за в узлах структурной сетки *a*-Si(H), которые образуют в щели подвижности *a*-Si(H) полосу акцепторного типа. Уровень Ферми в легированных железом образцах привязан к акцепторной полосе железа, а значение энергии активации электропроводности легированных образцов E_σ= 0.80 эВ указывает на положение этой полосы относительно дна зоны проводимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bordovsky G., Marchenko A., Seregin P.* Mossbauer of Negative Centers in Semiconductors and Superconductors. Identification, Properties, and Applicaton. Academic Publishing GmbH & Co. 2012.

2. *Bordovsky G. A., Nemov S. A., Marchenko A. V., Seregin P. P.* Mossbauer Studies of Two Electron Centers with Negative Correlation Energy in Crystalline and Amorphous Semiconductors // Semiconductors. 2012. V. 46. N 1. P. 1–21.

Е. И. Бобрицкая, Е. С. Кубракова,
Д. Э. Темнов, Е. Е. Фомичева

ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ПЛЕНКАХ ХИТОЗАНА С МИНЕРАЛЬНЫМИ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ*

Исследованы полимерные пленки на основе хитозана с наноразмерными включениями хризотила (5%) и монтмориллонита (5%) методами диэлектрической и термоактивационной спектроскопии. В диапазоне температур 0–150°С обнаружены два релаксационных процесса: широкий α-пик в области 120°С и β-пик в области 20°С, интенсивность которого существенно уменьшается при введении в полимер наполнителя. Показано, что проводимость биополимера уменьшается при введении наполнителя. Рассчитаны энергии активации релаксационных процессов.

Ключевые слова: биополимеры, диэлектрическая релаксация, хитозан, удельная проводимость.

E. Bobritskaya, E. Kubrakova, D. Temnov, E. Fomicheva

ELECTRICAL RELAXATION IN CHITOSAN FILMS WITH MINERAL NANODIMENSIONAL INCLUSIONS

Dielectric spectra of pure chitosan films and chitosan films with different fillers were obtained. Two relaxation processes in 200–500 K temperature intervals were observed: a wide β-peak in the region of 290 K and a-peak in the region of 390 K. The first peak due to the presence of the polymer-bound water and/or acetic acid disappears when filler injected into the polymer. It is shown that the conductivity of biopolymer decreases with adding filler particles.

Keywords: biopolymers, dielectric relaxation, chitosan, conductivity of polymers.

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.0242 «Неравновесные явления в конденсированных средах, наноструктурах и нанокомпозитах», проекта № 2.4.1 Программы стратегического развития РГПУ им. А. И. Герцена, проекта 46/12-ГЗП «Исследование электретного состояния в биоразлагаемых и биосовместимых полимерах».

Введение

В настоящее время биополимеры привлекают внимание широкого круга исследователей благодаря ряду уникальных физико-химических и биологических свойств.

Применение биополимеров позволяет создавать различные технические полимерные материалы — сорбенты, флокулянты, добавки к буровым растворам, биоразлагаемые упаковочные материалы и др. [4].

Важной областью использования биополимеров является медицина — создание биологически активных препаратов, материалов для капсулирования лекарств [2]. Последнее время все шире используются новые методы, основанные на применении клеточной трансплантологии и тканевой инженерии для восстановления утраченной структуры или функции органов и тканей. Такие методы подразумевают создание конструкций, состоящих из биосовместимого носителя (матрицы), осуществляющего структурную функцию, и клеточного наполнителя, который зависит от конечной области применения. Использование в качестве матрицы для культивирования и переноса клеточных продуктов нетоксичных, биосовместимых пленочных структур, которые могли бы обеспечивать оптимальные условия для адгезии, экспансии иммобилизованных клеток, способствовать интеграции имплантата с окружающими тканями, делает трансплантацию значительно более эффективной.

Одним из наиболее перспективных для решения указанных задач является уникальный полимер хитозан, получаемый из природного биополимера хитина.

Хитин добывается из наружных покровов членистоногих — ракообразных, насекомых; клеточных стенок грибов и дрожжей. Хитин, структурный аналог целлюлозы, представляет собой полисахарид, состоящий из связанных гликозидной связью в положении 1,4 звеньев 2-ацетамидо-2-дезоксиглюкопиранозы.

