

ВЛИЯНИЕ ЭКСПОЗИЦИИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ НА СТРУКТУРУ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

© 2021 г. С. Г. Карпова^{a,*}, Ю. В. Тертышная^{a,b,c}, М. В. Подзорова^{a,c}, А. А. Попов^{a,c}

^a Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

^b Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ
109428 Москва, 1-й Институтский пр., 5, Россия

^c Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова
117997 Москва, Стремянный пер., 36, Россия

*e-mail: karpova@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 01.03.2021 г.

После доработки 20.04.2021 г.

Принята к публикации 04.05.2021 г.

Методом электроформования получены нетканые композиционные материалы на основе полилактида и натурального каучука. С помощью оптической микроскопии показано влияние натурального каучука на диаметр и геометрию элементарного волокна. Зондовым методом электронного парамагнитного резонанса и методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы особенности кристаллической и аморфной фазы в образцах. Добавление 5, 10 и 15 мас. % каучука в матрицу полилактида провоцирует резкий рост молекулярной подвижности зонда и повышает энтальпию плавления волокна. Экспозиция в водной среде при 45 и 70°C в течение 3 и 5 ч оказывает сильное влияние на структурно-динамические параметры волокон, выражающееся в резком понижении времени корреляции и увеличении энтальпии плавления.

DOI: 10.31857/S2308112021050060

Использование биodeградируемых и биосовместимых частиц и волокон создает дополнительные преимущества при разработке нового поколения терапевтических систем, имплантируемых в живой организм. Поэтому сегодня основная часть исследований, направленных на разработку биоразлагаемых композиций в медицине, посвящена созданию материалов для тканевой инженерии. Микро- и наночастицы на основе биоразлагаемых материалов имеют широкий спектр применения в качестве компонентов инновационных форм или самостоятельных систем для транспорта лекарственных веществ при реализации противовоспалительной, противоопухолевой и тромболитической терапии, а также при ранозаживляющих процедурах. Биоразлагаемые волокнистые полимерные материалы могут быть использованы при производстве матов для семян, укрывного материала, воздухопроницаемой упаковки и т.д. [1, 2]. Одним из инновационных способов получения ультратонких волокон является метод электроформования полимерных растворов и расплавов [3]. Данная технология позволяет создавать разнообразные по форме и морфологии материалы с высокой удельной поверхностью и

пористостью, адекватными механическими свойствами и широким диапазоном структурно-динамических и диффузионных характеристик. Матрицы из ультратонких и наноразмерных волокон представляют большой интерес для медицины и сельскохозяйственного сектора с точки зрения создания функциональных материалов с биосовместимостью, биорезорбцией, эффективностью и безопасностью для живых организмов и окружающей среды. Функциональность таких материалов обусловлена высоким отношением поверхности к объему отдельного волокна.

Структурная организация ультратонких волокон и их последующая сборка в виде ансамблей, матов, скаффолдов и композиционных матриц имеют большое значение. Такие характеристики волокон, как степень ориентации макромолекул, кристалличность, величина диаметра, геометрия поперечного сечения, пористость и другие определяют не только механические свойства фибриллярных материалов, но и их функциональные характеристики, среди которых можно выделить скорость и механизм деградации макромолекул, а также сорбционную емкость.

Полилактид (ПЛА) — полиэфир, получаемый из возобновляемого сырья. Кристаллический полилактид по своим свойствам аналогичен полипропилену и полиэтилену, но у него есть преимущества: биосовместимость и биоразлагаемость [5–8]. Под воздействием агентов окружающей среды полилактид разлагается на диоксид углерода и воду. Интерес к полилактиду растет, и в настоящее время активно ведутся исследования по изучению пленочных и волокнистых материалов [9–11]. В своей работе [10] F. Yang с соавторами изучали морфологию волокон полилактида и их потенциал в инженерии нервной ткани. В свою очередь, A. Nicosia с соавторами [11] сообщили о производстве волокнистого мата из полилактида и полигидроксibuтирата (ПГБ) с антимикробными свойствами для фильтрации аэрозольных частиц.

Натуральный каучук — это один из наиболее известных природных полимеров, который получают из млечного сока каучуконосных растений. Благодаря своим свойствам, натуральный каучук широко применяется для создания композиционных материалов [12, 13]. В работах [14, 15] показано, что натуральный каучук активно разрушается микроорганизмами, создавая положительный эффект с точки зрения экологии. Нетканое волокно ПЛА–натуральный каучук обладает повышенной, по сравнению с чистым ПЛА, эластичностью, оставаясь экологичным и биоразлагаемым [16, 17].

