

СМЕСИ
ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:547.995

ЛОКАЛЬНЫЕ ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В КОМПОЗИТНОЙ СИСТЕМЕ ХИТОЗАН–ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ

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

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

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

Поступила в редакцию 22.02.2019 г.

После доработки 27.03.2019 г.

Принята к публикации 10.04.2019 г.

Методом свободно затухающих крутильных колебаний получены и проанализированы спектры внутреннего трения в системе хитозан–поливиниловый спирт в широком температурном интервале. Определен дефект модуля, характеризующий физико-механические характеристики системы. Установлено, что композитный материал в виде пленки, имеющий различное соотношение компонентов, представляет собой неоднородную (дисперсную) систему, где при конкретном соотношении компонентов дисперсионной средой является поливиниловый спирт. Показано существование двух пиков стеклования на температурной зависимости $\lambda = f(T)$, вызванное диссипативными процессами каждого индивидуального компонента, составляющего смесевую пленку.

DOI: 10.1134/S2308112019040114

Основной задачей физико-химической механики композитов является анализ совокупного взаимодействия химической природы, строения и структуры – синтез композитов с заданными свойствами.

Для решения вопросов данного направления наиболее удобно использовать композитную систему хитозан–поливиниловый спирт, в которой соотношение исходных компонентов может варьироваться в интервале 0–100%. Кроме того, данная композитная система довольно востребована на практике. Исследования в данной области позволяют решить не только несколько конкретных задач применения композита хитозан–ПВС и определить влияние соотношения компонентов на физико-механические характеристики в соответствующих областях упругости и локальной неупругости, но и провести теоретический анализ изменения этих характеристик с определенных модельных феноменологических предположений о композите как совокупности квази-независимо реагирующих на внешнее деформирующее воздействие, структурно-кинетических подсистем, каждая из которых дает свой вклад в свойства композита в качестве системы в целом.

Системам хитозан–поливиниловый спирт посвящен целый ряд работ [1–6]. Отдельно следует упомянуть труды некоторых авторов, всесторонне изучавших влияние молекулярной массы и

степени дезацетилирования хитозана и поливинилового спирта [7] на свойства смесевых пленок и на кинетику сорбции воды [8] такими композициями. Также исследовали гидрогели, содержащие хитозан и поливиниловый спирт с точки зрения использования их в медицине [9, 10].

Композиты из хитозана и поливинилового спирта изучают как с целью улучшения физико-механических свойств пленок хитозана, так и с целью придания пленкам ПВС уникальных свойств хитозана.

Композиты создаются различными способами: например, из сухих компонентов путем воздействия давления и сдвиговых напряжений [11], поливом на подложку смесей компонентов в общем растворителе [12, 13]. Кроме того, интерес вызывают органо-неорганические гибридные пленки [14]. Представлен также способ создания криогелей поливинилового спирта, наполненных частицами хитозана [15]. При формировании хитозановых волкон (нановолокон) ввиду высокой жесткости заряженных цепей хитозана для снижения вязкости формовочных растворов применяется введение гибкоцепного полимера (поливинилового спирта) [16–18].

Цель данной работы – изучение локальных диссипативных процессов по спектрам внутреннего трения в композитных пленках хитозан – ПВС, полученных из растворов в общем раство-

рителе, выявление влияния добавок ПВС на структуру, физико-химические и физико-механические характеристики получаемой композитной системы хитозан–ПВС.

Ранее в работах [19, 20] были изучены и описаны индивидуальные спектры внутреннего трения как ПВС, так и хитозана. Установлено, что спектр внутреннего трения ПВС в интервале температуры от -150 до $+350^\circ\text{C}$ содержит три локальных диссипативных процесса разной интенсивности: γ при $T_{\beta \max} = -35^\circ\text{C}$, α при $T_{\alpha \max} = 61^\circ\text{C}$ и δ при $T_{\delta \max} = 195^\circ\text{C}$. Диссипативные процессы α и γ имеют релаксационный механизм внутреннего трения, δ -процесс – фазовый механизм внутреннего трения.

Кроме того, в интервале температуры от -150 до $+90^\circ\text{C}$ наблюдаются три мало интенсивных диссипативных процесса μ_{Lda} , μ_{c} и μ_{H} , которые обусловлены наличием в структуре ПВС различных форм воды: аморфной μ_{Lda} , кубической μ_{c} и гексагональной μ_{H} [20].

Спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ хитозана основной и солевой структур в этом же интервале температуры показали, что для обеих форм хитозана при $T = -55^\circ\text{C}$ наблюдается μ -пик диссипативных потерь [21]. Однако спектры $\lambda = f(T)$ солевой и основной форм существенно различаются в интервале температуры от 50 до 300°C . Для основной формы характерно наличие β -процесса релаксации, который не прослеживается в солевой форме. Кроме того α -процесс для солевой формы наблюдается при значительно более низких значениях температуры, чем в основной форме.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения композитной системы хитозан–ПВС использовали хитозан производства Закрытого акционерного общества “Биопрогресс” (Россия), синтезированный щелочным дезацетилизацией крабового хитина со степе-

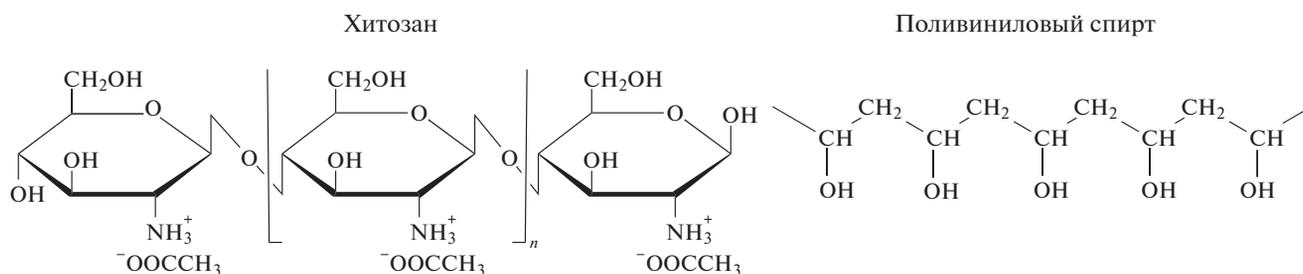
ню дезацетилирования 78% и молекулярной массой 12×10^4 , а также поливиниловый спирт марки “MOWIOL Kurary Specialines Europe” со степенью гидролиза 88% и молекулярной массой 68×10^3 . Молекулярную массу ПВС определяли вискозиметрически.

Навески каждого компонента смешивали и заливали 2% водным раствором уксусной кислоты. Приготовленную смесь оставляли на одни сутки при периодическом перемешивании, затем прогревали до температуры 90°C до полного растворения. Композитные пленки получали поливом приготовленной смеси на поверхность полипропиленовых кювет и высушивали в течение нескольких суток до полного испарения растворителя и свободного отделения пленок от подложки. Толщина пленок составляла 0.5 мм. Пленки высушивали в течение длительного времени в сушильном шкафу при температуре 90°C до постоянного веса, после чего выдерживали в эксикаторе над хлористым кальцием в течение всего эксперимента. Вес контролировали на аналитических весах перед каждым измерением.

Спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурные зависимости частоты $\nu = f(T)$ изучали на горизонтальном крутильном маятнике в режиме свободно затухающих крутильных колебаний в широком диапазоне температуры от -150 до 350°C с шагом нагревания в 1° , как подробно описано в работе [19]. Суть метода и прибор представлены в работе [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены спектры внутреннего трения ПВС и хитозана, на рис. 1б отображены температурные зависимости частоты свободно затухающих колебаний для исследуемых компонентов соответственно. Химическое строение каждого компонента представлено на схеме:



На спектрах хорошо видны различия в индивидуальных свойствах каждого из компонентов. Локальные диссипативные процессы, присутствующие в обеих агрегатных структурно-кинетических системах, – это γ - и α -процессы релаксации.

В системе ПВС α -процесс, связанный с сегментальной подвижностью макромолекул, расположен при более низких значениях температуры, чем в системе хитозана (таблица 1). Интенсивность α -процесса релаксации $\lambda_{\alpha \max}$ для

