

ПОЛИМЕРНЫЕ, БИООРГАНИЧЕСКИЕ И ГИБРИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 539.4.015.1:620.3:691.175.2

ВЛИЯНИЕ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКОЙ, НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОН ИЗ ПОЛИЛАКТИДА

© 2020 г. К. В. Малафеев^{1,*}, О. А. Москалюк², В. Е. Юдин^{1,3}, И. П. Добровольская³,
Е. Н. Попова³, Е. М. Иванькова^{1,3}, И. А. Касаткин⁴, П. Морганти⁵, М. Канерва⁶

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
Санкт-Петербург, Россия

³ Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

⁵ Академия истории здравоохранения, Рим, Италия

⁶ Университет города Тампере, Факультет инженерии и естественных наук, Тампере, Финляндия

*E-mail: kostya_malafeev@mail.ru

Поступила в редакцию 22.06.2020 г.

После доработки 28.09.2020 г.

Принята к публикации 28.09.2020 г.

С использованием двухшнекового микроэкструдера получены композиционные волокна на основе полилактидной (ПЛА) матрицы с добавлением дисперсных сферических частиц: наночастиц хитина, модифицированных полиэтиленгликолем (ПЭГ), и наночастиц серебра, модифицированных поливинилпирролидоном. Полученные волокна подвергали высокотемпературной ориентационной вытяжке в 4 и 6 раз. Исследованы особенности механических свойств и надмолекулярной структуры ориентированных композиционных волокон. Показан схожий характер кривых диаграмм растяжения волокон ПЛА и композиционных волокон на его основе. Установлено постепенное повышение прочности композиционных волокон, вытянутых в 4 раза, с увеличением концентрации сферических частиц. В случае вытяжки волокон в 6 раз наблюдается максимум прочности в среднем на 20% при концентрациях наночастиц серебра 1 мас. %, а наночастиц хитина 5 мас. %. Значения деформации и модуля упругости композиционных волокон остаются близкими к аналогичным значениям ненаполненных ПЛА-волокон. Установлено, что композиционные волокна обладают высокоориентированной фибриллярной структурой. Показана хорошая адгезия ПЛА-матрицы к поверхности хитиновых частиц, модифицированных ПЭГ.

DOI: 10.1134/S1992722320040081

ВВЕДЕНИЕ

Перспектива широкого применения в биомедицине нанокompозитов (НКМ), полученных на основе биорезорбируемых полимерных материалов и дисперсных наночастиц, заставляет искать общие подходы к описанию и предсказанию поведения данных НКМ в различных напряженно-деформированных состояниях. Прогресс в этой важной области полимерного материаловедения связан как с развитием новых методов прогнозирования, так и с уровнем понимания физико-химических процессов, определяющих механические свойства этих сложных по структуре материалов.

НКМ представляют собой многокомпонентные материалы, состоящие из полимерной основы (матрицы) и твердой фазы (наполнителя).

Свойства полимерных композитов определяются природой и концентрацией наполнителя, типом полимерной матрицы, а также процессами взаимодействия на границе раздела полимер–наполнитель.

В зависимости от типов наполнителей возможно придание биополимерной матрице определенных свойств. Для создания электропроводящих НКМ чаще всего используются углеродные наполнители (нанотрубки, нановолокна, технический углерод). При этом, как было показано в [1, 2], с увеличением осевого соотношения углеродных частиц концентрации, при которых образуется электропроводящий кластер, сдвигаются в сторону меньших значений. За счет введения хитиновых наночастиц возможно улучшение механико-прочностных характеристик с сохранением

способности к биодegradации НКМ [3]. Помимо изменения механических свойств, введение хитиновых частиц в аморфно-кристаллическую биополимерную матрицу может приводить к изменению процесса кристаллизации материала, что будет вести к изменению барьерных свойств или к ускорению гидролитического разложения за счет изменения надмолекулярной структуры полимера, что позволяет получать материалы для биупаковки с улучшенными свойствами [4]. Для получения НКМ с антибактериальной активностью в качестве наполнителя чаще всего используются наночастицы серебра, так как среди металлов серебро проявляет наивысшую антимикробную эффективность [5, 6]. НКМ с добавлением наночастиц серебра проявляют активность против широкого спектра микроорганизмов как грамположительных, так и грамотрицательных. Такой подход позволяет получать шовные материалы с антибактериальными свойствами без специальной химической модификации их поверхности. Для улучшения трибологических характеристик НКМ в качестве наполнителей часто используются частицы оксидов металлов: алюминия [7], кремния [8] и магния [9]. Такой эффект достигается тем, что частицы наполнителя формируют на поверхности материала кластерные структуры, локализуя в своем объеме деформации сдвига, предохраняя НКМ от разрушения. При разработке НКМ для применения в медицинских имплантатах создаются биомиметические материалы. Так, для получения костнозамещающих материалов чаще всего в качестве наполнителей используются наночастицы гидроксиапатита, которые составляют до 50% костной массы [10]. Использование данного наполнителя позволяет добиться не только пьезоэлектрического эффекта [11], способствующего росту остеобластов, но и того, что после деградации имплантата частицы гидроксиапатита включатся в состав новой костной ткани [12]. Однако использование наполнителей не всегда позволяет добиться необходимого сочетания физико-механических, теплофизических и других специальных свойств получаемых биополимерных композиционных материалов.

Одним из путей повышения механических характеристик полимера является его дисперсное упрочнение. В подавляющем большинстве случаев прочность НКМ тем выше, чем меньше размер частиц дисперсной фазы [13, 14]. Это связано с тем, что при одинаковой концентрации, но разной дисперсности частиц площадь поверхности будет выше у более дисперсных, а значит передача напряжений от матрицы к наполнителю будет более эффективной. Это подтверждается данными работы [15], где рассматривалось влияние размера сферических частиц диоксида кремния (от 6 до 42 мкм) на прочность композиционного мате-

риала. Было показано, что прочность полученных НКМ снижалась при увеличении размеров наполнителя независимо от его концентрации.