Цель настоящей работы — изучение структурообразования нетканых волокнистых материалов на основе смесей полилактида и натурального каучука, полученных методом электроформования, с применением структурно-динамических методов анализа. Большой научный и практический интерес предоставляет выбор оптимальных режимов обработки материалов ввиду того, что агрессивное действие температуры, облучения и окислителя, наряду с обеззараживанием материала и уничтожением патогенных микроорганизмов, могут привести к существенному ухудшению его свойств. Стерилизация возможна физическими (действие высоких значений температуры, давления, ультрафиолетового облучения), механическими (обработка поверхности), химическими (стерилизация газами, химическими растворами) и биологическими (применение антибиотиков) методами. Взаимное влияние кристаллических и аморфных областей в биоразлагаемых полимерах и их композициях остается достаточно сложной и малоизученной проблемой современного полимерного материаловедения. Изучение полимерной матрицы ПЛА с добавками впервые позволило интерпретировать на молекулярном уровне воздействие ряда факторов (таких как температура и экспозиция в водной среде) на структурно-динамические характеристики волокон ПЛА–натуральный каучук.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали L-Полилактид марки “4032D” фирмы “Nature Works” (США) с молекулярной массой 1.7×10^5 и плотностью 1.24 г/см^3 , а также натуральный каучук марки “SVR 3L” от “Vietnam Rubber Group” (Вьетнам) с содержанием летучих веществ не более 0.8 мас. %. Формовочные растворы представляли собой растворы смеси ПЛА и натурального каучука с содержанием последнего 0, 5, 10 и 15 мас. % в хлороформе (Закрытое акционерное общество “Вектон”, Россия). Нетканые волокна ПЛА–натуральный каучук получали методом электроформования.

Спектры ЭПР (X -диапазона) регистрировали на автоматизированном ЭПР-спектрометре. Для того чтобы избежать эффектов насыщения, значение микроволновой мощности в резонаторе поддерживали ниже 7 мВт. При записи спектров амплитуда модуляции была существенно меньше ширины резонансной линии и не превышала 0.5 Гс. Зондом служил стабильный нитроксильный радикал ТЕМПО. Радикал вводили в волокна из паров при температуре 70°C (что выше температуры стеклования ПЛА). Концентрация радикала в полимере не превышала 10^{-3} моль/л. Спектры спинового зонда в области медленных движений ($\tau > 10^{-9}$ с) анализировали в рамках модели изотропного броуновского вращения с помощью программы, описанной в работе [18]. При моделировании спектров использовали следующие главные значения g -тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия радикала: $g_{xx} = 2.0096$, $g_{yy} = 2.0066$, $g_{zz} = 2.0025$; $A_{xx} = 7.0$ Гс, $A_{yy} = 5.0$ Гс, $A_{zz} = 35.0$ Гс. Отметим, что величину A_{zz} определили экспериментально из ЭПР-спектров нитроксильного радикала в полимере при 77 К, и она не сильно отличалась от значения, приведенного в работе [19]. Время корреляции вращения зонда τ в области быстрых вращений ($5 \times 10^{-11} < \tau < 10^{-9}$ с) находили из спектров ЭПР по формуле [20]

$$\tau = \Delta H_+ [(I_+/I_-)^{0.5} - 1] 6.65 \times 10^{-10} \quad (1)$$

Здесь ΔH_+ — ширина компоненты спектра, расположенной в слабом поле; I_+/I_- — отношение интенсивностей компонент в слабом и сильном поле. Ошибка измерения τ составляла $\pm 5\%$.

Теплофизические характеристики образцов определяли на приборе “DSC 204 F1 Netzsch” (Германия). Скорость сканирования составляла 10 град/мин, навеску варьировали в пределах 5–6 мг, калибровку осуществляли по индию с температурой плавления $T_{пл} = 156.6^\circ\text{C}$. Точность измерения $T_{пл} = 0.1^\circ\text{C}$. Степень кристалличности $\alpha_{кр}$ рассчитывали как

