

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА С КАУЧУКАМИ

© 2022 г. Ю. В. Тергьшная^{1, 2*}, А. В. Хватов¹, А. А. Попов^{1, 2}

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

²Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

*E-mail: terj@rambler.ru

Поступила в редакцию 25.06.2021;

после доработки 17.08.2021;

принята в печать 20.08.2021

В работе изучено влияние эластомеров – натурального каучука и синтетического этилен-пропиленового каучука на морфологию и физико-механические характеристики композиционных материалов на основе полилактида и поли-3-гидроксибутирата соответственно. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показаны различия в закономерностях изменения теплофизических характеристик композиций полилактидов – натуральный каучук (с содержанием каучука 5–15 мас.%) и поли-3-гидроксибутират – синтетический этилен-пропиленовый каучук (10–30 мас.%). Температура плавления и степень кристалличности увеличиваются в случае с полилактидом и уменьшаются в эксперименте с поли-3-гидроксибутиратом. Механические характеристики исследуемых композиций имеют подобные зависимости: с увеличением содержания каучуков повышается относительное удлинение и снижаются прочность при растяжении и модуль упругости.

Ключевые слова: полилактид, поли-3-гидроксибутират, относительное удлинение, прочность при растяжении, каучук.

DOI: 10.31857/S0207401X22020133

ВВЕДЕНИЕ

Полилактид (ПЛА) и поли-3-гидроксибутират (ПГБ) – биodeградируемые полимеры, линейные полиэфиры. Последний (ПГБ) относится к классу полигидроксиалканоатов. Это высококристаллический полимер, получаемый в процессе биосинтеза с помощью микроорганизмов *Alcaligenes eutrophus*, *Ralstonia eutropha*, *Azotobacter chroococcum* и некоторых других. ПГБ синтезируется в клетках микроорганизмов как запасное вещество [1, 2].

Полилактид – бесцветный прозрачный термопласт, который получают из природного сырья путем молочнокислого брожения суслу кукурузы, картофеля, зерновых культур [3, 4]. Затем из мономера – молочной кислоты в процессе полимеризации синтезируют полилактид.

Основное преимущество ПЛА и ПГБ – способность быстро разрушаться до углекислого газа и воды, не нанося вреда окружающей среде [5, 6]. Тем не менее эти полимеры сами по себе хрупки и обладают минимальным относительным удлинением, ограничивающим их потенциальное применение.

Физико-механические характеристики полимерного материала важны для процесса его переработки и эксплуатации. Например, волокнистые материалы наматывают на бобины или сматывают в рулоны. В процессе намотки полотно находится в натяжении, а значит важны такие свойства, как эластичность и прочность. При эксплуатации полотна в качестве защитного материала от воздействия внешних факторов вышеуказанные механические свойства определенного уровня тоже необходимы. Существует много работ по изучению морфологии, транспортных и антибактериальных свойств волокнистых материалов на основе ПЛА и ПГБ [7–9]. Для пленочных материалов, используемых для упаковки различных товаров, эластичность и прочность также являются необходимыми свойствами.

Для модификации ПЛА и ПГБ используют низкомолекулярные пластификаторы различных видов и эластомеры [10, 11]. Введение эластомера в матрицу ПЛА приводит к существенному увеличению эластичности и ударной вязкости материала [12, 13]. Введение каучука в термопласт превращает его хрупкий разрыв при деформации. Наибольшую опасность при ударе представляют

микротрещины, которые затем разрастаются в микродефекты и трещины. Каучук может деформироваться обратимо на большую величину, и энергия растущей трещины тратится на деформацию частиц каучука. Рост трещины прекращается, а часть энергии, сохраненная в частице каучука, возвращается при следующем сокращении частицы, что способствует “залечиванию” трещины. Механизм пластической деформации был описан еще в 1970-х годах, и подтвержден современными исследованиями [14, 15].