В результате реакции деацетилирования (ДА) получают хитозан, макромолекула которого содержит звенья 2-амино-2-дезоксиглюкопиранозы и некоторую часть 2-ацетамидо-2-дезоксиглюкопиранозных колец, процент которых определяется степенью деацетилирования хитина. Уникальная структура молекулы обусловливает ряд полезных свойств хитозана: антиоксидантные, радиопротекторные, иммуномодулирующие, противоопухолевые, волокно-, пленкообразующие, а также его низкую токсичность и способность к биодеградации.

На процессы изготовления и дальнейшего успешного использования биополимера на основе хитозана оказывают существенное влияние электрические характеристики материала, такие как удельное объемное сопротивление и электретные свойства, то есть способность сохранять достаточно продолжительное время электрическое поле. Одним из наиболее эффективных способов варьирования характеристик различных полимеров является создание композитных полимеров на их основе [1].

В настоящей работе для получения пленок из раствора полимера использовался хитозан со степенью деацетилирования 95%. В качестве наноразмерных наполнителей для изготовления композитных материалов были выбраны хризотил и монтмориллонит:

- *хризотил* — минерал, магнезиальный слоистый силикат, по химическому составу близкий к хорошо известному минералу тальку, то есть с химической точки зрения он абсолютно безвреден для живого организма и не токсичен. Кристаллы хризотил-асбеста представляют собой тончайшие полые трубочки-фибриллы диаметром 20 нм. Такие кристаллы напоминают мягкие целлюлозные волокна хлопковой ваты;
- *монтмориллонит* (ММТ) — минерал, природный слоистый алюмосиликат, группы смектитовых минералов. Он занимает первое место по общей площади поверхности и

сорбционным свойствам. Его кристаллы имеют зерна размером менее 1–2 микрометра, а также из-за сложной структуры обладают наличием отрицательных и положительных зарядов, вследствие чего монтмориллонит может связывать на себя как катионитное, так и анионитное вещество. По строению ММТ — это два слоя кремнекислородных тетраэдров, обращенных вершинами друг к другу, с двух сторон покрывают слой алюмогидроксильных октаэдров. В связи с этим связь между пакетами слаба, межпакетное расстояние велико и в него могут попадать ионы и молекулы воды. Из-за этого минерал при смачивании сильно набухает. Наличие изоморфных замещений, огромная удельная поверхность (до 600–800 $м^2/г$) и легкость проникновения ионов в межпакетное пространство обусловливают значительную емкость катионного обмена [10].

1. Экспериментальные результаты

1.1. Диэлектрическая спектроскопия

Методом диэлектрической спектроскопии были исследованы следующие образцы:

– пленки хитозана со степенью ДА 95% (толщиной 50 мкм);

– пленки хитозана с добавлением 5 об.% хризотила (толщиной 80 мкм);

– пленки хитозана с добавлением 5 об.% монтмориллонита (толщиной 90 мкм), время смешивания 0,5 часа;

– пленки хитозана с добавлением 5 об.% монтмориллонита (толщиной 90 мкм), время смешивания 1,5 часа;

– пленки хитозана с добавлением 5 об.% монтмориллонита (толщиной 90 мкм), диспергированного в воде.

Диэлектрические свойства полимерных пленок исследовались в частотном диапазоне 10^2–10^6 Гц и в температурном интервале от –60°С до +150°С на диэлектрическом спектрометре «Concept 41» фирмы Novocontrol Technologies GmbH (Германия). В процессе измерения образцы располагались в атмосфере паров азота и на них подавалось измерительное напряжение 0,2–1 В. Температура стабилизировалась с точностью ≈ 0,3°.

На рисунке 1 представлена температурная зависимость фактора диэлектрических потерь ε'' в исследуемых образцах. Как видно из рисунка, существуют два основных релаксационных процесса в указанном выше интервале температур и частот как в чистом хитозане, так и в хитозане с добавлением водного раствора монтмориллонита. При низких температурах наблюдается β-процесс с максимумом при 20°С на частоте 1 кГц, при высоких температурах проявляется α-процесс с широким максимумом в области 120°С. В данном интервале температур ε'' уменьшается с увеличением частоты, что характерно для процессов проводимости (рис. 2). Добавление в полимерную матрицу монтмориллонита (без предварительного растворения в воде) или хризотила приводит к исчезновению β-пика.