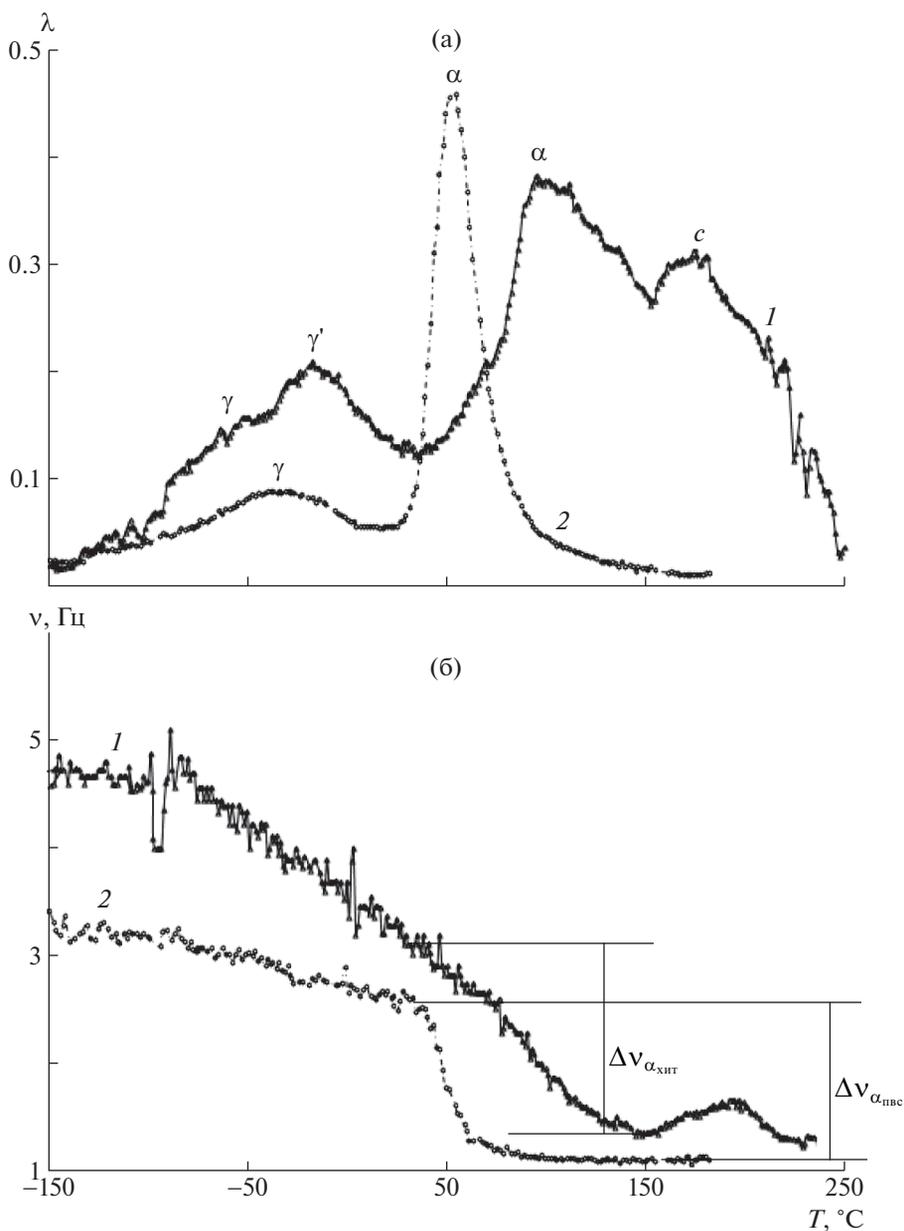


Рис. 1. Спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ (а) и температурно-частотные зависимости $\nu = f(T)$ (б) образцов хитозана (1) и ПВС (2).

системы ПВС значительно превосходит величину диссипативных потерь этого же процесса в хитозане (рис. 1а; таблица).

Анализ данных $\nu = f(T)$ показал, что температурная зависимость частоты ν колебательного процесса, возбужденного в образце, позволяет вычислить модуль сдвига G для каждого диссипативного процесса и определить дефект модуля ΔG для выявленного диссипативного процесса.

Для характеристики феноменологического механизма диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения $\lambda = f(T)$ используется поня-

тие дефекта модуля, который рассчитывается по формуле, приведенной в работе [21]:

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

где $G_0(T_0)$ – модуль сдвига; $\nu_0(T_0)$ – частота при температуре T_0 , отвечающей началу отклонения экспериментальной зависимости $\nu_i(T_i)$ от теоретической $\nu_0(T_0)$; $G_i(T_i)$ и $\nu_i(T_i)$ – модуль и частота при температуре T_i , соответствующей окончанию отклонения, как показано на рис. 1б. Характер отклонений $\Delta \nu = f(T)$ и $\Delta G = f(T)$ для разных дис-

Таблица 1. Релаксационные характеристики композитных пленок хитозан–ПВС с различным содержанием компонентов