$$\alpha_{кр} (\%) = 100 \times \Delta H_{пл} / \Delta H_{пл}^* \quad (2)$$

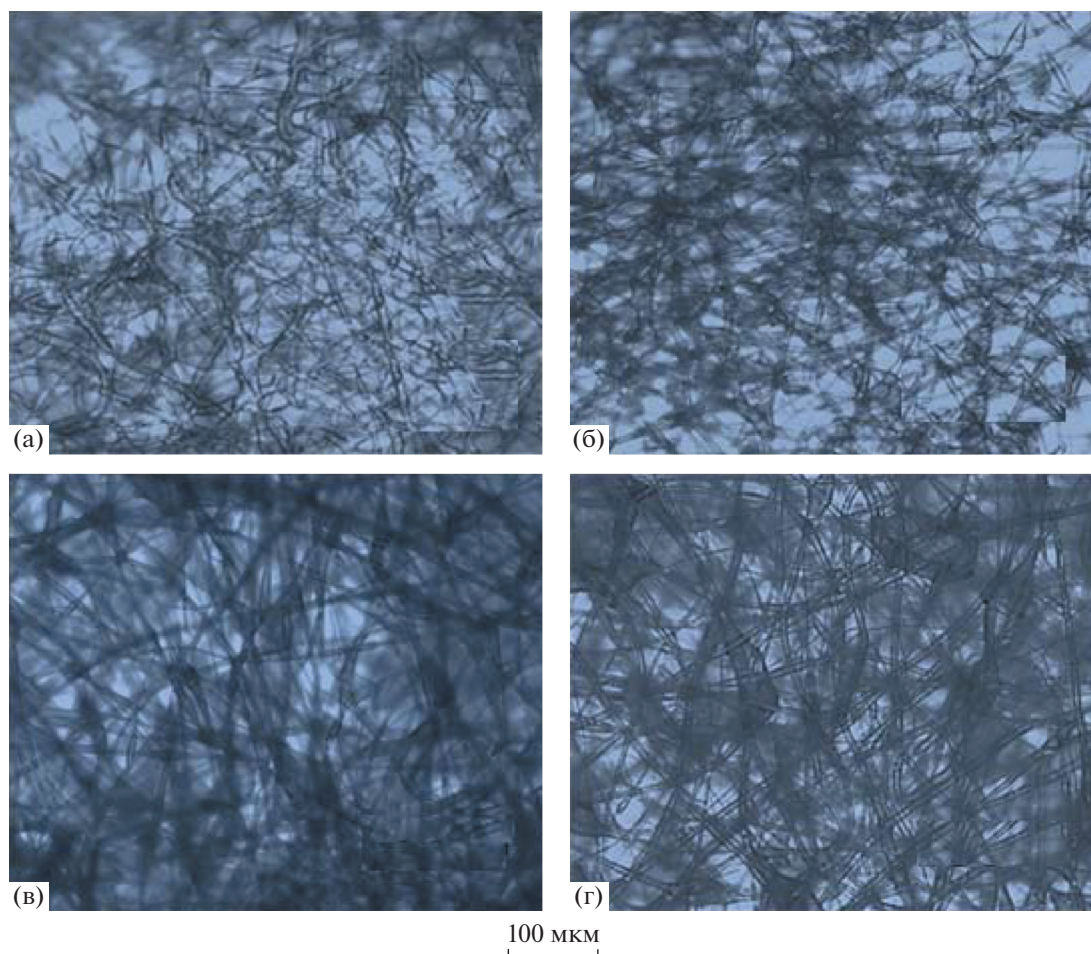


Рис. 1. Оптические микрофотографии волокнистых материалов из ПЛА (а) и ПЛА–натуральный каучук (б–г) в проходящем свете. Содержание натурального каучука 5 (б), 10 (в) и 15 мас. % (г).

где $\Delta H_{\text{пл}}^*$ – теплота плавления идеального кристалла ПЛА, $\Delta H_{\text{пл}}^* = 93.1$ Дж/г [21].

Морфологию композиционных материалов исследовали методом оптической микроскопии. Микрофотографии образцов снимали при увеличении 20 на оптическом поляризационном микроскопе “Olympus CX-43” (Япония), снабженном камерой “FH DU2CMOS6”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Форма волокна ПЛА/НК

На начальном этапе работы методом оптической микроскопии была изучена морфология нетканых волокон различного состава. На рис. 1. представлены микрофотографии волокнистых материалов ПЛА и ПЛА–натуральный каучук. Заметно, что с добавлением натурального каучука в матрицу ПЛА морфология образцов меняется. Испарение летучего растворителя – это неравновесный процесс, вследствие чего геометрические

параметры элементарного волокна неодинаковы. Морфология смеси ПЛА–натуральный каучук с содержанием последнего 5 мас. % близка к морфологии чистого ПЛА (рис. 1а, 1б). При добавлении 10 и 15 мас. % натурального каучука геометрия волокнистой структуры меняется (рис. 1в, 1г). Диаметр волокон лежит в интервале от 4 до 8 мкм в каждом из образцов, но по мере увеличения содержания натурального каучука средний диаметр элементарного волокна немного увеличивается. При содержании натурального каучука 15 мас. % видны дефекты верного типа (рис. 1г).

ДСК термограммы волокон ПЛА–натуральный каучук

При смешении ПЛА с натуральным каучуком наряду с изменением морфологии ультратонких волокон следует ожидать изменения их теплофизических и структурных характеристик. Теплофизические характеристики волокон были изучены методом ДСК. Термограммы волокон ПЛА–

