

ПРИРОДНЫЕ
ПОЛИМЕРЫ

УДК 541.(64+138):547.551

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ
ИЗ ХИТОЗАНА РАЗЛИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ

© 2019 г. В. А. Ломовской^{а,*}, Н. А. Абатурова^а, Н. Ю. Ломовская^а, Т. Б. Галушко^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119071 Москва, Ленинский пр., 31, Россия

* e-mail: lomovskoy@phyche.ac.ru

Поступила в редакцию 18.07.2018 г.

После доработки 19.09.2018 г.

Принята к публикации 03.10.2018 г.

Получены спектры внутреннего трения – температурные зависимости логарифмического декремента затухания свободных крутильных колебаний λ и температурное изменение их частоты ν в интервале от -150 до $+300^\circ\text{C}$ для основной и солевой формы хитозана. Обнаружено три интенсивных локальных диссипативных процесса, каждому из которых соответствует свое характерное изменение частоты колебательного процесса, возбужденного в образце хитозана. Выявлено и теоретически проанализировано изменение дефакта модуля сдвига как для локальных температурных областей, так и для всей системы хитозана в целом.

DOI: 10.1134/S2308112019010188

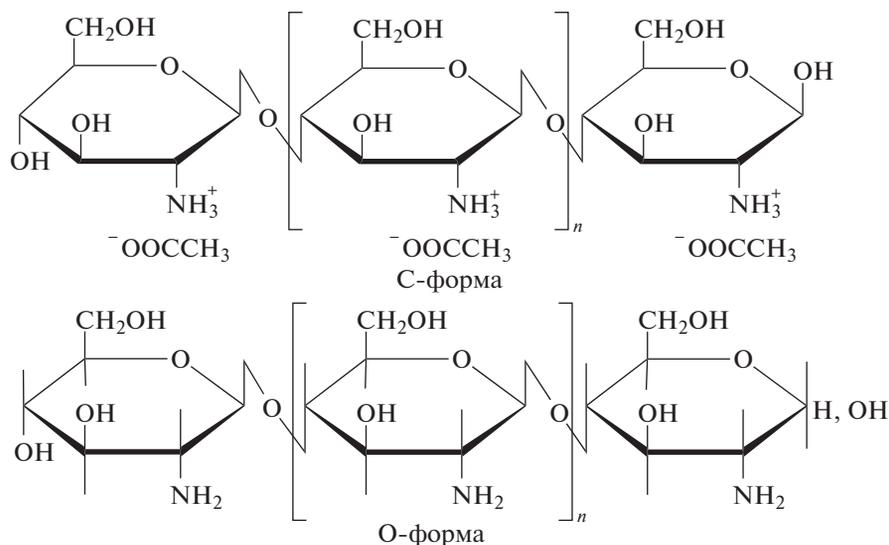
Интерес к хитозану в качестве производного линейного полисахарида хитина, обладающего уникальными свойствами, сохраняется и в настоящее время. Материалы на основе хитозана находят широкое применение в медицине, фармакологии, сельском хозяйстве. Постоянно совершенствуются свойства таких материалов: пленок, волокон, пористых конденсационных структур – матриц для клеточных технологий и композитных материалов [1]. Свойства хитозана исследуют различными методами [2, 3], которые дают иногда противоречивые результаты. Обусловлено, по-видимому, это тем, что не всегда берут во внимание особенности химической структуры основной и солевой формы хитозана.

