

Фазовая структура и деформационно-прочностные свойства смесей полимолочной кислоты с гибкоцепными полиэфирами

Phase structure and deformation-strength properties of mixtures of polylactic acid with flexible-chain polyesters

Е.Е. МАСТАЛЫГИНА^{1,2}, П.М. ТЮБАЕВА^{1,2}, Н.В. КИСЕЛЁВ^{1,2}, А.А. ПОПОВ^{1,2}

E.E. MASTALYGINA^{1,2}, P.M. TYUBAEVA^{1,2}, N.V. KISELEV^{1,2}, A.A. POPOV^{1,2}

¹ Высшая инженерная школа «Новые материалы и технологии»,

ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова», Москва, Россия

² ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля» РАН, Москва, Россия

¹ Higher Engineering School "New Materials and Technologies", Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, Russia

² Emanuel Institute of Biochemical Physics of RAS (IBCP RAS), Moscow, Russia

elena.mastalygina@gmail.com

Полимолочная кислота (полилактид) является наиболее широко используемым биоразлагаемым полимером. Для устранения её хрупкости и низкой гибкости применяют различные подходы к пластификации, в частности, используют компаундирование с более гибкими полимерами. В работе изучены возможности пластификации полилактида поликапролактоном и полибутилен адипат/терефталатом при смешении полимеров в растворе с последующим формованием плёнок. Изучены теплофизические и механические характеристики полученных плёночных материалов. Обнаружено влияние добавок пластификаторов на фазовую структуру полилактида с уменьшением его кристалличности и совершенства кристаллитов. Таким образом, наблюдался пластифицирующий эффект с аморфизацией полилактида. При этом возрастала гибкость материалов, о чем говорило увеличение относительного удлинения при растяжении плёнок.

Ключевые слова: биоразлагаемый полиэфир, полимолочная кислота, полилактид, пластификация, поликапролактон, полибутилен адипат/терефталат

Polylactic acid (polylactide) is the most widely used biodegradable polymer. To eliminate its brittleness and low flexibility, various approaches to plasticization are used, in particular, compounding with more flexible polymers. The possibilities of plasticizing poly lactide with polycaprolactone and polybutylene adipate/terephthalate by mixing polymers in a solution with subsequent film formation have been studied as well as the thermophysical and mechanical characteristics of the resulting film materials have been studied. The effect of plasticizer additives on the phase structure of polylactide with a decrease in its crystallinity and crystallite perfection was found. Thus, a plasticizing effect with polylactide amorphization was observed. The flexibility of the materials increased, as evidenced by the increase in the relative elongation under tensile strain of the films.

Keywords: biodegradable polyester, polylactic acid, polylactide, plasticization, polycaprolactone, polybutylene adipate/terephthalate

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-27-29

Введение

На сегодняшний день полимолочная кислота (полилактид, ПЛА) является наиболее крупнотоннажным биоразлагаемым полимером, используемым для различных сфер применения. ПЛА представляет собой алифатический полиэфир, обладающий способностью к биологическому разложению в условиях промышленного компостирования и биосовместимостью для организма человека и животных. В качестве мономера для получения ПЛА может использоваться молочная кислота, полученная из возобновляемого сахаросодержащего сырья [1]. К достоинствам этого стеклообразного полимера можно отнести высокие прочностные показатели и модуль упругости. Основными недостатками ПЛА являются низкие технологические свойства (узкий температурный диапазон переработки) и высокая хрупкость (низкая гибкость) [2]. Для придания ПЛА гибкости и расширения температурного диапазона переработки применяют следующие подходы: сополимеризация с гибкоцепными полимерами, компаундирование с более гибкими полимерами, использование пластификаторов [3].

Целью настоящего исследования являлось изучение возможностей пластификации ПЛА гибкоцепными полимерами полиэфир-

ной природы. В качестве пластифицирующих полимеров использовали поликапролактон (ПКЛ) и полибутилен адипат/терефталат (ПБАТ), характеризующиеся каучукоподобными свойствами. Кроме того, ПКЛ и ПБАТ имеют повышенную способность к гидролизу под действием микробиологических ферментов, что положительным образом сказывается на биоразлагаемости их смесей с ПЛА. Эффект пластификации анализировали по изменению фазовой структуры ПЛА и деформационно-прочностных свойств материалов.

Материалы и методы

В работе исследовали возможности пластификации ПЛА марки Revode 195 (Zhejiang Hisun Biomaterials, Китай) сложными полиэфирами гидроксикарбоновых кислот: поликапролактоном (ПКЛ) марки 600C (Shenzhen ESUN Industrial, Китай) и полибутилен адипат/терефталатом (ПБАТ) марки TH801T (Shanghai Hengsi New Material Science, Китай). Характеристики используемых полимеров приведены в таблице 1.