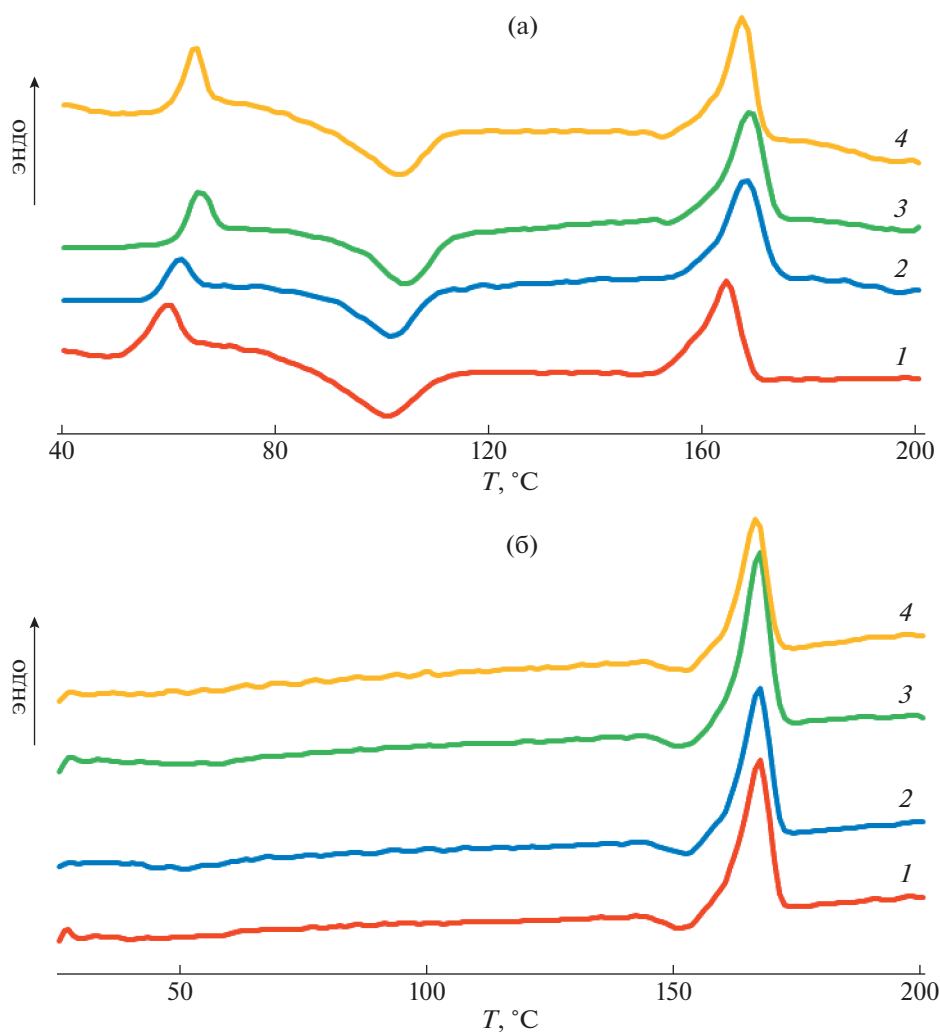


Рис. 2. Термограммы волокон ПЛА–натуральный каучук до (а) и после отжига при 70°C в течение 5 ч (б). Содержание натурального каучука 0 (1), 5 (2), 10 (3) и 15 мас. % (4).

натуральный каучук показаны на рис. 2. В исходных полимерах в рассматриваемой температурной области имеют место стеклование, докристаллизация и плавление кристаллитов. Данные по энтальпии плавления ΔH для композиций ПЛА–натуральный каучук представлены на рис. 3. Видно, что добавление в полимер натурального каучука обуславливает рост ΔH . Частицы натурального каучука пластифицируют структуру ПЛА, давая возможность распрямиться цепям с достаточно выпрямленной конформацией, создавая паракристаллические (возможно, кристаллические) структуры. Цепи распрямляются, поскольку волокна ПЛА имеют неравновесную структуру и в них не завершён процесс кристаллизации. Переход аморфно-кристаллической системы к минимуму свободной энергии облегчается, когда макромолекулы получают достаточную подвижность. Абсолютному минимуму свободной энергии соответствует бесконечно большой

продольный размер кристаллита, и кристаллиты стремятся увеличить продольный размер, чтобы понизить свою свободную энергию. В работе [22] представлена формула $\beta = h/L = \sqrt{2}/k$, где h – расстояние между концами цепей, L – длина цепи, k – длина сегмента, β – степень выпрямленности цепи. Если β больше критического значения, то цепь стремится распрямиться, если меньше – свернуться. Добавление натурального каучука ослабляет межмолекулярное взаимодействие цепей ПЛА и способствует распрямлению части данных цепей, при этом возрастает доля паракристаллитов и, как результат, повышается энтальпия.

В таблице 1 представлены значения ΔH , $T_{пл}$, температуры докристаллизации $T_{кр}$ и стеклования T_c для всех изучаемых композиций. Для исходных образцов имеют место бимодальные пики (эндо- и экзо-): плавления и докристаллизации.

Характерной особенностью термограмм плавления полимера является смещение пиков плавления, кристаллизации и температуры стеклования в область более высоких значений температуры с ростом доли натурального каучука, за исключением его содержания 15%. Во всех композициях высокотемпературные пики фиксируются при температуре 164–168°C, и с ростом доли натурального каучука $T_{пл}$ повышается (рис. 2а). Аналогичные изменения наблюдаются для $T_{кр}$ (100–104°C) и T_c (60–65°C). Эндо-пики соответствуют температуре плавления наиболее совершенных кристаллов, экзо-пики характеризуют процесс образования паракристаллитов (возможно кристаллитов), что свидетельствует о наличии большой доли выпрямленных цепей в полимере. Важно, что данные по энтальпии плавления, полученные методом ДСК, дают информацию как о доле кристаллической фазы, так и о паракристаллических структурах (структуры из выпрямленных цепей с двумерным порядком) в волокне. Следует также отметить, что смеси ПЛА–натуральный каучук являются несовместимыми. При совместимости полимеров в смеси температура стеклования компонентов значительно меняется. В нашем случае эти изменения невелики.