По мере увеличения объемной доли дисперсного наполнителя, как правило, наблюдается снижение прочности НКМ. Это связано с тем, что при увеличении концентрации наполнителя увеличивается вероятность агрегирования частиц, тем самым увеличивается размер включений в НКМ, что ведет к снижению прочности [16, 17]. Отметим, что в обеих работах наполнитель вводится без какой-либо поверхностной обработки. В то же время очень часто зависимость прочности от количества наполнителя носит колоколообразный характер: при небольших концентрациях возникает рост прочности, а затем следует снижение [13]. Так, в [18] максимум прочности композита достигается при добавлении 10 мас. % кремниевого наполнителя, а в [19] максимум прочности достигается при концентрации хитиновых наночастиц 0.1 мас. %. Для разных материалов и наполнителей оптимальная концентрация для максимальной прочности будет разной, и она зависит от природы наполнителя, его структуры и морфологии, а также вязкоупругих свойств матрицы [20, 21].

Различный характер концентрационной зависимости прочности НКМ объясняется многими факторами, такими как размер частиц, их осевым отношением, равномерностью распределения, а также наличием или отсутствием адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз матрица–наполнитель. Именно от качества адгезии между полимером и наполнителем зависит передача напряжения при нагружении композита.

Для создания прочной связи между наполнителем и полимерной матрицей широко используются модифицирующие добавки. С помощью модифицирования поверхности наночастиц можно добиться лучшего их распределения в матрице, а также улучшить прочность контакта с полимером. В случае хитиновых наночастиц и композиционных волокон на основе полилактидной (ПЛА) матрицы наполнитель обычно модифицируют с помощью полиэтиленоксида или полиэтиленгликоля (ПЭГ) [22, 23]. Хитиновые частицы смешивают с модификатором и растворителем, затем высушивают до полного удаления влаги. В случае хитиновых частиц модификация способствует не только повышению гидрофобности частиц, но и препятствует их слипанию, которое происходит из-за большого отношения поверхности частиц к их объему [22]. Также образованию агрегатов подвержены наночастицы серебра, поэтому для создания эффективных НКМ необходимо проводить поверхностную обработку данного наполнителя. Одним из примеров такого наполнителя может являться коммерческий про-

дукт Повиаргол, который представляет собой наночастицы серебра, стабилизированные поливинилпирролидоном (ПВП). В [24] показано, что пленочные композиты на основе метилцеллюлозы с содержанием Повиаргола до 10 мас. % обладают хорошими прочностными характеристиками при сохранении удлинения до разрыва на уровне ненаполненных образцов. В [25] показано, что наночастицы серебра равномерно распределяются в ПЛА-матрице и эти НКМ обладают хорошими механическими, оптическими и тепловыми свойствами. Также отмечено, что между наполнителем и модификатором возникает синергетический эффект, который увеличивает скорость кристаллизации ПЛА.

Введение дисперсных наполнителей в волокнообразующие полимерные матрицы может способствовать протеканию ориентационных процессов и формированию более совершенной надмолекулярной структуры полимера. Данный эффект описан в работе [19], в которой были получены волокна из хитозана с добавлением разных концентраций наночастиц хитина. Повышение прочности было достигнуто при добавлении 0.1–0.3 мас. % наполнителя, что объясняется двумя факторами. Первый – хорошая адгезия между хитозаном и наночастицами хитина, а второй – наполнитель обеспечивает дополнительную ориентацию молекул хитозана, находящихся на поверхности наполнителя. Похожий эффект отмечен в [26] и показано, что немодифицированные наночастицы хитина влияют на прочностные свойства пленочных образцов ПЛА в результате ориентации макромолекул и кристаллизации ПЛА при вытяжке. Так, пленки с трехкратной степенью вытяжки и добавлением 5 мас. % хитина обладали прочностью ~70 МПа, тогда как ненаполненная пленка с такой же степенью вытяжки обладала прочностью не более 55 МПа.

Дисперсные наполнители могут, напротив, препятствовать протеканию ориентационной вытяжки полимерной матрицы. Так, в [16] добавление крахмала в композитное волокно из ПЛА снижало прочностные характеристики волокна независимо от степени его вытяжки. Более того, исследователям не удалось достичь максимальной для ПЛА степени вытяжки в 6 раз при любой концентрации наполнителя.

Важным фактором, влияющим на протекание ориентационных процессов в полимерных композитных материалах, является количество наполнителя. В [19] малое количество хитиновых наночастиц обеспечивало достаточную подвижность макромолекул хитозановой матрицы для их ориентации в процессе вытяжки. При увеличении концентрации наполнителя (более 1 мас. %) образуется жесткая сетка из частиц наполнителя, ко-

торая препятствует протеканию процесса ориентационной вытяжки. В [27] повышение механической прочности ориентированных волокон достигалось при добавлении всего 1 мас. % частиц SiO_2 , тогда как дальнейшее увеличение концентрации наполнителя при той же степени вытяжки приводило к снижению прочности волокон. Авторами данный эффект объяснялся возрастанием трения полимерных фибрилл о жесткие частицы наполнителя при ориентационной вытяжке.

Обобщая сказанное выше, можно сделать вывод, что до сих пор остаются малоизученными вопросы зависимости механических свойств НКМ волокон от объемного содержания и размера частиц нанонаполнителя, адгезионных свойств матрицы от наполнителя, типа самой волокнообразующей полимерной матрицы и ее надмолекулярной структуры. Разнообразие экспериментальных и теоретических данных, сложность их обобщения и систематизации затрудняют решение поставленной задачи.

Поэтому целью работы было исследование особенностей деформационно-прочностных свойств полимерных композиционных материалов на основе волокнообразующей ПЛА-матрицы и биodeградируемых дисперсных наполнителей, полученных распылительной сушкой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. В качестве полимерной матрицы для получения композиционных волокон был использован коммерческий ПЛА 2003D (Nature Works, США). Его плотность составляет 1.24 г/см³, отношение L-лактида к D-лактиду составляет примерно 96/4.

В качестве наполнителей для ПЛА-матрицы были использованы:

– наночастицы хитина, модифицированные ПЭГ (ХН-ПЭГ), предоставлены для исследований фирмой SRL Mavi Sud (Италия). ХН-ПЭГ были получены из 2%-ной водной суспензии ХН (рН 1.9), которую нейтрализовали до рН 7 с использованием 10%-ного водного раствора NaOH. В полученную суспензию при медленном перемешивании добавляли 2%-ный водный раствор ПЭГ при комнатной температуре. Далее суспензию подвергали распылительной сушке с получением светло-коричневого порошка [22];

– высокодисперсное серебро, стабилизированное ПВП, известно под торговой маркой “Повиаргол™” (НПО “Технолог”, РФ). Данная композиция получается из раствора высокодисперсного серебра с ПВП (молекулярная масса равна $8 \cdot 10^3 \pm 2 \cdot 10^3$). Сам порошок получается методом распылительной сушки. Содержание серебра в данной композиции 7.5–8.5 мас. % [28].

