленке, состоящей из чистого ПВС, мы не наблюдаем эффекта существенного расширения области проявления α -пика релаксации (рис. 1а, табл. 1).

Наиболее широкий спектр времен релаксации характерен для системы ПВС–I₂–KI в третьем цикле измерения (табл. 2.).

Математическая постановка

Расчет физико-химических характеристик наблюдаемого процесса в рамках феноменологического модельного представления о возникновении локальных диссипативных явлений на спектрах внутреннего трения проведен исходя из модели стандартного линейного тела [15]. Данная модель позволяет описать пик потерь, налагаемый на фон спектра $\lambda = f(T)$ с использованием дифференциального уравнения [16] в виде:

$$\frac{d\sigma}{dt} + \frac{G_1}{\eta} \sigma = \left[(G_1 + G_2) i\omega + \frac{G_1 G_2}{\eta} \right] \gamma_0 e^{i\omega t}, \quad (1)$$

Таблица 1. Экспериментально полученные и теоретически рассчитанные физико-химические и физико-механические характеристики для образцов, приготовленных из ПВС

Цикл нагрева	Содержание воды в образце вес. %	T _{αmax} , °C	λ _{max}	τ _{α max} , с	ΔT при λ = λ _{max} /2	v _н	v _к	ΔG	U _α , кДж/моль	Δt, с
1	4.5	36	0.46	0.101	15	2.3	1.2	0.73	60.88	0.15
2	4	55	0.44	0.102	21	2.4	1.25	0.73	64.81	0.20
3	0.5	65	0.42	0.105	21	2.3	1.2	0.73	66.69	0.19

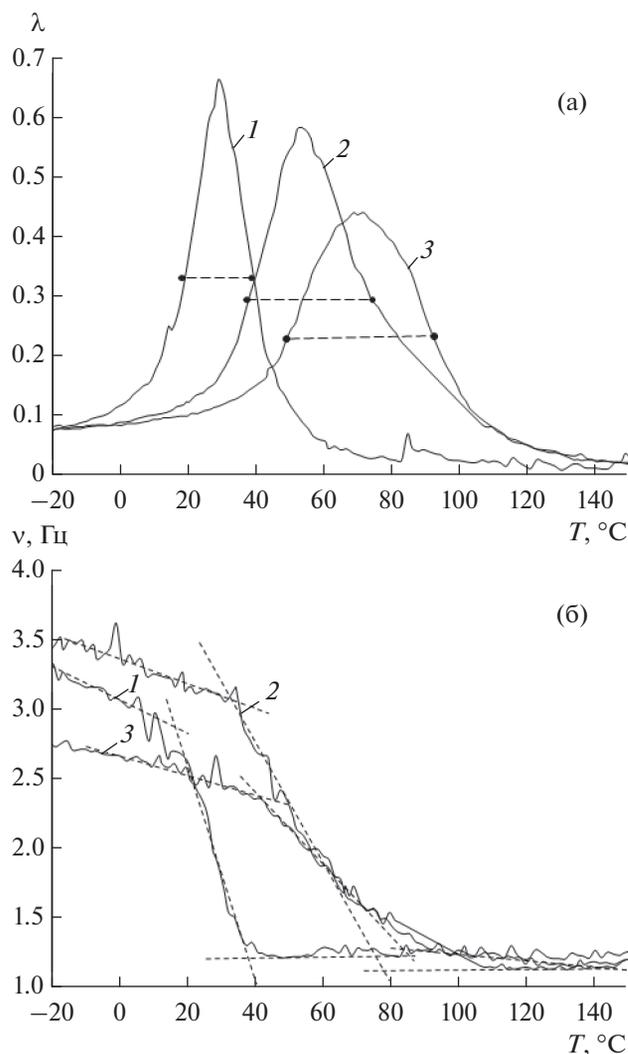


Рис. 2. Спектры внутреннего трения (а) $\lambda = f(T)$ и температурно-частотные зависимости (б) $v = f(T)$ образцов ПВС–I₂–KI калия в процессе трех циклов измерения 1,2,3 – последовательно. Точками и пунктиром отмечена полувысота λ . Пересечение пунктирных линий на рисунке (б) обозначает точки v_n и v_k для процессов α -релаксации.