Таким образом, термограммы плавления и данные энтальпии плавления волоконного материала ПЛА–натуральный каучук показывают, что с ростом концентрации натурального каучука в волокне значительно возрастает ΔH , повышается температура стеклования от 60 до 65°C, имеют место процессы докристаллизации при $T = 100–104°C$ и плавления при $T = 164–168°C$, что свидетельствует о взаимодействии между макромолекулами ПЛА и натурального каучука.

*Термофизические характеристики
кристаллической фазы композиций
ПЛА–натуральный каучук после экспозиции
в водной среде*

Регулирование транспортных процессов в полимерах с учетом их морфологических особенностей является одной из актуальных проблем физикохимии полимеров. Исследование взаимодействия полимерных материалов с водой важно по многим причинам, но главными остаются две: взаимодействие играет важную роль в процессах, обеспечивающих жизнедеятельность человека, и оно влияет на эксплуатационные свойства полимерных материалов. Так как ПЛА используется в различных температурных условиях, необходимо было установить степень структурных изменений при температуре ниже и выше температуры стеклования ПЛА.

Как отмечалось ранее, волокна ПЛА имеют неравновесную структуру, что приводит к неза-

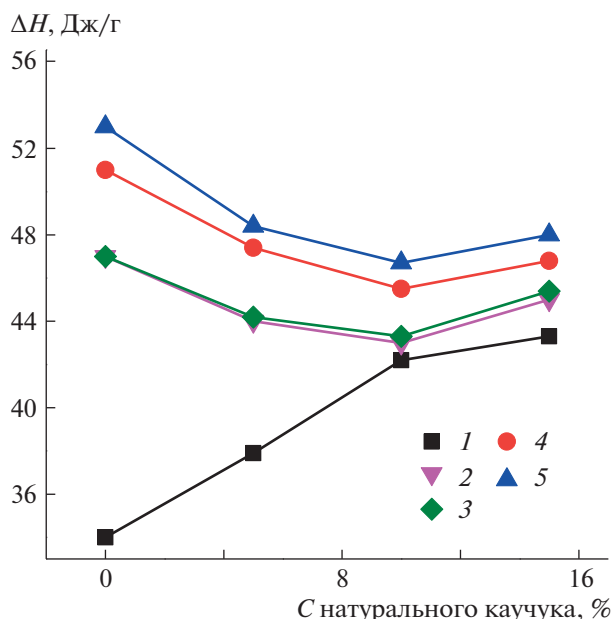


Рис. 3. Зависимость ΔH от состава волокон: 1 – исходный образец; 2–5 – образцы, отожженные в воде при 45 (2, 4) и 70°C (3, 5). Время отжига 5 (2, 3) и 3 ч (4, 5).

вершенности процесса кристаллизации. Переход аморфно-кристаллической системы к минимуму свободной энергии облегчается при отжиге полимера ниже температуры плавления, когда макромолекулы получают достаточную подвижность. Из кинетической теории кристаллизации известно, что размер кристаллитов L при изотермическом отжиге зависит от времени отжига по закону $L \sim B \times \log t$, где t – время отжига, B – температурный параметр.

Волокна после отжига в водной среде сушились в течение двух суток. Термограммы ДСК волокон ПЛА до и после отжига при 70°C в течение 5 ч представлены на рис. 2 (схожие по виду термограммы получены после отжига при 45 и 70°C в течение 1, 3 и 5 ч). Вид термограмм резко меняется после отжига: в изучаемой температурной области исчезают признаки стеклования и докристаллизации полимера. Видно, что термическая обработка в водной среде переводит кристаллическую фазу ультратонких волокон в более стабильное состояние с более высокой степенью кристалличности (см. рис. 3). Аналогичные результаты были представлены ранее для систем ПГБ–ПЛА и ПГБ–MnCl–тетрафенилпорфирин [23, 24].

Используя метод ДСК, рассмотрим более подробно влияние натурального каучука на кристаллическую фазу волокон ПЛА после воздействия воды при повышенной температуре (рис. 2, 3). Известно, что концентрация натурального каучу-

Таблица 1. Энтальпия плавления и кристаллизации, а также значения температуры плавления, докристаллизации и стеклования ультратонких волокон ПЛА–натуральный каучук по данным ДСК