Цель данной работы – выявление взаимосвязи между структурой хитозана в солевой и основной форме с его физико-химическими и физико-механическими характеристиками в результате ана-

лиза температурных зависимостей логарифмического декремента затухания λ и частоты ν свободных крутильных колебаний.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Как известно [4, 5], в хитозановых пленках, приготовленных из уксуснокислых растворов, полимер находится в солевой водорастворимой форме (С-форма). При термообработке пленки теряют растворимость, и происходит уплотнение их структуры, т.е. протекают химические реакции, включающие частичное разрушение уксуснокислой соли хитозана и отщепление кислоты, амидирование и регенерация хитиновых фрагментов. Аналогичные процессы можно наблюдать и при обработке пленок хитозана 1 моль/л раствором NaOH [6, 7]. При этом хитозан превращается в основание (О-форма):



В данной работе использовали хитозан (“Закрытое акционерное общество Биопрогресс”, Россия), синтезированный щелочным дезацелированием крабового хитина со степенью дезацелирования 78% и $M = 12 \times 10^4$. Для приготовления формовочного раствора навеску хитозана заливали раствором уксусной кислоты и оставляли на сутки при периодическом перемешивании. Пленки хитозана в солевой форме получали высушиванием при комнатной температуре 2% растворов полимера в 2% водном растворе уксусной кислоты. Раствор полимера в водном растворе уксусной кислоты заливали в кюветы из полипропилена. После полного испарения растворителя пленки отделяли от подложки и высушивали до постоянной массы в эксикаторе над хлористым кальцием. Толщина пленок составляла 0.7 мм. Пленки хитозана в основной форме получали обработкой 1 моль/л раствором NaOH в течение 24 ч пленок в солевой форме с последующим промыванием в дистиллированной воде и высушиванием.

Диссипативные свойства пленок изучали на уникальном приборе – горизонтальном крутильном маятнике в режиме свободно затухающих крутильных колебаний, как подробно описано в работе [8], где изложена методика измерения $\lambda = f(T)$ и $\nu = f(T)$. Логарифмический декремент затухания λ находили при исследовании образца размером $0.7 \times 5.0 \times 65.0$ мм в режиме свободных затухающих крутильных колебаний, консольно закрепленного в зажимах горизонтального маятника. Значения λ определяли при температуре от -150 до $+300^\circ\text{C}$ с шагом в 1° . Фиксировали также изменение частоты свободно затухающих крутильных колебаний ν в температурном интервале от -150 до $+300^\circ\text{C}$ при скорости нагревания 2 град/мин.

ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре “Perkin Elmer-2000” в проходящем излучении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ для солевой и основной формы хитозана и соответствующие этим спектрам температурные зависимости частоты колебательного процесса представлены на рис. 1.

Теоретический анализ совокупности спектров $\lambda = f(T)$ и температурных изменений частоты затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемом образце хитозана $\nu = f(T)$, позволяет определить феноменологический механизм диссипативных потерь. Структурные изменения, происходящие в хитозане при переходе из одной химической формы в другую, дадут возможность установить взаимосвязь химическая

структура–положение локального диссипативного процесса на температурном спектре $\lambda = f(T)$.

При динамических методах исследования физико-химических и физико-механических характеристик различных твердых систем частота колебательного процесса, возбуждаемого в образце материала, устанавливает вязкоупругие локальные коэффициенты изменения упругости всей системы в целом.

Исходя из модельных представлений о том, что динамическая система всего исследуемого материала состоит из совокупности квазинезависимо реагирующих на внешнее деформирующее воздействие структурно-кинетических подсистем [9], можно выявить (по аномальному изменению частоты ν в интервале температуры) области локальной неупругости, которые квалифицируются увеличением локальной подвижности элементов той или иной структурно-кинетической подсистемы и соответствующим снижением модуля упругости.

Связь модуля упругости материала, из которого изготовлен образец, с частотой затухающего колебательного процесса, возбужденного в данном образце, определяется выражением

$$\nu = \frac{[GJ_a / I(J_s + 2J)]^{1/2}}{4}, \quad (1)$$

т.е. частота пропорциональна жесткости исследуемого образца:

$$\nu^2 \sim GJ_i; \quad G \sim k_1 \nu^2 \quad (2)$$

Здесь $J_i = \frac{J_a}{4I(J_s + 2J)}$ – общий момент инерции образца при колебаниях относительно его продольной оси; J_a – полярный момент инерции площади поперечного сечения образца; J_s – полярный момент инерции образца; J – полярный момент инерции дополнительных элементов колебательной системы, служащих для возбуждения затухающего колебательного процесса в образце; $k_1 = \frac{1}{J_i}$ – коэффициент, обратный общему моменту инерции образца.

