

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 538.95:53.097:378.016

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2022-66-6-638-648>

Поступило в редакцию 27.10.2021

Received 27.10.2021

С. В. Зотов¹, Ж. В. Кадолич², Е. А. Цветкова¹, А. Г. Кравцов³¹*Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого Национальной академии наук Беларуси, Гомель, Республика Беларусь*²*Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого, Гомель, Республика Беларусь*³*Отделение физико-технических наук Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь***ФИЗИЧЕСКИЙ МЕТОД ЭЛЕКТРЕТНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА***(Представлено академиком А. П. Ласковнёвым)*

Аннотация. Представлены данные электретно-термического анализа сверхвысокомолекулярного полиэтилена как перспективного для медицины и техники полимерного материала, поливинилового спирта как бисовместимого гелеобразующего полимера, крови как системы с координационно связанными поляризуемыми компонентами, синовиальной жидкости как содержащего гиалуронаты и эфиры холестерина компонента смазочной среды суставов, крахмалосодержащих полимерных биodeградируемых композиций, биополимера хитозана как природного электрета, растительных масел как систем с надмолекулярными образованиями в виде ассоциатов триглицеридов жирных кислот. Предложены варианты интерпретации полученных в ходе анализа спектров термостимулированных токов, которые основаны на фундаментальных представлениях физики диэлектриков, физики конденсированного состояния и смежных естественно-научных дисциплин.

Ключевые слова: диэлектрики, электретно-термический анализ, термостимулированные токи, электретный эффект

Для цитирования. Физический метод электретно-термического анализа / С. В. Зотов [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2022. – Т. 66, № 6. – С. 638–648. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2022-66-6-638-648>

Sergey V. Zotov¹, Zhanna V. Kadolich², Elena A. Tsvetkova¹, Alexander G. Kravtsov³¹*V. A. Belyi Institute of Mechanics of Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Gomel, Republic of Belarus*²*Gomel State Technical University named after P. O. Sukhoi, Gomel, Republic of Belarus*³*Department of Physical and Technical Sciences of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***PHYSICAL METHOD OF ELECTRET-THERMAL ANALYSIS***(Communicated by Academician Alexander P. Laskovnev)*

Abstract. The article presents the data of electret-thermal analysis of ultrahigh molecular weight polyethylene as a polymer material promising for medicine and technology, polyvinyl alcohol as a biocompatible gel-forming polymer, blood as a system with coordinatively bound polarizable components, synovial fluid as a component of the lubricating medium of joints containing hyaluronates and cholesterol esters, starch-containing polymer biodegradable compositions, chitosan as a natural electret biopolymer, vegetable oils as systems with supramolecular formations in the form of fatty acid triglyceride associates. The variants of interpretation of the thermally stimulated current spectra obtained during the analysis are proposed, which are based on the fundamental concepts of dielectric physics, condensed matter physics, and related natural science disciplines. It is concluded that the addition of the content of curricula in individual academic disciplines with information about this method will contribute to improving the effectiveness of specialists training by institutions of higher education.

Keywords: dielectrics, electret-thermal analysis, thermally stimulated currents, electret effect

For citation. Zotov S. V., Kadolich Zh. V., Tsvetkova E. A., Kravtsov A. G. Physical method of electret-thermal analysis. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2022, vol. 66, no. 6, pp. 638–648 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2022-66-6-638-648>

Введение. Выбор адекватных методов исследования, относящихся к различным областям естественных наук, представляет собой достаточно серьезную аналитическую задачу. Формирование в процессе обучения теоретических и практических знаний необходимо не только для ориенти-

рования обучающихся в номенклатуре методов исследований, но и для обоснованного (в случае необходимости) выбора такого метода, который соответствует поставленной задаче [1]. Важно также понимать, что универсальные умения и навыки исследовательского поведения требуются в самых разных сферах жизни (экспресс-тесты, сложные методы анализа крови на содержание сахара или холестерина, контроль уровня нейромедиаторов при исследовании мозга *in vivo* и др.).

Цель работы – продемонстрировать возможности применяемого в физике диэлектриков метода электретно-термического анализа для идентификации электрофизических изменений в различных объектах. На примерах, приведенных авторами, показано, что метод электретно-термического анализа (ЭТА) информативен при исследовании различных объектов, в том числе не относящихся к стандартному понятию «электрет» [2].

Метод ЭТА и предпосылки его применения. Метод ЭТА используется для оценки распределения в веществе носителей электретного (поляризационного) заряда и регистрации в нем отличного от нуля суммарного электрического момента. Его применение для изучения поляризационного заряда в диэлектриках во многих странах регламентировано стандартами¹. Сущность метода состоит в регистрации термостимулированного тока (ТСТ), возникающего в исследуемом образце вследствие стимулированных нагреванием разупорядочения диполей, высвобождения носителей заряда из ловушек и их движения. Зависимость тока от температуры представляет собой спектр ТСТ, по которому судят о механизмах, ответственных за проявление электретного эффекта [3]. Используется измерительная камера, снабженная нагревателем, системой охлаждения и имеющая алюминиевые электроды (обычно – измерительный, охранный и заземленный). Исследуемый образец помещают между электродами. Температурный диапазон нагревания для большинства образцов составляет 20–180 °С. Постоянную скорость нагревания образцов (обычно от 2 до 5 °С/мин) задают программно. В процессе нагревания фиксируют протекающий в цепи электрический ток. Полученные спектры ТСТ подвергают математической обработке программными средствами, после чего усредненные результаты не менее чем пяти измерений представляют в виде графических зависимостей интенсивности тока от температуры $I(T)$.

