

Термоактивационная и диэлектрическая спектроскопия пленок хитозана

© Е.И. Бобрицкая, Р.А. Кастро, Д.Э. Темнов

Научно-исследовательский институт физики Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: tde@ Herzen.spb.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 29 мая 2012 г.)

Методами диэлектрической и термоактивационной спектроскопии исследованы полимерные пленки на основе хитозана. В диапазоне температур 0–150°C обнаружены два релаксационных процесса: широкий α -пик в области 120°C и β -пик в области 20°C. β -пик может быть обусловлен наличием в полимере связанной воды и/или уксусной кислоты, оставшейся после процесса деацетилирования, α -пик — активацией проводимости хитозана. Рассчитаны энергии активации релаксационных процессов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ.

1. Введение

Необходимость рационального использования природного сырья определяет все возрастающий интерес к комплексному использованию природных ресурсов, в том числе океана. Одним из важных в практическом отношении компонентов морских растений и животных являются полисахариды — высокомолекулярные соединения, построенные из элементарных звеньев моносахаридов, соединенных между собой гликозидными (ацетальными) связями. Этот класс биополимеров относится к числу наиболее распространенных в природе органических соединений. Исследование и применение таких полимеров становятся одним из наиболее актуальных направлений физической химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Их использование позволяет создавать важные технические полимерные материалы: сорбенты, флокулянты, добавки к буровым растворам, биоразлагаемые упаковочные материалы и др. [1]. Важной областью применения биополимеров является медицина (создание биологически активных препаратов, материалов для капсулирования лекарств и т.д.) [2]. Одним из наиболее перспективных для решения указанных проблем является уникальный полимер хитозан, получаемый различными способами из природного биополимера хитина и обладающий уникальным сочетанием ряда полезных свойств, таких как устойчивость к радиации, высокая сорбционная способность, биосовместимость с живыми тканями, биоинертность и биodeградируемость. Последние из указанных свойств данного природного полимера обуславливают широкое использование хитозана в медицине, в том числе для создания биоразлагаемых матриц при выращивании биологических тканей. Выступающая в качестве подложки для размножающихся клеток пленка хитозана должна в этом случае обеспечивать хорошую адгезию и совместимость с биологической материей,

быть достаточно для придания ей нужной формы и получения различных структур. Не последнюю роль в формировании перечисленных свойств хитозановой основы играют ее электрические характеристики, такие как проводимость и стабильность электростатического состояния, а также структура поверхности [3].

В настоящей работе для изучения электрофизических свойств пленок хитозана использовались методы диэлектрической и термоактивационной спектроскопии.

2. Диэлектрическая спектроскопия

Диэлектрические свойства пленок хитозана со степенью деацетилирования $\sim 95\%$ толщиной 60–80 μm исследовались в частотном диапазоне 10^2 – 10^6 Hz и в температурном интервале от -60 до $+150^\circ\text{C}$ на диэлектрическом спектрометре „Concept 41“ фирмы Novocontrol Technologies GmbH (Германия), в состав которого входят анализатор импеданса высокого разрешения ALPHA-ANB, криостат с измерительной ячейкой, система термостатирования Novocool Cryosystem и система испарения и подачи газообразного азота. В процессе измерения образцы располагались в атмосфере паров азота, и на них подавалось измерительное напряжение 0.2–1 V. Температура стабилизировалась с точностью $\sim 0.3^\circ\text{C}$.

На рис. 1 представлена температурная зависимость фактора диэлектрических потерь ϵ'' в исследуемых образцах. Как видно из рисунка, в указанном выше интервале температур и частот существует два основных релаксационных процесса. При низких температурах наблюдается β -процесс с максимумом при 20°C на частоте 1 kHz, который смещается в область более высоких частот при увеличении температуры (рис. 2). При высоких температурах проявляется α -процесс с широким максимумом в области 120°C. В данном интервале