Состав композита ПВС, %	$T_{max}, ^\circ\text{C}$					Диапазон изменения частот, Гц					Дефект модуля сдвига ΔG				
	γ	γ'	$\alpha_{\text{ПВС}}$	$\alpha_{\text{ХИТ}}$	ϵ	γ	γ'	$\alpha_{\text{ПВС}}$	$\alpha_{\text{ХИТ}}$	ϵ	γ	γ'	$\alpha_{\text{ПВС}}$	$\alpha_{\text{ХИТ}}$	ϵ
0	-55	-18	—	100	175	4.7–4.0	4.0–3.20	—	3.20–1.30	1.30–1.70*	0.28	0.36	—	0.83	-0.71
10	-55	-15	55	100	180	—	3.44–2.90	2.63–1.90	1.91–1.18	1.18–1.38*	—	0.29	0.48	0.61	-0.37
20	-55	-11	55	92	160	3.05–2.79	2.89–2.50	2.50–1.71	1.71–1.22	1.21–1.38*	0.1	0.25	0.53	0.49	-0.31
40	-55	-16	55	89	180	3.71–3.48	3.48–2.81	2.81–1.44	1.44–1.14	1.14–1.25*	0.12	0.22	0.73	0.37	-0.20
50	-47	-15	60	—	180	2.87–2.65	2.65–2.50	2.50–1.14	—	1.14–1.20*	0.21	0.21	0.79	—	-0.11
90	-43	—	55	—	—	3.29–2.91	—	2.77–1.10	—	—	0.22	—	0.84	—	—
100	-34	—	55	—	—	3.25–2.62	—	2.62–1.10	—	—	0.35	—	0.82	—	—

*Повышение частоты колебательного процесса.

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

Расчет дефекта модуля ΔG_α для α -процесса ПВС и хитозана по приведенной формуле представил значения $\Delta G_\alpha \sim 0.83$ для ПВС и $\Delta G_\alpha \sim 0.82$ для хитозана (табл. 1).

Кроме того, температурный интервал проявления α -процесса на высоте интенсивности потерь $\lambda_{\alpha/2}$ для ПВС значительно меньше ($\Delta T_\alpha = 80^\circ\text{C}$), а для хитозана $\Delta T_\alpha = 100^\circ\text{C}$. Это свидетельствует о том, что область неупругой реакции агрегатной системы хитозана на внешнее деформирующее воздействие значительно шире, чем у ПВС.

При рассмотрении положения пиков диссипативных потерь в области отрицательных значений температуры (рис. 1) видно, что каждому индивидуальному компоненту соответствует γ -пик, находящийся в разных диапазонах температурной оси. Так, ПВС имеет γ -пик в области от -30 до -40°C . Хитозан имеет γ -пик в области от -50 до -60°C , что характерно для полисахаридов, и еще один γ -пик при -18°C , обусловленный присутствием сложных ацетатных противоионов группы NH_3^+ , как описано в работе [21].

На рис. 2а представлены сравнительные спектры индивидуальных компонентов и спектр смеси пленки, содержащей 80 мас. % хитозана и 20 мас. % ПВС. На рис. 2б изображены температурно-частотные зависимости затухающих крутильных колебаний, возбужденных в исследуемых пленках. В отрицательной области наблюдается значительное снижение интенсивности γ -пика и

смещение его в область более высоких значений температуры (таблица). Это вызвано взаимодействием групп NH_3^+ хитозана и OH -групп ПВС.

При рассмотрении α -пиков, обусловленных сегментальной подвижностью макромолекул, видно четкое проявление пика потерь каждого индивидуального компонента, однако несколько смещенное по температурной шкале для хитозана (рис. 2а, кривая 3). Интенсивность их проявления становится значительно меньше. Рассчитанный дефект модуля α -процессов компонентов свидетельствует о снижении их значений $\Delta G_{\alpha \text{ ПВС}} = 0.53$ и $\Delta G_{\alpha \text{ ХИТ}} = 0.49$ (табл. 1).

Спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости композитных пленок с различным соотношением компонентов представлены на рис. 3. При анализе спектров в отрицательной области, а именно γ -пиков, видно, что при содержании ПВС в пленке 10%, хитозановый пик поглощает пик, относящийся к ПВС, который становится едва заметным при -55°C . На спектре четко виден только пик при -15°C , обусловленный присутствием сложных ацетатных противоионов группы NH_3^+ в хитозане. При дальнейшем увеличении содержания ПВС γ -пик, относящийся к ПВС, становится более четким. При соотношении компонентов в равном количестве γ -пики обоих компонентов проявляются в виде одного широкого пика (рис. 3е). При содержании ПВС в системе 90% хитозановый пик полностью исчезает и остается только γ -пик ПВС, смещенный в сторону низких значений температуры (-43°C) (рис. 3ж; табл. 1).