Изначально метод ЭТА был стандартизирован для полимерных электретов в виде пленок. Этому аспекту посвящен цикл проводимых десятилетиями экспериментально-теоретических исследований, наибольшее представление о сущности и объеме которых можно получить при ознакомлении с [2]. В ходе исследований установлено, что данный метод позволяет изучать релаксацию поляризационного заряда в веществе, находящемся в различных фазовых состояниях. Справедливо утверждать, что благодаря вышеизложенному метод ЭТА может быть применен для изучения не только классических электретов, но и любых объектов, которые являются диэлектриками или в которых содержатся диэлектрические компоненты. Это означает, что структура данных объектов изначально предполагает наличие электрической поляризации в том или ином (чаще в скрытом или «замороженном») виде. В таких объектах возможно инициировать термически стимулированную деполяризацию с высвобождением связанного на молекулярном или на надмолекулярном уровне электрического заряда, движение носителей которого фиксируется в качестве ТСТ. Токвые пики являются свидетельством протекания в исследуемых объектах процессов электрической деполяризации. Исследуемый образец может представлять собой пленку, отрез волокнистой массы, прессованный в таблетку порошок либо каплю жидкости (в том числе смешанную с порошкообразным носителем во избежание растекания). Для создания регулируемого зазора между образцом и верхним электродом применяют отоженную пленку из электрически инертного в диапазоне 20–180 °С политетрафторэтилена либо (для некоторых жидкостей) используют особую конструкцию нижнего электрода.

Ниже рассмотрим примеры, которые иллюстрируют информативность метода ЭТА по отношению к различным объектам исследования.

Результаты и их обсуждение. *Сверхвысокомолекулярный полиэтилен* (СВМПЭ) чаще всего используется для полимерных деталей, работающих в экстремальных температурных условиях Крайнего Севера, а также для изготовления деталей медицинского назначения. Среди последних

¹ Пластмассы и пленки полимерные. Методы определения поверхностных зарядов электретов: ГОСТ 25209–82. – М., 1982. – 12 с.

известны вкладыши чашки эндопротезов суставов (например, тазобедренного сустава), в которых, в частности, может быть создан поверхностный микропористый слой, регулирующий режимы трения в эндопротезах [4; 5]. Установлено, что значительную роль в трении имеет биоэлектрическое состояние синовиальной среды сустава, благодаря чему на вкладышах из СВМПЭ признано целесообразным создавать электретенный заряд, моделирующий биофизический потенциал естественных суставов и длительно сохраняющийся при трении. Методом ЭТА установлено (рис. 1), что пики на спектрах ТСТ полимерных образцов в диапазонах 40–50 и 130–155 °С соответствуют температурным переходам в СВМПЭ, сопровождающимся перестройкой надмолекулярной структуры и плавлением. Токовые пики претерпевают некоторые изменения интенсивности после трения образцов СВМПЭ без смазки или в среде синовиальной жидкости (СЖ).

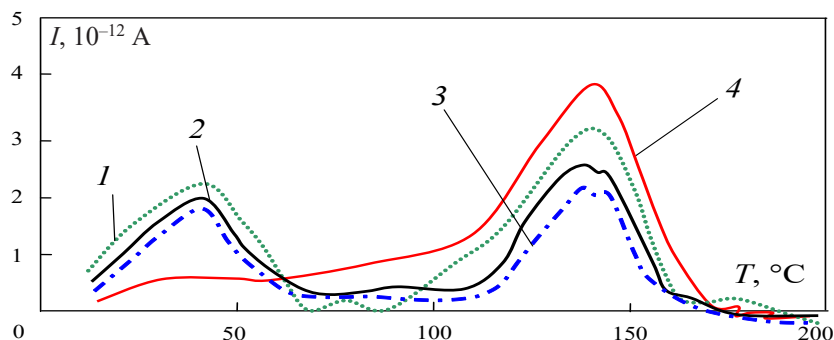


Рис. 1. Спектры ТСТ термоэлектретов на основе СВМПЭ, подвергнутых трению под нагрузкой 2 МПа со скоростью 0,1 м/с: 1 – исходный; 2, 3 – после трения без смазки в течение 0,5 и 1,5 ч соответственно; 4 – после трения в СЖ в течение 2 ч

Fig. 1. TSC spectra of thermal electretes based on UHMWPE subjected to friction under a load 2 MPa at a speed 0.1 m/s: 1 – initial; 2, 3 – after friction without lubrication for 0.5 and 1.5 hours, respectively; 4 – after 2 hours friction in the synovial liquid

Таким образом, на основании данных ЭТА оказалось возможным в определенной мере судить о закономерностях трения и изнашивания полимерной детали эндопротеза. Можно предположить, что при изучении материалов трения на основе СВМПЭ методом, дополняющим ЭТА, может явиться трибологическое исследование этих материалов на примере различных пар трения и в различных смазочных средах.