Если ударные характеристики улучшаются с введением каучука в стеклообразный полимер, то прочность материала снижается. Степень ухудшения прочности зависит от наличия или отсутствия межфазных взаимодействий, прочностных характеристик компонентов смеси. В настоящем исследовании изучается влияние матричного строения дисперсионной среды и содержания синтетического каучука этилен-пропиленового (СКЭП) на механические свойства пленочных композиций ПГБ/СКЭП, а также натурального каучука (НК) на аналогичные свойства нетканого материала ПЛА/НК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов

В работе использовали СКЭП марки СО-059 фирмы “Dutral” (Italy) с содержанием сомономеров, мольн. %: 67.4 этилена и 32.6 пропилена плотностью 0.86 г/см³, и ПГБ фирмы “Biomer” (Germany) в виде тонкодисперсного порошка со среднечисловой молекулярной массой $1.9 \cdot 10^5$ г/моль плотностью 1.25 г/см³. Предварительное смешение полимеров осуществляли при температуре 150 °С в течение 3 мин на лабораторных обогреваемых микровальцах ВК-6 со следующими параметрами: диаметр валков – 80 мм, коэффициент трения – 1.4, скорость вращения тихоходного валка – 8 об/мин, зазор – 0.05 мм. Из полученных смесей формовали пленки толщиной (90 ± 10) мкм на прессе ПРГ-10 (Россия) при температуре (190 ± 3) °С в течение 3 мин при давлении 5 МПа.

Нетканые волокнистые материалы ПЛА/НК были получены методом электроформования из раствора хлороформа. Характеристики полилактида марки 4032D производства компании Nature works (USA): среднечисловая молекулярная масса – $1.7 \cdot 10^5$ г/моль, плотность – 1.24 г/см³ и показатель текучести расплава – 4–6 г/10 мин. Для модификации полилактида использовали натуральный каучук марки SVR-3L (Vietnam) с вязкостью по Муни 50 ± 5 (100 °С) и содержанием поли(цис-1,4-изопрена) в количестве 91–96 мас. %.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Теплофизические характеристики определяли на дифференциальном сканирующем микрокалориметре NETZSCH POLYMA 214 (Germany). Нагревание и охлаждение образцов осуществлялось в температурном диапазоне 30–200 °С при скорости сканирования 10 град/мин. Навеска образца составляла (5 ± 0.3) мг. Точность измерения температуры – 0.1 °С.

Величину степени кристалличности $\chi_{кр}$ рассчитывали по формуле

$$\chi_{кр} (\%) = 100 \left(\frac{\Delta H_{пл}}{\Delta H_{пл}^*} \right),$$

где $\Delta H_{пл}^*$ – теплота плавления идеального кристалла, равная 93.1 Дж/г для полилактида [16] и 164 Дж/г для поли-3-гидроксипропирилата [17].

Определение физико-механических характеристик

Механические характеристики определяли на разрывной машине РМ-10 с программным обеспечением “Stretch Test” при скорости нагрузки 50 мм/мин. Количество пленочных образцов для серии эксперимента было не менее семи для каждой композиции.

Относительное удлинение при разрыве, ϵ , рассчитывается по формуле $\epsilon (\%) = \Delta l / l_0 \cdot 100$, где l_0 – расстояние между держателями, мм; Δl – приращение расчетной длины в момент разрыва, мм.

Прочность при растяжении определяется следующим образом: $\sigma_p = P / bh$, где P – нагрузка, при которой происходит разрушение образца, Н; b – ширина образца в узкой части, м; h – толщина образца в узкой части, м.

Модуль упругости определяется графически или рассчитывается по формуле $E_{упр} = (\Delta P / bh) / \Delta l$, где ΔP – приращение нагрузки, Н.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Композиции ПЛА/НК и ПГБ/СКЭП – полимерные системы, один компонент которых является кристаллизующимся полимером. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были определены температуры фазовых переходов ПЛА и ПГБ, а также степени их кристалличности в образцах различного состава.

Согласно данным табл. 1, температура плавления ($T_{пл}$) ПГБ в пленочных образцах изменяется на 1–2 °С. Более заметное понижение, на 2–3 °С, наблюдается для температуры кристаллизации ($T_{кр}$). Теплота плавления ПГБ и степень кристалличности ($\chi_{кр}$) изменяются незначительно, но имеют тенденцию к снижению. Следует отметить возможность уменьшения значений $\chi_{кр}$ из-за низких скоростей структурной релаксации жест-

коцепного ПГБ, что должно отразиться на характере взаимодействия компонентов смеси. Отсутствие значительных изменений в величинах $T_{пл}$ и $T_{кр}$ говорит о том, что СКЭП не образует дополнительных центров зародышеобразования при кристаллизации ПГБ, и небольшое уменьшение степени кристалличности при введении каучука происходит за счет увеличения вязкости системы и стерических эффектов.