Следует отметить, что геометрические характеристики исследуемого образца практически не зависят от температуры ($J = \text{const}$, $k_1 = \text{const}$), и изменение квадрата частоты ν^2 дает конверсию модуля сдвига материала образца.

Однако модуль сдвига G зависит от температуры материала образца. Теоретически эта связь близка к линейной, и повышение температуры на сто градусов соответствует линейному снижению модуля G на 2–4%. Таким образом, изменение температуры приводит к конверсии модуля сдвига и соответствующему изменению частоты коле-

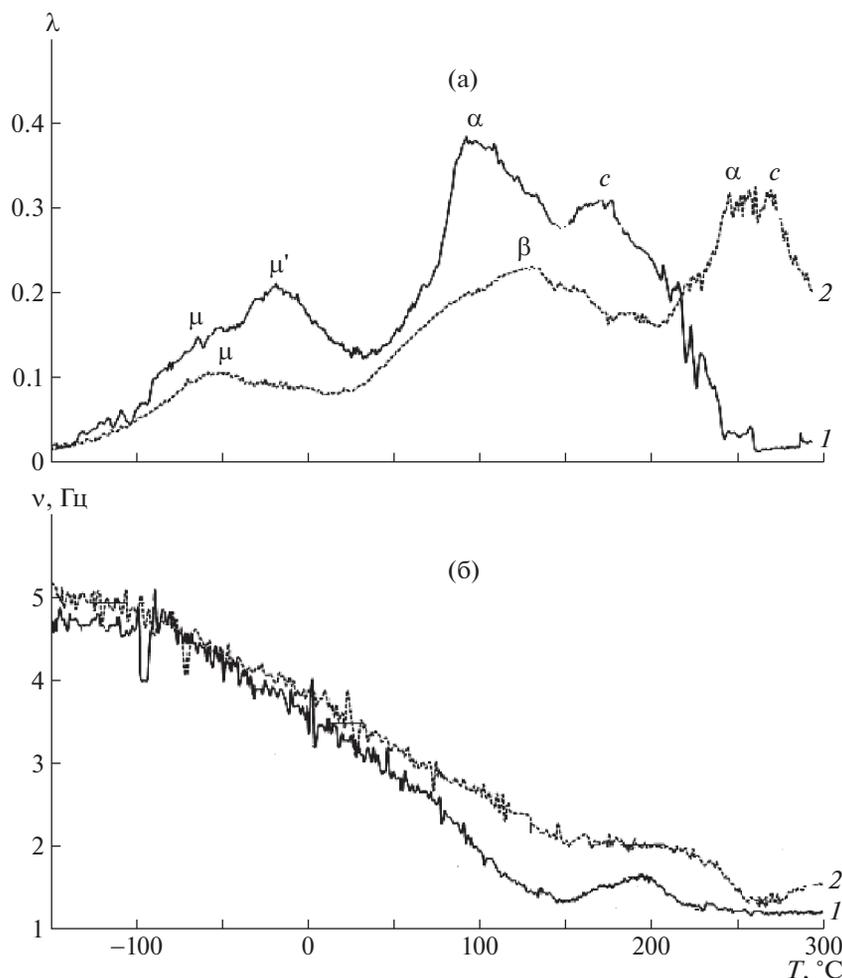


Рис. 1. Спектры внутреннего трения (а) и температурно-частотные зависимости (б) для образцов хитозана в солевой (1) и основной форме (2).

бательного процесса, возбуждаемого в исследуемом образце.