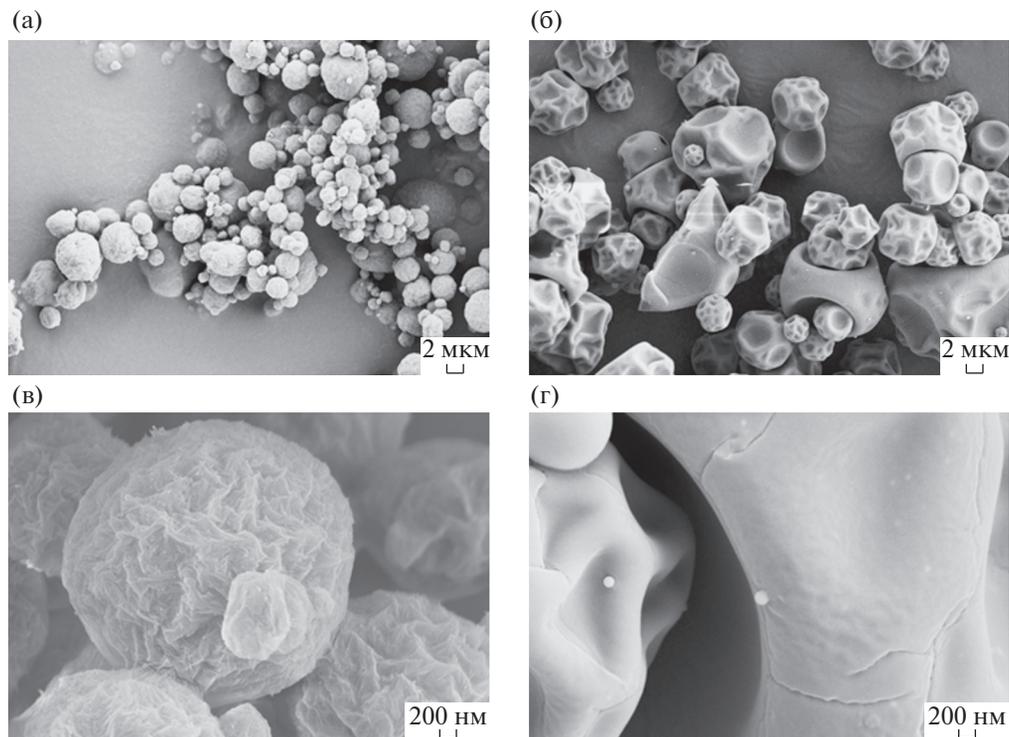


Рис. 1. Микрофотографии дисперсных наполнителей: а, в – ХН-ПЭГ, б, г – Повиаргол.

Оба наполнителя были получены методом распылительной сушки, который основан на впрыскивании каплей жидкости в поток газа-носителя, обычно воздуха, нагретого до температур 100–300°C, с последующей сепарацией твердых частиц. В результате получают частицы сферической формы (рис. 1). Диаметр частиц ХН-ПЭГ находится в диапазоне от 1 до 10 мкм (рис. 1а, 1в), причем каждая частица ХН-ПЭГ включает в себя пластины из нановолокон хитина шириной 20 нм и длиной 600–800 нм [29]. Частицы Повиаргола напоминают по своей форме “сдутый мяч” (рис. 1б, 1г) со средним размером от 2 до 16 мкм.

Получение образцов. Предварительно высушенные в вакуумной печи марки ULAB в течение 4 ч при температуре 80°C гранулы ПЛА и дисперсные наполнители смешивали в 5 мл двухшнековым микроэкструдере (DSM Xploge, Нидерланды) при скорости вращения шнеков 150 об./мин и температуре 220°C. Волокна формировались через фильеру диаметром 1 мм и охлаждались на выходе “воздушным ножом” (струей сжатого воздуха). Сформованное волокно подавалось на катушки намоточного устройства, расположенные на расстоянии 260 мм от экструдера и вращающиеся со скоростью 20 об./мин. Для повышения механических свойств полученные таким образом волокна подвергали дополнительной ориентационной вытяжке в 4 и 6 раз ($\lambda = 4, 6$) при температуре

70 ± 5°C. В результате были получены ПЛА-ориентированные волокна подобно тому, как это описано в [30, 31]. Диаметр ориентированных волокон составлял 175 ± 20 мкм. Концентрации наполнителя составляли 0, 1, 5 и 10 мас. %.

Методы. Термические свойства наполнителей исследовали с помощью метода термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе Iris Netzsch TG 209 F1 (Германия) в среде аргона в интервале температур 30–800°C при скорости подъема температуры 10 град/мин. Термостабильность образцов определяли по τ_5 (потере 5% от первоначальной массы).

Температуры плавления и кристаллизации образцов волокон определяли с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в среде аргона на приборе Netzsch DSC 204 F1 Phoenix в диапазоне температур от –80 до +280°C и скорости нагрева 10 град/мин.

Механические испытания волокон проводили при их растяжении на разрывной машине Instron 5943. Базовая длина образцов составляла 100 мм, а скорость растяжения 50 мм/мин. По диаграммам растяжения определяли основные деформационно-прочностные характеристики волокон: прочность σ_b , модуль упругости E_0 и относительное удлинение при разрыве ϵ_b .

СЭМ-изображения поверхности крио-сколов композиционных волокон на основе ПЛА полу-

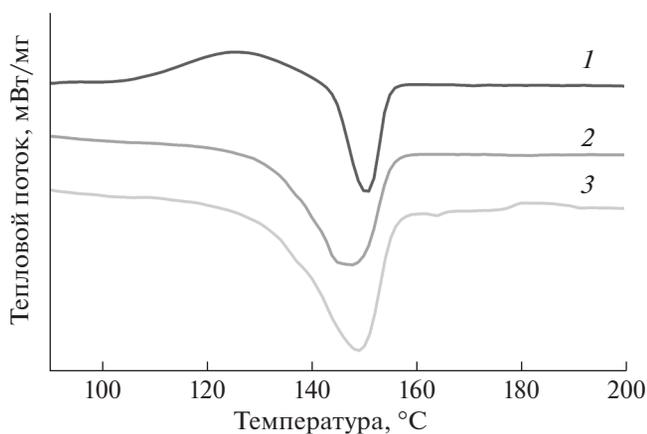


Рис. 2. ДСК-термограммы первого сканирования волокон ПЛА при $\lambda = 1$ (1), 4 (2), 6 (3).