Как было показано ранее, в низкотемпературной области релаксация может быть обусловлена в основном влиянием воды, присутствие которой приводит к возникновению водородных связей с –ОН и $–NH_2$ группами [3] или уксусной кислоты, испаряющейся в данной температурной области [8]. В работах [5, 6] предполагается, что образование в полимере адсорбционного слоя толщиной около двух молекул воды приводит к растекловыванию хитозана и других полисахаридов и сопровождается развитием сегментальной подвижности полимеров. Существенное уменьшение величины β-пика для пленок хитозана с введенными в объем полимера монтмориллонитом и хризотилом, по всей видимости, вызвано сорбцией молекул воды частицами наполнителя. Следует отметить, что увеличение времени перемешивания композитной полимерной массы приводит к еще большему

уменьшению величины β-пика (кривые 4, 5 на рис. 1). Этот факт является хорошим аргументом в пользу водной природы «низкотемпературной» релаксации.

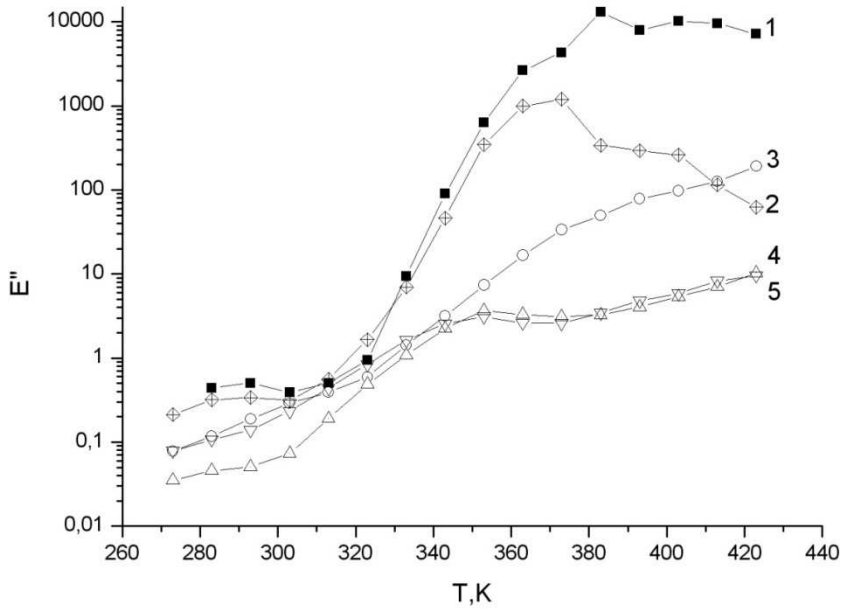

Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрических потерь в пленках хитозана, полученная на частоте f = 1 КГц:
1 — чистый хитозан; *2* — хитозан с водным раствором монтмориллонита;
3 — хитозан с хризотилом; *4* — хитозан с монтмориллонитом (время перемешивания — 0,5 часа);
5 — хитозан с монтмориллонитом (время перемешивания — 1,5 часа)