Далее было рассмотрено изменение положения α -пика при различном составе композитной системы. При добавлении 10% ПВС в исходный

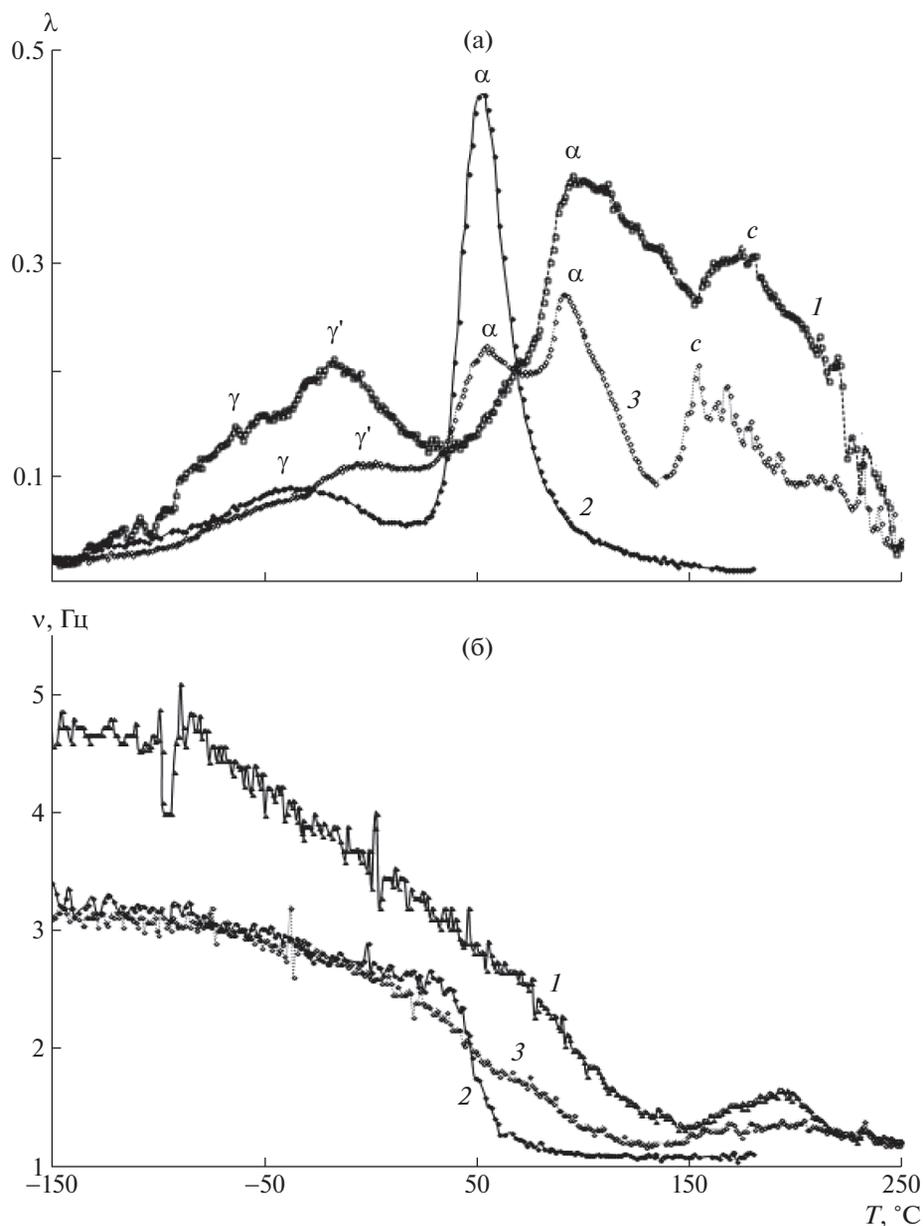


Рис. 2. Спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ (а) и температурно-частотные зависимости $\nu = f(T)$ (б) композитной пленки хитозан–ПВС (массовое соотношение компонентов 80 : 20) (3) в сравнении со спектрами исходных компонентов хитозана (1) и ПВХ (2).

раствор видно наличие двух α -пигов. Расположение их на температурной оси соответствует каждому индивидуальному компоненту 55 и 100°C соответственно (рис. 3б). При добавлении 20% ПВХ оба α -пика проявляются более четко, но их положение меняется, температура каждого – 55 и 92°C соответственно. Такую смесь по характеру поведения можно назвать как смесь несовместимых компонентов. Число каждого из релаксационных переходов соответствует числу компонентов. Эти данные хорошо согласуются с выводами работы [3].