Содержание натурального каучука, мас. %	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{кр}$, Дж/г	$T_{кр}$, °C	T_c , °C
0	34.0	164	34.5	100	60
5	37.9	166	31.0	102	63
10	42.2	168	29.5	104	64
15	43.3	166	29.0	102	65
После отжига в водной среде при 45°C в течение 3 ч					
0	51.0	166	–	–	–
5	47.4	166	–	–	–
10	45.5	167	–	–	–
15	46.8	167	–	–	–
После отжига в водной среде при 45°C в течение 5 ч					
0	47	166	–	–	–
5	44	167	–	–	–
10	43	167	–	–	–
15	45	167	–	–	–
После отжига в водной среде при 70°C в течение 3 ч					
0	53.0	167	–	–	–
5	48.4	167	–	–	–
10	46.7	167	–	–	–
15	48.0	168	–	–	–
После отжига в водной среде при 70°C в течение 5 ч					
0	47.0	167	–	–	–
5	44.2	167	–	–	–
10	43.3	167	–	–	–
15	45.4	167	–	–	–

ка в аморфных областях образцов выше, чем исходно заданные значения 5, 10 и 15%, поскольку они рассчитаны на всю массу образца, а натуральный каучук локализуется в аморфной прослойке, доля которой уменьшается с ростом его концентрации в полимере. После экспозиции в течение 1, 3 и 5 ч при температуре 45 и 70°C термограммы волокон резко изменились по сравнению с исходными (рис. 2). Процессы докристаллизации и стеклования в изучаемой температурной области теперь отсутствуют. После удаления воды в волокне остаются гидратированные комплексы. Молекулы воды двояким образом воздействуют на структуру полимера. С одной стороны, они оказывают пластифицирующее действие, что позволяет кристаллитам увеличить свои размеры,

а с другой – с ростом концентрации гидратированных комплексов происходит снижение плотности упаковки макромолекул в аморфных областях волокон (и паракристаллитах), в результате чего энтальпия системы снижается, хотя, согласно формуле, приведенной выше, доля предельно выпрямленных цепей должна возрастать.

Результаты эксперимента, приведенные на рис. 3 и в таблице, показывают, что энтальпия плавления волокон после экспозиции в водной среде возрастает, причем особенно значительно в ПЛА. Однако она снижается с ростом концентрации натурального каучука в полимере до 10% и несколько увеличивается при более высоком его содержании. Экспозиция в водной среде в течение 3 ч при 70°C приводит к более сильному по-

вышению ΔH , чем при 45°C. После отжига в водной среде в течение 5 ч при этих значениях температуры энтальпия плавления понижается, что объясняется накоплением гидратированных комплексов, которые разрыхляют структуру паракристаллитов.

Сопоставление термограмм волокон до и после экспозиции в водной среде при повышенной температуре демонстрирует, что такая экспозиция сильно изменила структуру полимера: в изучаемой температурной области уже не происходит стеклования образца и не идут процессы докристаллизации (рис. 2). Можно заключить, что молекулы воды, уменьшая межмолекулярное взаимодействие в волокне, обуславливают процессы распрямления цепей и их сегрегацию в паракристаллические структуры (возможно в кристаллиты), вследствие чего растет энтальпия плавления волокна. При более длительной экспозиции (5 ч) наблюдается снижение энтальпии плавления вследствие накопления достаточно большой концентрации гидратированных комплексов, которые вносят дефекты в кристаллические и паракристаллические структуры. Добавление натурального каучука к ПЛА немного снижает ΔH после экспозиции в водной среде из-за появления дополнительных дефектов, которые вносят гидратированные комплексы натурального каучука в паракристаллические структуры (ДСК их уже не фиксирует). Однако в волокнах с содержанием натурального каучука 10 и 15% прослеживается стабилизация энтальпии плавления. По-видимому, в данном случае образуются частицы натурального каучука достаточно большого размера и, как результат, их концентрация практически не возрастает.

Ранее в работах [24–27] было показано, что экспозиция в водной среде пленочных образцов ПЛА–ПГБ и хитозана с ПГБ приводит к гидрофилизации системы, ее сорбционная емкость, благодаря высокому сродству воды к молекулам данного полисахарида, резко возрастает, и одновременно усиливается пластифицирующее действие воды на ПГБ. В этом случае экспоненциально возрастают коэффициенты диффузии воды и низкомолекулярных соединений.

Таким образом, данные по энтальпии плавления нетканых волокон ПЛА–натуральный каучук показывают, что экспозиция в водной среде при температуре 45 и 70°C, обуславливает значительный рост энтальпии плавления, особенно в волокнах ПЛА. С ростом времени экспозиции в водной среде (до 5 ч) ΔH уменьшается вследствие накопления гидратированных комплексов. Добавление 5 и 10% натурального каучука в систему приводит к небольшому уменьшению энтальпии плавления, а введение 15% – к стабилизации ΔH

после экспозиции в водной среде в течение 3 и 5 ч при 45 и 70°C. Закономерности изменения ΔH при воздействии воды при 45 и 70°C одинаковы.