Для исследования получали смеси ПЛА с 10, 20, 30 и 40 мас.% пластифицирующего полимера (ПКЛ или ПБАТ) с помощью техники формования из раствора. В качестве растворителя исполь-

Таблица 1. Характеристики полимеров, используемых в работе, согласно данным технической документации производителей.

Полимер	ПЛА	ПКЛ	ПБАТ
Торговая марка, производитель	Revode 195, Zhejiang Hisun Biomaterials (Китай)	600C, Shenzhen ESUN Industrial (Китай)	TH801T, Shanghai Hengsi New Material Science (Китай)
Плотность (г/см ³)	1,23–1,25	1,08–1,12	1,2–1,28
ПТР (г/10 мин)	3–10 (190°C, 2,6 кг)	11–12 (160°C, 2,6 кг)	3–5 (190°C, 2,6 кг)
Молекулярная масса (Да)	50000–65000	60000	>100,000
Температура плавления (°C)	170–190	58–60	110–120
Температура начала деструкции (°C)	350–380	250–260	400–420

Таблица 2. Теплофизические свойства чистого ПЛА и ПЛА в составе смесей 80ПЛА/20ПКЛ и 80ПЛА/20ПБАТ.

Образец	Первый нагрев			Охлаждение	
	$T_{ст}, ^\circ\text{C}$ ($\Delta \pm 0,2^\circ\text{C}$)	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ ($\Delta \pm 0,2^\circ\text{C}$)	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$ ($\Delta \pm 0,5 \text{ Дж/г}$)	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$ ($\Delta \pm 0,2^\circ\text{C}$)	$\Delta H_{кр}, \text{Дж/г}$ ($\Delta \pm 0,5 \text{ Дж/г}$)
ПЛА	69,1	173,1	38,2	99,8	34,7
80ПЛА/20ПКЛ	67,5	171,0	34,1	98,1	33,1
80ПЛА/20ПБАТ	66,3	170,6	34,9	98,3	32,1

Примечание: температура стеклования ($T_{ст}$), температура ($T_{пл}$) и энтальпия ($\Delta H_{пл}$) плавления, температура ($T_{кр}$) и энтальпия ($\Delta H_{кр}$) кристаллизации.

зовали дихлорметан (метилен хлористый). Концентрация растворимых компонентов составляла 12 г/100 мл растворителя. Растворение ПЛА осуществляли в круглодонной колбе с помощью магнитной мешалки при 400–500 об/мин с поддержанием температуры 30–35°C в течение 1 часа. Далее к раствору ПЛА добавляли ПКЛ или ПБАТ и производили смешение в течение 1 часа. После чего определённые объёмы полученных растворов отливали в стеклянные чашки Петри с крышками с последующим кондиционированием при 25±2°C до полного испарения растворителя. В результате были получены плёнки толщиной 170–180 мкм.

Исследование теплофизических свойств полимеров проводили с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока DSC 214 Polyma NETZSCH (Германия) со встроенным интеркуллером. Испытание проводилось в соответствии с ГОСТ Р 56724-2015 [4] при скорости сканирования 10°C/мин и навеске образца 8,5±0,5 мг. Был использован следующий режим съёмки: первый нагрев +20...+200°C, первое охлаждение +200...+20°C, второй нагрев +20...+200°C, второе охлаждение +200...+20°C. По полученным термограммам были рассчитаны температуры и энтальпии плавления и кристаллизации.

Испытания деформационно-прочностных свойств плёнок при растяжении проводили с помощью универсальной испытательной машины GP UG 5 DLC-0,5 DVT DEVOTRANS (Турция) в соответствии с ГОСТ 11262-2017 [5] (тип образца 3). Скорость растяжения составляла 5 мм/мин, рабочая длина между зажимами – 50 мм, ширина образца – 10 мм. Все образцы были испытаны минимум в пяти повторностях.

Результаты и обсуждение

Смесевые растворы характеризовались равномерной вязкостью, расслоения фаз не наблюдалось. При испарении растворителя и формировании плёнок образцы смесей ПЛА с содержанием ПКЛ и ПБАТ до 20 мас.% включительно имели гомогенную структуру. При увеличении содержания пластифицирующего полимера наблюдалось расслоение компонентов смеси с образованием многочисленных дефектов (рис. 1) в связи с различным кристаллизационным поведением полимеров [6]. ПЛА, кристаллизуясь из раствора, вытеснял из своей фазы ПКЛ и ПБАТ, имеющих преимущественно аморфную структуру. Исходя из обнаруженных закономерностей, дальнейшим испытаниям подвергались образцы смесей с содержанием пластифицирующего полимера до 20 мас.% включительно.