На спектре $\lambda = f(T)$ для пленки, содержащей 40% ПВХ, наблюдается один интенсивный α -пик при 55°C и один слабоинтенсивный вырождающийся пик, относящийся к хитозану, при 89°C. При содержании в пленке компонентов в равных массовых соотношениях образуется один общий широкий пик стеклования с максимумом при $T_{\alpha \max} = 55^\circ\text{C}$. Такую систему можно рассматривать как гетерогенную систему, где проявляются свойства только одного компонента, и дисперсионной средой становится поливиниловый спирт, а дисперсной фазой – включения частиц хитоза-

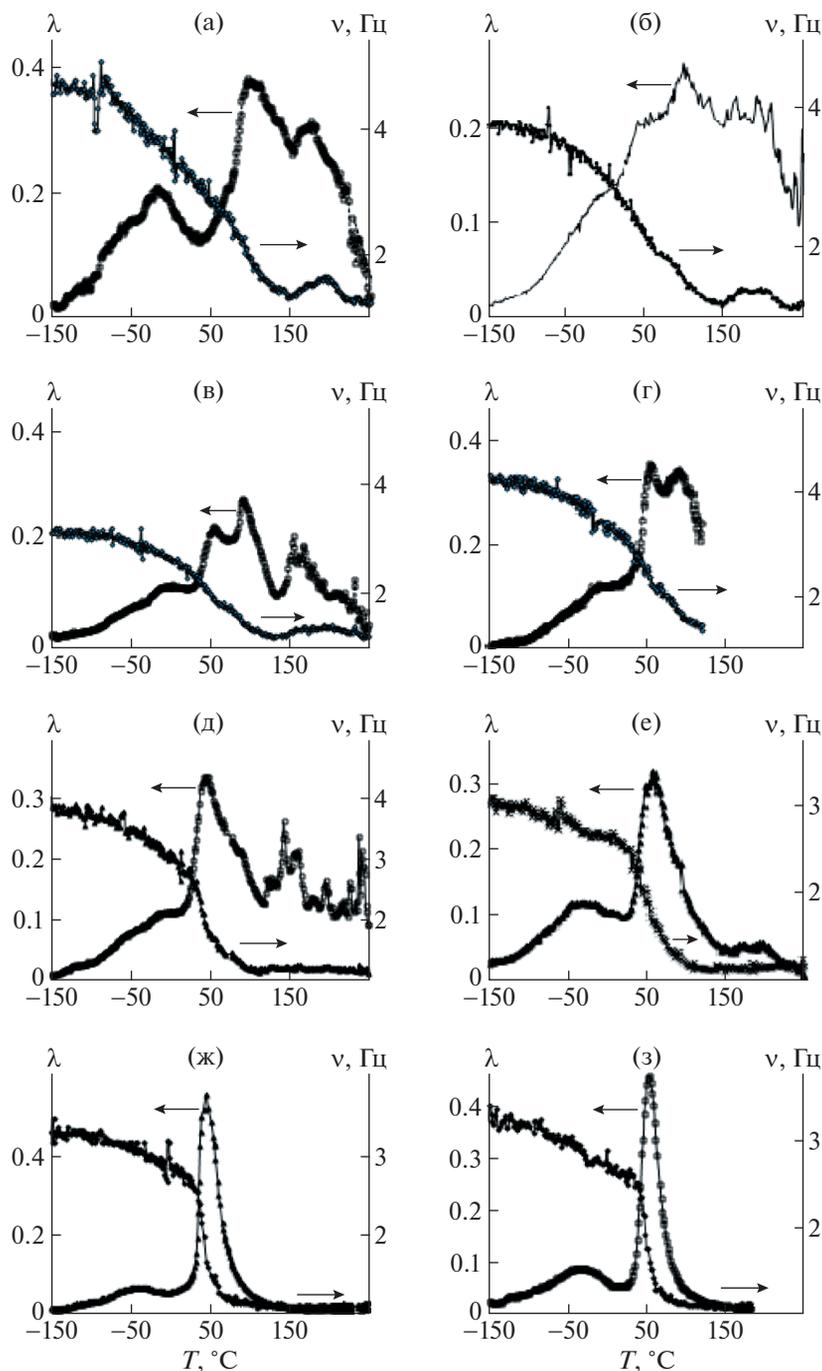


Рис. 3. Изменение спектров внутреннего трения композитной пленки хитозан–ПВС в зависимости от содержания ПВС 0 (а), 10 (б), 20 (в), 30 (г), 40 (д), 50 (е), 90 (ж) и 100 мас. % (з) в исходной смеси компонентов.

на, которые вносят свой вклад в спектры, изменяя характер пика диссипативных потерь. Происходит обращение фаз, как описано в работах [3, 4]. Дальнейшее повышение содержания ПВС до 90% придает композитной пленке полностью свойства ПВС. Аналогичные данные, полученные методом структурно-морфологических исследований, приведены в работе [4].

