

05

## Временная зависимость разрушения биополимерных пленок при растяжении

© Ю.В. Петров,<sup>1</sup> А.А. Чеврычкина,<sup>2</sup> В.В. Кодолова-Чухонцева,<sup>3</sup> К.А. Колбе<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем машиноведения РАН,  
199178 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
199004 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: chaa@ipme.ru

Поступило в Редакцию 11 августа 2025 г.

В окончательной редакции 23 сентября 2025 г.

Принято к публикации 29 сентября 2025 г.

Исследована временная зависимость эффектов необратимого деформирования и разрушения биополимерных пленок из хитозана в диапазоне скоростей деформации  $1.6 \cdot 10^{-3}$ –440 1/с при растяжении. Показано, что временные эффекты проявляются при существенном изменении времени, деформации и энергии разрушения, в то время как предел текучести и модуль упругости изменяются мало с изменением скорости деформации. Выявлена и описана с помощью структурно-временного подхода временная зависимость энергии и времени разрушения от скорости деформации.

**Ключевые слова:** прочность, разрушение, временные эффекты, хитозан.

DOI: 10.61011/JTF.2025.11.61596.403-24

### Введение

В настоящее время одним из основных направлений новых технологий является разработка и исследование материалов нового поколения с заданными свойствами. В области медицины есть потребность в материалах, предназначенных для длительного контакта с тканями живого организма. В медицине, тканевой инженерии, фармакологии широко применяются материалы на основе хитозана благодаря его биосовместимости, био-разлагаемости и способности усиливать регенеративные процессы при восстановлении поврежденных тканей. Благодаря этим свойствам материалы на основе хитозана хорошо подходят для применения при заживлении ран и изготовлении искусственной кожи [1,2]. Так, в работе [3] приведены клинические исследования заживления ран человека. Показано, что применение повязки из хитозана более эффективно в сравнении со стандартной медицинской повязкой. Гистопатологические исследования показали, что под повязкой из хитозана стимулируется восстановление слоев клеток кожи и архитектуры ткани. В работе [4] представлены клинические результаты применения растворимых гидрогелевых повязок из чистого хитозана у крыс. Исследования показали значительно лучшее заживление ран и меньшее образование рубцовой ткани при использовании гидрогелевых повязок по сравнению с марлевыми повязками.

Во время воспалительной фазы заживления ран механическое напряжение является одним из основных триггеров повышенного дезорганизованного отложения

коллагена. Постоянное натяжение утолщающегося рубца может вызвать аномальную реконструкцию внеклеточного матрикса, приводящую к образованию гипертрофического рубца. Терапевтические подходы, такие как использование биоактивных раневых покрытий, тейпирующих лент, биомедицинских устройств, позволяют предотвратить или уменьшить гипертрофию рубцовой ткани, поэтому биоактивные полимеры и композиты могут являться идеальной экспериментальной платформой для разработки матриц, передающих изменяющиеся пространственно-временные сигналы клеткам.

Для разработки новых материалов необходимо исследовать их физико-механические свойства, такие как изменение модуля упругости в зависимости от композитной составляющей [5]. Важно изучать влияние способа производства на прочность, модуль упругости и работу разрушения высокопрочных пленок из хитозана [6]. Известно, что материалы чувствительны к временным характеристикам воздействия, в частности, к скорости деформации, которая может выражаться в разных эффектах. Для одних материалов характерно увеличение предела текучести с ростом скорости деформации [7]. Для других — предел текучести и прочность материала могут быть нечувствительны к скорости нагружения, но деформация разрушения может значительно уменьшаться с увеличением скорости нагружения и уменьшением времени воздействия [8]. В работе [9] рассматривается временная чувствительность предела текучести объемных образцов из композита на основе хитозана при одноосном сжатии при скоростях деформирования от 0.1

до 800 1/s. Показано, что для исследуемых материалов предел текучести возрастает с увеличением скорости деформации до ее критического значения. Зависимость предела текучести от скорости деформации становится более выраженной при увеличении степени гидратации материала. В работе [10] анализируется зависимость модуля упругости, прочности и энергии разрушения гидрогеля от скорости деформации в диапазоне от  $10^{-4}$  до 10 1/s.