Поливиниловый спирт (ПВС) занимает значимое место среди материалов медицинского назначения. На основе ПВС создают материалы, используемые в качестве искусственного хряща, антисептических и перевязочных средств, для заживления ран и др., которые могут длительно находиться в организме. ПВС представляет собой эмульгирующий, адгезионный и пленкообразующий термопласт, адсорбирующий влагу. Это – хороший гелеобразователь, что обусловлено наличием большого количества боковых гидроксильных (ОН) групп в составе цепи, которые участвуют в образовании водородных связей с полярными молекулами растворителей, а также внутримолекулярных водородных связей между ОН-группами соседних звеньев цепи полимера. В гидрогелях ПВС уже при небольшой (3–5 мас. %) концентрации полимера макромолекулы образуют стереохимически и термодинамически устойчивую пространственную сетку из структур кластерного типа, звенья которой соединены физическими либо химическими связями. Для преобразования структуры ПВС часто применяют криообработку его гелей. Последняя инициирует развитие криолитических процессов, приводящих к образованию в системе «полимер–вода» активных криолизатов – свободных радикалов и ион-радикалов, которые взаимодействуют с макромолекулами и другими активными компонентами системы. Процесс криолиза сопровождается деградацией и вторичным структурированием полимера с образованием поперечных связей между макромолекулами. В итоге формируются анизотропные криогели, структура и свойства которых зависят от концентрации полимера, температуры и длительности криообработки¹.

¹ Способ изготовления криогеля поливинилового спирта: патент Респ. Беларусь № 15555 / П. И. Бондаренко [и др.]. – 2012.

Для образцов материалов медицинского назначения на основе ПВС получены спектры ТСТ (рис. 2), интерпретированные в [6]. Спектр ТСТ пленки ПВС (рис. 2, *a*) содержит 3 основные группы токовых пиков – в температурных диапазонах 70–80 °С (низкотемпературный), 90–100 °С (среднетемпературный) и выше 110–120 °С (высокотемпературный). ПВС – частично кристаллизующийся полимер со значительным количеством полярных ОН-групп и межмолекулярных водородных связей между ними (т. е. содержит связанные диполи). Возникновение низкотемпературной группы пиков объясняется перестройкой надмолекулярной структуры полимера вблизи температуры его стеклования (80–85 °С), что обуславливает высвобождение и взаимное перераспределение диполей, т. е. движение электрических зарядов, фиксируемое как ТСТ. Возникновение среднетемпературной группы пиков объясняется тем, что в пленке, сформированной на основе водного геля полимера, содержится большое количество связанной воды в виде молекул H_2O , соединенных водородными связями с ОН-группами макромолекул ПВС, ввиду чего также возникает специфическая система связанных диполей. Вблизи температуры кипения воды происходит разрыв водородных связей, в связи с чем система вновь претерпевает перераспределение диполей и изменение зарядового состояния, что снова фиксируется как ТСТ. Появление высокотемпературной группы пиков может быть связано с разрушением меж- и внутримолекулярных водородных связей в структуре ПВС, которое происходит до температуры 150 °С.

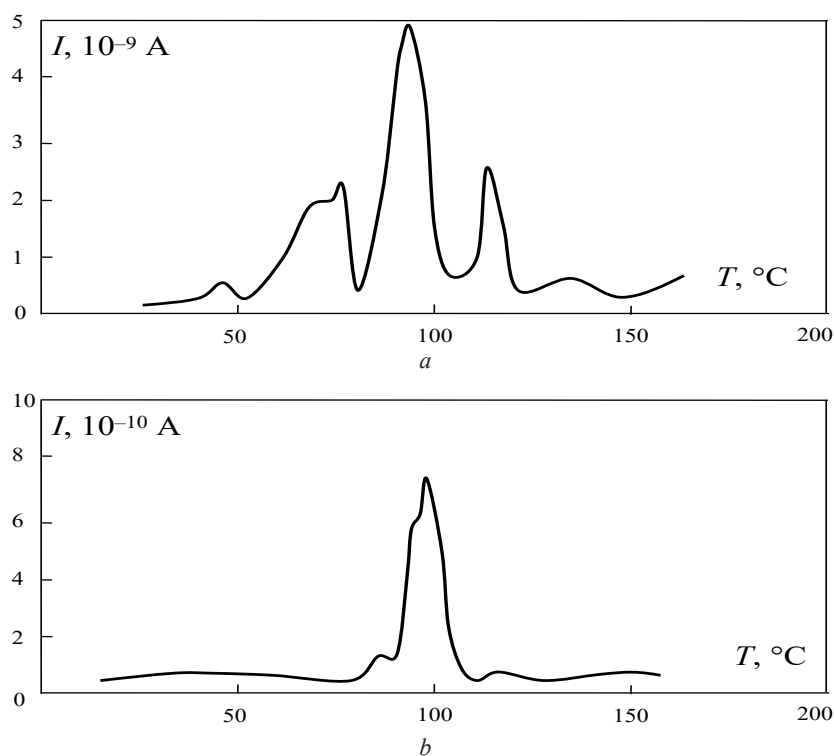


Рис. 2. Спектры ТСТ: *a* – пленка ПВС; *b* – криогель ПВС (10 %)

Fig. 2. TSC spectra: *a* – PVA film; *b* – PVA cryogel (10 %)

Спектр ТСТ криогеля ПВС (рис. 2, *b*) может быть интерпретирован следующим образом. При криогелизации полимерная матрица связывает меньшее количество воды, но в более прочные и термостабильные образования. Интенсивность ТСТ падает на порядок (с 10^{-9} до 10^{-10} А), однако повышается прочность возникающих водородных связей и, соответственно, растет термостабильность структур со связанными диполями. Поэтому низкотемпературный пик, отвечающий за перераспределение диполей при перестройке структуры, сдвигается в область более высоких температур (выше 90 °С) и перекрывается со среднетемпературным пиком, отвечающим за высвобождение воды. С другой стороны, отсутствие высокотемпературного пика может быть объяснено смещением деполяризационных эффектов, соответствующих разрушению меж-

и внутримолекулярных водородных связей в ПВС, в область меньших температур (ниже 110 °С) и перекрыванию соответствующего токового сигнала среднетемпературным пиком. Криогелизация оказывает значительное воздействие на меж- и внутримолекулярное состояние гелей ПВС, способствуя сближению по прочности, и, следовательно, повышению упорядоченности структур со связанными диполями, возникающих посредством меж- и внутримолекулярных водородных связей с участием молекул воды.