В этом случае имеет место соотношение

$$k_1 \nu^2(T) \sim k_2 G(T), \quad (3)$$

где k_2 – коэффициент пропорциональности ($k_2 = \text{const}$).

Так как k_1 и $k_2 = \text{const}$, соотношение (3) может быть представлено в безразмерном виде:

$$\frac{k_2 G_i(T_i)}{k_2 G_0(T_0)} = \frac{k_1 \nu_i^2(T_i)}{k_1 \nu_0^2(T_0)}; \quad \Delta G(T) = \Delta \nu^2(T) \quad (4)$$

Таким образом, температурная зависимость частоты ν колебательного процесса, возбужденного в образце, позволяет обнаружить температурную зависимость модуля сдвига G материала, из которого изготовлен исследуемый образец.

Однако экспериментальные исследования температурной зависимости частоты $\nu = f(T)$ показывают, что в определенных температурных

интервалах, где на спектре внутреннего трения $\lambda = f(T)$ наблюдаются пики диссипативных потерь, частота ν , а следовательно, и модуль G отклоняются от соотношения (4). Причем отклонение тем больше, чем больше интенсивность диссипативных потерь пика на спектре $\lambda = f(T)$.

В таком случае для нахождения феноменологического механизма диссипативных потерь используется понятие дефекта модуля:

$$\Delta G = \frac{G_0(T_0) - G_i(T_i)}{G_0(T_0)} \equiv \frac{\nu_0^2(T_0) - \nu_i^2(T_i)}{\nu_0^2(T_0)} \quad (5)$$

Здесь $G_0(T_0)$ и $\nu_0(T_0)$ – модуль сдвига и частота при температуре T_0 , отвечающей началу отклонения экспериментальной зависимости $\nu_i(T_i)$ от теоретической $\nu_0(T_0)$, $G_i(T_i)$; $\nu_i(T_i)$ – модуль и частота при температуре T_i , соответствующей окончанию отклонения. Характер отклонений $\Delta \nu = f(T)$ и $\Delta G = f(T)$ для различных диссипативных процессов отличен. Так, если $\Delta \nu > 0$ и $\Delta G > 0$, то имеет

Таблица 1. Сравнение характеристик релаксационных переходов в солевой и основной форме хитозана

Переход	T_{max} , °C		Диапазон изменения частот, Гц		ΔG	
	С-форма	О-форма	С-форма	О-форма	С-форма	О-форма
μ	-55	-55	4.7–4.0	5.0–3.5	0.28	0.51
μ'	-18	–	4.0–3.2	–	0.36	–
α	95	240	3.2–1.3	2.0–1.3	0.83	0.58
β	–	130	–	3.5–2.1	–	0.64
ϵ	175	275	1.3–1.7*	1.3–1.6*	-0.71	-0.51

* Повышение частоты колебательного процесса.

место релаксационный механизм диссипативных потерь локального процесса на спектре $\lambda = f(T)$, а если $\Delta\nu < 0$ и $\Delta G < 0$ – фазовый механизм.

В таблице приведены значения дефекта модуля ΔG для всех локальных диссипативных процессов, обнаруженных на спектрах $\lambda = f(T)$.

Анализ спектров внутреннего трения хитозана обеих форм (рис. 1а) показал, что данные спектры характеризуются локальными диссипативными процессами различной интенсивности λ_{max} , которые расположены в разных температурных областях. Результаты измерений показывают, что для обеих форм хитозана при значениях температуры ниже 0°C наблюдается ярко выраженный пик диссипативных потерь. Такие низкотемпературные релаксационные процессы с максимумом при температуре -55°C типичны для всех полисахаридов. Они обусловлены наличием в полимере связанной воды, присутствие которой приводит к возникновению водородных связей с группами -ОН и -NH₂, переориентацией первичных групп -ОН, находящихся в дефектных областях структуры, а также конформационными переходами пиранозных колец. Указанная область релаксации является широкой и несимметричной, что хорошо согласуется с данными диэлектрической и ИК-спектроскопии [10].

