

Том 55, Номер 12

ISSN 0507-5475

Декабрь 2013



Высокомолекулярные СОЕДИНЕНИЯ

Серия А и Серия Б

<http://www.naukaran.ru>
<http://www.maik.ru>

Журнал теоретической и экспериментальной
химии и физики высокомолекулярных соединений



“НАУКА”

УДК 541.64:539(199+2):547.995.1

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ХИТОЗАНА И ОСОБЕННОСТИ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С МОНТМОРИЛЛОНИТОМ В КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНКАХ ПО ДАННЫМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2013 г. Н. В. Афанасьева, В. А. Петрова, Е. Н. Власова,
С. В. Гладченко, А. Р. Хайруллин, Б. З. Волчек, А. М. Бочек

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 22.11.2012 г.

Принята в печать 03.06.2013 г.

С помощью методов диэлектрической и ИК-фурье-спектроскопии изучены особенности взаимодействия хитозана в основной форме с монмориллоном при различной его концентрации в композитных пленках. Показано взаимодействие аминогрупп и первичных гидроксильных групп хитозана с локальными зарядами на поверхности наночастиц монмориллона, приводящее к изменению системы внутри- и межмолекулярных водородных связей, характерной для полисахарида. Измерена температура стеклования хитозана в композитных системах.

DOI: 10.7868/S0507547513120015

В последние годы интенсивно изучают свойства композитов на основе как природных, так и синтетических полимеров с добавками частиц наноразмерного уровня. Введение наночастиц в полимерную матрицу может существенно улучшить прочностные характеристики полимерных материалов и изменить их функциональные свойства: оптические, диэлектрические, барьерные, термостойкость и другие [1–3]. Исследованиям и получению нанокомпозитов на основе целлюлозы, хитина и их производных в настоящее время также уделяется большое внимание [4–6]. Новые свойства во многом определяются механизмом взаимодействия функциональных групп полимера с поверхностью наночастиц.

В работах [7, 8] показано, что при смешении раствора хитозана в водном уксуснокислом растворе с наночастицами монмориллона натрия (ММТ) образуется интеркалированная структура ММТ. Взаимодействие макромолекул хитозана в солевой форме с ММТ происходит через протонированные аминогруппы (электростатическое взаимодействие групп NH_3^+ с отрицательными зарядами на поверхности нанопластин вследствие замещения ионов Na^+) и образование водородных связей через ОН-группы полимера. Авторы работы [9] выявили, что интеркалированных структур ММТ в матрице хитозана в солевой форме не образуется, а взаимодействие макромолекул

хитозана с поверхностью наночастиц происходит через образование водородных связей по группам ОН. В работе [10] получены нанокомпозиты хитозана с ММТ, в которых полисахарид находится в солевой и основной форме, а также исследована их структурная организация. Показано, что в зависимости от количества вводимого минерального наполнителя могут наблюдаться интеркалированные и флокулированные структуры ММТ. Авторы этой работы предложили схемы взаимодействия макромолекул полимера с поверхностью нанопластин. В случае солевой формы хитозана взаимодействие с поверхностью осуществляется через образование водородных связей ОН-групп полимера. В основной форме макромолекулы хитозана взаимодействуют через образование водородных связей через группы ОН и NH_2 .

Другие авторы [11] на примере исследования свойств растворов хитозана с добавками ММТ методами потенциометрического и кондуктометрического титрования продемонстрировали, что при введении наночастиц в раствор полисахарида на первом этапе происходит электростатическое взаимодействие протонированных аминогрупп с отрицательными зарядами на поверхности нанопластин. Таким образом, существуют различные точки зрения на механизм взаимодействия макромолекул хитозана с поверхностью нанопластин ММТ, на который могут оказывать влияние химическое состояние полисахарида в композите (солевая или основная форма), а также способы

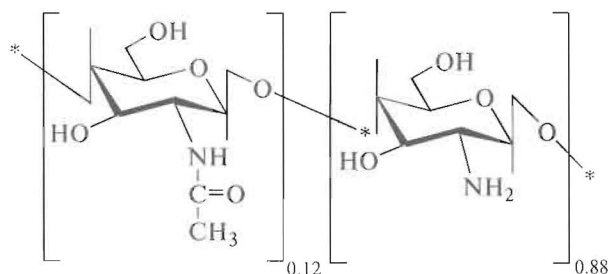
E-mail: afann@mail.ru (Афанасьева Надежда Васильевна).

приготовления дисперсии наночастиц и ее введения в раствор хитозана.

В настоящей работе проведено комплексное исследование механизма взаимодействия макромолекул хитозана в основной форме с ММТ. С этой целью были использованы методы диэлектроспектроскопии и ИК-фурье-спектроскопии. Диэлектроспектроскопия дает возможность исследовать процессы, связанные с молекулярной подвижностью в полимерном образце, помещенном во внешнее переменное электрическое поле с частотой f . Это позволяет получить информацию относительно молекулярной подвижности сегментов макроцепей, объемных боковых заместителей, макромолекулы как целого и т.д., а в изученных системах данные о количестве и подвижности первичных гидроксильных групп хитозана в наноккомпозитах. С помощью ИК-фурье-спектроскопии изучены изменения в структурной организации первичных аминогрупп, гидроксильных и амидных групп хитозана. Благодаря комбинированию этих двух методов можно отслеживать влияние вводимой компоненты на структурные особенности композита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления пленок использовали хитозан, выделенный из панцирей крабов ("Био-прогресс", Россия) со степенью дезацетилирования 0.88 и $M = 1.72 \times 10^5$.



Минеральным наполнителем являлся гидрофильный монтмориллонит марки Cloisite® Na фирмы "Southern Clay Products, Inc." (США) с катион-обменной емкостью 92.6 мэкв/100 г.

Предварительно готовили 3%-ный раствор хитозана в 2%-ном уксуснокислом растворе, в который затем вводили расчетное количество суспензии модифицированного ММТ, после чего разбавляли все растворы до одинаковой концентрации полимера (до 2 мас. %). Методика приготовления модифицированного ММТ подробно описана в работе [11].