Таким образом, с помощью метода ЭТА удастся установить некоторые физико-химические и электрофизические механизмы, по которым происходит криогелизация биосовместимого полимера – ПВС. Дополнить данные ЭТА в отношении композиций на основе ПВС возможно с помощью комплекса физико-механических испытаний.

Кровь человека представляет собой многокомпонентную физико-химическую систему. Чувствительность клеток крови к воздействию электрического поля подтверждена обнаружением их электрофоретической подвижности, а также способностью к электрической поляризации, связыванию и удержанию поляризационного заряда. С участием авторов настоящей работы были выполнены экспериментальные исследования, в ходе которых установлено, что при нагревании проб крови, не подвергавшихся никакой внешней электрической обработке, возникают спектры ТСТ, поддающиеся интерпретации с позиций представлений физики диэлектриков [7]. С помощью метода ЭТА удалось идентифицировать такой важный параметр, как группа крови¹. Анализу подвергали периферическую кровь, взятую у доноров с положительным резус-фактором и 1–4 группами крови. Регистрировали ТСТ, который возникает в цепи, замыкающей электроды, при нагревании образца со скоростью 5 °С/мин. Установлено, что спектры ТСТ проб крови имеют три экстремальные области. Первый – низкотемпературный – пологий пик релаксации отрицательного заряда соответствует 40–50 °С. Он отвечает термостимулированному разрушению координационных структур, которые состоят из компонентов крови, окруженных гидратными оболочками. Последние возникают в результате присоединения молекул воды посредством водородных связей к полярным фрагментам органических молекул. Энергия активации процесса релаксации заряда, соответствующего этому пику и рассчитанная по ГОСТу 25209–82, составляет $W_1 = 0,25–0,45$ эВ, что подтверждает возможность связывания молекул воды с органическими соединениями в структуры со сложной пространственной конфигурацией.

Второй – среднетемпературный (70–90 °С) – пик превосходит первый по интенсивности и часто является мультиплетным. Он находится в температурном диапазоне тепловой денатурации белковых соединений крови, т. е. необратимого изменения третичной и даже вторичной структуры белка, не сопровождающегося разрывом полипептидной цепи, и, соответственно, вызван именно этим процессом. Профиль данного пика соответствует трем энергиям связей в диапазоне $W_2 = 0,5–0,7$ эВ.

Третий, самый интенсивный пик соответствует температурам 95–118 °С. Появление этого пика, по-видимому, обусловлено необратимой термоокислительной деструкцией органических соединений крови с высвобождением всех связанных зарядов, не успевших высвободиться ранее при постепенном разрушении координационных структур. Примечательно, что положение данного пика на шкале температур соответствует группе крови (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Обобщенные данные ЭТА периферической крови человека

Table 1. Summarized ETA data from human peripheral blood

| Группа крови | I | II | III | IV |
|---|---------|---------|--------|-------|
| Диапазон, соответствующий максимуму высокотемпературного пика ТСТ, °С | 115–118 | 108–110 | 98–100 | 95–97 |

В химической структуре органических соединений плазмы и липидных оболочек клеток крови имеются полярные группы (NH, CO, OH и др.), что при определенных условиях может придавать компонентам крови ярко выраженный дипольный характер. Кроме того, в крови присутствуют соединения, имеющие свойства жидких кристаллов. Фактически исследуемая систе-

¹ Способ определения группы крови: патент Респ. Беларусь, № 5720 / Л. С. Пинчук [и др.]. – 2001.

ма представляет собой комплекс координационно-связанных на надмолекулярном уровне органических компонентов, причем сама природа координационных связей предполагает наличие явления самопроизвольной поляризации. Нагревание такой системы сопровождается разупорядочением пространственной координированной структуры. При термостимулированном разрушении водородных связей, ответственных за образование гидратных оболочек вокруг большинства компонентов крови и фиксацию вторичной и третичной структуры белков, а также при деструкции различных химических связей в полипептидных и других компонентах крови происходит высвобождение носителей заряда и переориентация диполей. Их перемещение обуславливает ТСТ. Каждый тип координационных связей разрушается при определенной температуре, а интенсивность ТСТ соответствует количеству разрушенных связей. Таким образом, при исследовании крови методом ЭТА:

ТСТ является откликом на биохимические процессы в образце крови, происходящие вследствие нагревания;

температурную зависимость ТСТ анализируют, сопоставляя высоту токовых пиков и температуру;

группу крови определяют по положению на зарегистрированной зависимости третьего пика, максимум которого соответствует температуре в диапазоне 95–118 °С.

Запатентованный «Способ определения группы крови» (патент № 5720) может найти применение в гематологии, кардиологии, ревматологии и других областях медицины как информативный инструмент диагностики. Методом, в данном случае дополняющим ЭТА, может явиться общий и биохимический анализ крови.