В настоящей работе экспериментально и аналитически исследуются механические характеристики разрушения пленки из чистого хитозана в диапазоне скоростей деформации от  $1.6 \cdot 10^{-3}$  до 440 1/s. Проведен анализ влияния скорости деформации на величину деформации, время и энергию разрушения материала. Структурно-временной подход [11] используется для прогнозирования предельных характеристик разрушения исследуемого материала от внешнего временного воздействия. Это исследование имеет важное значение для подтверждения применимости предложенного подхода к классу материалов-биополимерам. Временная зависимость механических характеристик важна для понимания реологии материала и необходима для последующего моделирования биоинженерных конструкций. Исследование биополимерной пленки из чистого хитозана также ценно для последующих оценок влияния композитных добавок на механические характеристики материалов на основе хитозана.

## 1. Материал

Пленки получены из 4% раствора хитозана в 2% уксусной кислоте. Использован хитозан фирмы BiologHerpe GmbH, Германия, с молекулярной массой  $M_m = (1.64-2.1) \cdot 10^5$  и степенью деацетилирования  $DD = 92\%$ . Раствор хитозана перемешивали в воде в течение 30 min до набухания и частичного растворения хитозана. Затем в полученный раствор вводили уксусную кислоту, ее концентрация в растворе составляла 2%. Раствор перемешивали в течение 180 min, затем фильтровали и деаэрировали в вакуумной камере в течение 24 h при давлении 10 kPa. Пленки отливали путем экструзии раствора через щелевую фильеру на стеклянную подложку, высушивали при температуре  $50^\circ\text{C}$  в течение 1 h. Далее пленки на стеклянной подложке деаэрировали в вакуумной камере в течение 24 h при давлении 10 kPa, затем сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 24 h. Для перевода пленок из солевой в основную форму их выдерживали в смеси 10% водного раствора NaOH и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  с соотношением компонентов 1:1 в течение 10 min, затем промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Толщина пленок составила  $(40 \pm 5) \mu\text{m}$ .

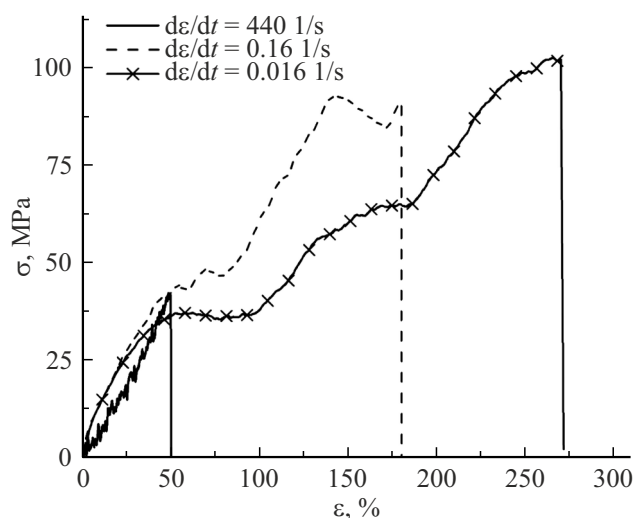


Рис. 1. Зависимость напряжения от деформации для скоростей деформации 0.16, 0 и 016 и 440 1/s.

## 2. Подготовка образцов и условия испытаний

Геометрические параметры образцов соответствуют рекомендациям для испытаний на растяжение полимерных пленок: длина образца — 40 mm, длина рабочей части образца — 10 mm, ширина образца — 5 mm. Для каждого образца толщину замеряли в трех точках рабочей части и рассчитывали среднее значение. Перед испытаниями образцы выдерживались в эксикаторе при относительной влажности воздуха 60 % и температуре  $23^\circ\text{C}$  не менее 24 h. Испытания на растяжение проводились при скоростях деформации 0.016, 0.16, 300 и 440 1/s. Для каждой скорости деформации было подготовлено не менее пяти образцов. Испытания проводились на экспериментальной машине Shimadzu AG-50kNXD при скоростях деформации  $d\varepsilon/dt = 0.016$  и  $0.16$  1/s, а также на башенном копке Instron Ceast 9350 при скоростях деформации  $d\varepsilon/dt = 300$  и  $440$  1/s при влажности 60 % и температуре  $23^\circ\text{C}$ .