Пленки из растворов смесей хитозан-модифицированный ММТ получали методом сухого формования путем нанесения раствора через фильеру с регулируемым зазором на стеклянные пластины при 20°C с последующей сушкой при 25°C. Испарение растворителя происходило в те-

чение двух суток. Для перевода хитозана из солевой в основную форму композитные пленки обрабатывали 2%-ным раствором аммиака в этиловом спирте, после чего промывали этиловым спиртом, сушили при комнатной температуре в течение суток и дополнительно выдерживали под вакуумом в течение еще двух суток для удаления свободной (остаточной) воды и этилового спирта из полимерных матриц.

Измерения тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ и емкости образцов проводили на приборах LCR Meter 4270 ("Wayne Kerr") и "LCR-819" ("GW Instek"). Образцы для исследований помещали в стеклянную измерительную колбу с платиновыми электродами. Предварительно все образцы высушили при 105°C до постоянной массы. Измерения проводили в вакууме при давлении 10^{-2} – 10^{-3} мм рт. ст. и со скоростью нагрева (охлаждения) 1 град/мин.

ИК-фурье-спектры пленок снимали на спектрометре "Vertex-70" фирмы "Bruker". Для того чтобы не нарушить структуру пленок, ИК-спектры снимали с применением микроприставки однократно нарушенного полного внутреннего отражения (ОНПВО) "Pike" с рабочим элементом, изготовленным из ZnSe. При регистрации спектров ОНПВО вводилась поправка, учитывающая глубину проникновения в зависимости от длины волны.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предваряя изучение композиционных материалов, необходимо исследовать диэлектрические характеристики отдельных компонент, с целью определения таких кинетических характеристик, как время релаксации, энергия активации и температура стеклования. На рис. 1 представлены температурные зависимости $\tan \delta$ исходного хитозана.

Видно (рис. 1а), что в изученном температурно-частотном диапазоне наблюдаются несколько областей диэлектрического поглощения. Пик диэлектрической абсорбции в районе -70°C во всех полисахаридах связан преимущественным образом с переориентацией первичных групп OH, находящихся в дефектных областях структуры [12, 13], дополнительный вклад в релаксацию вносят и группы NH_2 , так как область релаксации широкая и несимметричная.

В высокотемпературной части спектра при 20–50°C (рис. 1б) наблюдаются три области диэлектрического поглощения. Первая область лежит в интервале температур 70–120°C и предположительно связана с присутствием ацетатного противоиона при группе NH_3^+ , оставшимся после перевода хитозана из солевой формы в основную;

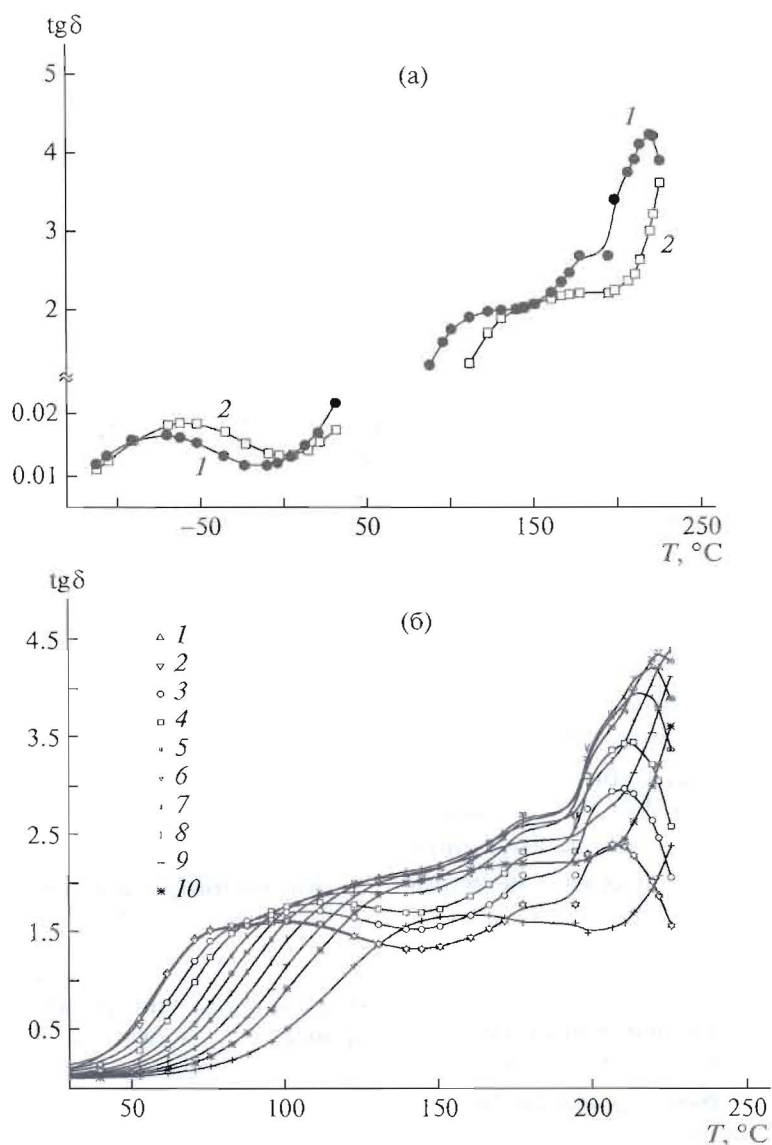


Рис. 1. а — Температурно-частотные зависимости $\text{tg}\delta$ хитозана при частоте 1 (1) и 5 кГц (2) в интервале температуры от -120 до 250°C ; б — высокотемпературная часть диэлектрических спектров хитозана: 120 (1), 200 (2), 300 (3), 500 (4), 700 (5), 1000 (6), 1500 (7), 2300 (8), 3400 (9) и 5000 Гц (10).

значит, хитозан был не полностью переведен в основную форму. Подобный эффект наблюдали и другие авторы, например в работе [14]. Вторая область — при 190°C — нерелаксационный процесс, связанный с отщеплением ацетатного противоиона. В подтверждение этой версии рассмотрим на рис. 2 температурно-частотные зависимости хитозана после прогрева до 220°C . Первая и вторая области диэлектрического поглощения практически полностью исчезли, из чего следует вывод, что исчез диполь, дающий свой вклад в релаксацию. Третью область релаксации можно связать с сегментальной подвижностью. Удаление остатков ацетатного противоиона в результате прогрева приводит к увеличению температу-

ры стеклования хитозана, что связано с образованием новой, более упорядоченной системы водородных связей.