Синовиальная жидкость (СЖ) в силу своего происхождения из плазмы крови имеет сходную с ней основу и содержит воду, липиды, протеины, полисахариды и др. СЖ имеет высокое содержание гиалуроновой кислоты и гиалуронатов, а ее высокие смазочные характеристики обусловлены эфирами холестерина, которые являются термотропными жидкокристаллическими (ЖК) соединениями. Такая система состоит из координационно-связанных структур и благодаря этому должна иметь специфические электрофизические свойства, которые определяют ее чувствительность к естественным биопотенциалам организма и ответственны за реализацию механизмов смазывания сустава. Контроль биофизических параметров СЖ позволяет определять патологическое состояние сустава, судить о наличии или отсутствии повреждений хряща и соединительных тканей. Выполнены эксперименты по ЭТА СЖ [4], в ходе которых установлены параметры токового отклика на термически стимулированные изменения в исследованных образцах¹. На рис. 3, а приведен спектр ТСТ СЖ, взятой из коленного сустава пациента, больного артритом (начальная стадия). По-видимому, пик положительных токов при 28–31 °С на спектре исходной СЖ соответствует тепловому разрушению дипольной упорядоченной структуры мезофазы, связанной с ЖК соединениями. При этих же температурах начинается разрушение гидратных оболочек биополимеров, что также вносит вклад в токовый отклик. Пик отрицательных токов при 65 °С сравним по интенсивности с низкотемпературным пиком и обусловлен разрывом координационных связей в пространственной структуре белково-полисахаридного комплекса СЖ (см. аналогию с вышеописанной денатурацией белков). Трение обуславливает деструкцию тех и других структур, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности обоих пиков ТСТ при анализе пробы СЖ, подвергнутой трению в паре «СВМПЭ – сплав CoCrMo». По снижению интенсивности токовых пиков видно, что в наибольшей мере повреждены белково-полисахаридные координационные соединения, в то время как специфическая послойная структура жидкокристаллических компонентов СЖ хоть и претерпела трибохимические изменения, но в значительной мере сохранилась. По данным ЭТА предложена схема термостимулированных фазовых переходов в СЖ (рис. 3, б).

Очевидно, биологические жидкости, содержащие комплекс координационно-связанных органических соединений, могут быть охарактеризованы как «скрыто» или «замороженно» поляризованные системы. Электрофизические характеристики биологических жидкостей в ходе ЭТА проявляют себя в виде токового отклика на процессы термостимулированной деструкции ком-

¹ Способ диагностики ревматического заболевания: патент Респ. Беларусь, № 9451 / Л. С. Пинчук [и др.]. – 2007.

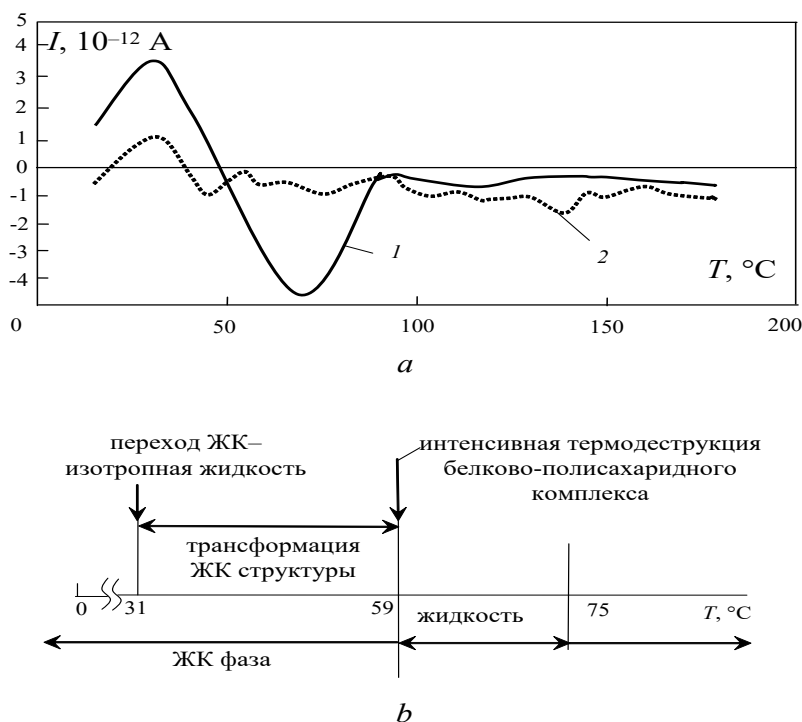


Рис. 3. Термостимулированные электрофизические и фазовые эффекты в СЖ при ЭТА [4]: a – спектры ТСТ СЖ: 1 – исходный, 2 – после трения; b – схема термостимулированных фазовых переходов в СЖ

Fig. 3. Thermally stimulated electrophysical and phase effects in synovial liquid at electret-thermal analysis [4]: a – TSC spectra of synovial liquid: 1 – initial, 2 – after friction; b – scheme of thermally stimulated phase transitions in the synovial liquid

плексов, состоящих из структурно координированных и функционально взаимосвязанных соединений. Свойство жидкокристаллической фракции СЖ перестраиваться в электрическом поле в оптимальное с позиций трибологии состояние, обуславливает снижение трения в электретных эндопротезах суставов.

Полученные данные позволяют рекомендовать применение ЭТА, например, при идентификации изменений в СЖ, происходящих при ревматоидных заболеваниях или других нарушениях функциональности суставов. Методом, адекватно дополняющим ЭТА при изучении СЖ, может явиться биохимический анализ.