где σ – напряжения, возникающие в исследуемой системе, G_1 и G_2 – модуль сдвига подсистемы, вызывающей появление пика потерь на спектре $\lambda = f(T)$ и агрегатной формообразующей подсистемы

Таблица 2. Физико-химические и физико-механические характеристики для образцов ПВС, пропитанных спиртовым раствором йода, в составе комплекса I₂-KI

Цикл нагрева	Содержание воды в образце вес. %	T _{αmax} , °C	λ _{max}	τ _{αmax} , с	ΔT при λ = λ _{max} /2	v _н	v _к	ΔG	U _α , кДж/моль	Δτ, с
1	7	29	0.66	0.07	19	3.0	1.2	0.84	58.6	0.12
2	4	53	0.59	0.07	38	3.16	1.2	0.86	63.2	0.23
3	0.5	70	0.44	0.09	44	2.6	1.2	0.79	67.2	0.43

мы вызывающей повышение фона диссипативных потерь на спектре $\lambda = f(T)$ соответственно; η – вязкость исследуемой полимерной подсистемы, вызывающей появление пика потерь; ω – круговая частота колебательного процесса, вызываемого в исследуемой системе.

Решение данного дифференциального уравнения для затухающего колебательного процесса приводит к соотношению вида:

$$\lambda_i = 2\lambda_{\max} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (2)$$

где λ_i и λ_{\max} – текущее и максимальное значение логарифмического коэффициента затухающего колебательного процесса; $\tau = \frac{\eta}{G_1}$ – время релаксации подсистемы, вызывающей появление пика диссипативных потерь на спектре $\lambda = f(T)$.

Из соотношения (2) следует, что текущее по температуре λ_i достигает своего максимума в пике потерь при таком значении температуры, при котором выполняется следующее условие:

$$\lambda_i = \lambda_{\max}, \quad \text{при } \omega\tau = 1, \quad (3)$$

где время релаксации есть функция температуры, т.е.

$$\tau_i = \tau_0 \exp \frac{U}{RT_i}, \quad (4)$$

U – энергия активации диссипативного процесса; $\tau_0 \sim 5 \times 10^{-12}$ с – теоретическое значение предэкспоненциального коэффициента, характеризующего колебательный процесс релаксирующей частицы на дне потенциальной ямы.

Учитывая связь частоты ω с частотой затухающего колебательного процесса ν в виде $\omega = 2\pi\nu$, соотношение (3) позволяет определить время релаксации τ_{\max} в пике локальных диссипативных потерь по соотношению вида:

$$2\pi\nu\tau_{\max} = 1 \rightarrow \tau_{\max} = \frac{1}{2\pi\nu(T = T_{\max})}. \quad (5)$$

Рассчитанные по соотношению (5) дискретные значения времени α -релаксации для изучаемых систем (табл. 1, 2) показывают некоторое увеличение $\tau_{\alpha \max}$ с проведением трех циклов измерений.

Энергию активации данного процесса возможно определить из Аррениусовской зависимости времени релаксации τ от температуры (соотношение (4)) с учетом (5) в виде

$$U_{\alpha} = RT_{\max} \ln \frac{\tau_{\alpha \max}}{\tau_0}. \quad (6)$$

Величина энергии активации U_{α} увеличивается для системы ПВС–йод в зависимости от циклов термообработки коррелируя по изменению с изменениями величины $T_{\alpha \max}$ и τ_{\max} (табл. 2) и изменением массы остаточной воды в структуре исследуемой системы.

Таким образом, теоретический анализ пиков локальных диссипативных потерь, обнаруженных на спектрах внутреннего трения, позволяет рассмотреть влияние введения в ПВС молекул йода и рассчитать физико-химические характеристики полученных супрамолекулярных композитных структур.

Кроме того, может быть качественно дана оценка степени релаксационной микронеоднородности α -процесса релаксации в системе ПВС–I₂–KI, как в зависимости от наличия в структуре молекул йода, так и от трехкратного повторения эксперимента.

Физико-механические характеристики системы ПВС–I₂–KI определяются из экспериментальных температурных зависимостей частоты возбужденного в исследуемой системе (рис. 2б).

Именно эти физико-механические характеристики позволяют выявить упругую и неупругую реакцию исследуемой системы на внешнее воздействие, выводящее все структурно-кинетические элементы системы из состояния механического и термодинамического равновесия.