Деформационные кривые экспериментальных данных при различных скоростях деформации приведены на рис. 1. Для всех исследованных скоростей деформации у образцов наблюдалось формирование шейки, распространявшейся по всей длине без локализации, что характерно для полимерных материалов и является причиной значительной пластической деформации [12].

## 3. Анализ данных

Для экспериментальных данных наблюдается временная зависимость характеристик материала (рис. 1). Значение предела текучести и модуля упругости незначительно увеличивается с ростом скорости деформации. Для скоростей деформации 0.16 и 0.016 1/s наблюдается

деформационная кривая с несколькими этапами плато текучести и упрочнения, т. е. в материале последовательно развиваются процессы деформирования. Подобные деформационные зависимости наблюдаются при исследовании полимерных материалов при разных скоростях нагружения [13,14]. На основании релаксационной теории и представлении полимера как системы взаимодействующих цепей можно предположить последовательное развитие в материале деформационных процессов с различными энергиями активации. При достижении определенного уровня энергии развивается высокоэластическая деформация, соответствующие полимерные цепи распрямляются, структура полимера становится более ориентированной. Ориентация структуры материала влияет на его прочностные свойства: напряжение начинает расти с ростом деформации до достижения следующей энергии активации. При скоростях деформации 300 и 440 1/s площадки постоянного напряжения не наблюдаются. Можно предположить, что процессы разрушения преобладают над деформационными при скоростях деформации 300 и 440 1/s.

Ярким проявлением временной чувствительности исследуемого материала является то, что деформации разрушения значительно уменьшаются — с 300 % до 50 % — с ростом скорости деформации от 0.016 до 440 1/s. Для описания временных зависимостей широко применяется структурно-временной подход, основанный на введении параметра инкубационного времени [11]. Инкубационное время — это характерный параметр процесса, предшествующего развитию макроструктурных изменений в материале. Данный подход используется для описания свойств материала в зависимости от скорости воздействия: откольного разрушения, вызываемого ударными волнами [15], динамического упрочнения в металлах [16] и пластиках [17], детонации в газах [18], хрупко-вязкого перехода при разрушении твердых тел [19].

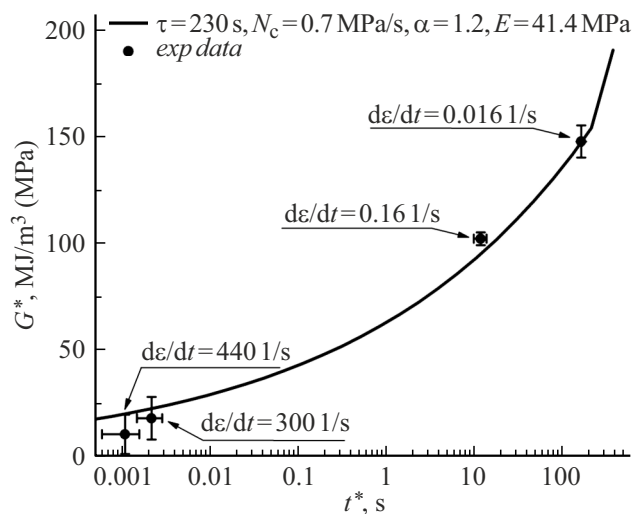
### 3.1. Критерий разрушения

Энергия деформации на единицу объема, которую материал может поглотить до разрыва, является значимой характеристикой процесса разрушения.

$$G^* = \int_0^{\varepsilon^*} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (1)$$

где  $\sigma(\varepsilon)$  — зависимость напряжения от деформации,  $\varepsilon^*$  — деформация разрушения. На рис. 2 представлены экспериментальные данные зависимости критического значения плотности энергии деформации  $G^*$  от скорости деформации. Временная чувствительность исследуемого материала также проявляется в уменьшении необходимой энергии и времени разрушения с увеличением скорости деформации.

Для биополимеров характерна самоорганизация полимерных цепей в упорядоченную структуру за счет



**Рис. 2.** Зависимость плотности энергии деформации (1) от времени разрушения: точки — экспериментальные данные с указанной погрешностью измерений, линия — теоретическая кривая критерия (2).