чали с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Supra-55 (Германия). Все образцы до анализа покрывали золотом.

Структуру ориентированных волокон изучали методом рентгеновской дифракции, измерения проводили на дифрактометре Bruker D2 PHASER (Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, Ni-фильтра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первую очередь исследовали надмолекулярную структуру ненаполненных ориентированных и неориентированных ПЛА-волокон. На рис. 2 представлены термограммы ДСК исследуемых волокон при первом сканировании, а в табл. 1 – рассчитанные значения теплоты и температуры фазовых переходов.

Согласно данным, представленным на рис. 2 и в табл. 1, независимо от степени ориентационной вытяжки температура плавления ПЛА-волокон составляет 150°C . На термограмме неориентированных волокон (рис. 2, кривая 1) присутствует экзотермический пик ($\Delta H_{\text{кр}} = 7$ Дж/г), соответствующий процессу кристаллизации ПЛА. В то же время ПЛА-волокна со степенью ориентационной вытяжки в 4 и 6 раз (рис. 2, кривые 2, 3) не имеют аналогичного экзотермического пика, что свидетельствует о кристаллизации образцов в процессе высокотемпературной ориентационной вытяжки и подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа (рис. 3). Из представленных на рис. 3 данных следует, что для ПЛА-волокон, не подвергнутых высокотемпературной ориентационной вытяжке, отсутствие дифракционных максимумов свидетельствует об их аморфном строении. У вытянутых в 4 и 6 раз при $T = 70^\circ\text{C}$ ПЛА-волокон наблюдаются дифракционные рефлексы, свидетельствующие о наличии кристал-

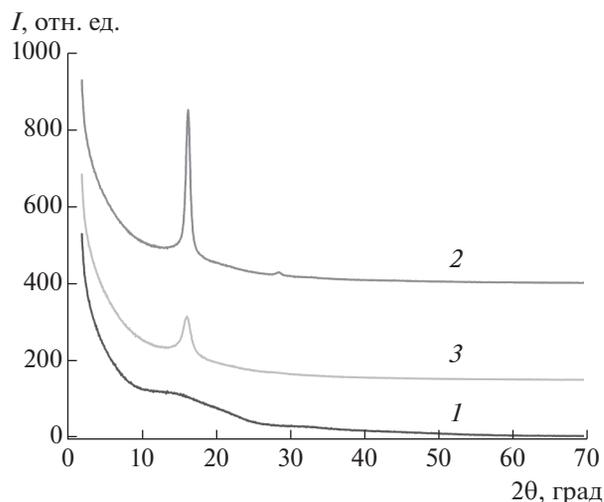


Рис. 3. Рентгенодифрактограммы ПЛА-волокон при $\lambda = 1$ (1), 4 (2), 6 (3).

лической структуры. По сравнению с образцом с вытяжкой $\lambda = 6$ (предельная степень вытяжки при данной температуре) у волокна со степенью ориентационной вытяжки $\lambda = 4$ (рис. 3, кривая 2) пик более интенсивный и узкий, что говорит о более совершенной кристаллической структуре. Поэтому можно предположить, что при степени ориентационной вытяжки более 4 наблюдаются частичное разрушение сформировавшейся кристаллической структуры, уменьшение размеров кристаллитов, увеличение их дефектности.

Таким образом, в процессе высокотемпературной ориентационной вытяжки происходит кристаллизация ПЛА и при средних значениях вытяжки формируется более совершенная кристаллическая структура. Можно предположить, что добавление дисперсных наполнителей в ПЛА-матрицу может способствовать протеканию процессов ориентационной вытяжки и созданию более совершенной надмолекулярной структуры. Поэтому далее подробно рассмотрены структура и деформационно-прочностные свойства композиционных волокон на основе ПЛА.

На рис. 4 представлены ТГА-кривые для используемых дисперсных наполнителей после вакуумной сушки. Данные режимы сушки совпада-

Таблица 1. Температуры фазовых переходов и рассчитанные значения теплоты ПЛА-волокон с различной степенью ориентационной вытяжки

Образец	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{Дж/г}$	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$
ПЛА $\lambda = 1$	151	7	125	7
ПЛА $\lambda = 4$	148	30		
ПЛА $\lambda = 6$	149	30		

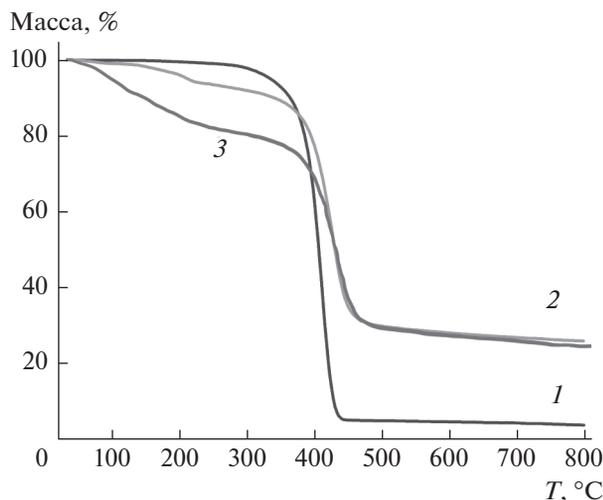


Рис. 4. ТГА-кривые наполнителей ХН-ПЭГ (1), Повиаргола (2), Повиаргола после сушки 10 ч (3).

ют с режимами сушки ПЛА-гранул перед формированием по расплавному методу.