Анализ теплофизических свойств ПЛА позволяет оценить эффективность пластификаторов. Факт пластификации можно отследить по снижению температуры стеклования и степени кристалличности ПЛА, а также появлению дополнительных экзотермических пиков рекристаллизации ПЛА на термограммах нагревания (так называемая холодная кристаллизация) [7]. Влияние ПКЛ и ПБАТ на фазовую структуру ПЛА изучали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. На рис. 2 изображены термограммы образцов ПЛА с 20 мас.% ПКЛ или ПБАТ при первом нагреве.

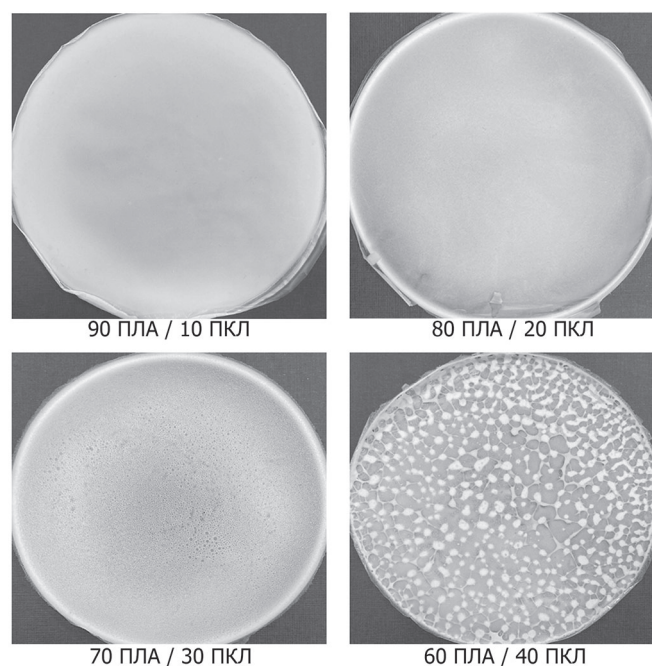


Рис. 1. Плёночные образцы смесей ПЛА/ПКЛ, полученные формованием из раствора.

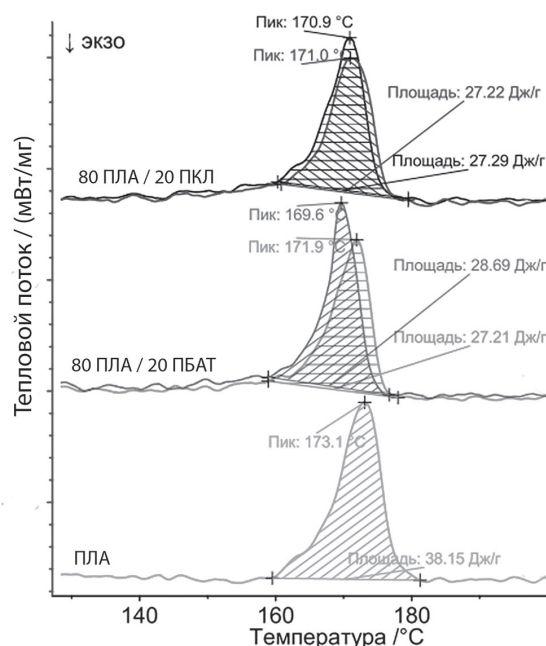


Рис. 2. Термограммы первого нагрева плёночных образцов чистого ПЛА, смесей 80 ПЛА / 20 ПКЛ и 80 ПЛА / 20 ПБАТ, полученных из раствора.

На термограммах наблюдается сдвиг пика плавления ПЛА в область более низких температур, что говорит о его аморфизации в присутствии ПКЛ и ПБАТ. Снижение доли кристаллической фазы сказывается на уменьшении жесткости ПЛА, таким образом, можно говорить о признаках пластификации ПЛА при добавлении гибкоцепных полиэфигов. В таблице 2 представлены основные показатели теплофизических свойств ПЛА как чистого, так и в составе смесей. Было показано уменьшение удельной теплоты плавления (с 38,2 до 34,1–34,9 Дж/г), температуры плавления (с 173,1 до 170,6–171,0°C) и температуры стеклования (с 69,1 до 66,3–67,5°C) ПЛА при добавлении 20 мас.% ПКЛ/ПБАТ. При охлаждении наблюдались схожие закономерности.