В табл. 2 представлены результаты эксперимента, полученные методом ДСК волокнистых образцов ПЛА/НК. Температура “холодной” кристаллизации ($T_{х.кр}$) в композициях ПЛА/НК наблюдается при несколько более высоких температурах по сравнению с температурой в чистом ПЛА, вероятно, потому, что нет очевидного гетерогенного эффекта зародышеобразования НК в процессе “холодной” кристаллизации ПЛА. Некоторое увеличение значений $T_{пл}$ и $\chi_{кр}$ полилактида следует отнести к возможному повышению сегментарной подвижности макроцепей ПЛА в присутствии каучука при кристаллизации из раствора. Изменение температуры стеклования (T_c) ПЛА на 3–4 °С может быть следствием изменения кристаллической структуры, в частности плотности упаковки кристаллитов или перехода α -формы кристаллических образований в α' -форму [18], а также не исключено влияние различий в коэффициентах теплового расширения смешиваемых компонентов [19].

Известно, что получить эмпирическое значение температуры стеклования можно из соотношения [14], которое для полимеров с несимметричной конфигурацией макромолекул выглядит следующим образом: $T_c/T_{пл} = 2/3$. Как полилактид, так и поли-3-гидроксибутират относятся к полимерам с несимметричной конфигурацией макромолекул (рис. 1), однако для них данное соотношение выполняется с большой погрешностью.

Так, расчетное значение температуры стеклования ПГБ составляет около 20 °С, хотя экспериментальные значения лежат в области температур 4–7 °С, а для ПЛА расчетная величина составляет 18 °С, что на 40–45 °С ниже, чем экспериментальные значения температуры стеклования. Пока не очень понятно, чем можно объяснить этот факт, хотя для других, “несимметричных” синтетических полимеров, например для ПЭТФ или ПАБ, вышеуказанное соотношение выполняется довольно точно.

Температура стеклования является важной характеристикой полимера, определяющей характер разрушения исследуемых композиций. Температура эксперимента по определению физико-механических свойств составляла (20 ± 2) °С. Это значит, что ПГБ в условиях эксперимента находился в высокоэластическом состоянии, а ПЛА — в стеклообразном. Однако важны не только темпера-

Таблица 1. Теплофизические характеристики смесевых композиций ПГБ/СКЭП

ПГБ/СКЭП, мас. %	$T_{пл}$, °С	$T_{кр}$, °С	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$\chi_{кр}$, %
100/0	174.1	64.2	88.6	54
90/10	173.8	61.3	86.8	53
80/20	173.2	62.4	87.1	53
70/30	172.4	61.1	85.7	52

Таблица 2. Теплофизические характеристики образцов нетканого материала ПЛА/НК

ПЛА/НК, мас. %	T_c , °С	$T_{х.кр}$, °С	$T_{пл}$, °С	$\chi_{кр}$, %
100/0	60.3	101.2	164.2	34
95/5	63.0	102.3	168.1	36
90/10	64.8	104.1	167.2	38
85/15	64.1	103.6	166.0	37

турные характеристики полимера, но и его степень кристалличности.

Известно, что кристаллическая структура полимера играет большую роль в способности последнего выдерживать те или иные виды нагрузки. Укладку макромолекулы полимера можно представить в виде фибриллы со складчатыми доменами. Домены — участки макромолекулярных цепей, уложенных параллельно друг другу и соединенных проходными цепями, плотность которых значительно ниже, чем внутри домена. Соответственно, проходные цепи и граничные области являются слабыми местами в структуре полимера, а домены — прочными. Следовательно, в слабых местах под нагрузкой зарождаются субмикротрещины, механизм образования которых, согласно Журкову и Закревскому [20], начинается с разрыва цепи под действием напряжения. Затем на концах этой цепи образуются радикалы, которые

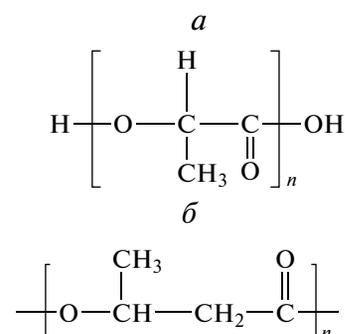


Рис. 1. Структурные схемы полилактида (а) и поли-3-гидроксибутирата (б).