Крахмал и его композиции с полимерами. Растительный полисахарид крахмал является ключевым элементом множества пищевых продуктов, и его электрофизическое состояние может оказывать определенное влияние на показатели их качества. Кроме того, немаловажной представляется роль крахмала как одного из перспективных компонентов биоразлагаемых (биodeградирующих) композиционных материалов, например, предназначенных для производства экологичных видов упаковки. По химическому составу крахмал представляет собой смесь двух гомополисахаридов линейного и разветвленного строения – амилозы и амилопектина, отвечающих эмпирической формуле $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Линейные молекулы связаны друг с другом водородными связями. Подобные структуры подвержены при нагревании релаксационным переходам, связанным с перераспределением электронной плотности, вращением фрагментов макромолекул и т. п.

В [2] показано, что при идентификации спектров ТСТ простейших биополимеров – коллагена и желатина – появление низкотемпературных токовых пиков целесообразно связывать с ориентацией диполей, а высокотемпературных – с релаксацией пространственного заряда. В случае композитов на основе крахмала вырисовывается более сложная картина деполяризации. Получены и охарактеризованы [8] спектры ТСТ композитов на основе полиэтилена (ПЭ), содержащих крахмал и подвергнутых разным стадиям биodeградации в аэробных условиях в почве с общей плотностью заселения микроорганизмами свыше 280 тыс/г почвы. На спектре исходно-

го ПЭ обращает на себя внимание пик вблизи $109\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответствующий высвобождению заряда при плавлении ПЭ. После старения в почве в течение 1 мес. интенсивность этого пика несколько снижается, причем возникают новые (соизмеримые с ним по интенсивности) пики при $60\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ и несколько меньший пик при $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, интенсивность которого за время экспозиции образцов в почве с июня по декабрь заметно увеличилась. Можно предположить, что пики ТСТ при $60\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответствуют десорбции почвенной воды, адсорбированной пленкой. Сам крахмал в условиях ЭТА также демонстрирует отличный от нуля индивидуальный спектр ТСТ: зарегистрирована экстремальная зона в области температур $40\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$, в которой имеют место релаксационные переходы в подобных полисахаридах. Экстремальная зона в области $60\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ может быть обусловлена десорбцией атмосферной влаги с частиц крахмала. Изложенное дает основание предположить, что появление пика при $140\text{--}145\text{ }^{\circ}\text{C}$ на спектрах ТСТ образцов, экспонированных в почве, связано с разрушением в процессе анализа сшитых и окисленных структур, образовавшихся при биодegradации композита.

Полученные результаты доказывают, что ЭТА позволяет фиксировать динамику биодegradации композиционных материалов, содержащих растительный полисахарид крахмал. Методами, дополняющими ЭТА при изучении биодegradации полимерных композиций, могут явиться известные методы оценки биоразложения полимерной упаковки и тары, а также, например, ИК-спектроскопия, позволяющая оценить степень химических изменений.

Хитозан (полисахарид, производное природного биополимера хитина) известен как уникальный энтеросорбент. Он имеет значительные перспективы для применения в составе продуктов, пищевых добавок и лекарственных препаратов. Последние широко применяются в медицине в качестве иммуностимуляторов для снятия болевых ощущений и адсорбции экссудата. Хитозан содержит ионогенные первичные аминогруппы, которые придают ему полилактионные, хелатирующие и другие свойства.

С помощью метода ЭТА получен спектр ТСТ таблетированного образца из порошка хитозана (рис. 4) [6]. Наличие высокоинтенсивных токовых пиков на спектре позволяет однозначно отнести хитозан к классу природных электретов. Электретное состояние данного химического соединения обусловлено координационной природой его надмолекулярной структуры и возможностью реализации нескольких конформационных вариаций макромолекул, причем каждая из этих вариаций характеризуется особым взаимным расположением связанных диполей. Именно с указанными конформационными (структурными) вариациями могут быть соотнесены токовые экстремумы, зафиксированные методом ЭТА в диапазоне $60\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и вблизи $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Есть основания полагать, что токовый пик в диапазоне $90\text{--}95\text{ }^{\circ}\text{C}$ может быть связан с высвобождением сорбированной воды.

Полученные данные могут иллюстрировать характер удерживания электрического заряда и реализации взаимодействий между функциональными группами в хитозане посредством меж- и внутримолекулярных водородных связей. Дополнить данные ЭТА по хитозану возможно с помощью методов химического анализа.

Растительные масла представляют собой жидкую диэлектрическую среду, что позволяет предположить взаимосвязь показателей их качества с электрофизическими свойствами. В [9] ЭТА