Кроме того, трехкратное нагревание исследуемой системы в процессе эксперимента, позволяет определять изменения температурных интервалов и соотношения упругого и вязкоупругого состояния системы.

В динамическом режиме внешнего воздействия связь между частотой колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемой системе, геометрическими характеристиками исследуемого образца и модулем сдвига материала, из которого состоит

исследуемый образец, определяется в виде следующего соотношения [12]:

$$v = \frac{1}{4} \left[G \frac{I_a}{I(I_s + 2I)} \right]^{1/2}, \quad (7)$$

где G – модуль сдвига материала; I_a – полярный момент инерции поперечного сечения образца; I_s – полярный момент инерции образца; I – полярный момент инерции колебательной системы устройства; l – длина образца.

В первом приближении температурными изменениями геометрических характеристик исследуемого образца можно пренебречь ввиду относительной малости их изменений относительно первоначальных значений.

В этом случае соотношение (7) может быть представлено в виде:

$$G \approx k_1 v^2, \quad (8)$$

где $k_1 = \frac{I_a}{16l(I_s + 2I)}$ – постоянный коэффициент.

Температурная зависимость модуля сдвига $G(T)$ должна быть линейной (для образца в кристаллическом состоянии) и повышение температуры на 100 градусов соответствует снижению модуля G на 2–4% [17].

В этом случае и частота v является функцией температуры, т.е. $v = f(T) = v(T)$ и будет изменяться пропорционально температурному изменению модуля $G(T)$, т.е.

$$G(T)k_2 \equiv v^2(T)k_1, \quad (9)$$

где k_1 и k_2 – постоянные коэффициенты.

В безразмерной относительной форме соотношение (9) может быть представлено в виде:

$$\frac{k_2 G_i(T_i)}{k_2 G_0(T_0)} = \frac{k_1 v_i^2(T_i)}{k_1 v_0^2(T_0)} \Rightarrow \Delta G(T) \approx \Delta v^2(T), \quad (10)$$

где $G_i(T_i)$ и $v_i^2(T_i)$ – текущее по температуре T_i значение модуля сдвига G_i и квадрата частоты v_i^2 ; $G_0(T_0)$ и $v_0^2(T_0)$ – начальные значения при выбранной температуре T_0 .

Таким образом, температурное изменение частоты v колебательного процесса, возбужденного в исследуемом образце, позволяет определить и температурное изменение модуля сдвига G материала, из которого изготовлен исследуемый образец.

Однако, экспериментальные данные (рис. 1, 2) показывают, что в определенных температурных интервалах, где на спектре $\lambda = f(T)$ (рис. 1, 2a) наблюдаются пики диссипативных потерь, частота v (рис. 1, 2б) на температурной зависимости $v = f(T)$, а следовательно и значения модуля G отклоняются от пропорциональной температурной

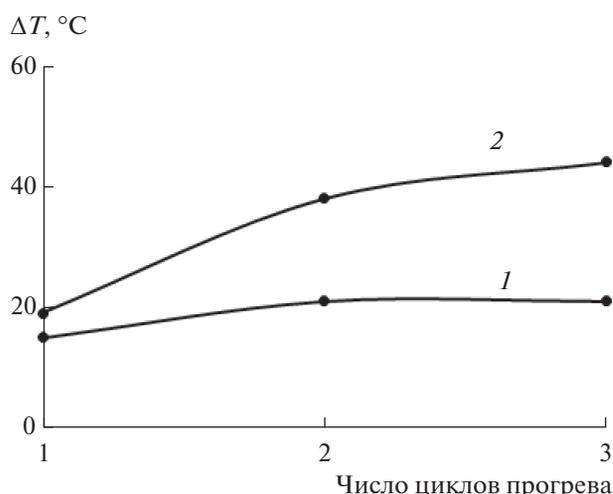


Рис. 3. Температурная область проявления α -пика релаксации ΔT на высоте $\lambda/2$ в процессе трех циклов измерения для образцов ПВС (кривая 1) и для композитной структуры ПВС-I₂-KI (кривая 2).