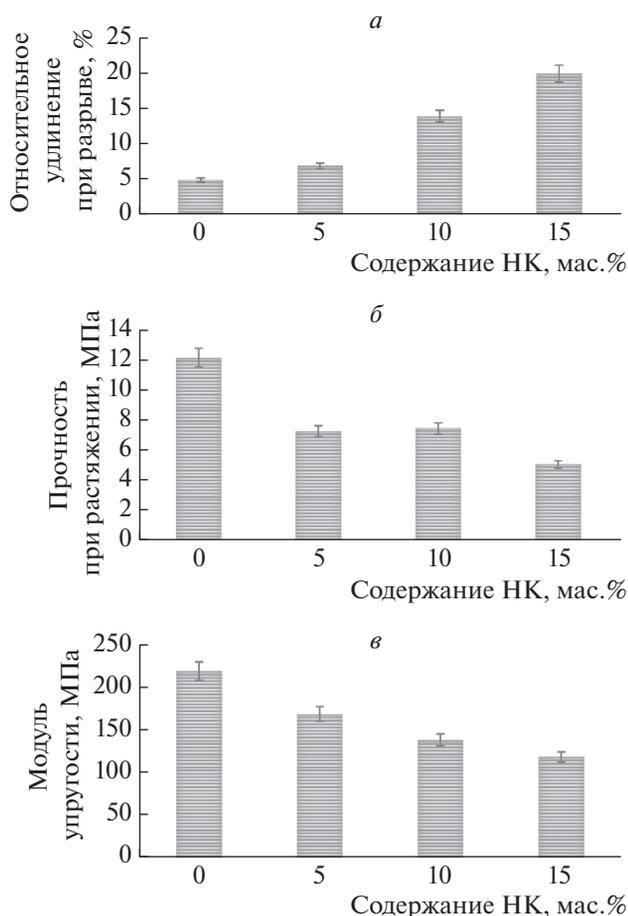


Рис. 2. Относительное удлинение при разрыве (а), прочность при растяжении (б) и модуль упругости (в) образцов ПЛА/НК в зависимости от содержания НК.

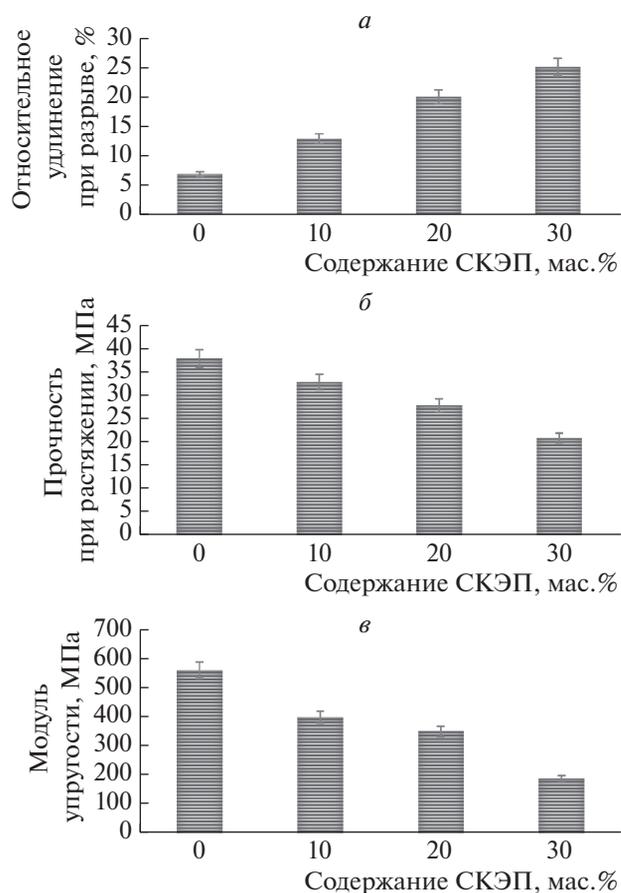


Рис. 3. Относительное удлинение при разрыве (а), прочность при растяжении (б) и модуль упругости (в) образцов ПГБ/СКЭП в зависимости от содержания СКЭП.