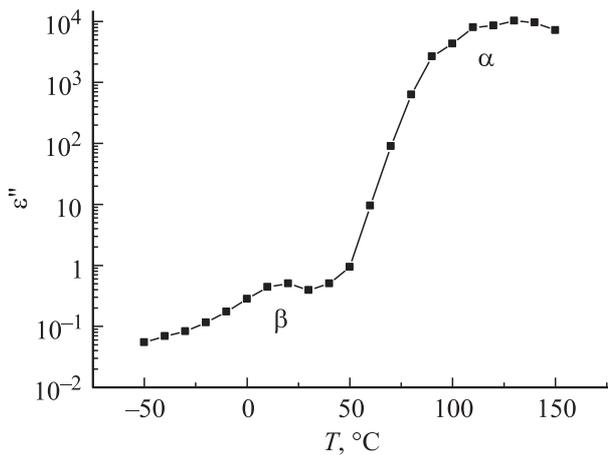


Рис. 1. Температурная зависимость фактора диэлектрических потерь в пленках хитозана, полученная на частоте $f = 1$ kHz.

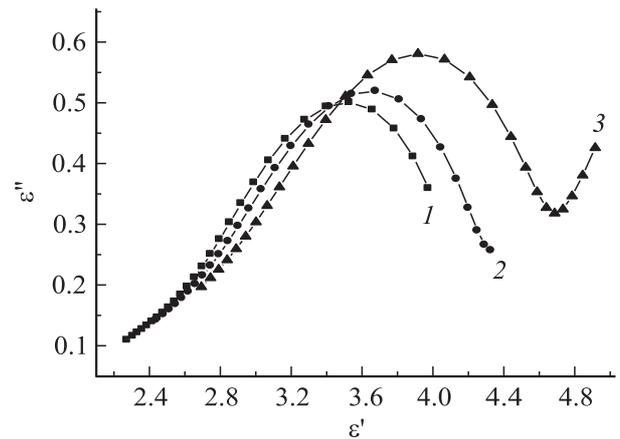


Рис. 4. Диаграмма Коула–Коула релаксационного процесса в низкотемпературной области при различных температурах. T °C: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30.

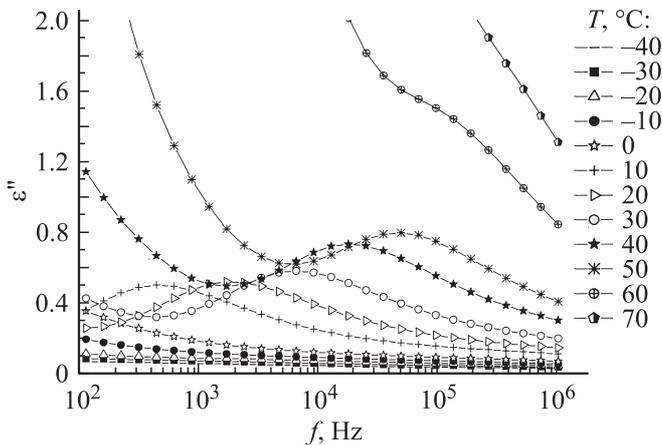


Рис. 2. Частотные зависимости фактора диэлектрических потерь в пленках хитозана в области температур -40 – 70 °C с шагом 10 °C.

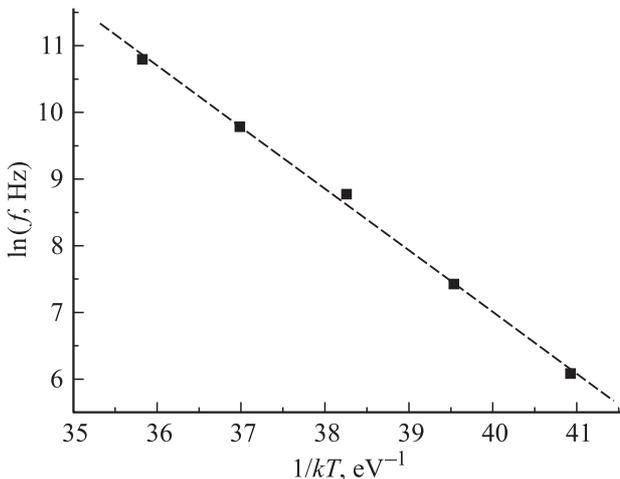


Рис. 5. Температурная зависимость β -релаксации в координатах Аррениуса.