водородных связей между соседними цепями хитозана при растяжении [20]. В результате образуется прочный материал с ориентированной сеткой. Основываясь на экспериментальных данных (рис. 2) и свойствах полимеров, можно предположить, что при увеличении скорости растяжения полимерные цепи не успевают создать упорядоченную структуру, и для разрушения требуется меньше энергии. В соответствии с этим предполагается, что для рассматриваемой биополимерной пленки существенное значение имеет скорость ввода энергии. Для моделирования зависимости энергии, идущей на разрушение, от скорости деформации полимерных пленок предлагается рассмотреть структурно-временной подход в виде энергетического критерия мощностного типа:

$$\frac{1}{\tau} \int_{t-\tau}^t \left( \frac{N(s)}{N_c} \right)^\alpha ds \leq 1, \quad (2)$$

где  $N(t) = \frac{\partial G}{\partial t}$  — мощность на единицу объема (скорость ввода энергии),  $\tau$  — инкубационное время разрушения,  $N_c$  — мощность,  $\alpha$  — параметр материала.

Для моделирования разрушения со значительной пластической деформацией зависимость напряжения от деформации выбрана в приближенном виде  $\sigma(t) = E\varepsilon(t)$ , где  $E$  — эффективный модуль. Зависимость деформации от времени определяется как  $\varepsilon(t) = (d\varepsilon/dt)tH(t)$ , так как экспериментальные данные были получены при постоянной скорости деформации  $d\varepsilon/dt$  с момента времени  $t = 0$ ,  $H(t)$  — функция Хэвисайда. Результат применения критерия (2) показан на рис. 2. Подбор параметров производился с помощью метода наименьших квадратов [21]. Остаток регрессии для параметров  $\alpha = 1.2$ ,  $N_c = 0.7$  МПа,  $\tau = 230$  с,  $E = 41.4$  МПа равен 0.1. Структурно-временной подход в виде (2)

достаточно хорошо описывает скоростную зависимость биополимерной пленки из хитозана в рассматриваемом диапазоне скоростей нагружения.

При растяжении полимерных материалов при высокой скорости воздействия подвижность сегментов „заморожена“, и подводимая энергия идет только на межмолекулярную деформацию. При меньшей скорости воздействия подвижность сегментов возрастает, и внешнее воздействие идет также на межмолекулярное трение. Таким образом, при уменьшении скорости воздействия или увеличении времени воздействия для деформации будет требоваться больше энергии. Это согласуется с критерием (2) и продемонстрировано на рис. 2. Аналогичный подход использовался для описания условия детонации в газовых смесях, где, как и в нашем случае, играет роль не уровень силового поля, а скорость введения энергии в среду [18]. Как известно, разогрев полимера на фронте шейки аналогичен разогреву газа на фронте пламени, и оба процесса могут быть описаны автомодельными волновыми уравнениями [22]. Интересно, что подобны не только предшествующие процессы, но и последующие критические события, так как они описываются одним условием (2).

## Заключение

Исследована временная зависимость эффектов необратимого деформирования и разрушения биополимерных пленок из хитозана. Получены деформационные кривые, значения энергии и деформации разрушения для разных режимов нагружения. Экспериментальные данные демонстрируют существенную временную зависимость для предельной деформации и энергии разрушения. Сильная временная зависимость предела текучести и модуля упругости в рассматриваемом диапазоне скоростей деформации растяжения не наблюдается. На основе структурно-временного подхода предложен критерий (2), который единообразно описывает разрушение материала как при малых, так и при больших скоростях воздействия. Показано, что примененный подход позволяет качественно и количественно описать деформацию, энергию и время разрушения материала в рассмотренном диапазоне скоростей деформации.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для ИПМаш РАН (проект № 124041500009-8). Раздел 3 выполнен Петровым Ю.В. при поддержке гранта РНФ 22-11-00091.