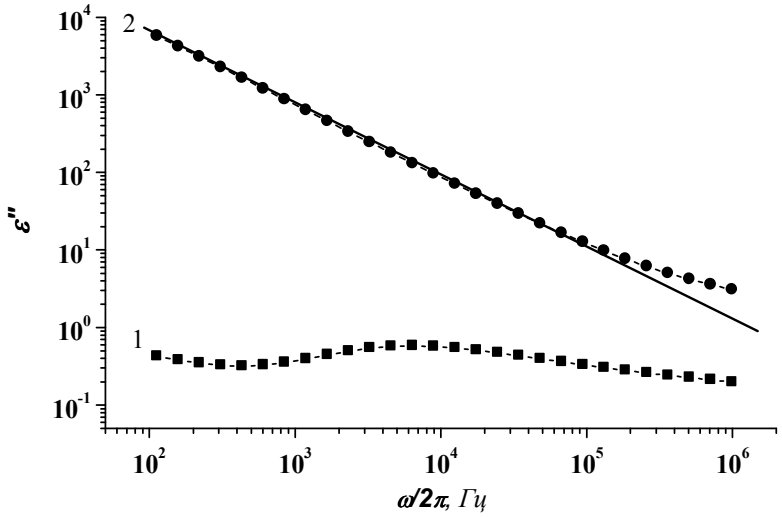

Рис. 2. Частотная зависимость диэлектрических потерь в пленках хитозана при двух температурах T: *1* — 20°C, *2* — 120°C

Температурная зависимость β-релаксации в координатах Аррениуса представлена на рисунке 3. По наклону кривой рассчитана энергия активации, которая составляет 20,6 ± 0,7 кКал/моль. По литературным данным, энергия активации водородной связи полимерной цепи с молекулами воды колеблется от 12 кКал/моль (полиимид) до 18–19 кКал/моль (най-

лон-12) [7, 11], что находится в удовлетворительном согласии с результатами, полученными в данных работах.

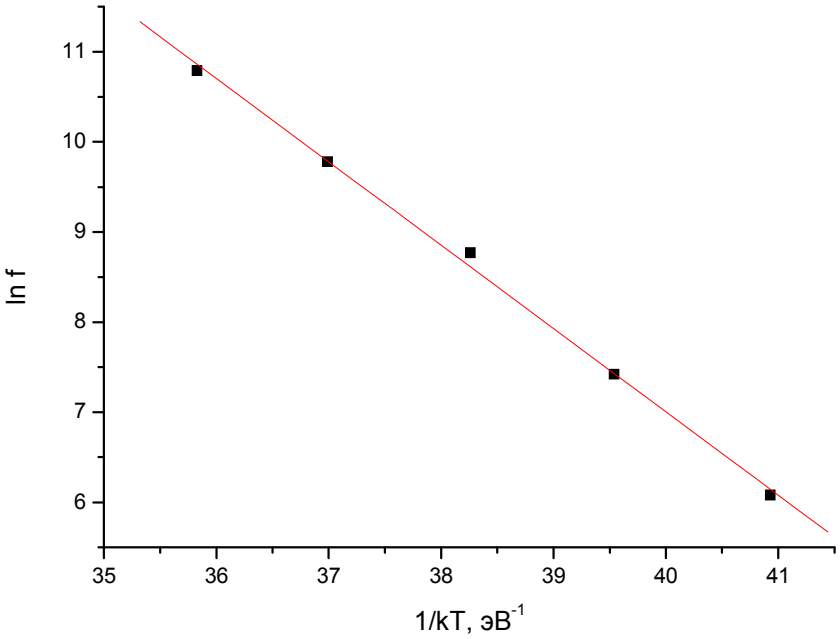

Рис. 3. Температурная зависимость β-релаксации в координатах Аррениуса

Для процесса, наблюдаемого при высоких температурах (120°С и выше), который может быть связан с проводимостью полимера, был определен параметр *s,* определяемый из уравнения:

$$\varepsilon'' = \sigma_0/(\varepsilon_0\omega^s),$$

где σ_0 — проводимость на постоянном токе, ε_0 — диэлектрическая постоянная. Значения $s < 1$ могут указывать на существование неомического механизма переноса заряда [9]. В таблице 1 приведены значения этого параметра для всех исследованных образцов.

Таблица 1

Параметр *s* для различных образцов

Образец	*s*
Чистый хитозан	0.871±0.005
Хитозан + хризотил 5%	0.774±0.007
Хитозан + ММТ (время перемешивания — 0,5 часа)	0.637±0.025
Хитозан + ММТ (время перемешивания — 1,5 часа)	0.579±0.016
Хитозан + ММТ + H_2O	0.842±0.009

1.2. Термостимулированная поляризация

Спектры термостимулированной поляризации (ТСП) пленок хитозана были получены на установке TSCII (Setaram, Франция). Все измерения проводились в атмосфере гелия. Погрешность измерения температуры составляла 0,1%. Образцы нагревались с постоянной

скоростью 7°С/мин от 20°С до 160°С в поле напряженностью 100 В/мм, после чего остужались до 20°С в приложенном поле. Цикл поляризации повторялся до тех пор, пока токовые кривые смежных циклов не совпадали друг с другом.