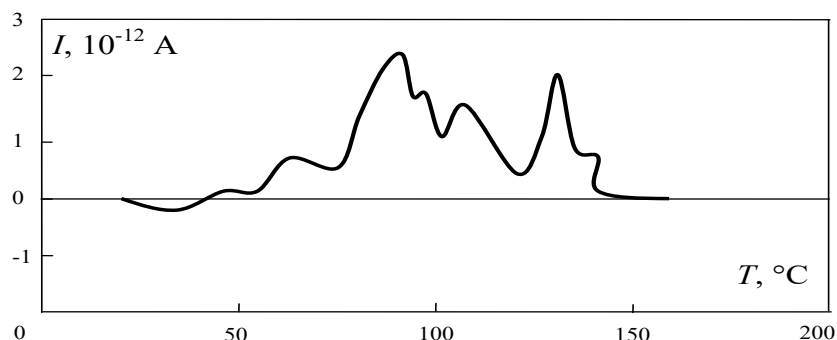


Рис. 4. Спектр ТСТ хитозана

Fig. 4. TSC spectra of chitosan

впервые предложен как способ исследования растительных масел, дополняющий широко применяемые в пищевой индустрии методы, которые определяют органолептические показатели, кислотное число, перекисное число, йодное число, показатель преломления, содержание влаги, число омыления, общую окислительную стабильность и др. Основными компонентами растительных масел являются триглицериды ненасыщенных жирных кислот (олеиновой, линолевой, линоленовой и др.). Молекулы этих веществ имеют неопредельные химические связи и кислородсодержащие группы, которые способны к внутри- и межмолекулярным взаимодействиям. Выдвинута гипотеза, что формирование координационных связей ведет к образованию специфических структур – ассоциатов, объединяющих несколько молекул триглицеридов. Нагрев образца масла в диапазоне 20–120 °С стимулирует их разрушение, в результате чего формируются свободные носители заряда, движение которых дает отклик в виде ТСТ. Спектры различаются температурными диапазонами локализации экстремальных областей, а также геометрической формой основных пиков.

Наличие токового отклика позволяет предположить, что вблизи температур, соответствующих расположению на спектрах экстремальных участков, происходит высвобождение электрических зарядов. Представление о возможной природе происходящих процессов может быть основано на сведениях по жирнокислотному составу анализируемых образцов масел. Основным ингредиентом растительных масел являются триглицериды насыщенных (далее – тип 1), мононенасыщенных (тип 2) и полиненасыщенных (тип 3) жирных кислот. Указанные соединения, имея кислородсодержащие функциональные группы (типы 1–3), одну двойную связь (тип 2) или несколько двойных связей (тип 3), способны с разной интенсивностью вступать во взаимное физико-химическое взаимодействие с образованием координированных структур (ассоциатов) из нескольких молекул триглицеридов, соединенных донорно-акцепторными и водородными связями. Для триглицеридов типа 1 возможности по реализации данных взаимодействий наименьшие, для типа 2 – значительные и для типа 3 – наибольшие, что обусловлено увеличением количества активных центров взаимодействий. При нагреве образца масла происходит последовательное разрушение ассоциатов с высвобождением заряда, что фиксируется в виде токового отклика, регистрируемого как ТСТ. Ассоциаты, образованные различными видами триглицеридов, будут отличаться по термической стабильности (наименее стабильные типа 1, более стабильные типа 2 и наиболее стабильные типа 3), т. е. разрушаться при различных температурах. Тем самым, существует возможность определения видовой принадлежности растительных масел по спектрам ТСТ согласно схеме соответствия (табл. 2). Сигналом о фальсификации масла или о вызванном иными причинами отклонении его состава от заявленного может быть несоответствие данных ЭТА этой схеме соответствия¹.

Т а б л и ц а 2. Схема соответствия температурным диапазонам экстремальных областей на спектрах ТСТ некоторых распространенных видов растительных масел

T a b l e 2. Scheme of correspondence to the temperature ranges of extreme regions on the TSC spectra of some common types of vegetable oils

| Вид масла Oil type | Температура, °С Temperature, °С | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|------------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 | 85 | 90 | 95 | 100 |
| Подсолнечное ¹ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Рапсовое ² | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Льняное ³ | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Оливковое ⁴ | | | | | | | | | | | | | | | | | |

П р и м е ч а н и я: ¹ – масло подсолнечное рафинированное дезодорированное «Премиум», выработанное по ГОСТ Р 52465; ² – масло рапсовое рафинированное дезодорированное «Премиум» марки П (СТБ 1486); ³ – масло льняное пищевое (ТУ BY 290340416.001); ⁴ – масло оливковое нерафинированное Extra Virgin (Испания).

N o t e s: ¹ – refined deodorized sunflower oil “Premium”, produced in accordance with GOST R 52465; ² – refined deodorized rapeseed oil “Premium” grade P (STB 1486); ³ – edible linseed oil (TU BY 290340416.001); ⁴ – unrefined extra virgin olive oil (Spain).

¹ Способ термоактивационной токовой спектроскопии пищевого растительного масла: патент Респ. Беларусь, № 21764 / Ж. В. Кадолич [и др.]. – 2017.

Таким образом, ЭТА имеет перспективы применения в качестве средства анализа пищевых продуктов на том основании, что многие из них содержат вещества диэлектрической природы, которые подчиняются всем закономерностям, изучаемым в физике диэлектриков. Дополнить данные ЭТА в отношении растительных масел могут стандартные методы оценки качества.

Заключение. Физический метод исследования – ЭТА информативен в отношении целого ряда объектов, обладающих свойствами диэлектриков либо содержащих в своем составе электрические поляризуемые компоненты. С помощью ЭТА можно получить данные в виде спектров ТСТ, описываемых с помощью методологии и несложного понятийного аппарата физики и физической химии. Данный метод целесообразно применять, во-первых, не только для классических электретов, и, во-вторых, используя сопоставление результатов с данными, полученными другими методами исследования.

По итогам представленного материала можно сформулировать вывод о том, что для обеспечения эффективности учебного процесса при получении высшего образования по широкому спектру направлений подготовки содержание многих учебных дисциплин (например, «Методы и средства исследований», «Основы научных исследований и инновационной деятельности»; «Физиологические основы создания и использования биоматериалов», «Продовольственная безопасность», «Иммунология», «Клеточная и тканевая инженерия», «Теоретические основы товароведения», «Товарная экспертиза») целесообразно дополнить информацией о стандартизованном и информативном физическом методе исследования – ЭТА. Изучение основ ЭТА и практический опыт интерпретации его результатов позитивно повлияют на компетенцию обучающихся в учреждениях высшего образования.