Наиболее низкотемпературный пик потерь расположен для обеих форм хитозана в интервале температуры от -130 до +30°C; его максимум находится при $T = -55^\circ\text{C}$ (таблица). В структуре основной формы хитозана отсутствуют сложные ацетатные противоионы, поэтому на спектре $\lambda = f(T)$ (рис. 1а, кривая 2) в интервале температуры от -130 до -70°C прослеживается лишь μ -пик потерь. Он является чисто релаксационным, в отличие от аналогичного пика в солевой форме, где потери обусловлены совокупностью мелкокомасштабных диссипативных процессов, имеющих различный механизм (релаксационный плюс фазовый). Дефект модуля этого μ -процесса для основной формы хитозана $\Delta G_\mu = 0.51$, а для солевой формы $\Delta G_\mu = 0.28$ (таблица 1). Для солевой фор-

мы данный пик считается сложным ввиду своей температурной асимметрии и, скорее всего, представляет собой результат аддитивного сложения двух диссипативных процессов.

Максимум потерь следующего диссипативного процесса для солевой формы $\lambda_{max\text{CH}_3\text{COO}^-}$ расположен при 18°C. Дефект модуля данного процесса равен $\Delta G_{\mu'} = 0.36$. Это релаксационный диссипативный процесс, связанный, возможно, с подвижностью ацетатных групп CH_3COO^- , наличие которых подтверждается ИК-спектрами, приведенными на рис. 2. На ИК-спектрах солевой формы хитозана прослеживается широкая полоса поглощения от 3375 до 3030 cm^{-1} , характерная для групп ОН и протонированных групп NH_3^+ . В области от 1640 до 1300 cm^{-1} имеются полосы поглощения, присущие протонированным группам NH_3^+ и ацетатным противоионам COO^- .

На ИК-спектрах основного хитозана наблюдаются полосы поглощения в области 3400–3100 cm^{-1} , относящиеся к группам NH_2 и валентным колебаниям группы NH_3^+ ; в области поглощения 1650, 1580 cm^{-1} имеются полосы амидов и непротонированных групп NH_2 . Появление полос поглощения для амидов в основной форме указывает на происходящие процессы амидирования, что вызывает изменение релаксационных свойств материала. Аналогичные результаты были получены в работе [11].

Наиболее интенсивный пик потерь на спектре $\lambda = f(T)$ для солевой формы хитозана наблюдается при $T_{max} = 95^\circ\text{C}$ (рис. 1а, кривая 1). Как известно, хитозан является аморфно-кристаллическим полимером [12], и это подтверждается полученными в данной работе данными рентгеноструктурного анализа различных форм хитозана (рис. 3). Пик при 95°C относится к стеклованию аморфной фазы в структуре хитозана, т.е. представляет собой α -процесс релаксации, характеризуемый дефектом модуля $\Delta G_\alpha = 0.83$ (табл. 1).