атакуют основную цепь, в результате чего образуются новые радикалы и т.д.

Теория Бартенева [21], объясняет образование микротрещин наличием областей в структуре полимера с пониженной плотностью. В кристаллизующихся полимерах такой областью является аморфная фаза, которая выступает в качестве ловушек для радикалов и родоначальников субмикротрещин.

Согласно Петерлину [22], концы микрофибрилл, расположенные в основном на поверхности фибрилл, под действием напряжения вытягиваются и образуют субмикротрещины, которые затем разрастаются в трещины.

Существует еще множество теорий трещинообразования и прочности полимеров и полимерных смесей. Несмотря на разницу подходов в упомянутых теориях, очевидно, что введение аморфного компонента в матрицу кристаллизующегося полимера увеличит долю аморфной фазы в композиционном материале, что, в свою очередь, обязательно отразится на прочностных характе-

ристиках материала. Исходя из вышесказанного, следует ожидать уменьшения прочности исследуемых образцов материалов вследствие увеличения доли аморфной фазы.

Механические свойства полимерных систем определяются следующими параметрами: долей дисперсной фазы, ее размером и формой, механическими свойствами дисперсной фазы и дисперсионной среды, а также межфазными взаимодействиями [23]. Содержание дисперсной фазы обычно не превышает 30–40%. При его увеличении дисперсная фаза может стать дисперсионной средой и произойдет инверсия фаз. В данном исследовании условие для соотношения компонентов выполняется: содержание СКЭП в матрице ПГБ составляет максимальное 30 мас.%. Добавление СКЭП в ПГБ или небольшое количества НК к ПЛА (5–15 мас.%) приводит к увеличению относительного удлинения при разрыве (ϵ , %) в несколько раз. Введение каучука в кристаллизующийся полимер влияет на релаксационные процессы, и величина относительного удлинения возрастает.

В случае систем ПЛА/НК величина ϵ повышается в 3–4 раза, в композициях ПГБ/СКЭП – в 4–5 раз (рис. 2а и 3а).

Введение каучуков в ПГБ и ПЛА ожидаемо уменьшает прочность последних при растяжении и модуль упругости (рис. 2б, в и 3б, в). Следует отметить, что при различном матричном строении: волокнистом (ПЛА/НК) либо пленочном (ПГБ/СКЭП), и разном содержании каучуков закономерности изменения механических свойств имеют схожий характер.

Полилактид и поли-3-гидроксibuтират имеют достаточно высокие величины степени кристалличности. Согласно результатам ДСК более 50% ПГБ и около 40% ПЛА имеют дальний порядок, т.е. кристаллическую структуру. Добавление эластомеров (СКЭП и НК) к полиэфирам увеличивает количество аморфной фазы – так называемых “слабых мест”, и прочность уменьшается. Даже увеличение степени кристалличности ПЛА на 3–4% не влияет на величину прочности вследствие увеличения доли аморфной фазы полимерной композиции. Следует отметить, что полимерные системы ПГБ/СКЭП и ПЛА/НК относятся к несовместимым [24, 25], и, хотя наличие некоторого межфазного взаимодействия (ограниченной сегментарной растворимости) вполне допустимо, но так или иначе для подобных полимерных систем характерна низкая межфазная адгезия, которая тоже может служить причиной снижения модуля упругости и прочности при растяжении [26].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере образцов ПГБ/СКЭП в виде пленок, содержащих 10–30 мас.% СКЭП, и нетканых волокнистых материалов ПЛА/НК, содержащих 5–15 мас.% НК, продемонстрировано улучшение эластичности по сравнению с чистыми полимерами (ПГБ и ПЛА). Несмотря на некоторое увеличение степени кристалличности (на 3–4%) в композициях ПЛА/НК прочность при растяжении при добавлении НК снизилась в 1.5–2 раза по сравнению с чистым ПЛА. Для образцов ПГБ/СКЭП показана та же тенденция: уменьшение модуля упругости и прочности при растяжении при увеличении содержания каучука.