Список использованных источников

1. Болотов, В. А. Система оценки качества образования / В. А. Болотов, Н. Ф. Ефремов. – М., 2007. – 263 с.
2. Электреты: пер. с англ. / М. Г. Бродхерст [и др.]; под ред. Г. Сесслера. – М., 1993. – 487 с.
3. Пинчук, Л. С. Электретные материалы в машиностроении / Л. С. Пинчук, В. А. Гольдаде. – Гомель, 1998. – 288 с.
4. Кадолич, Ж. В. Физическое модифицирование сопряжений полимер–металл для повышения их износостойкости на основе моделирования биофизических свойств естественных суставов: дис. ... канд. техн. наук / Ж. В. Кадолич. – Гомель, 2002. – 128 с.
5. Tribology and Biophysics of Artificial Joints / L. S. Pinchuk [et al.]. – Kidlington, Oxford Joints, 2006. – 350 p.
6. Материал для эндопротеза кровеносного сосуда на основе высокомолекулярных соединений / Е. А. Цветкова [и др.] // Вестн. Технолог. ун-та. – 2016. – Т. 19, № 20. – С. 57–62.
7. Electret-thermal analysis of blood / L. S. Pinchuk [et al.] // Medical Engineering and Physics. – 2002. – Vol. 24, N 5. – P. 361–364. [https://doi.org/10.1016/s1350-4533\(02\)00029-2](https://doi.org/10.1016/s1350-4533(02)00029-2)
8. Electret-thermal analysis to assess biodegradation of polymer composites / L. S. Pinchuk [et al.] // Intern. Biodeterioration & Biodegradation. – 2004. – Vol. 54, N 1. – P. 13–18. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2003.11.005>
9. Кадолич, Ж. В. Растительные масла: потребительский рынок, фальсификация, методы контроля качества / Ж. В. Кадолич, И. О. Деликатная, Е. А. Цветкова // Потребительская кооперация. – 2012. – № 4 (39). – С. 82–91.

References

1. Bolotov V. A., Efremov N. F. *The system for assessing the quality of education*. Moscow, 2007. 263 p. (in Russian).
2. Broadhurst M. G., Davis G. T., Gross B., Mascarenhas S., Sessler G.M., van Turnhout J., West J. E. *Electrets*. Berlin, 1980.
3. Pinchuk L. S., Goldade V. A. *Electret materials in mechanical engineering*. Gomel, 1998. 288 p. (in Russian).
4. Kadolich Zh. V. *Physical modification of polymer–metal interfaces to increase their wear resistance based on modeling the biophysical properties of natural joints*. Gomel, 2002. 128 p. (in Russian).
5. Pinchuk L. S., Nikolaev V. I., Tsvetkova E. A., Goldade V. A. *Tribology and Biophysics of Artificial Joints*. Kidlington, Oxford Joints, 2006. 350 p.
6. Cvetkova E. A., Uharceva I. Yu., Zotov S. V., Ovchinnikov K. V., Goldade V. A., Kadolich Zh. V. Material for endoprosthesis of a blood vessel based on high molecular weight compounds. *Vestnik Tekhnologicheskogo Universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2016, vol. 19, no. 20, pp. 57–62 (in Russian).
7. Pinchuk L. S., Goldade V. A., Sessler G. M., Kravtsov A. G., Zotov S. V., Tsvetkova E. A. Electret-thermal analysis of blood. *Medical Engineering and Physics*, 2002, vol. 24, no. 5, pp. 361–364. [https://doi.org/10.1016/s1350-4533\(02\)00029-2](https://doi.org/10.1016/s1350-4533(02)00029-2)
8. Pinchuk L. S., Makarevich A. V., Vlasova G. M., Kravtsov A. G., Shapovalov V. A. Electret-thermal analysis to assess biodegradation of polymer composites. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2004, vol. 54, no. 1, pp. 13–18. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2003.11.005>
9. Kadolich Zh. V., Delikatnaya I. O., Tsvetkova E. A. Vegetable oils: consumer market, counterfeiting, quality control methods. *Potrebitel'skaya kooperatsiya* [Consumer cooperation], 2012, no. 4 (39), pp. 82–91 (in Russian).

Информация об авторах

Зотов Сергей Валентинович – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: zotov-1969@mail.ru.

Кадолич Жанна Владимировна – канд. техн. наук, доцент, заведующий кафедрой. Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого (пр-т Октября, 48, 246029, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: cilodak@mail.ru.

Цветкова Елена Александровна – канд. техн. наук, доцент, ст. науч. сотрудник. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: tsvetkovaea21@mail.ru.

Кравцов Александр Геннадьевич – д-р техн. наук, профессор, заместитель академика-секретаря. Отделение физико-технических наук НАН Беларуси (пр. Независимости, 66, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kravtsovag@tut.by.

Information about the authors

Zotov Sergey V. – Ph. D. (Engineering), Leading Researcher. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32a, Kirov Str., 246050, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: zotov-1969@mail.ru.

Kadolich Zhanna V. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Head of the Department. Gomel State Technical University named after P. O. Sukhoi (48, Oktober Ave., 246029, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: cilodak@mail.ru.

Tsvetkova Elena A. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Senior Researcher. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32a, Kirov Str., 246050, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: tsvetkovaea21@mail.ru.

Kravtsov Alexander G. – D. Sc. (Engineering), Professor, Deputy Academic Secretary. Department of Physical and Technical Sciences of the National Academy of Sciences of Belarus (66, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kravtsovag@tut.by.