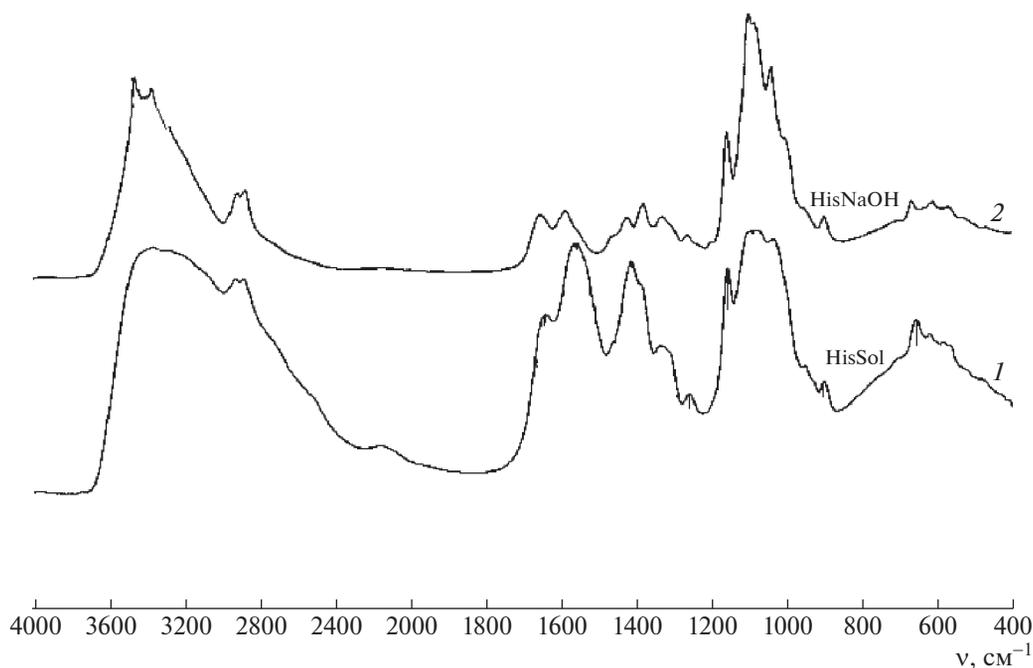


Рис. 2. ИК-спектры хитозана в солевой (1) и основной (2) форме.

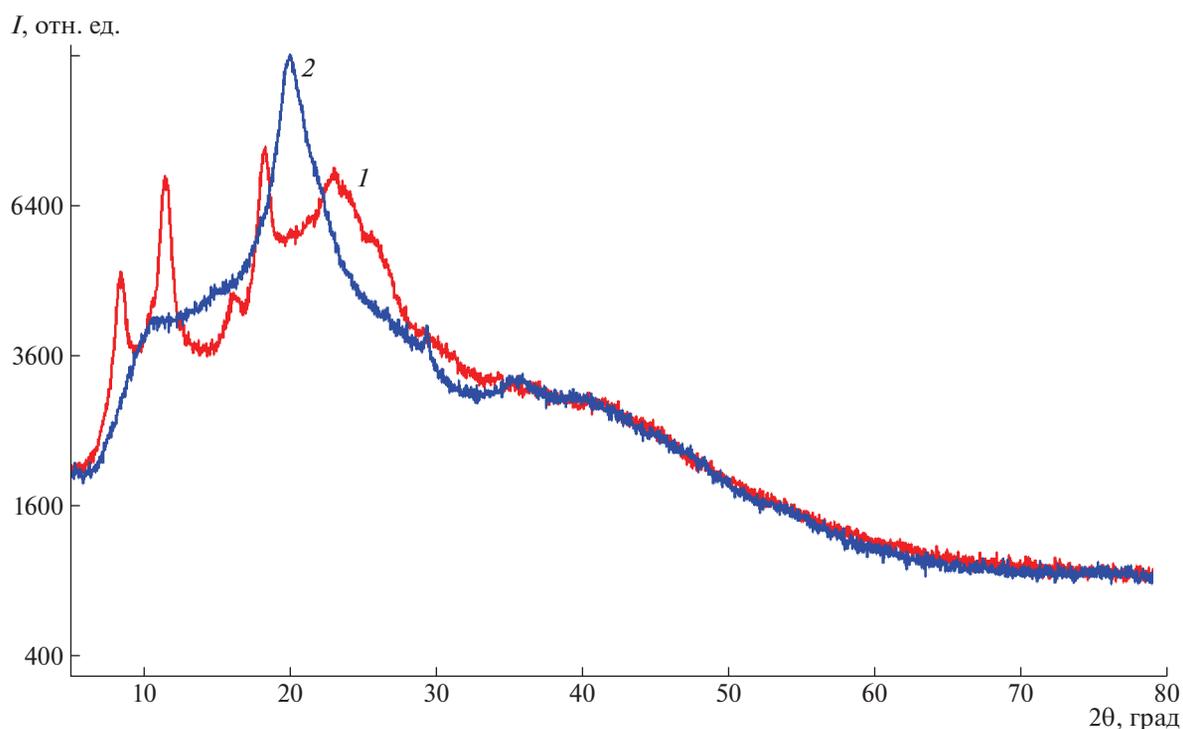


Рис. 3. Рентгенограммы хитозана в солевой (1) и основной (2) форме.