зависимости. Это отклонение или дефект модуля определяется в виде:

$$\Delta G(T) = \frac{G_0(T_0) - G_i(T_i)}{G_0(T_0)} = \frac{v_0^2(T_0) - v_i^2(T_i)}{v_0^2(T_0)}. \quad (11)$$

Рассчитанные величины $\Delta G(T)$ для системы ПВС-I₂-KI (табл. 1, 2) показывают повышенные значения по сравнению с чистым ПВС при одновременном расширении температурного интервала ΔT на половине высоты пика потерь $\lambda = \lambda_{\max}/2$ (рис. 3).

Повышение значений ΔT также качественно указывает на увеличение релаксационной микро неоднородности диссипативного α -процесса при увеличении циклов термообработки.

Для количественного описания увеличения релаксационной микро неоднородности процесса необходимо рассчитать изменение непрерывного спектра времен релаксации $H(\tau)$ исходя из полученных физико-химических и физико-механических характеристик процесса в данной системе. Расчет $H(\tau)$ возможно провести несколькими методами:

1 – расчет температурной зависимости времени релаксации по арренисовскому соотношению (4) и определение величины абсолютного времени релаксации Δt , соответствующего интервалу температур ΔT для пика потерь на спектре $\lambda = f(T)$;

2 – определение вида функции, описывающей температурное изменение дефекта модуля и используемой в качестве ядра релаксации в уравнении наследственной вязкоупругости Больцмана-Вольтерра;

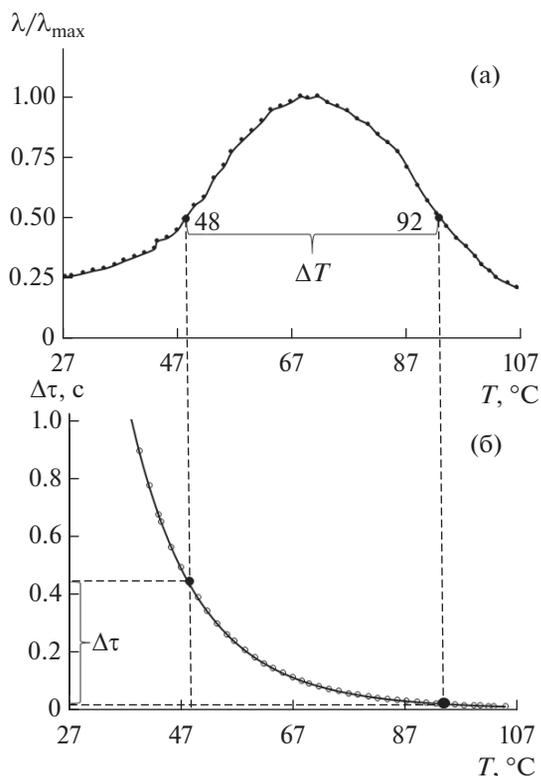


Рис. 4. Приведенный спектр внутреннего трения (а) и спектр времен релаксации (б) в α -пик при третьем цикле измерения образца композитной системы ПВС–I₂–KI. Схематически показано определение ΔT на полувысоте α -пика.

3 – теоретический расчет приведенных зависимостей для различных значений ширины непрерывного спектра времени релаксации $H(\tau)$ и сопоставление этих кривых с экспериментальными данными.

Во втором и третьем случае требуется определение аналитического вида функции релаксации, удовлетворяющей требованиям ее применения в динамическом режиме в широком частотном диапазоне внешних воздействий, выводящих структурные элементы исследуемой системы из равновесного состояния.

В данной работе рассмотрен первый случай. Рассчитано $\Delta\tau = f(\Delta T)$ для системы чистый ПВС и ПВС–I₂–KI с различным числом циклов термообработки (табл. 1, 2). На рис. 4 показан пример определения релаксационной микронеоднородности α -процесса релаксации по приведенным спектрам внутреннего трения (а) и температурной зависимости времени релаксации (б) для третьего цикла нагрева образца ПВС–I₂–KI на полувысоте α -пика $\lambda/2$. Результаты проведенных расчетов можно видеть в табл. 1, 2 и на рис. 5. Обнаружено значительное расширение области времен релаксации $\Delta\tau$, для