На рис. 3 представлены зависимости $\text{tg}\delta = f(T)$ для пленок хитозана с добавками ММТ в области низких температур, а также зависимости интенсивности $\text{tg}\delta_{\text{max}} (I(\text{tg}\delta_{\text{max}}))$ низкотемпературного релаксационного процесса и температуры от концентрации ММТ. Для исследованных систем (рис. 3а) наблюдается один пик диэлектрического поглощения, который меняет свою интенсивность и положение по температуре в зависимости от концентрации ММТ (рис. 3б). При введении небольшого количества ММТ (1 и 3%) прослежи-

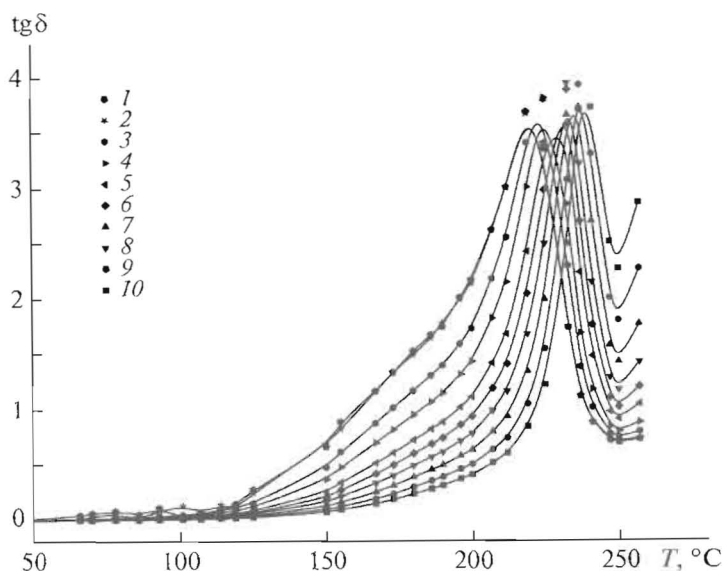


Рис. 2. Температурно-частотные зависимости $\text{tg}\delta$ хитозана после прогрева до 220°C : 120 (1), 200 (2), 300 (3), 500 (4), 700 (5), 1000 (6), 1500 (7), 2300 (8), 3400 (9) и 5000 Гц (10).

вается рост $\text{tg}\delta_{\text{max}}$, а сам пик сдвигается в сторону более низких значений температуры. Дальнейшее увеличение концентрации ММТ (5 и 7%) сопровождается уменьшением $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ и максимум пика сдвигается в сторону более высоких значений температуры. Это можно объяснить тем, что введение небольшого количества ММТ влечет нарушение системы внутри- и межмолекулярных водородных связей, характерной для хитозана, т.е. увеличивается доступность первичных гидроксильных групп. В результате наблюдается рост $\text{tg}\delta$, величина которого прямо пропорциональна количеству диполей, дающих вклад в релаксацию. При дальнейшем повышении концентрации ММТ (5 и 7%) первичные группы ОН полисахарида начинают взаимодействовать с поверхностью ММТ через водородные связи и $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ уменьшается.

В высокотемпературной части диэлектрического спектра (рис. 4) для всех исследованных систем локализуется три области диэлектрического поглощения. В зависимости от концентрации ММТ изменяется только область релаксации, связанная со стеклованием (так называемый α -процесс), времена которого определяются межмолекулярными взаимодействиями. Температурная зависимость времени релаксации для α -процесса хорошо описывается эмпирическим уравнением Фогеля—Фалчера—Таммана—Гессе [15]:

$$T_{\text{max}} = \tau_0 \exp(B/T - T_0), \quad (1)$$

где τ_0 — предэкспоненциальный множитель, B — активационный параметр, T_0 — характеристическая температура.

На рис. 5 представлены зависимости времени релаксации от температуры для низкотемпературного и высокотемпературного процессов (значения температуры стеклования T_g рассчитаны по формуле (1)).

Для чистого хитозана в области температуры ниже комнатной наблюдаются два процесса, связанные с локальной подвижностью (рис. 5а), в то время как для образцов полимера с ММТ — только один. Исходя из величин времени релаксации следует, что процесс с меньшими временами релаксации ($-\lg\tau \sim 5$) взаимодействует с подвижностью первичных гидроксильных групп, а процесс с большими временами ($-\lg\tau \sim 4$) связан с более «тяжелым» диполем групп NH_2 . При введении ММТ процесс, связанный с NH_2 , исчезает. Таким образом, при больших значениях концентрации ММТ в композиции вклад в низкотемпературную область релаксации дает только первичный гидроксил.

Для непрогретого хитозана температура стеклования ($T_g = 193^\circ\text{C}$) ниже, чем для прогретого $T_g = 205^\circ\text{C}$ (рис. 5б), что связано, скорее всего, с наличием ацетатного противоиона. Полученное значение $T_g = 205^\circ\text{C}$ близко к величине, приводимой другими авторами. В работе [16] дано значение $T_g = 203^\circ\text{C}$, определяемое методами ДСК и динамического механического анализа (ДМА). Отметим, что существуют противоречивые сведения о величине T_g хитозана. Например, в работах [17–21] показано, что T_g находится в интервале температур 140 – 170°C . Другие авторы на основании исследований хитозана с помощью методов ДСК и ДМА утверждают, что $T_g \sim 220^\circ\text{C}$ [22] и даже (как и у целлюлозы), выше температуры разло-