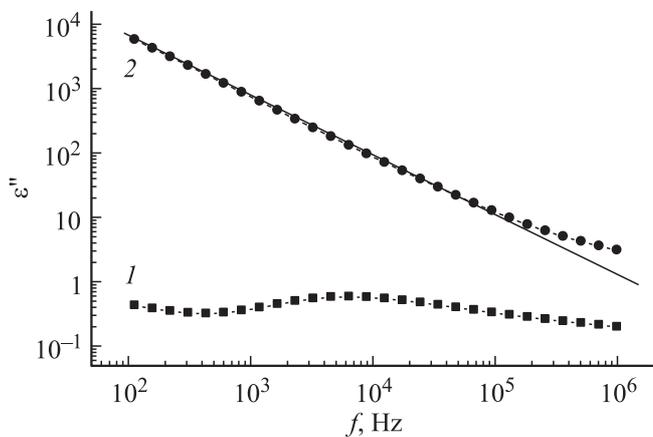


Рис. 3. Частотная зависимость фактора диэлектрических потерь в пленках хитозана при двух температурах $T = 20$ (1) и 120 °C (2).

температур ϵ'' уменьшается с увеличением частоты, что характерно для процессов проводимости (рис. 3).

Низкотемпературный релаксационный процесс может быть представлен диаграммой Коула–Коула (рис. 4), из которой следует существование недебаевского механизма релаксации с широким распределением времен релаксации. В данной температурной области релаксация может быть обусловлена в основном влиянием воды, присутствие которой приводит к возникновению водородных связей с группами $-OH$ и $-NH_2$ [4] или уксусной кислоты, испаряющейся в данной температурной области [5]. В работах [6,7] показано, что образование в полимере адсорбционного слоя толщиной около двух молекул воды приводит к расстекловыванию хитозана и других полисахаридов и сопровождается развитием сегментальной подвижности полимеров.

Температурная зависимость β -релаксации в координатах Аррениуса представлена на рис. 5. По наклону кри-

вой рассчитана энергия активации, которая составляет 20.6 ± 0.7 kcal/mol. По литературным данным энергия активации водородной связи полимерной цепи с молекулами воды колеблется от 12 kcal/mol (полиимид) до 18–19 kcal/mol (наилон-12) [8,9], что находится в удовлетворительном согласии с результатами, полученными в настоящей работе.

Диэлектрические процессы, наблюдаемые при высоких температурах (120°C и выше), характеризуются увеличением ϵ'' в области низких частот (рис. 3), что может быть объяснено проводимостью полимера. Вклад последней в общие потери может быть описан степенной функцией $\epsilon'' = \sigma_0 / (\epsilon_0 \omega^s)$, где σ_0 — проводимость на постоянном токе, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, s — параметр, определяемый природой механизма проводимости. Значения $s < 1$ указывают на существование неомического механизма переноса заряда [5]. Теоретическая кривая $\epsilon'' \sim \omega^{-s}$, представленная на рис. 3 для значения $T = 120^\circ\text{C}$, дает в диапазоне частот 10^2 – 10^4 Hz значение $s = -0.928 \pm 0.002$. Как известно, пленки хитозана содержат пленки хитозана содержат значительное количество воды, которая испаряется при нагревании образцов, а максимум ϵ'' при температуре 120°C может быть связан с процессом десорбции воды [4].

3. Термоактивационная спектроскопия

Спектры термостимулированной поляризации (ТСП) и термостимулированной деполяризации (ТСД) пленок хитозана были получены на установке TSCII (Setaram, Франция). Все измерения проводились в атмосфере гелия. Погрешность измерения температуры составляла 0.1%. Токи как поляризации, так и деполяризации измерялись с помощью электрометра Keithley с разрешающей способностью 10^{-16} А.