*Динамические характеристики аморфной фазы
ПЛА–натуральный каучук.
Абсорбция воды в волокнах*

Совокупность результатов исследований особенностей термодинамического поведения предполагает, что при смешении ПЛА и натурального каучука возникает достаточно сложная гетерогенная структура. Смещение T_c и $T_{пл}$ на термограммах плавления указывает на достаточно сильное взаимодействие между молекулами ПЛА и натурального каучука. Структура аморфных областей в значительной степени определяется долей кристаллических и паракристаллических образований. При добавлении натурального каучука к ПЛА растет доля кристаллитов и паракристаллических структур, что приводит к изменению структурного и динамического состояния аморфных областей. Молекулярную динамику таких областей удобно исследовать методом ЭПР с использованием стабильных радикалов. Спектры ЭПР радикала ТЕМПО в матрицах ПЛА и натурального каучука имеют сложный вид и представляют собой суперпозицию двух спектров, соответствующих двум популяциям радикалов с временами корреляции τ_1 и τ_2 , где τ_1 характеризует молекулярную подвижность в более плотных, а τ_2 в менее плотных аморфных областях (рис. 4). В работе рассчитано время корреляции по спектрам ЭПР ($5 \times 10^{-11} < \tau_2 < 10^{-9}$ с). Зависимость τ_2 от состава композиции имеет нелинейный характер. Так, если τ_2 в ПЛА составляло $\sim 90 \times 10^{-10}$ с, то добавление 5% натурального каучука в композицию приводит к снижению τ_2 почти в 3 раза, а при добавлении 15% время корреляции уменьшается более чем на порядок (до 7×10^{-10} с). При отжиге для цепей с достаточно высокой степенью выпрямленности цепей β реализуется возможность принять предельно выпрямленную конформацию, поэтому при повышенных значениях температуры увеличиваются степень кристалличности и содержание паракристаллических структур и происходит рост доли аморфной фазы с высокой степенью выпрямленности цепей. Как результат, концентрация радикала уменьшается и повышается его подвижность, а следовательно, и молекулярная подвижность, так как проникновение радикала в плотные аморфные прослойки затруднено. Интересно сопоставить времена корреляции для образцов разного состава, полученных в результате комбинированного воздействия воды и температуры. На рис. 5 видно, что воздействие воды и отжига на волокна раз-

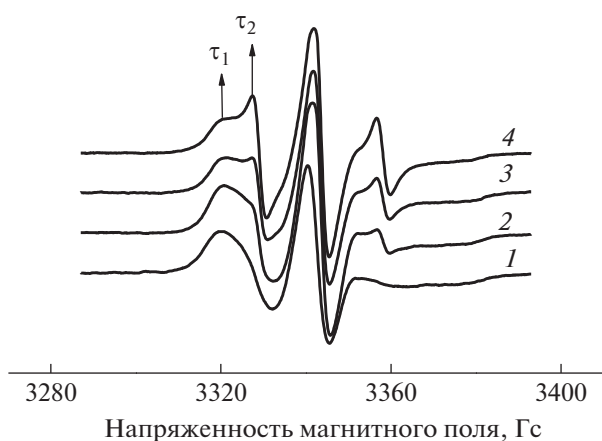


Рис. 4. Спектры ЭПР нитроксильного радикала ТЕМПО для образцов ПЛА–натуральный каучук с содержанием последнего 0 (1), 5 (2), 10 (3) и 15 мас. % (4). Пояснения в тексте.

личного состава приводит к снижению времени корреляции радикала (наиболее резко в ПЛА), а значит, к росту молекулярной подвижности в аморфных областях, доля же плотных областей, непроницаемых для радикала, при этом возрастает. Пластифицирующее действие воды, наиболее интенсивно реализующееся в аморфных областях волокон, в комбинации с повышенной температурой создают благоприятные условия для завершения дополнительной кристаллизации, приводят к более упорядоченному состоянию межкристаллитных областей и к перераспределению соотношения между “рыхлой” и плотной фазами ПЛА в пользу последней.

На рис. 3 видно, что добавление натурального каучука к ПЛА влечет рост степени кристалличности и содержания паракристаллических структур, однако наблюдаемые изменения не должны сопровождаться столь значительными изменениями молекулярной подвижности в аморфных областях. Чтобы объяснить полученные закономерности, были получены данные об изменении концентрации радикала C (рис. 6), энергии активации E_a (рис. 7) и параметра I^{+1}/I^{+2} , который характеризует соотношение медленной к быстрой составляющей в спектрах ЭПР (рис. 8). Видно, что добавление натурального каучука в ПЛА приводит к резкому уменьшению этих параметров. Время корреляции уменьшается более чем на порядок, хотя энтальпия плавления возрастает только в 1.5 раза. После экспозиции в водной среде время корреляции в ПЛА уменьшилось почти в 5 раз, а ΔH возросла только на $\sim 30\%$ (после 5 ч при 70°C). Уменьшение энтальпии плавления с ростом концентрации натурального каучука по-