## Благодарности

Экспериментальные исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научно-

го парка СПбГУ „Исследование экстремальных состояний материалов и конструкций“.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] H. Hamed, S. Moradi, S.M. Hudson, A.E. Tonelli, M.W. King. *Carbohydrate Polymers*, **282**, 119100 (2022). DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.119100
- [2] C.P. Jiménez-Gómez, J.A. Cecilia. *Molecules*, **25** (17), 39812020 (2020). DOI: 10.3390/molecules25173981
- [3] A.K. Azad, N. Sermsintham, S. Chandkrachang, W.F. Stevens. *J. Biomed. Mater. Res. Part B*, **69** (2), 216 (2004). DOI: 10.1002/jbm.b.30000
- [4] Y. Luo, L. Cui, L. Zou, Y. Zhao, L. Chen, Y. Guan, Y. Zhang. *Carbohydrate Polymers*, **294**, 119774 (2022). DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.119774
- [5] А.М. Камалов, В.В. Кодолова-Чухонцева, Е.Н. Дресвянина, Т.П. Масленикова, И.П. Добровольская, Е.М. Иванкова, Е.Н. Попова, В.Е. Смирнова, В.Е. Юдин. *ЖТФ*, **92** (3), 435 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.03.52138.278-21
- [6] Q. Zhang, Y. Chen, P. Wei, Y. Zhong, C. Chen, J. Cai. *Mater. Today*, **51**, 27 (2021). DOI: 10.1016/j.mattod.2021.10.030
- [7] M. Schosig, C. Bierögel, W. Grellmann, T. Mecklenburg. *Polymer Testing*, **27** (7), 893 (2008). DOI: 10.1016/j.polymertesting.2008.07.006
- [8] C. Chen, C. Zhang, C. Liu, Y. Miao, S.C. Wong, Y. Li. *Composites Part B: Engineering*, **136**, 187 (2018). DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.10.031
- [9] L. Figueiredo, A.V. Gregório, A. Rodrigues, P.A. Rosa. *J. Mechan. Behavior Biomed. Mater.*, **116**, 104337 (2021). DOI: 10.1016/j.jmbbm.2021.104337
- [10] Z. Xiao, Y. Liu, J. Yang, H. Jiang, L. Tang, H. Chen, T.L. Sun. *Mechan. Mater.*, **156**, 103785 (2021). DOI: 10.1016/j.mechmat.2021.103785
- [11] Ю.В. Петров. *ДАН СССР*, **321** (1), 66 (1991).
- [12] J.W. Hutchinson, K.W. Neale. *J. Mechan. Phys. Solids*, **31** (5), 405 (1983).
- [13] S.F. Ali, J. Fan. *J. Mater. Sci. Technol.*, **57**, 12 (2020). DOI: 10.1016/j.jmst.2020.05.013
- [14] A.D. Mulliken, M.C. Boyce. *Intern. J. Solids Structures*, **43** (5), 1331 (2006). DOI: 10.1016/j.jisstr.2005.04.016
- [15] Н.В. Михайлова, Г.А. Волков, Ю.И. Мещеряков, Ю.В. Петров, А.А. Уткин. *ЖТФ*, **87** (4), 527 (2017). DOI: 10.21883/JTF.2017.04.44312.1931
- [16] А.Д. Евстифеев, Г.А. Волков, А.А. Чеврычкина, Ю.В. Петров. *ЖТФ*, **89** (5), 670 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.05.47466.72-18 [A.D. Evstifeev, G.A. Volkov, A.A. Chevrychkina, Yu.V. Petrov. *Tech. Phys.*, **64** (5), 620 (2019). DOI: 10.1134/S1063784219050050]
- [17] С.А. Атрошенко, А.А. Чеврычкина, А.Д. Евстифеев, Г.А. Волков. *ФТТ*, **61** (11), 2103 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48414.364 [S.A. Atroshenko, A.A. Chevrychkina, A.D. Evstifeev, G.A. Volkov. *Physics Solid State*, **61** (11), 2075 (2019). DOI: 10.1134/S1063783419110052]
- [18] В.А. Братов, Л.М. Исаков, Ю.В. Петров. *ДАН*, **422** (5), 612 (2008).

- [19] А.Д. Евстифеев, А.А. Груздков, Ю.В. Петров. ЖТФ, **83** (7), 59 (2013).
- [20] H. Tu, X. Li, Y. Liu, L. Luo, B. Duan, R. Zhang. Carbohydrate Polymers, **296** (1), 119942 (2022).  
DOI: 10.1016/j.carbpol.2022.119942
- [21] L. Ljung. *System Identification*. In Al. Prochazka, J. Uhler, P.W.J. Rayner, N.G. Kingsbury (editors). *Signal analysis and prediction* (Birkhauser, Boston, MA, 1998), p. 163-173.
- [22] С.Л. Баженов, Е.П. Ковальчук. Высокомолекулярные соединения. Серия А, **50** (3), 501 (2008).