В случае ТСП образцы нагревались с постоянной скоростью $7^\circ\text{C}/\text{min}$ от 0 до 300°C в поле напряжен-

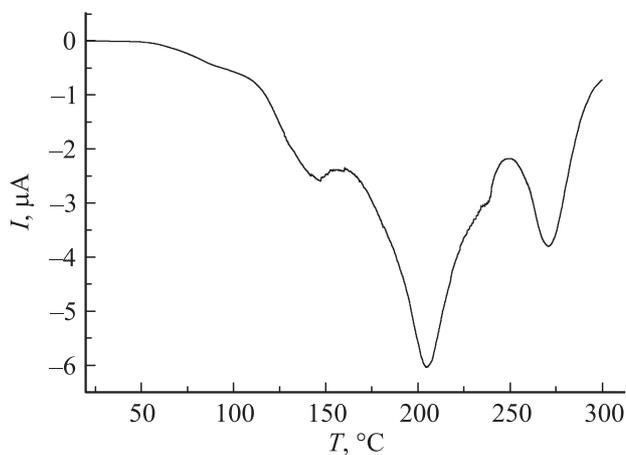


Рис. 6. Токи термостимулированной поляризации хитозана в области положительных температур.

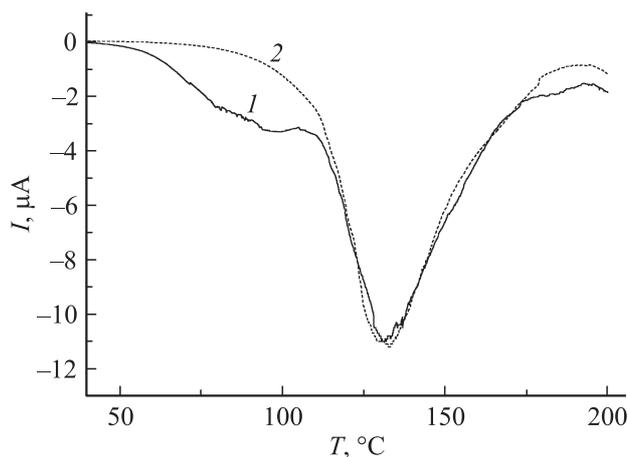


Рис. 7. Спектры ТСП для образцов хитозана. 1 — до отжига, 2 — после отжига.

ностью 100 V/min. На спектрах токов ТСП обнаружено пять релаксационных процессов в областях температур 25 – 35 , 70 – 100 , 140 – 160 , 180 – 200 и 250 – 300°C (рис. 6).

На спектрах ТСП предварительно термически обработанных (выдержанных при 80°C в течение 10 min) пленок величина первых двух пиков существенно уменьшается (рис. 7), что свидетельствует в пользу влияния испарения уксусной кислоты на релаксационные процессы в данной области температур. Существенное увеличение тока в высокотемпературной области ($T > 200^\circ\text{C}$) связано с деструкцией полимера при повышенных температурах.

В режиме ТСД образцы поляризовались в установке контактным методом в течение 2 min в электрическом поле напряженностью 100 V/min при заданной температуре поляризации T_p , затем охлаждались со скоростью $7^\circ\text{C}/\text{min}$ до 0°C в приложенном поле. После выключения поля образцы нагревались со скоростями 7 или $5^\circ\text{C}/\text{min}$ от 0 до 300°C и регистрировались токи деполяризации в режиме короткого замыкания.

На рис. 8 представлен характерный спектр ТСД для пленок хитозана, поляризованных при температуре $T_p = 20^\circ\text{C}$. На кривых ТСД наблюдаются два релаксационных процесса в области температур 50°C (β -пик) и 120°C (α -пик). Широкий высокотемпературный максимум связан с деструкцией материала.

Положение и высота β -пика существенно зависят от температуры поляризации образца (рис. 9), что может свидетельствовать о дипольном механизме поляризации с широким распределением времен релаксации от $2.1 \cdot 10^{-14}$ до $3.8 \cdot 10^{-15}$ s.