Как видно на рис. 4 (кривая 1), ХН-ПЭГ термостабильны до температуры 330°C (τ_5). Как было показано ранее [10], модификация хитиновых наночастиц ПЭГ придает частицам гидрофобные свойства, что облегчает процесс получения композитов с данным наполнителем путем смешения в расплаве ПЛА. При нагреве Повиаргола до температуры 100°C (рис. 4, кривая 2) наблюдается потеря 1% массы, что соответствует выходу конденсированной воды. Температура начала деструкции частиц Повиаргола составляет 220°C (τ_5), что может быть следствием выхода связанной воды, находящейся в ПВП [24]. Поэтому далее была проведена более длительная сушка Повиаргола в течение 10 ч при температуре 80°C в вакууме. В результате этого дисперсные частицы агрегировали, слиплись и потеряли вид порошка. Полученная масса была исследована с помощью ТГА (рис. 4, кривая 3). Анализируя этот график, отметим, что потеря массы Повиаргола в данном случае наблюдается с самого начала испытания и при температуре 200°C остаточная масса составляет 85%, что может свидетельствовать о деструкции ПВП в Повиарголе. Поэтому рекомендуется проводить предварительную сушку частиц Повиаргола в течение непродолжительного времени (4–6 ч) и невысокой температуры (до 100°C).

На рис. 5 представлены микрофотографии поверхности криосколов композиционных ПЛА-волокон с добавлением ХН-ПЭГ и Повиаргола.

Анализ микрофотографий поверхности ориентированных композиционных ПЛА-волокон (рис. 5а, 5б) показывает, что полученные образцы обладают гладкой и ровной поверхностью и имеют круглую форму в поперечном сечении. На по-

верхности композиционного волокна (рис. 5б) видно фибриллярное строение, а полимерные фибриллы ориентированы строго вдоль оси волокна. На рис. 5в, 5г видно, что при малых добавках (1 мас. %) дисперсный наполнитель в матрице полимера распределяется равномерно без образования агломератов. При максимальном наполнении (10 мас. %) видно, что частицы сохраняют исходные размеры, но стремятся к агломерации из-за избыточного количества (рис. 5д, 5е). Отметим, что ХН-ПЭГ покрыты слоем ПЛА-матрицы и исходную структуру частиц, как на рис. 1в, не видно, что свидетельствует о хорошей адгезии полимерной матрицы к данному дисперсному наполнителю. Противоположная ситуация наблюдается в случае Повиаргола. На рис. 5е видны свободно лежащие частицы Повиаргола, вокруг которых образуются полости, что свидетельствует об отсутствии адгезионного взаимодействия на границе раздела ПЛА-матрица–наполнитель. Также важно отметить наличие пор в композиционном волокне: в случае образцов, наполненных ХН-ПЭГ, размер пор не превышает 500 нм, а для образцов, наполненных Повиарголом, средний размер пор, оцененный с помощью программы ImageJ, составляет около 2 мкм.

На рис. 6 представлены типичные диаграммы растяжения для ориентированных композитных ПЛА-волокон с добавлением ХН-ПЭГ и Повиаргола. Представленные диаграммы имеют схожий характер с диаграммами растяжения ненаполненных ПЛА-волокон при вытяжке как в 4, так и в 6 раз. Диаграммы растяжения вытянутых в 4 раза волокон имеют три характерных участка: до предела текучести (ϵ от 0 до 5%) происходит выпрямление проходных полимерных цепочек в аморфных областях, горизонтальный участок (ϵ от 5 до 10%) характеризуется ориентационной вытяжкой и далее с увеличением деформации наблюдаются микроразрывы и разрушение волокна. Для волокон со степенью ориентационной вытяжки в 6 раз (предельной для ПЛА) можно отметить два характерных участка в диапазонах деформации до 5 и от 5% до разрыва образца. Эти участки соответствуют первому и третьему участку на диаграммах растяжения волокон с вытяжкой в 4 раза, что свидетельствует о том, что волокна со степенью вытяжки в 6 раз вытянуты предельно.

На рис. 7 представлено сравнение основных механических характеристик ориентированных волокон от степени вытяжки, типа и концентрации дисперсных частиц. С увеличением концентрации дисперсных частиц прочность композитных волокон, вытянутых в 4 раза, повышается вне зависимости от химической природы наполнителя. Прочность волокон с добавлением ХН-ПЭГ максимально возрастает на 40% от прочности ненаполненных ПЛА-волокон и практически достигает прочности ненаполненных ПЛА-воло-