Изменение рассчитанного дефекта модуля сдвига всех диссипативных процессов, наблюдаемых в композитных пленках, представлено в таблице. Установлено, что при увеличении содержания ПВС в композите в от 10 до 90 мас. % дефект модуля $\Delta G_{\alpha_{\text{хит}}}$ -процесса снижается, а $\Delta G_{\alpha_{\text{ПВС}}}$ -процесса – повышается. Суммарный дефект модуля расширяется в температурном интервале, что

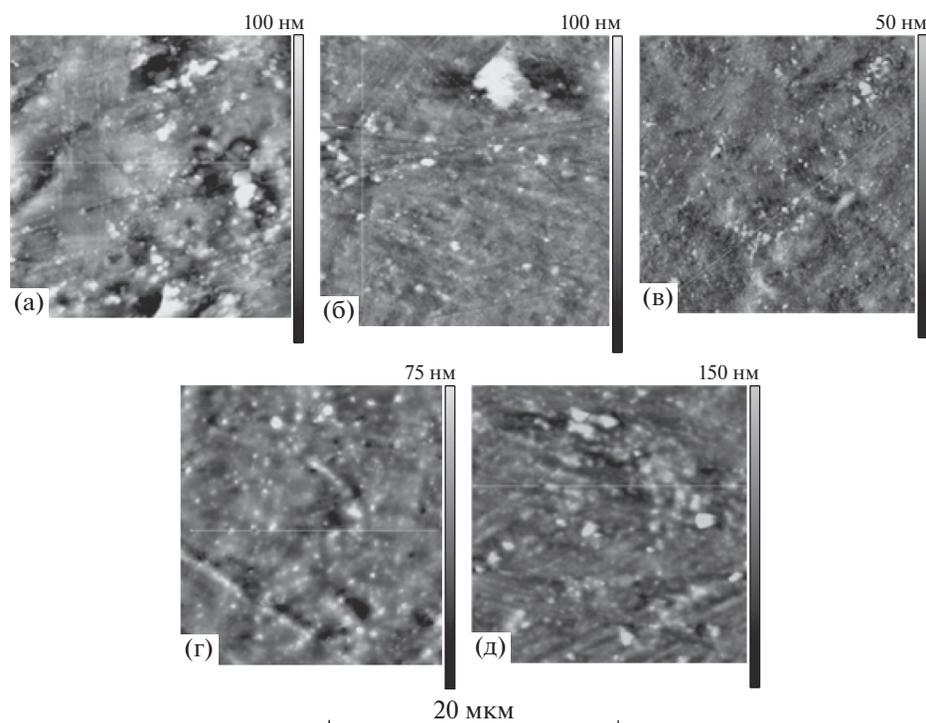


Рис. 4. АСМ-изображения композитных пленок хитозан–ПВС в зависимости от содержания ПВС 0 (а), 10 (б), 30 (в), 50 (г) и 90 мас. % (д) в исходной смеси компонентов. Среднеквадратичная шероховатость поверхности $R_q = 39\text{--}45$ (а), 21–28 (б), 15.6 (в), 20.6 (г) и 47.8 нм (д).

свидетельствует о повышении пластических свойств материала, снижении его хрупкости и, таким образом, расширению его эксплуатационных свойств.

Методом атомно-силовой микроскопии была проанализирована топография поверхности пленок смесей хитозана с ПВС. Использован «АСМ Enviroscope» фирмы «Bruker» в полуконтактном режиме, кантилевер NSG-01 фирмы «TipsNano» с резонансной частотой ~ 100 кГц, коэффициент жесткости ~ 10 Н/м, радиус иглы 10 нм. Обработка изображений осуществлена по программе «Nanoscope Analysis» фирмы «Bruker». Была вычислена среднеквадратичная шероховатость поверхности R_q , по которой в основном сравнивались поверхности пленок. Характер микрорельефа полученных пленок зависит от концентрации компонентов. При добавлении ПВС формируется более плотная структура с меньшей шероховатостью поверхности. Так, при содержании ПВС в смеси 10 мас. % образуется более равномерная структура пленок по сравнению с пленкой хитозана, где характерно объединение зерен структуры в гроздь. Происходит снижение шероховатости от $R_q = 45$ нм (рис. 4а) до $R_q = 20$ нм (рис. 4б), обусловленное взаимодействием специфических функциональных групп (гидроксила и амида), присутствующих в цепях макромолекул поливинилового спирта и хитозана, что вызывает увели-

чение молекулярной упаковки цепей. Наименьшей шероховатостью обладают пленки с содержанием 30 мас. % ПВС (рис. 4в). При содержании более 50 мас. % ПВС происходит укрупнение частиц отдельной фазы хитозана в объеме смесевой пленки и шероховатость поверхности увеличивается вплоть до $R_q = 47.8$ нм (рис. 4г, 4д).