При нагревании солевого образца в ходе эксперимента выше 95°C происходят сразу несколько накладывающихся друг на друга процессов, приводящих к термоокислительной деструкции. К таким процессам можно отнести отщепление

кислоты в уксуснокислой соли хитозана, амидирование, разрушение кристаллической структуры, сшивание полимерных цепей и, как следствие, уплотнение структуры материала. Соотношение скорости указанных процессов и

достигаемая степень амидирования зависят от целого ряда факторов (температура, время нагревания, содержание протонированных аминогрупп, тип противоиона), подробно описанных в ряде работ [13–15]. Рассматриваемые процессы проявляются в виде пика С с максимумом при $+175^\circ\text{C}$, обозначающего фазовый переход, о чем свидетельствует рост частоты затухающих колебаний от 1.3 до 1.7 Гц и отрицательный дефект модуля $\Delta G_c = -0.71$ (рис. 1б, кривая 1). Этот процесс менее интенсивный. Он является сложным, что видно из искажения формы пика С-потерь со стороны высоких значений температуры. Данный фазовый диссипативный процесс связан с распадом кристаллической фазы в структуре хитозана при нагревании; подобный распад происходит также при переходе хитозана в основную форму при обработке NaOH. Распад кристаллической структуры подтверждается различием рентгенограмм для солевой и основной формы. Степень кристалличности для солевой формы можно считать равной 79%, в то время как для основной формы она оценивается как 37%.

Качественно спектры обеих химических форм хитозана в интервале температуры от -130 до $+200^\circ\text{C}$ совпадают. Однако в области температуры $95\text{--}100^\circ\text{C}$ для основной формы хитозана α -пик стеклования не обнаруживается. Вместо него прослеживается широкий β -пик средней интенсивности с максимумом при 130°C , связанный, по-видимому, с подвижностью звеньев основной полимерной цепи, что подтверждается видом температурно-частотной зависимости (рис. 1б, кривая 2). Частота затухающих колебаний не меняется вплоть до температуры 220°C . Из анализа частоты затухающих колебаний видно, что уровень падения невелик и достигает только 2 Гц, тогда как при процессах расстекловывания для всех исследованных таким методом полимеров частота затухающих колебаний составляет 1.1–1.2 Гц. Можно сделать вывод, что макромолекула приобретает только частичную подвижность. Анализируя далее спектр основной формы хитозана видно, что при температуре 240°C происходит резкое падение частоты от 2.0 до 1.3 Гц, $\Delta G = 0.58$ и проявляется релаксационный α -пик стеклования. Сразу вслед за этим при температуре 275°C происходит термическое разложение [16], карбонизация, сопровождающиеся повышением частоты от 1.3 до 1.5 Гц, и отрицательным дефектом модуля $\Delta G = -51$. Основная форма хитозана характеризуется наличием интенсивного α -процесса стеклования, отсутствующего в рассматриваемой области на спектре $\lambda = f(T)$ для солевой формы. Форма пика α потерь близка к трапецеидальной с большой продолжительной постоянной диссипацией в области от 250 до 280°C (рис. 1а, кривая 2). Отсюда следует, что механизм диссипации, вы-

званный данный процесс, сложный, включающий, как минимум, два процесса.