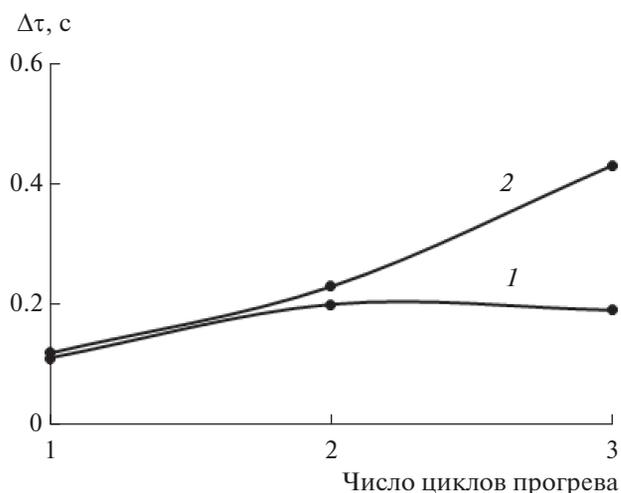


Рис. 5 Изменение времени релаксации $\Delta\tau$ для ПВС (кривая 1) и для системы ПВС–I₂–KI (кривая 2) в процессе трех циклов измерения.

системы, содержащей йод, тогда как для пленки из чистого ПВС мы не наблюдаем увеличение $\Delta\tau$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные результаты и математические расчеты количественно показывают расширение $\Delta\tau$ спектра времени релаксации с каждым циклом термообработки, т.е. циклическое температурное воздействие на систему ПВС–I₂–KI приводит к структурным изменениям в этой системе. Структурные изменения вызывают увеличение релаксационной микронеоднородности всей системы в области температур α -процесса релаксации.

Работа выполнена в рамках Государственного задания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лен Ж.-М. // Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука. 1998.
2. Гойхман А.Ш., Соломко В.П. // Высокомолекулярные соединения включения. Киев.: Наукова думка, 1982. С. 192.
3. Година Д.А., Файерман Г.П. // Журн. общ. химии. 1967. Т. 37. № 4. С. 945.
4. Божко Н.Н., Столяров В.П., Волков В.В., Назаров В.Г. // Перспективные материалы. 2013. № 3. С. 35.
5. Tashiro Kohji, Kusaka Katsuhiro, Yamamoto Hiroko, et al. // Macromolecules. 2020. V. 53. № 15. P. 6656.
6. Tashiro Kohji, Kitai Hideyuki, Munirah Siti Saharin, Shimaizu Akira, and Takahiko Ito // Macromolecules. 2015. V. 48. P. 2138.
7. Zhang Rui, Zhang Qianlei, Ji Youxin et al. // Soft Matter. 2018. V. 1. № 13. P. 2546.

8. Божко Н.Н., Столяров В.П., Баблюк Е.Б., Назаров В.Г., Волков В.В., Амаронтов С.В., Дембо К.А. // Высокомолек. соединения А. 2011. Т. 53. № 9. С. 1537.
9. Zwick M.M. // J. Appl. Polym. Sci. A-1. 1966. V. 9. № 7. P. 2393.
10. Dorota Kida, Olimpia Gładysz, Małgorzata Szulc, Jacek Zborowski, Adam Junka, Maciej Janeczek, Anna Lipińska, Aleksandra Skalec, and Bożena Karolewicz // Polymers. 2020. V. 12. P. 1271.
11. Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Y., Khlebnikova O.A., Galushko T.B. // Polymer Science Series A. 2018. Т. 60. № 3. С. 284.
12. Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Yu., Galushko T.B. // Mechanics of Composite Materials. 2020. Т. 56. № 1. С. 27.
13. Ломовской В.А. // Научное приборостроение. 2019. Т.29. № 1. С. 33.
14. Lomovskoy V.A., Nekrasova N.V., Lomovskaya N.Yu., Khlebnikova O.A., Abaturova N.A., Galushko T.B., Gorbunov M.A. // Mechanics of Composite Materials. 2020. V. 56. № 5. P. 685.
15. Механизмы внутреннего трения в твердых телах // Всесоюзное совещание АН СССР Отд. Физико-химии и технологии неорганических материалов. Под ред. Тавадзе Ф.Н., Постников В.С., Гордиенко Л.К. . М.: Наука, 1976. С. 256
16. Гольдберг И.И. // Механическое поведение полимерных материалов (математическое описание) М.: Химия. 1970. С. 192.
17. Физическая энциклопедия М.: Научное издательство “Большая Российская энциклопедия” 1992. Т. 3. С. 176–177.