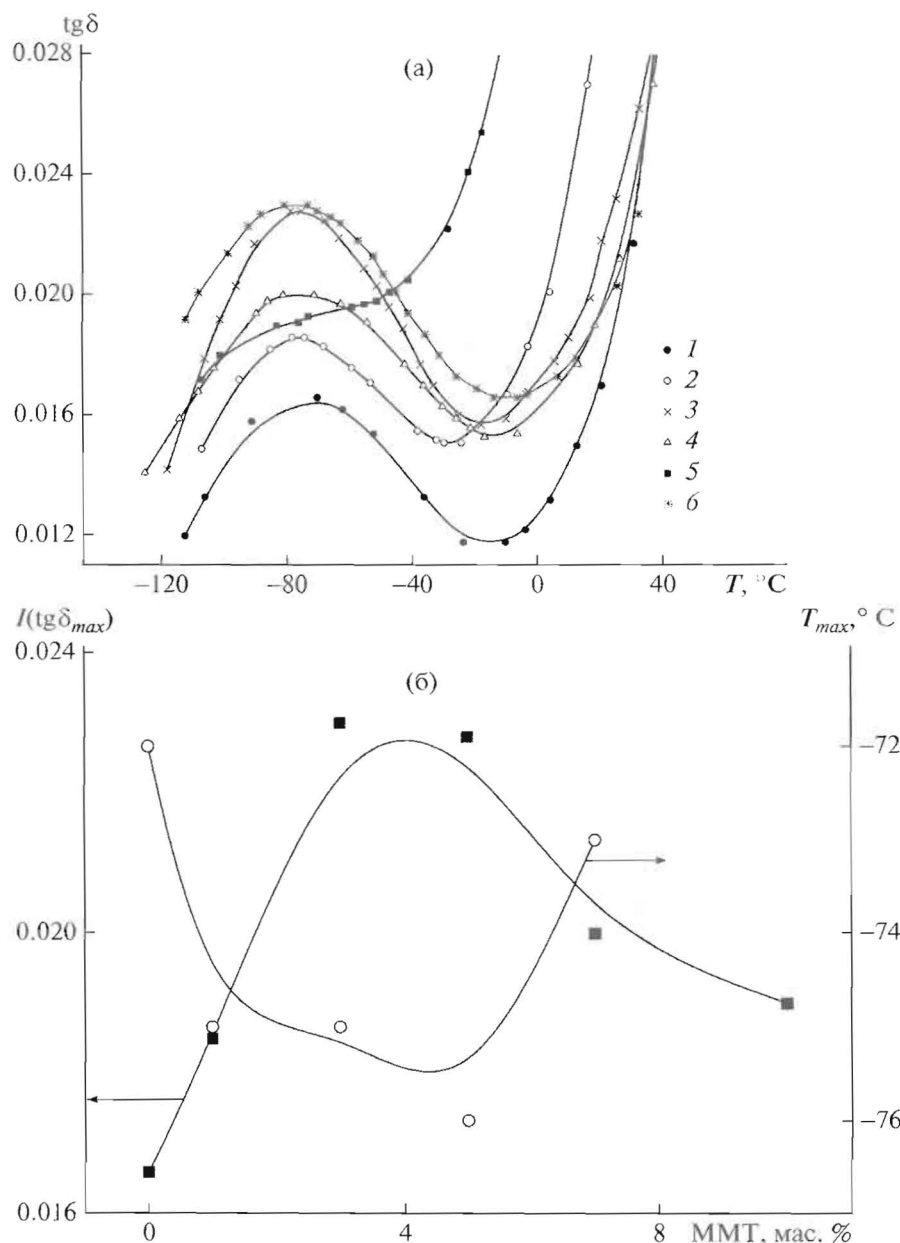


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ композиций хитозан–ММТ в области низких значений температуры (а) и зависимости интенсивности $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ ($I(\text{tg}\delta_{\text{max}})$) низкотемпературного релаксационного процесса и температуры T_{max} от концентрации ММТ для всех изученных систем (б). Содержание ММТ 0 (1), 1 (2), 3 (3), 5 (4), 7 (5) и 10 мас. % (6); $f = 1$ кГц. Стрелки указывают направление кривой к оси.

жения полимера [23]. На величину T_g оказывают сильное влияние остатки воды в полимерной матрице, которые полностью трудно удалить, а также форма, в которой находится хитозан — в солевой или основной. Подробный перечень значений T_g хитозана, полученных разными авторами с использованием всевозможных методов исследования, представлен в работе [24].

При введении 3% ММТ в матрицу полимера наблюдается незначительное (по сравнению с

прогретым образцом) увеличение температуры стеклования $T_g = 209^\circ\text{C}$. Дальнейшее повышение концентрации ММТ приводит к существенному росту температуры стеклования ($T_g = 224^\circ\text{C}$), что на первом этапе (до 7% ММТ) можно объяснить изменением системы водородных связей и, как следствие, образованием более прочной структуры. При концентрации, близкой к 10% ММТ, определить температуру стеклования не пред-

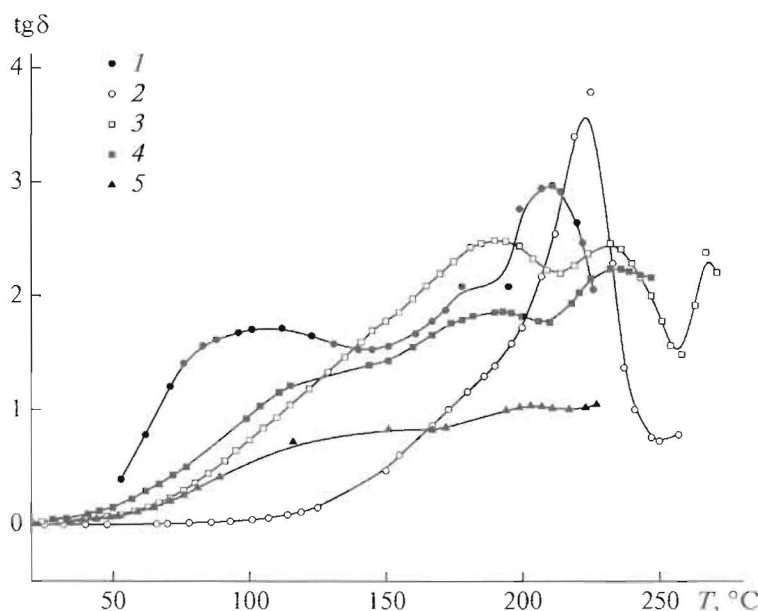


Рис. 4. Температурно-частотная зависимость $\text{tg}\delta$ композиций хитозан–ММТ в области высоких значений температуры. Содержание ММТ 0 (1), после прогрева до 220°C (2), 3 (3), 7 (4) и 10 мас. % (5); $f = 300$ Гц.

ставляется возможным, так как она близка к температуре деструкции хитозана.

С целью выяснения механизма взаимодействия макромолекул хитозана с ММТ были сняты ИК-спектры образцов ММТ, хитозана в солевой и основной формах, а также хитозана в основной форме с добавками различных количеств ММТ. В ИК-спектре исходного ММТ, имеющего слоистую структуру (рис. 6), имеется полоса поглощения групп Si–O при 990 cm^{-1} , которая наблюдается в области 900–1100 cm^{-1} [25]. В ИК-спектре геля ММТ в воде (по данным рентгеноструктурного анализа наночастицы находятся в эксфолированном состоянии [26]) наблюдается полоса поглощения групп Si–O при 1043 cm^{-1} . Сдвиг полосы поглощения от 990 до 1043 cm^{-1} обусловлен двумя причинами. С одной стороны, сдвиг может быть связан с изменением диэлектрической проницаемости межслоевого пространства [25], а с другой – уменьшением энергии взаимодействия между группами Si–O вследствие их сольватации молекулами воды и перехода нанопластинок в эксфолированное состояние.