Таким образом, продемонстрированы существенные различия между динамической структурой хитозана в солевой и основной форме, зависящие от присутствия ацетатного противоиона и связанной воды. Это различие проявляется в том, что для солевой формы наблюдаются два интенсивных пика потерь с максимумами при -18 и $+95^\circ\text{C}$, которые не обнаруживаются для основной формы. Пик стеклования хитозана в основной форме, соответствующий 240°C , почти совпадает с температурой термического разложения, составляющей $260\text{--}270^\circ\text{C}$, тогда как в солевой форме виден пик стеклования при 95°C .

Каждому локальному диссипативному процессу поставлено в соответствие изменение физико-механических характеристик, определенное по величине и знаку дефекта модуля. Локальное изменение физико-химических характеристик в отдельных температурных интервалах влечет общее изменение модуля сдвига всей системы. Экспериментально установлено существование отрицательного значения дефекта модуля сдвига, обусловленного структурными изменениями в исследуемом материале. Обобщенный дефект модуля у основной формы хитозана меньше, свидетельствуя о том, что материал на ее основе является более жестким и менее удобным в эксплуатации.

Рентгеноструктурный анализ и инфракрасная спектроскопия проведены в Центре коллективного пользования физическими методами исследования Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хитозан / Под ред. К.Г. Скрябина, С.Н. Михайлова, В.П. Варламова. М.: Центр “Биоинженерия” РАН, 2013.
2. *Narimane M.-B., Helene De B., Christophe V., Fabrice A.* // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. P. 41257.
3. *Zhao J., Han W., Chen H., Tu M., Zeng R., Shi Yu., Cha Zh., Zhou Ch.* // Carbohydr. Polym. 2011. V. 83. № 34. P. 1541.
4. *Zotkin M.A., Vikhoreva G.A., Kechekyan A.S.* // Polymer Science B. 2004. V. 46. № 1–2. P. 39.
5. *Zotkin M.A., Vikhoreva G.A., Smotrina T.V., Derbenev M.A.* // Fibre Chem. 2004. V. 36. № 1. P. 16.
6. *Матушкина Н.Н.* // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. 2016. № 12. С. 24.
7. *Бузинова Д.А., Абрамов А.Ю., Шиповская А.Б.* // Изв. Саратовского ун-та. 2011. Т. 11. Сер. Химия. Биология. Экология. Вып. 2. С. 31.
8. *Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Yu., Kchlebnirova O.A.* // Polymer Science A. 2015. V. 57. № 2. P. 123.

9. Ломовской В.А. // *Материаловедение*. 2007. № 2. С. 3.
10. Бобрицкая Е.И., Кастро Р.А., Темнов Д.Э. // *Физика твердого тела*. 2013. Т. 55. № 1. С. 193.
11. Afanas'eva N.V., Petrova V.A., Vlasova E.N., Gladchenko S.V., Khayrullin A.R., Volchek B.Z., Bochek A.M. // *Polymer Science A*. 2013. V. 55. № 12. P. 738.
12. Ageev E.P., Vikhoreva G.A., Zotkin M.A., Matushkina N.N., Gerasimov V.I., Zezin S.B., Obolonkova E.S. // *Polymer Science A*. 2004. V. 46. № 12. P. 1245.
13. Смотрина Т.В., Смотрин В.А., Стоянов О.В. // *Вест. технол. ун-та*. 2015. Т. 18. № 16. С. 18.
14. Mogilevskaya E.L., Akopova T.A., Zelenetskii A.N., Ozerin A.N. // *Polymer Science A*. 2006. V. 48. № 2. P. 116.
15. Dresvyanina E.N., Dobrovolskaya I.P., Smirnov V.E., Popova E.N., Vlasova E.N., Yudin V.E. // *Polymer Science A*. 2018. V. 60. № 2. P. 179.
16. Кучина Ю.А., Долгопятова Н.В., Новиков В.Ю., Ковалова И.Н., Принцева М.Ю., Сагайдачный В.А. // *Вестн. Московского гос. технол. ун-та*. 2015. Т. 18. № 1. С. 94.