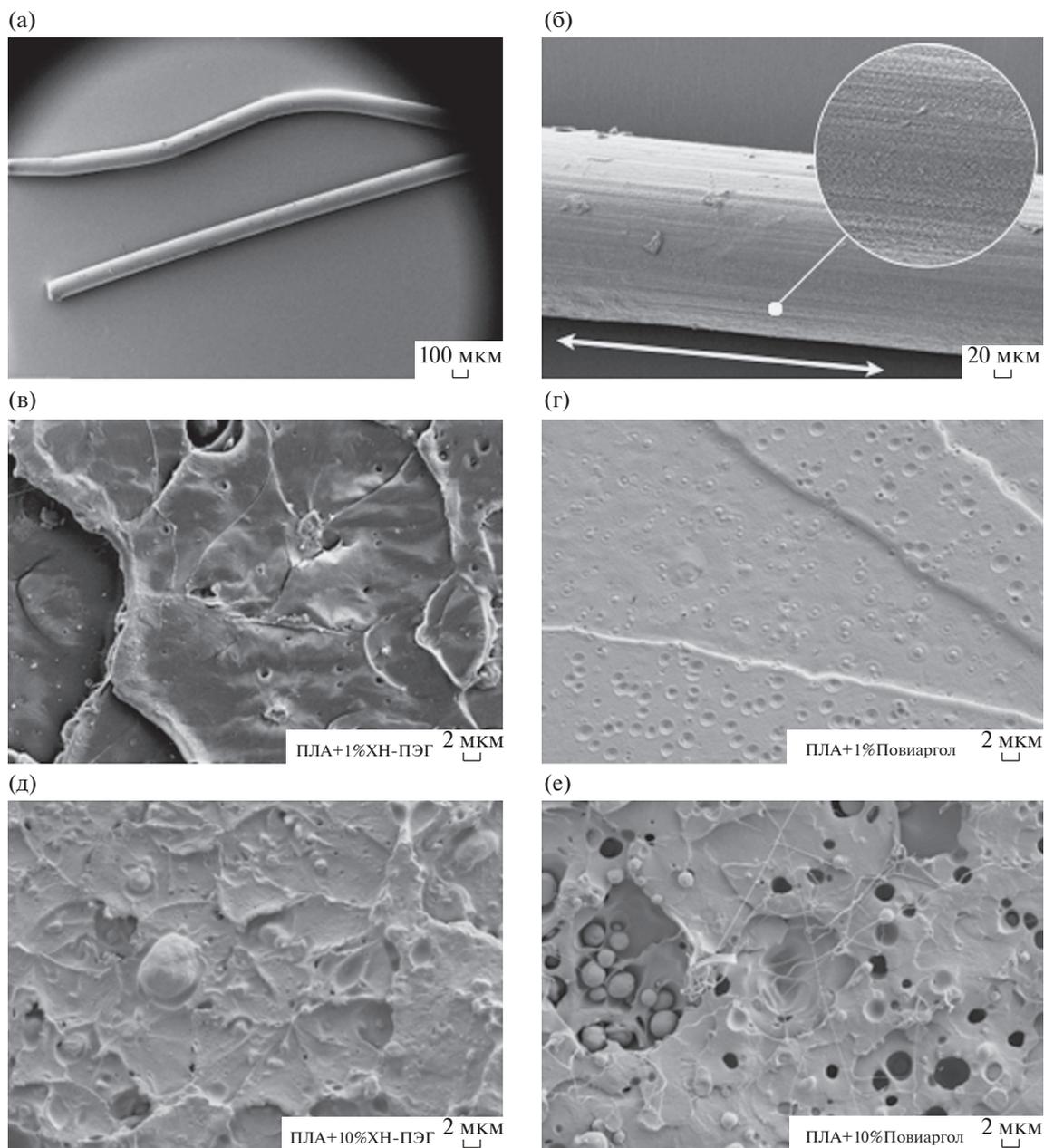


Рис. 5. Микрофотографии поверхности и поперечных криосколов композиционных волокон: а, б – поверхность ПЛА + 1% ХН-ПЭГ; в – ПЛА + 1% ХН-ПЭГ; г – ПЛА + 1% Повиаргола; д – ПЛА + 10% ХН-ПЭГ; е – ПЛА + 10% Повиаргола. Направление вытяжки указано стрелкой.

кон, вытянутых в 6 раз, при меньшей жесткости и более высокой эластичности. При добавлении 5 мас. % Повиаргола прочность композиционных волокон повышается на 25% и выходит на плато при концентрации Повиаргола 10 мас. %. В отличие от вытяжки в 4 раза волокна, вытянутые в 6 раз, имеют максимум прочности при определенных концентрациях наполнителя (рис. 7б). Для композиционных волокон с добавлением ХН-ПЭГ данный максимум прочности достигается при добавлении 5 мас. % наполнителя и со-

ставляет 420 МПа, что на 23% выше, чем у ненаполненных ПЛА-волокон. У композиционных волокон с добавлением Повиаргола максимум прочности достигается при концентрации 1 мас. % и составляет 400 МПа, что на 15% выше, чем у ненаполненных ПЛА-волокон. Как известно, достижение высоких механических характеристик волокон на основе аморфно-кристаллических полимеров требует не только высоких степеней ориентации материала на макро- и микроуровне, но и минимально возможного содержания дефек-

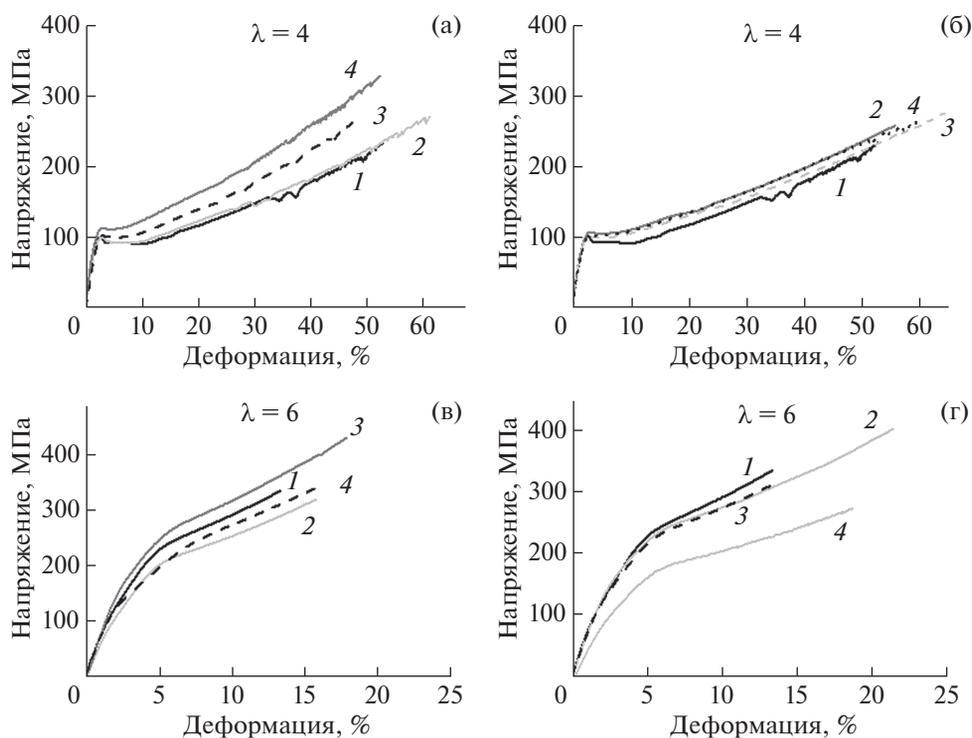


Рис. 6. Диаграммы растяжения композиционных волокон: а – ПЛА + ХН-ПЭГ, $\lambda = 4$, б – ПЛА + Повиаргол, $\lambda = 4$, в – ПЛА + ХН-ПЭГ, $\lambda = 6$, г – ПЛА + Повиаргол, $\lambda = 6$; 1 – ненаполненный ПЛА; 2 – ПЛА + 1% наполнителя; 3 – ПЛА + 5% наполнителя; 4 – ПЛА + 10% наполнителя.

тов структуры различного типа – полостей, микропустот, конформационных дефектов и т.д. [23–25]. Как было показано выше (рис. 5в, 5г), при малых наполнениях композиционные волокна характеризуются равномерным диспергированием наполнителя и однородной макроструктурой. Таким образом, повышение прочности ориентированных композиционных ПЛА-волокон будет связано в первую очередь с формированием более совершенной надмолекулярной структуры ПЛА-матрицы в аморфных областях, а концентрации, при которых достигается такой эффект, зависят от химической природы наполнителя, его размеров и наличия/отсутствия адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз.