В ИК-спектре хитозана (рис. 7) в солевой форме наблюдаются следующие характерные полосы поглощения: широкая полоса 3500–3100 cm^{-1} (первичные и вторичные группы OH [27]), 3350 и 3282 cm^{-1} (протонированные группы NH_3^+), 3282 cm^{-1} (группы NH вторичного амида, связанные водородными связями [28]), 1647 cm^{-1} (группы CO Амид I), 1320 cm^{-1} (Амид III) [29]. Широкая полоса с максимумом 1560 cm^{-1} имеет слож-

ный характер и представляет собой наложение трех полос поглощения: 1550–1560 cm^{-1} (амид II) [29, 30], 1560–1530 cm^{-1} (протонированных групп NH_3^+) и 1590–1550 cm^{-1} групп COO^- (ацетатных противоионов). На присутствие ацетатных противоионов указывает также полоса поглощения при 1410 cm^{-1} [28, 29]. Разделить перечисленные полосы поглощения в области 1600–1550 cm^{-1} весьма затруднительно, и эта задача не стояла перед авторами настоящей работы, но их наличие следует учитывать при интерпретации экспериментальных результатов.

После перевода хитозана из солевой в основную форму в ИК-спектре полимера наблюдаются полосы поглощения при 3450 и 3310 cm^{-1} , относящиеся к группам NH_2 , в области 3280 и 3360 cm^{-1} (оставшиеся группы NH_3^+), 3282 cm^{-1} – валентные колебания групп NH, а также характерные полосы поглощения амидов в области 1650 (Амид I), 1550 (Амид II в виде плеча), 1320 cm^{-1} (Амид III) и полоса поглощения непротонированных групп NH_2 хитозана при 1580 cm^{-1} .

По мере увеличения количества ММТ в композитных пленках (рис. 8) наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения групп NH_2 при 3450 и 3310 cm^{-1} . В целом, в этой области, спектр приобретает вид, характерный для хитозана в солевой форме. Надежно контролировать увеличение количества гидроксильных групп методом ИК-спектроскопии в связи с характером поглощения в этой области затруднительно. В об-

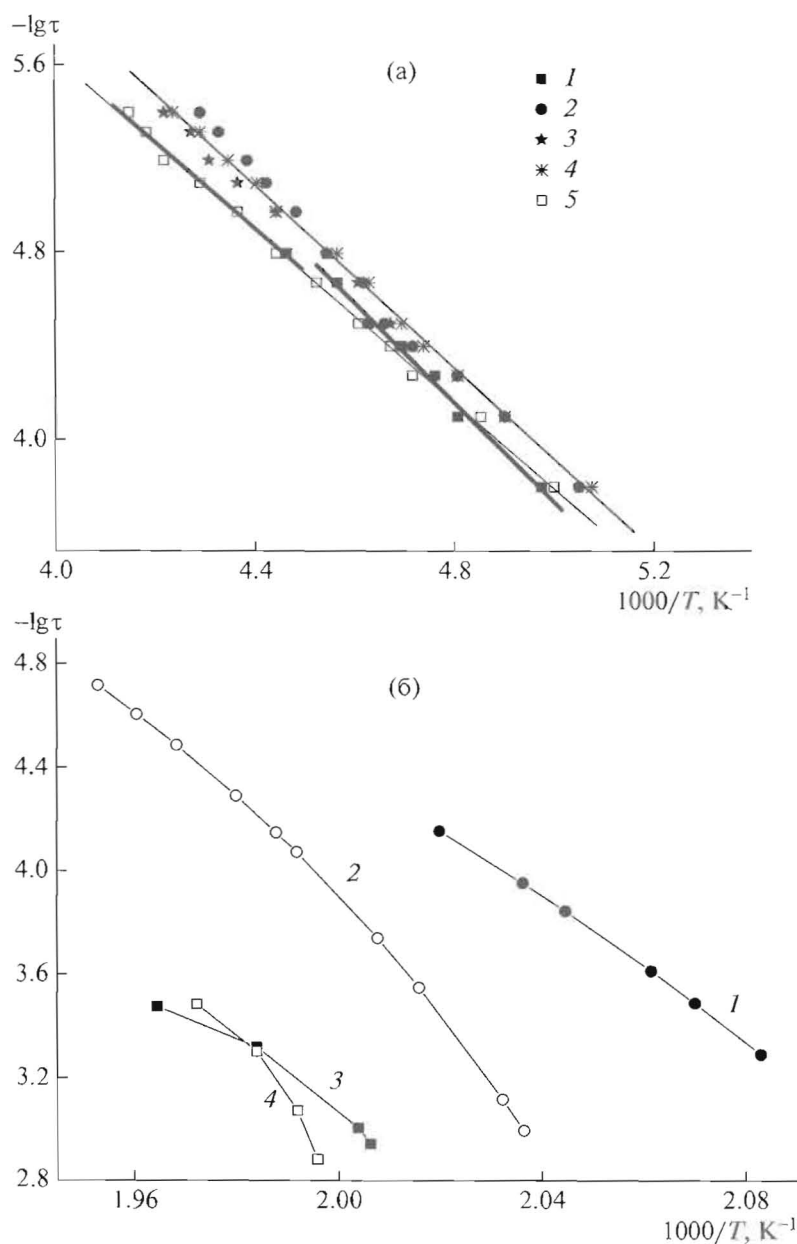


Рис. 5. Зависимости времен релаксации от обратной температуры для низкотемпературного (а) и высокотемпературного (б) процессов в композитных пленках хитозан–ММТ. а – Содержание ММТ 0 (1), 1 (2), 3 (3), 5 (4) и 7 мас. % (5); б – содержание ММТ 0 (1) ($T_g = 193^\circ C$), 0 (2) после прогрева ($T_g = 205^\circ C$), 3 (3) ($T_g = 209^\circ C$) и 7 мас. % (4) ($T_g = 224^\circ C$).

ласти 1560 см^{-1} наблюдается заметное расширение полосы поглощения.