При сравнении токов проводимости чистого и композитного полимера видно, что внедрение хризотила и монтмориллонита уменьшает проводимость в области высоких температур примерно в 2,5–4 раза (рис. 4).

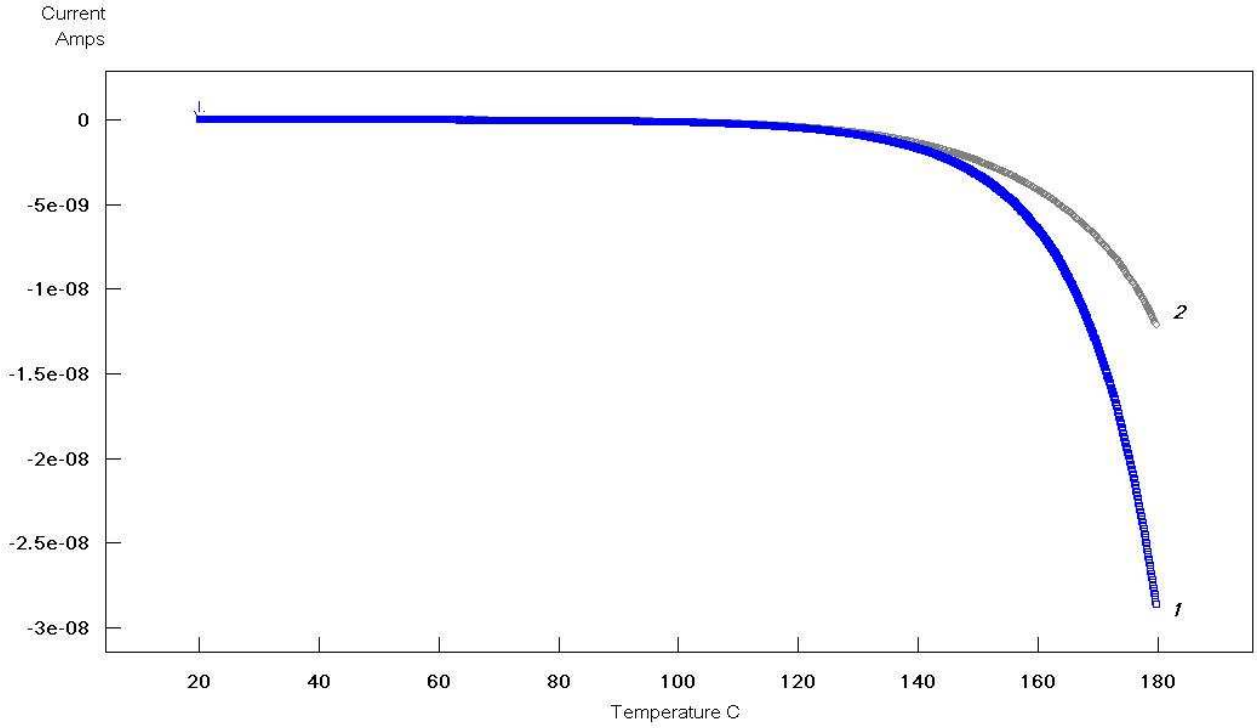

Рис. 4. Токи проводимости хитозана (*1*) и хитозана с 5%-ным содержанием хризотила (*2*)

В таблице 2 приведены расчетные данные энергии активации и удельной электропроводности для хитозана и хитозана с 5%-ным содержанием хризотила для разных температур.