С повышением концентрации наполнителей прочность высокоориентированных композиционных волокон (вытяжка в 6 раз, рис. 7б) снижается, наиболее резкое падение наблюдается при введении Повиаргола. Для композиционных волокон, содержащих 10 мас. % Повиаргола, прочность снижается на 20% по сравнению с ненаполненным ПЛА. При 10 мас. % ХН-ПЭГ прочность волокон снижается до уровня исходного ПЛА. В случае максимального наполнения Повиаргола формируется дефектная структура волокон: более рыхлая с большим количеством пор (рис. 5е). В то же время при добавлении 10 мас. % ХН-ПЭГ

(рис. 5д) количество пор значительно меньше и гранулы наполнителя покрыты ПЛА-матрицей.

Модуль упругости у образцов при добавлении обоих дисперсных наполнителей со степенью вытяжки в 4 раза остается на уровне ненаполненных ПЛА-волокон (~5 ГПа) (рис. 5в). При степени ориентационной вытяжки в 6 раз модуль упругости образцов с ХН-ПЭГ остается на уровне исходных образцов (~6.5 ГПа) (рис. 6г). Для ПЛА-волокон, наполненных Повиарголом, модуль упругости сохраняется при концентрации до 5 мас. %, далее он снижается до 4.5 ГПа при концентрации наполнителя 10 мас. %. Это еще раз подтверждает формирование дефектной структуры данных образцов при максимальных концентрациях Повиаргола.

Деформация до разрыва у композиционных волокон независимо от типа наполнителя сохраняется на изначальном уровне с учетом погрешностей измерений. Для ориентационной вытяжки в 4 раза $\epsilon_p \sim 53\%$, а для вытяжки в 6 раз $\epsilon_p \sim 16\%$ (рис. 6д, 6е). Как правило, введение дисперсных частиц приводит к охрупчиванию композиционного материала [26, 27], а сохранение данных показателей в рассматриваемом случае на уровне значений для ненаполненных ПЛА-волокон может свидетельствовать о том, что модификаторы (ПВП или ПЭГ) дисперсных наночастиц выполняют роль пластификаторов, а форма частиц,

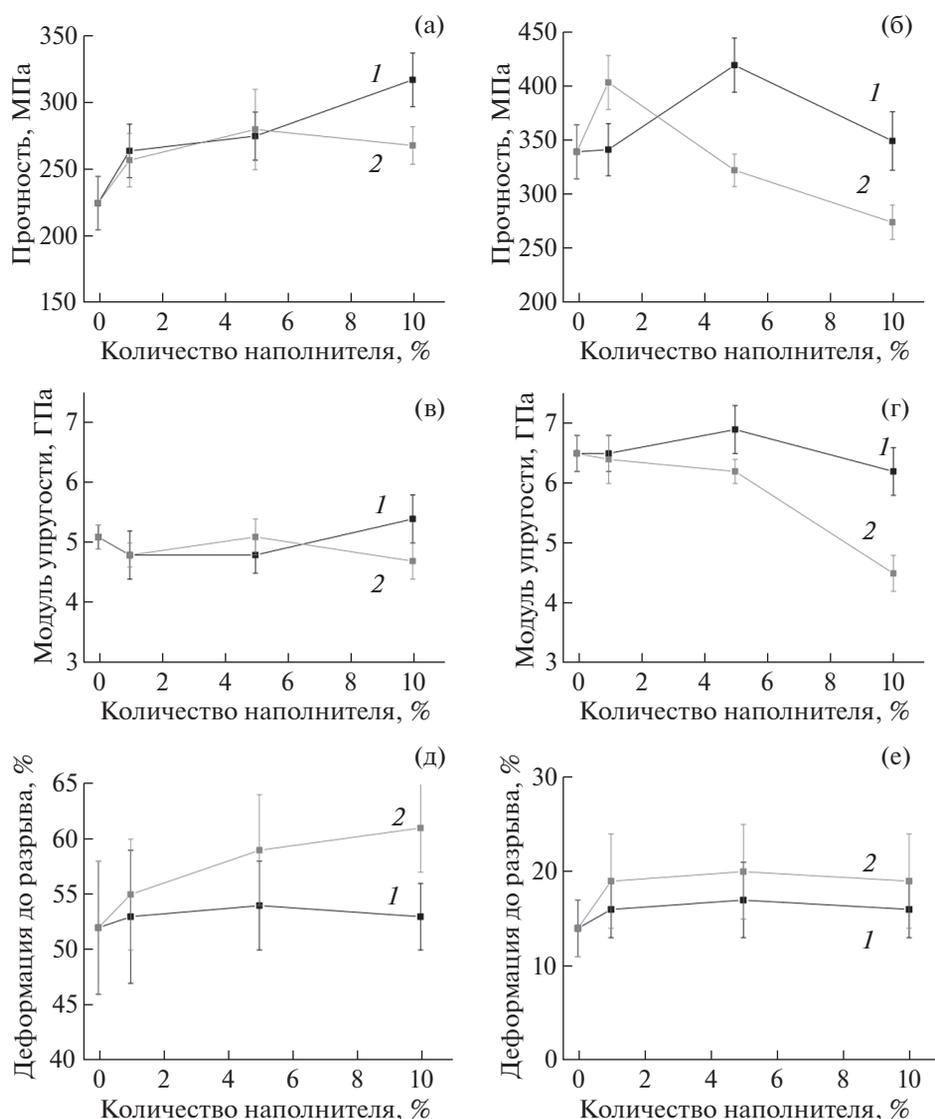


Рис. 7. Зависимости прочности, модуля упругости и деформации до разрыва композиционных волокон от концентрации и типа наполнителя: а, в, д – $\lambda = 4$; б, г, е – $\lambda = 6$; 1 – ПЛА + ХН-ПЭГ; 2 – ПЛА + Повиаргол.

близкая к сферической, способствует перемещению полимерных фибрилл друг относительно друга и их ориентации в процессе растяжения волокон.