Определяющим параметром эффективности пластификации считается улучшение механических свойств [8]. Уменьшение степени кристалличности ПЛА позволяет макромолекулам в аморфных областях свободнее двигаться, что положительным образом сказывается на увеличении гибкости материалов в целом. В таблице 3 приведены результаты испытаний механических свойств плёнок при растяжении. Относительное удлинение при разрыве плёночных образцов смесей ПЛА/ПКЛ увеличивалось на 19% при введении в ПЛА 10 мас.% пластифицирующего полимера, на 51% – при введении в ПЛА 20 мас.% пластифицирующего полимера относительно чистого ПЛА. Также наблюдалось уменьшение предела прочности и модуля упругости при добавлении ПКЛ к ПЛА, что говорит об уменьшении жесткости системы. Модуль упругости снизился в 1,7 раз при добавлении 10 мас.% ПКЛ, в 2,6 раз – при добавлении 20 мас.% ПКЛ.

Таблица 3. Основные параметры механических свойств при растяжении образцов смесей ПЛА/ПКЛ.

Образец	Предел прочности, МПа ($\Delta \pm 0,5$ МПа)	Относительное удлинение при разрыве, % ($\Delta \pm 0,2\%$)	Модуль упругости, МПа ($\Delta \pm 20$ МПа)
ПЛА	25,6	1,5	2190
90ПЛА/10ПКЛ	16,4	1,8	1280
80ПЛА/20ПКЛ	13,3	2,3	830

Заключение

В работе исследовали возможности пластификации полимолочной кислоты гибкоцепными полимерами полиэфирной природы: поликапролактоном и полибутилен адипат/терефталатом. Показано, что оптимальным содержанием пластифицирующего полимера (ПКЛ или ПБАТ) является 20 мас.%, при увеличении содержания происходит формирование непрерывной фазы меньшего компонента с расслоением смесей и образованием многочисленных дефектов. Влияние ПКЛ и ПБАТ на структуру ПЛА изучали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и анализа деформационно-прочностных свойств при растяжении. Было показано уменьшение удельной теплоты плавления ПЛА на $(3,8 \pm 0,3)$ Дж/г и температуры плавления ПЛА на $(2,3 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ при добавлении 20 мас.% ПКЛ или ПБАТ. Относительное удлинение при разрыве плёночных образцов увеличивалось на 19% при введении в ПЛА 10 мас.% пластифицирующего полимера, на 51% – при введении в ПЛА 20 мас.% по сравнению с чистым ПЛА. Таким образом, доказана возможность пластификации ПЛА при добавлении малого количества ПКЛ или ПБАТ. При этом ПБАТ показал себя как наиболее эффективный пластификатор.

Благодарность

Масталыгина Е.Е. выражает благодарность финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-3573.2022.1.3, «Создание биоразлагаемых полимерных материалов для медицинских трубок на основе полимолочной кислоты и адипиновых производных»). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова.

Литература

1. Van De Velde K., Kiekens P. Biopolymers: Overview of several properties and consequences on their applications // *Polymer Testing*. – 2002. – V. 21. – № 4. – P. 433–442.
2. Farah S., Anderson D.G., Langer R 2016 Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications – A comprehensive review // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2016. – V. 107. – №15. – P. 367–392.
3. Zhao X., Hu H., Wang X., Yu X., Zhou W., Peng S. // *RSC Advances*. – 2020. – V. 10. – №22. – P. 13316–13368.
4. ГОСТ Р 56724-2015. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 3: Определение температуры и энтальпии плавления и кристаллизации.
5. ГОСТ 11262-2017. Пластмассы. Метод испытания на растяжение.
6. Reddy M.M., Vivekanandhan S., Misra M., Bhatia S.K., Mohanty A.K. 2013 Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities // *Progress in Polymer Science*. – 2013. – V. 38, Is. 10–11. – P. 1653–1689.
7. Lee S., Lee J.W. Characterization and processing of biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) with poly(butylene succinate adipate) // *Korea-Australia Rheology Journal*. – 2005. – V. 17(2). – P. 71–77.
8. Lascano D., Quiles-Carrillo L., Balart R., Boronat T., Montanes N. Toughened poly(lactic acid) – PLA formulations by binary blends with poly(butylene succinate-co-adipate) – PBSA and their shape memory behaviour // *Materials*. – 2019. – V. 12(4). – №622. – <https://doi.org/10.3390/ma12040622>.