Таблица 2

Значения энергии активации и проводимости образцов хитозана и хитозана с 5%-ным содержанием хризотила

	E_A, *эВ*	σ, $(Ом{\cdot}м)^{-1}$ *(20 °С)*	σ, $(Ом{\cdot}м)^{-1}$ *(180 °С)*
Хитозан	0.962 ±0.010	$(4.659\pm 0.145)\cdot 10^{-14}$	$(2.863\pm 0.086)\cdot 10^{-9}$
Хитозан + хризотил 5%	0.862±0.008	$(4.142\pm 0.124)\cdot 10^{-14}$	$(1.214\pm 0.036)\cdot 10^{-9}$

Заключение

В области температур 0–150°С обнаружены два релаксационных процесса. Первый процесс, развивающийся в области температур 20°С, обусловлен наличием в полимере связанной воды и/или уксусной кислоты; второй, наблюдаемый при 120°С, является результатом активации неомической проводимости данного полимера. При внесении в объем полимера наноразмерных минеральных частиц происходит уменьшение проводимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гороховатский Ю. А., Гулякова А. А.* Исследование релаксации заряда в пленках ударопрочного полистирола с добавлением диоксида титана // Известия РГПУ им. А. И. Герцена: Научный журнал. 2011. № 141. С. 25–33.
2. *Марквичева Е. А.* Хитозан и его производные в биоинкапсулировании // Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Под ред. К. Г. Скрябина, Г. А. Вихоревой, В. П. Варламова. М.: Наука, 2002. С. 315–326.
3. *Нгуен К. Х., Ананьев В. В.* Поверхностная обработка пленочных упаковочных материалов за счет химического взаимодействия с плазмой разряда // Экологически безопасные ресурсосберегающие технологии и средства переработки сельскохозяйственного сырья и производства продуктов питания: Материалы VIII Международной конференции студентов и молодых ученых. СПб., 2009. С. 196–197.
4. *Нудьга Л. А.* Производные хитина и хитозана и их свойства // Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Под ред. К. Г. Скрябина, Г. А. Вихоревой, В. П. Варламова. М.: Наука, 2002. С. 141–177.
5. *Смотрина Т. В., Павлов А. А.* Влияние воды на структуру и релаксационные процессы в хитозановых пленках // Структура и динамика молекулярных систем. 2007. Вып. 1. С. 262–265.
6. *Смотрина Т. В., Смирнов А. К.* Влияние воды на релаксационные процессы в биополимерных сорбентах // Коллоидный журнал. 2008. Т. 70. № 3. С. 337–340.
7. *Lim B. S., Nowick A. S., Kang-Wook L., Viehbeck A.* // J Polym Sci: Part B: Polym Phys. 1993. V. 31. P. 545–555.
8. *Nogales A., Ezquerra T. A., Rueda D. R., Martinez F., Retuert J.* Influence of water on the dielectric behavior of chitosan films // Colloid Polym. Sci. 1997. V. 275. P. 419–425.
9. *Schonhals A., Kremer F.* Analysis of dielectric spectra // Schonhals A., Kremer F., ed. Broadband dielectric spectroscopy. Berlin: Springer-Verlag, 2003. P. 91.
10. *Sherman D. M., Vergo N.* Optical spectrum, site occupancy, and oxidation state of Mn in montmorillonite // American Mineralogist. 1988. V. 73. P. 140–144.
11. *Varlet J., Cavaille J. Y., Percz J.* // J Polym Sci: Part B: Polym Phys. 1990. V. 28. P. 2691–2705.