Таким образом, анализ полученных данных о механических свойствах ориентированных композиционных волокон на основе ПЛА показывает, что с помощью используемых дисперсных наполнителей, полученных распылительной сушкой, можно целенаправленно регулировать деформационно-прочностные свойства образцов биокompозитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены композиционные волокна на основе ПЛА-матрицы с добавлением сфериче-

ских частиц: хитиновых наночастиц, модифицированных ПЭГ, и наночастиц серебра, стабилизированных ПВП (Повиаргол). Исследована надмолекулярная структура вытянутых в 4 и 6 раз ПЛА-волокон. Показано, что при вытяжке в 4 раза ПЛА-волокна характеризуются высокоорганизованной кристаллической структурой, тогда как при повышении степени вытяжки структура становится менее совершенной. Установлено равномерное распределение наполнителей в ПЛА-матрице. Исследованы особенности механических свойств композиционных волокон с вытяжкой в 4 и 6 раз. Установлено постепенное повышение прочности композиционных волокон, вытянутых в 4 раза, с увеличением концентрации сферических частиц. При вытяжке композиционных ПЛА-волокон в 6 раз наблюдается повышение их

прочности в среднем на 20% при концентрациях Повиаргола 1 мас. %, а ХН-ПЭГ 5 мас. %. Вероятно, повышение прочности в ориентированных композиционных ПЛА-волокнах связано с формированием более совершенной надмолекулярной структуры полимера в процессе высокотемпературной вытяжки. Использование сферических частиц в качестве наполнителя не приводит к заметному охрупчиванию композиционных волокон. Значения деформации до разрыва и модуля упругости композиционных волокон остаются на том же уровне, что и для ненаполненных волокон из ПЛА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-17011 МК).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moskalyuk O.A., Aleshin A.N., Tsobkallo E.S. et al. // Phys. Solid State. 2012. V. 54. № 10. P. 2122. <https://doi.org/10.1134/S1063783412100253>*
2. *Tait M., Pegoretti A., Dorigato A. et al. // Carbon. 2011. V. 49. № 13. P. 4280. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.06.009>*
3. *Singh S., Maspoch M.L., Oksman K. // J. Appl. Polym. Sci. 2019. V. 136. № 36. P. 47936. <https://doi.org/10.1002/app.47936>*
4. *Singh S., Patel M., Schwendemann D. et al. // Polymers. 2020. V. 12. № 3. P. 726. <https://doi.org/10.3390/polym12030726>*
5. *Kumar-Krishnan S., Prokhorov E., Hernández-Iturriaga M. et al. // Eur. Polym. J. 2015. V. 67. P. 242. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.066>*
6. *Xu X., Yang Q., Wang Y. et al. // Eur. Polym. J. 2006. V. 42. № 9. P. 2081. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.03.032>*
7. *Cai H., Yan F., Xue Q. et al. // Polymer Testing. 2003. V. 22. № 8. P. 875. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(03\)00024-2](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(03)00024-2)*
8. *Zhao Y., Qi X., Dong Y. et al. // Tribology International. 2016. V. 103. P. 599. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.08.018>*
9. *Смелов А.В. // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 6. С. 73.*
10. *Zhou H., Lee J. // Acta Biomater. 2011. V. 7. № 7. P. 2769. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.03.019>*
11. *Polley C., Distler T., Detsch R. et al. // Materials. 2020. V. 13. № 7. P. 1773. <https://doi.org/10.3390/ma13071773>*
12. *Kemence N., Bölgen N. // J. Tissue Engineering and Regenerative Medicine. 2017. V. 11. № 1. P. 20. <https://doi.org/10.1002/term.1813>*
13. *Fu S.Y., Feng X.Q., Lauke B. et al. // Composites. B. 2008. V. 39. № 6. P. 933. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2008.01.002>*
14. *Buggy M., Bradley G., Sullivan A. // Composites. A. 2005. V. 36. № 4. P. 437. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.10.002>*
15. *Nakamura Y., Yamaguchi M., Okubo M. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 45. № 7. P. 1281. <https://doi.org/10.1002/app.1992.070450716>*
16. *Shogren R.L., Selling G., Willett J.L. // J. Polym. Environ. 2011. V. 19. № 2. P. 329. <https://doi.org/10.1007/s10924-010-0267-z>*
17. *Wang K., Wu J., Ye L. et al. // Composites. A. 2003. V. 34. № 12. P. 1199. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.07.004>*
18. *Zhu Z.K., Yang Y., Yin J. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 73. № 14. P. 2977. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990929\)73:14<2977::AID-APP22>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990929)73:14<2977::AID-APP22>3.0.CO;2-J)*
19. *Yudin V.E., Dobrovolskaya I.P., Neelov I.M. et al. // Carbohydr. Polym. 2014. V. 108. P. 176. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.090>*
20. *Yudin V.E., Otaigbe J.U., Svetlichnyi V.M. et al. // eXPRESS Polym. Lett. 2008. V. 2. № 7. P. 485. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.58>*
21. *Yudin V.E., Otaigbe J.U., Nazarenko S.I. et al. // Mech. Compos. Mater. 2011. V. 47. № 3. P. 335.*
22. *Coltelli M.B., Cinelli M., Gigante V. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2019. V. 20. № 3. P. 504. <https://doi.org/10.3390/ijms20030504>*
23. *Hoque M.E., Ghorban Daei J.M., Khalid M. et al. // Curr. Anal. Chem. 2018. V. 14. № 3. P. 268. <https://doi.org/10.2174/1573411013666171003155024>*
24. *Добровольская И.П., Юдин В.Е., Дроздова Н.Ф. и др. // Высокомолекул. соединения. А. 2011. Т. 53. № 2. С. 256.*
25. *Salas-Papayanopolos H., Morales-Cepeda A.B., Sanchez S. et al. // Polymer Bulletin. 2017. V. 74. № 12. P. 4799. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-1992-4>*
26. *Singh A.A., Wei J., Herrera N. et al. // Compos. Sci. Technol. 2018. V. 162. P. 140. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.04.034>*
27. *Wu G., Liu S., Jia H. et al. // J. Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 2016. V. 31. № 1. P. 164. <https://doi.org/10.1007/s11595-016-1347-2>*
28. *Afinogenov G.E., Kopeikin V.V., Panarin E.F. et al. RU Patent No. RU2128047C1. 1999.*
29. *Добровольская И.П., Касаткин И.А., Юдин В.Е. и др. // Высокомолекул. соединения. А. 2015. Т. 57. № 1. С. 56. <https://doi.org/10.7868/S2308112015010022>*
30. *Малафеев К.В., Москалюк О.А., Юдин В.Е. и др. // Высокомолекул. соединения. А. 2020. Т. 62. № 3. С. 195. <https://doi.org/10.31857/S2308112020030104>*
31. *Malafeev K.V. et al. // J. Appl. Cosmetol. 2017. V. 35. P. 163.*