Отметим, что положение полосы поглощения Амид I не изменяется, а полоса поглощения Амид III расширяется в сторону низких частот от 1326 до 1320 см^{-1} , за счет наложения полосы 1320 см^{-1} симметричного колебания протонированной аминогруппы [31]. Об изменении полосы поглощения Амид II трудно судить из-за ее близкого расположения с полосами поглощения протонированной и непротонированной групп NH_2 .

Происходит ли при этом изменение конформации ПА [31], что наблюдали для смесей метилцеллюлозы с поли-N-винилформамидом [32], сказать трудно.

Для объяснения изменений в характере и положении полос поглощения групп NH_2 и NH_3^+ полисахарида необходимо учитывать предысторию получения пленочных нанокомпозитов. Пленочные композиты получали методом сухого формования из уксуснокислых растворов хитозана с добавками ММТ. В результате в пленках находятся

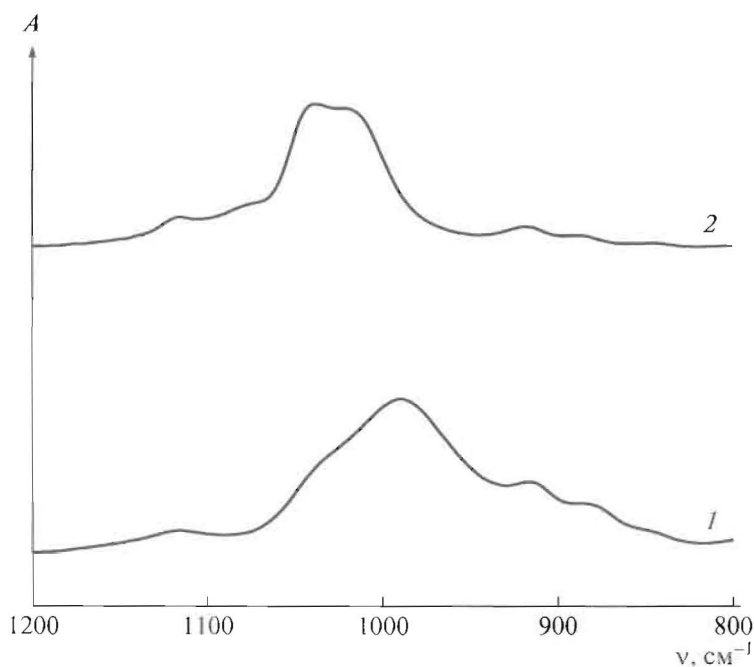


Рис. 6. ИК-спектры ММТ (1) и геля ММТ (2) в воде (наночастицы в эксфолиированном состоянии). A — абсорбция.

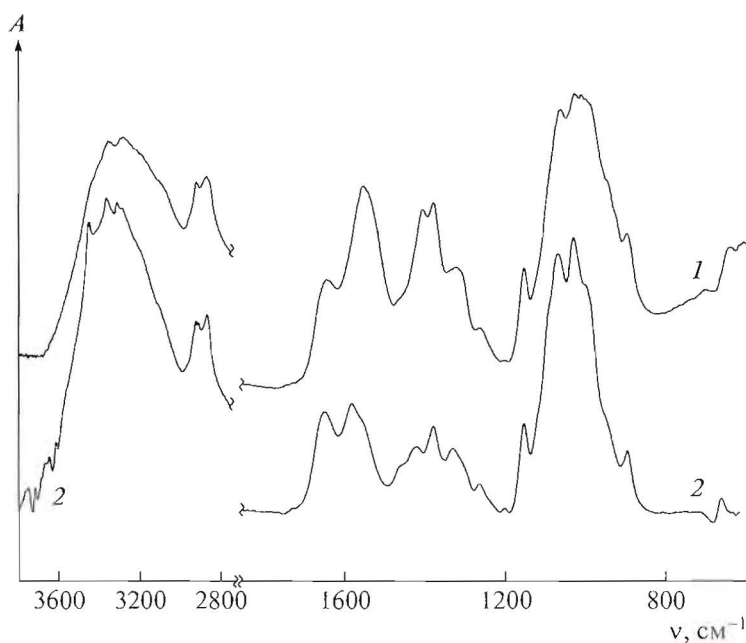


Рис. 7. ИК-спектры хитозана в солевой (1) и основной (2) формах.

наночастицы ММТ в эксфолиированном состоянии, возможно вследствие электростатического взаимодействия протонированных групп хитозана с отрицательными зарядами на поверхности нанопластин. У непрореагировавших с поверхностью ММТ протонированных групп полисахарида находятся ацетатные противоионы, что хорошо согласуется с результатами других работ [7, 8,

10, 11]. Обработка полученных пленок 2%-ным раствором аммиака в этиловом спирте (мягкие условия перехода хитозана из солевой в основную форму) приводит к переводу только тех групп NH_3^+ в группы NH_2 , которые не провзаимодействовали с поверхностью ММТ. Протонированные группы хитозана, которые электростатиче-

ски связаны с поверхностью нанопластин, не удалось перевести в основную форму с помощью такой обработки пленок, на что указывают результаты ДС- и ИК-спектроскопии. Аминогруппы хитозана включены в систему внутри- и межмолекулярных водородных связей, в том числе с первичными гидроксильными группами других макромолекул полисахарида [5, 10, 33].

Введение ММТ в матрицу хитозана приводит к снижению количества аминогрупп в единице объема, способных к образованию межмолекулярных водородных связей с первичными группами ОН полисахарида, так как часть аминогрупп остается в протонированной форме и связанной поверхностью нанопластин. Особенно явно изменения проявляются при введении 1–3% ММТ, на что указывают данные ИК-спектроскопии (рис. 8). Метод диэлектрической спектроскопии надежно и четко регистрирует такое изменение (см. рис. 4): происходит увеличение $\text{tg}\delta$. При дальнейшем возрастании количества введенного ММТ в образовании водородных связей с поверхностью нанопластин принимают участие также и первичные гидроксильные группы хитозана, что приводит к снижению интенсивности релаксационного процесса.

Возможность взаимодействия гидроксильных групп полисахарида с группами Si–O на поверхности нанопластин показана в работе [26] на примере композитов карбоксиметилцеллюлозы с ММТ. В данном случае, при высоких концентрациях ММТ в хитозановой матрице могут наблюдаться три вида взаимодействия: электростатическое между протонированными аминогруппами полисахарида и отрицательными зарядами на поверхности нанопластин, а также взаимодействия через образование водородных связей между группами NH_2 и первичными ОН полимера с функциональными группами на поверхности ММТ, например с группами ОН нанопластин [10].