Полученные спектры $\lambda = f(T)$ и анализ температурно-частотных зависимостей свободных затухающих колебаний $\nu = f(T)$ как в чистых компонентах, так и в смесевой пленке в областях пиков диссипативных потерь, позволили определить дефект модуля сдвига. Показано, что уже малая концентрация ПВС в композите влияет на спектр внутреннего трения, на физико-механические характеристики и на величину дефекта модуля ΔG . Начиная с 10 и до 40 мас. %, на спектре внутреннего трения проявляются два пика стеклования, но каждый пик потерь снижает свою интенсивность. В области концентраций композита, где оба пика стеклования накладываются друг на друга, общий пик проявляется ниже на температурной шкале, чем температура α -пика хитозана.

Исходя из представленных данных, композит хитозан–ПВС представляет собой гетерогенную дисперсную систему, в которой в определенной области составов происходит обращение фаз, влияющее на изменение релаксационных характеристик.

Исследования топографии поверхности выполнены на АСМ-микроскопе Центра коллективного пользования физическими методами исследования Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук. Работа выполнена в рамках Госзадания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хитозан / Под ред. К.Г. Скрябиной, С.Н. Михайлова, В.П. Варламова. М.: Центр "Биоинженерия" РАН, 2013.
2. Grebennikov S.F., Vnuchkin A.V., Sashina E.S. // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. № 7. P. 1189.
3. Внучкин А.В. Дисс. ... канд. хим. наук. СПб.: ИВС, 2009.
4. Чалых А.Е., Петрова Т.Ф., Матвеев В.В., Герасимов В.К., Хасбиуллин Р.Р. // XXV Всерос. конф. и 16 школ молодых ученых / Под ред. А.А. Щербинной. М., 2018. С. 384.
5. Внучкин А.В., Сашина Е.С., Добровольская И.П., Попрядухин П.В. // Вестн. Санкт-Петербургского гос. ун-та технологии и дизайна. Сер. Естественные и технические науки. 2010. № 1. С. 3.
6. Sashina E.S., Vnuchkin A.V., Novoselov N.P. // Russ. J. Appl. Chem. 2006. T. 79. № 10. С. 1643.
7. Lewandowska K. // Termochim. Acta. 2009. V. 493. P. 42.
8. Mucha M., Ludwiczak S., Kawinska M. // Carbohydr. Polym. 2005. V. 62. P. 42.
9. Kim S.J., Park S.J., Kim S.I. // React. Functional Polym. 2003. V. 55. P. 53.
10. Wang T., Turhan M., Gunasekaran S. // Polym. Int. 2004. V. 53. P. 911.
11. Ozerin A.N., Perov N.S., Zelenetskii A.N., Akopova T.A., Ozerina L.A., Kechek'yan A.S., Surin N.M., Vladimirov L.V., Yulovskaya V.D. // Nanotechnol. Russ. 2009. V. 4. № 5–6. P. 331.
12. Кулиш Е.И., Колесов С.В. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 9. С. 1511.
13. Mukhina V.R., Pastukhova N.V., Semchikov Yu.D., Smirnova L.A., Kir'yanov K.V., Zherenkov N.N. // Polymer Science A. 2001. V. 43. № 10. P. 1034.
14. Tyukova I.S., Suvorova A.I., Okuneva A.I., Shishkin E.I. // Polymer Science B. 2010. V. 52. № 9–10. P. 564.
15. Подорожко Е.А., Лунев И.А., Рябев А.Н., Кильдеева Н.Р., Лозинский В.И. // Коллоидн. журн. 2015. Т. 77. № 2. С. 197.
16. Сони́на А.Н., Симаненкова О.М., Вихорева Г.А., Гальбрайт Л.С. // Композ. наноструктуры. 2012. № 2. С. 44.
17. Дресвянина Е.Н., Добровольская И.П., Внучкин А.В., Попрядухин П.В. // Изв. Высш. учебных заведений. Технология легкой промышленности. 2011. Т. 11. № 1. С. 48.
18. Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Y., Khlebnikova O.A. // Polymer Science A. 2015. V. 57. № 2. С. 123.
19. Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Y., Khlebnikova O.A., Galushko T.B. // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 3. P. 284.
20. Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Yu., Khlebnikova O.A. // Mechan. Comp. Mater. 2018. V. 54. № 6. P. 1173.
21. Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Yu., Galushko T.B. // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 1. P. 46.
22. Ломовской В.А. // Научн. приборостроение. 2019. Т. 29. № 1. С. 33.