REFERENCES

1. *Gorohovatskij Ju. A., Guljakova A. A.* Issledovanie relaksacii zarjada v plenkah udaroprochnogo polistirola s dobavleniem dioksida titana // Izvestija RGPU im. A. I. Gercena: Nauchnyj zhurnal. 2011. № 141. С. 25–33.
2. *Markvicheva E. A.* Hitozan i ego proizvodnye v bioinkapsulirovanii // Hitin i hitozan: Poluchenie, svojstva i primenenie / Pod red. K. G. Skrjabina, G. A. Vihorevoj, V. P. Varlamova. M.: Nauka, 2002. S. 315–326.
3. *Nguen K. H., Anan'ev V. V.* Poverhnostnaja obrabotka plenochnyh upakovochnyh materialov za schet himicheskogo vzaimodejstvija s plazmoj razrjada // Jekologicheski bezopasnye resursosberegajuwie tehnologii i sredstva pererabotki sel'skohozjajstvennogo syr'ja i proizvodstva produktov pitanija: Materialy VIII Mezhdunarodnoj konferencii studentov i molodyh uchenyh. SPb., 2009. S. 196–197.
4. *Nud'ga L. A.* Proizvodnye hitina i hitozana i ih svojstva // Hitin i hitozan: Poluchenie, svojstva i primenenie / Pod red. K. G. Skrjabina, G. A. Vihorevoj, V. P. Varlamova. M.: Nauka, 2002. S. 141–177.
5. *Smotrina T. V., Pavlov A. A.* Vlijanie vody na strukturu i relaksacionnye processy v hitozanovyh plenkah // Struktura i dinamika molekuljarnyh sistem. 2007. Vyp. 1. S. 262–265.
6. *Smotrina T. V., Smirnov A. K.* Vlijanie vody na relaksacionnye processy v biopolimernyh sorbentah // Kolloidnyj zhurnal. 2008. T. 70. № 3. S. 337–340.
7. *Lim B. S., Nowick A. S., Kang-Wook L., Viehbeck A.* // J Polym Sci: Part B: Polym Phys. 1993. V. 31. P. 545–555.
8. *Nogales A., Ezquerra T. A., Rueda D. R., Martinez F., Retuert J.* Influence of water on the dielectric behavior of chitosan films // Colloid Polym. Sci. 1997. V. 275. P. 419–425.

9. *Schonhals A., Kremer F.* Analysis of dielectric spectra // Schonhals A., Kremer F., ed. Broadband dielectric spectroscopy. Berlin: Springer-Verlag, 2003. P. 91.
10. *Sherman D. M., Vergo N.* Optical spectrum, site occupancy, and oxidation state of Mn in montmorillonite // American Mineralogist. 1988. V. 73. P. 140–144.
11. *Varlet J., Cavaille J. Y., Percz J.* // J Polym Sci: Part B: Polym Phys. 1990. V. 28. P. 2691–2705.

Ю. А. Гороховатский, И. А. Загидуллина,
О. В. Чистякова, Е. А. Карулина

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ДИОКСИДА ТИТАНА (РУТИЛ) НА ЭЛЕКТРЕТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ*

Приведены результаты исследования образцов пленки чистого полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и ПЭВД с наполнителем TiO_2 (модификация рутил) методами термостимулированной релаксации поверхностного потенциала (ТСРП) и изотермической (ИТРП) релаксации потенциала, а также ИК-спектроскопии и диэлектрической спектроскопии: анализировались спектры образцов ПЭВД с различным процентным содержанием рутила TiO_2.

Установлено, что при концентрации TiO_2 в процентном содержании 2–4% стабильность электретного состояния ПЭВД существенно повышается вследствие уменьшения концентрации носителей заряда в полимере из-за их захвата на глубокие ловушки в оксиде.

Ключевые слова: дисперсный наполнитель диоксид титана, электреты, композитные пленки, ИК-спектроскопия, пленки полиэтилена низкой плотности.

Yu. Gorokhovatsky, I. Zagidullina,
O. Chistyakova, E. Karulina

THE INFLUENCE OF THE DISPERSED FILLER OF TITANIUM DIOXIDE (RUTILE) ON ELECTRET PROPERTIES OF LOW-DENSITY POLYETHYLENE FILMS (LDPE)

The results of the investigation of film samples of pure low-density polyethylene (LDPE) and LDPE films with inclusions of TiO_2 (rutile modification) are presented. The investigation was conducted by methods of thermally stimulated relaxation of the surface potential and isothermal relaxation of potential, and IR spectroscopy and dielectric spectroscopy: spectra of the LDPE samples with different percentages of rutile TiO_2 were analyzed.

It was found that when the concentration of TiO_2 in the percentage is 2–4%, the stability of the electret state of LDPE is significantly increased because of the concentration of charge carriers reducing in the polymer due to their capture by deep traps in the oxide.

Keywords: particulate filler titanium dioxide, electrets, the composite film, IR spectroscopy, LDPE film.

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.B37.21.0242 «Неравновесные явления в конденсированных средах, наноструктурах и нанокомпозитах», и проекта № 2.4.1 Программы стратегического развитии РГПУ им. А. И. Герцена, проекта 46/12-ГЗП «Исследование электретного состояния в биоразлагаемых и биосовместимых полимерах».