В связи с тем, что полоса поглощения групп Si–O в области $950\text{--}1059\text{ см}^{-1}$ перекрывается широкой и интенсивной полосой поглощения хитозана, были получены разностные спектры путем вычитания из ИК-спектров хитозана в основной форме с добавками ММТ спектра чистого хитозана в основной форме (рис. 9, кривые 2–4). Разностные спектры были получены методом прямого вычитания, поскольку используемая нами приставка "Pike" гарантирует одинаковую степень прижима, и, следовательно, одинаковую глубину проникновения ИК-излучения в образец. Ошибка может возникнуть из-за изменения контура полос поглощения хитозана в области $1200\text{--}850\text{ см}^{-1}$ при введении в матрицу полисахарида наночастиц ММТ. Для исключения этой ошибки было проведено вычитание спектра хи-

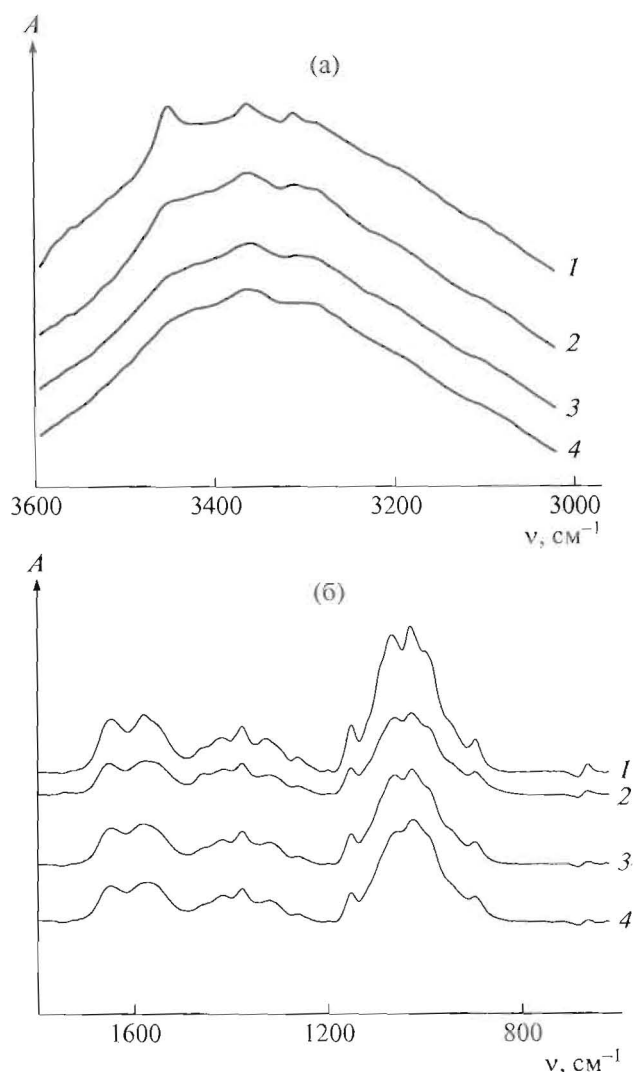


Рис. 8. ИК-спектры хитозана в основной форме (1) и с добавками 1 (2), 3 (3) и 10% ММТ (4).

тозана с 3% ММТ из спектра хитозана с 10% ММТ, поскольку изменений в спектре при увеличении концентрации ММТ от 3 до 10% практически нет. Хотя в полученном спектре вычитания интенсивности полос несколько меньше, чем при вычитании чистого хитозана, положение их остается неизменным. Таким образом, полученные при вычитании хитозана разностные спектры, можно считать корректными и имеющиеся в них полосы относить к полосам Si–O в ММТ.

Для сравнения получен разностный ИК-спектр геля ММТ (наночастицы находятся в эксфолированном состоянии) путем вычитания из ИК-спектра геля ММТ спектра воды (рис. 9, кривая 1). В эксфолированном состоянии (в геле) эта полоса сдвинута в сторону более высоких частот (1040 см^{-1}).

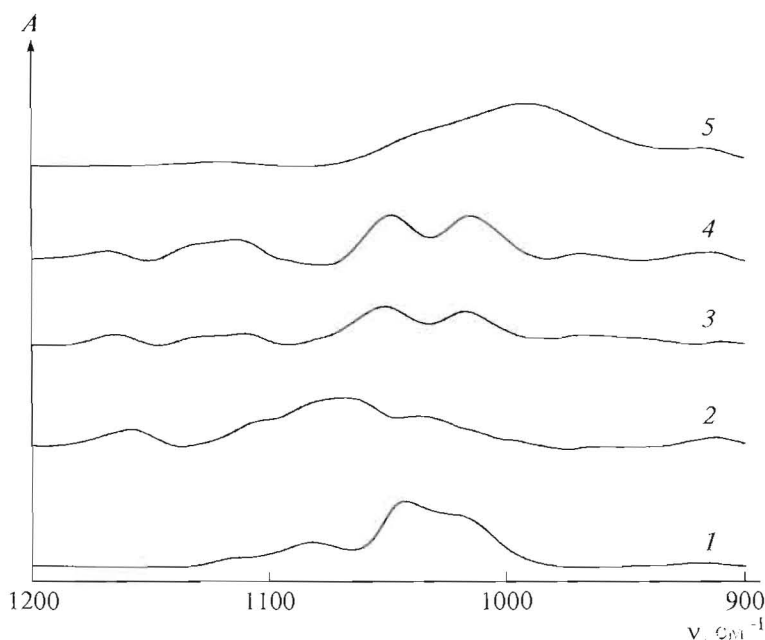


Рис. 9. ИК-спектры геля ММТ (1) в воде (наночастицы в эксфолированном состоянии), разностные спектры композитных пленок хитозана с добавками 1 (2), 3 (3) и 10% (4) ММТ и исходного ММТ (5).