4. Заключение

В области температур 0 – 150°C обнаружено два релаксационных процесса, проявляющихся как в спектрах фактора диэлектрических потерь, так и в термоактивационных спектрах. Процесс, развивающийся в области

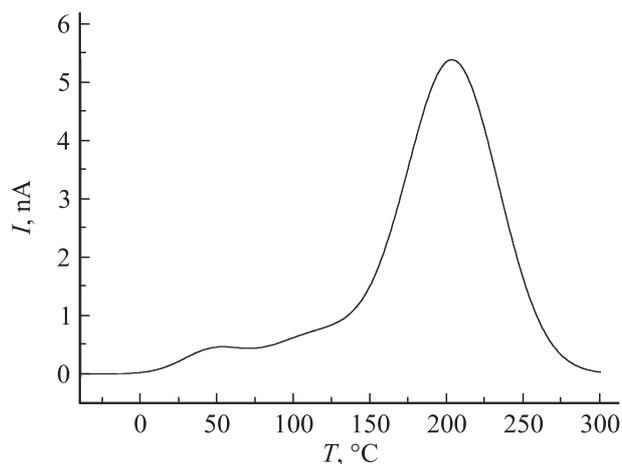


Рис. 8. Спектр ТСД для пленок хитозана, поляризованных при температуре $T_p = 20^\circ\text{C}$.

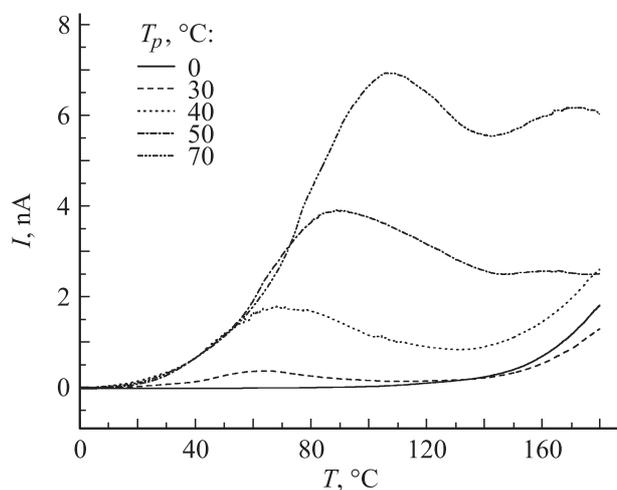


Рис. 9. Зависимость положения и высоты β -пика токов ТСД от температуры поляризации.

температур 20°C , обусловлен наличием в полимере связанной воды и/или уксусной кислоты и не наблюдается после температурного отжига образца при 80°C . Процесс, наблюдаемый при 120°C , является результатом активации неомической проводимости данного полимера. При достижении температуры порядка 200°C начинается необратимая деструкция материала.

Список литературы

- [1] Л.А. Нудьга. В кн.: Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. Наука, М. (2002). С. 141–177.
- [2] Е.А. Марквичева. Там же. С. 315–326.
- [3] К.Х. Нгуен, В.В. Ананьев. Материалы VIII Междунар. конф. студентов и молодых ученых „Экологически безопасные ресурсосберегающие технологии и средства переработки сельскохозяйственного сырья и производства продуктов питания“. М. (2009). С. 196.

- [4] A. Nogales, T.A. Ezquerro, D.R. Rueda, F. Martinez, J. Retuert. *Colloid Polym. Sci.* **275**, 419 (1997).
- [5] A. Schonhals, F. Kremer. In: *Broadband dielectric spectroscopy* / Eds A. Schonhals, F. Kremer. Springer-Verlag, Berlin (2003). Ch. 3. P. 91.
- [6] Т.В. Смотрина, А.К. Смирнов. *Коллоид. журн.* **70**, 3, 372 (2008).
- [7] Т.В. Смотрина, А.А. Павлов. *Структура и динамика молекулярных систем* **1**, 262 (2007).
- [8] B.S. Lim, A.S. Nowick, K.-W. Lee, A. Viehbeck. *J. Polym. Sci. B* **31**, 545 (1993).
- [9] J. Varlet, J.Y. Cavailé, J. Perez, G.P. Johari. *J. Polym. Sci. B* **28**, 2691 (1990).