Работа выполнена с использованием приборов Центра коллективного пользования (ЦКП ИБХФ РАН) “Новые материалы и технологии” и Центра коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ravenelle F., Marchessault R.* // *Biomacromolecules*. 2003. V. 4. P. 856.
2. *Steinbuechel A.* *Biomaterials* / Ed. Byron D.B. Macmillan: Basingstoke. 1996. P. 221.

3. *Nampoothiri K.M., Nair N.R., John R.P.* // *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101. P. 8493; <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>
4. *Garlotta D.* // *J. Polym. Environ.* 2001. V. 9. P. 63; <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>
5. *Тертышная Ю.В., Подзорова М.В.* // *Хим. физика*. 2020. Т. 39. № 1. С. 57; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20010173>
6. *Tertyshnaya Y., Podzorova M., Moskovskiy M.* // *Polymers*. 2021. V. 13. P. 461; <https://doi.org/10.3390/polym13030461>
7. *Карпова С.Г., Ольхов А.А., Тобаева П.М., Шилкина Н.Г., Попов А.А., Иорданский А.Л.* // *Хим. физика*. 2019. Т. 38. № 3. С. 37; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19030038>
8. *Jia W., Gong R.H., Hogg P.J.* // *Composites: Part B*. 2014. V. 62. P. 104; <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.02.024>
9. *Casasola R., Thomas N.L., Trybala A., Georgiadou S.* // *Polymer*. 2014. V. 55. P. 4728–4737; <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.06.032>
10. *Kulinski Z., Piorkowska E.* // *Polymer*. 2005. V. 46. P. 10290; <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.07.101>
11. *Li Y., Shimizu H.* // *Europ. Polym. J.* 2009. V. 45. P. 738; <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.12.010>
12. *Zhang W., Chen L., Zhang Y.* // *Polymer*. 2009. V. 50. P. 1311; <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.01.032>
13. *Li Y., Shimizu H.* // *Macromol. Biosci.* 2007. V. 7. P. 921.
14. *Гуль В.Е., Кулезнев В.Н.* Структура и механические свойства полимеров. Изд. 2-е. М.: Высш. шк., 1972.
15. *Kowalczyk M., Piorkowska E.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 124. P. 4579; <https://doi.org/10.1002/app.35489>
16. *Lim L.-T., Auras R., Rubino M.* // *Prog. Polym. Sci.* 2008. V. 33. P. 820; <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>
17. *El-Hadi, Schnabel R., Straube E., Muller G., Henning S.* // *Polym. Testing*. 2002. V. 21. P. 665.
18. *Zhang J., Tashiro K., Tsuji H., Domb A.J.* // *Macromol. Symp.* 2006. V. 242. P. 274; <https://doi.org/10.1002/masy.200651038>
19. *Кулезнев В.Н.* Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
20. *Журков С.Н., Закревский В.А., Томашевский Э.Е.* // *ФТТ*. 1964. Т. 6. С. 1912.
21. *Бартнев Г.М.* Прочность и механизм разрушения полимеров. Л.: Химия, 1984.
22. *Peterlin A.* // *Zeitschrift für Physik*. 1938. V. 111. № 3–4. S. 232.
23. *Баранов А.О., Ерина Н.А., Мединцева Т.И., Купцов С.А., Прут Э.В.* // *Высокомолекуляр. соединения. А*. 2001. Т. 43. № 11. С. 2001.
24. *Xu C., Yuan D., Fu L., Che Y.* // *Polym. Test*. 2014. V. 37. P. 94; <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.05.005>
25. *Pongtanayut K., Thongpin C., Santawitee O.* // *Energy Proced.* 2013. V. 34. P. 888; <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.826>
26. *Кулезнев В.Н., Шершнев В.А.* Химия и физика полимеров. 3-е изд. СПб.: Лань, 2014.