Наблюдаемый сдвиг можно объяснить, по крайней мере, двумя причинами. С одной стороны, уменьшением энергии взаимодействия между группами Si—O вследствие их сольватации молекулами воды, приводящего к эксфолированному состоянию нанопластин. С другой стороны, сдвиг полосы поглощения групп Si—O может быть обусловлен изменением диэлектрической проницаемости межслоевого пространства ММТ [25]. В композиционных пленках также возможно взаимодействие групп Si—O с группами OH хитозана через образование водородных связей. Разностные спектры свидетельствуют о наличии взаимодействия между полисахаридом и нанопластинами. Поскольку характер изменений в спектре соответствует переходу ММТ в эксфолированное состояние, с большой долей вероятности можно предположить, что и механизм взаимодействия аналогичен взаимодействию нанопластин с группами OH воды. По мере увеличения количества наночастиц ММТ в матрице хитозана полоса Si—O сдвигается в сторону низких частот, однако их концентрация еще недостаточна для образования слоистой структуры.

Таким образом, с помощью методов диэлектрической спектроскопии и ИК-фурье-спектроскопии изучены особенности взаимодействия макромолекул хитозана с наночастицами ММТ. При переводе хитозана из солевой формы в основную путем обработки пленок раствором аммиака в этиловом спирте, в композитах остаются протонированные группы NH_3^+ полисахарида,

прочно связанные с отрицательными зарядами на поверхности нанопластин (электростатическое взаимодействие). С поверхностью нанопластин также взаимодействуют гидроксильные и непротонированные аминогруппы через образование водородных связей.

По мере увеличения количества наночастиц ММТ в матрице хитозана происходит перестройка системы внутри- и межмолекулярных водородных связей, характерной для полисахарида, что приводит к увеличению температуры стеклования хитозана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 9. С. 867.
2. Ray S.S., Bousmina M. // Prog. Mater. Sci. 2005. V. 50. № 8. P. 962.
3. Zeng Q.H., Yu A.B., Lu G.Q. (Max), Paul D.R. // Nanosci. Nanotechn. 2005. V. 5. № 10. P. 1574.
4. Muzzarelli R.A.A., Muzzarelli C. // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 186. P. 151.
5. Rinaudo M. // Prog. Polym. Sci. 2006. V. 31. № 7. P. 603.
6. Yi H., Wu Li-Q., Bentley W.E., Ghodssi R., Rubloff G.W., Culver J.N., Payne G.F. // Biomacromolecules. 2005. V. 6. № 6. P. 2881.
7. Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 20. P. 3774.
8. Darder M., Colilla M., Ruiz-Hitzky E. // Appl. Clay Sci. 2005. V. 28. № 1–4. P. 199.

9. Gunister E., Pestreli D., Cuneyt H.U., Atici O., Gungor N. // Carbohydr. Polym. 2007. V. 67. № 3. P. 358.
10. Wang S.F., Shen L., Tong Y.J., Chen L., Phang I.Y., Lim P.Q., Liu T.X. // Polym. Degrad. Stab. 2005. V. 90. № 1. P. 123.
11. Петрова В.А., Нудьга Л.А., Бочек А.М., Юдин В.Е., Гофман И.В., Елоховский В.Ю., Добровольская И.П. // Высокомолек. соед. А. 2012. Т. 54. № 3. С. 422.
12. Михайлов Г.П., Артюхов А.И., Шевелев В.А. // Высокомолек. соед. 1969. Т. 11. № 3. С. 553.
13. Sawatari A., Yamada T., Takashima T. // TAPPI J. 1975. V. 29. P. 84.
14. Viciosa M.T., Dionisio M., Silva R.M., Reis R.L., Mano J.F. // Biomacromolecules. 2004. V. 5. № 5. P. 2073.
15. Никонорова Н.А., Смирнов Н.Н., Носова Г.И., Соловская Н.А., Якиманский А.В. // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 12. С. 2112.
16. Sakurai K., Maegawa T., Takahashi T. // Polymer. 2000. V. 41. № 19. P. 7051.
17. Mano J.F. // Macromol. Biosci. 2008. V. 8. № 1. P. 69.
18. Luo K., Yin J., Khutoryanskaya O.V., Khutoryanskiy V.V. // Macromol. Biosci. 2008. V. 8. № 2. P. 184.
19. Сашина Е.С., Внучкин А.В., Новоселов Н.П. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 10. С. 1664.
20. Mucha M., Pawlak A. // Thermochim. Acta. 2005. V. 427. № 1–2. P. 69.
21. Viciosa M.T., Dionisio M., Silva R.M., Reis R.L., Mano J.F. // Biomacromolecules. 2004. V. 5. № 5. P. 2073.
22. Pizzoli M., Ceccorulli G., Scandola M. // Carbohydr. Res. 1991. V. 222. № 2. P. 205.
23. Jiang H., Su S., Caracci S., Bunning J., Cooper T., Adams W. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 61. № 7. P. 1163.
24. Щипунов Ю.А., Сарин С.А., Силантьев В.Е., Постнова И.В. // Коллоидный журн. 2012. Т. 74. № 5. С. 663.
25. Amarasinghe P.M., Katti K.S., Katti D.R. // J. Colloid Int. Sci. 2009. V. 337. № 1. P. 97.
26. Бочек А.М., Забивалова Н.М., Юдин В.Е., Гофман И.В., Лаврентьев В.К., Волчек Б.З., Власова Е.Н., Абалов И.В., Брусиловская Н.Г., Осовская И.И. // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53. № 12. С. 2085.
27. Brugnerotto J., Lizardi J., Goycoolea F.M., Arguelles-Monal W., Desbrieres J., Rinaudo M. // Polymer. 2001. V. 42. № 8. P. 3569.
28. Белами Л. Инфракрасные спектры молекул. М.: Иностран. лит-ра, 1957.
29. Van de Velde K., Kiekens P. // Carbohydr. Polym. 2004. V. 58. № 4. P. 409.
30. Pinotti A., Garcia M.A., Martino M.N., Zaritzky N.E. // Food Hydrocolloids. 2007. V. 21. № 1. P. 66.
31. Дехант И., Данц Р., Кимер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
32. Бочек А.М., Nishiyama Sh., Забивалова Н.М., Гаврилова И.И., Нестерова Н.А., Панарин Е.Ф., Полторацкий Г.М., Юдин В.Е., Гофман И.В., Смирнова В.Е., Абалов И.В., Лаврентьев В.К., Власова Е.Н., Волчек Б.З. // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53. № 5. С. 716.
33. Pillai C.K.S., Paul W., Sharma Ch.P. // Prog. Polym. Sci. 2009. V. 34. № 7. P. 641.