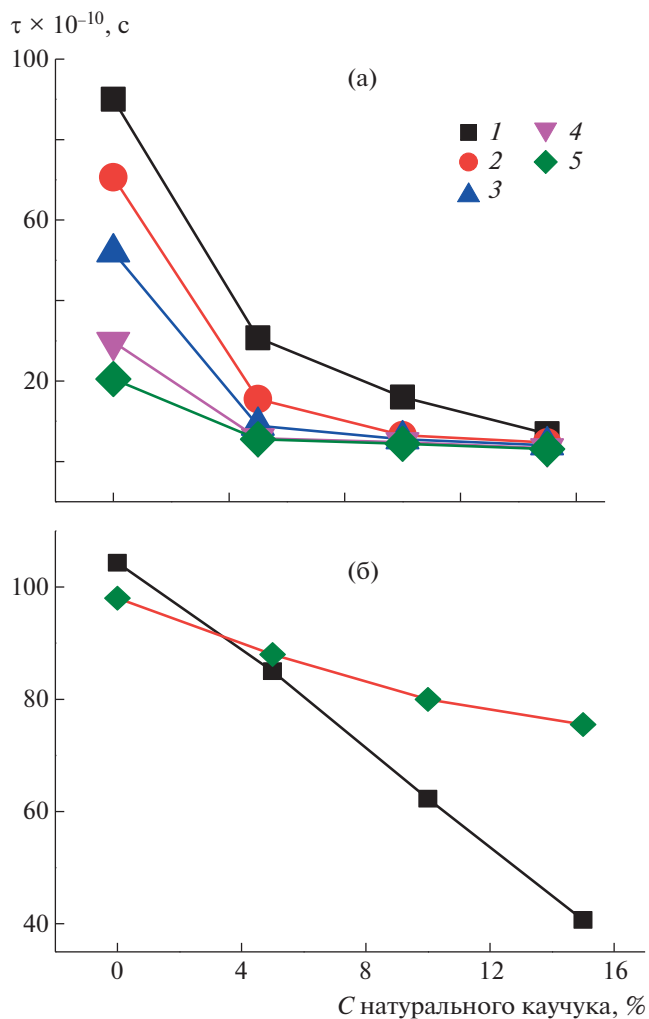


Рис. 5. Зависимости времени корреляции τ от состава композиции ПЛА–натуральный каучук после отжига в воде при 70°C , рассчитанные из спектров ЭПР (а) и по программе NLSL (б). Время отжига 0 (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4) и 4 ч (5).

сле экспозиции волокна в водной среде должно сопровождаться ростом молекулярной подвижности и концентрации радикала, однако наблюдается обратная картина (рис. 5, б). Был сделан расчет равновесной концентрации радикала, адсорбированного в одинаковых по массе образцах волокон ПЛА–натуральный каучук с использованием программного обеспечения фирмы “Bruker–Winer and Simfonia”. Видно, что концентрация радикала в волокнах ПЛА является самой высокой, при добавлении 5% натурального каучука в композицию она резко уменьшается (почти в 2 раза). При большем содержании натурального каучука в смеси изменение концентрации радикала сглаживается. После экспозиции в вод-

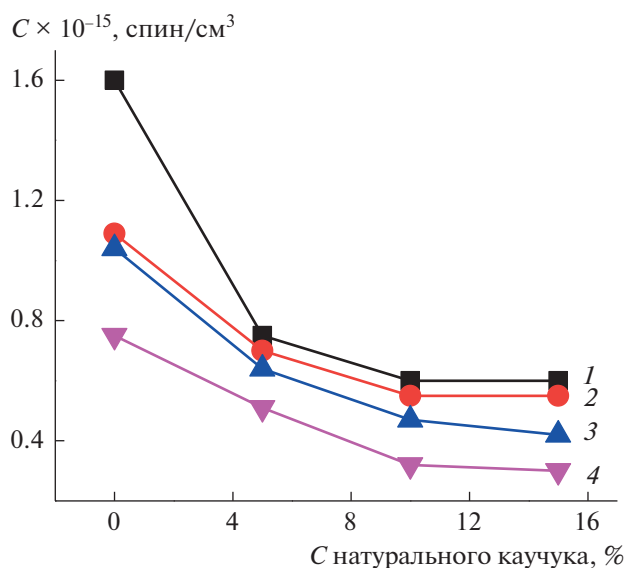


Рис. 6. Зависимость концентрации радикала от состава композиции ПЛА–натуральный каучук после отжига в воде при 70°C: 1 – исходный образец, 2–4 – отожженный образец. Время отжига 2 (2), 3 (3) и 5 ч (4).

ной среде концентрация радикала во всех изучаемых полимерах уменьшается, причем особенно сильно в ПЛА. Таким образом, с ростом времени выдержки полимера в водной среде при повышенной температуре радикал все в более низкой концентрации проникает в плотные аморфные области волокон и дает информацию о наиболее рыхлой аморфной фазе.

Уменьшение концентрации радикала с ростом доли натурального каучука в исходных образцах объясняется ростом энтальпии плавления, приводящим к уменьшению доли аморфных областей. В образцах же после экспозиции в водной среде с ростом доли натурального каучука, несмотря на снижение энтальпии плавления, концентрация радикала также уменьшается (хотя должна возрастать). Объяснением могут служить следующие представления о структуре данных волокон. В волокнах есть внутрифибрилярные и межфибрилярные аморфные области, доля которых невелика (рис. 9). Пластифицирующее действие натурального каучука приводит к росту доли предельно выпрямленных цепей, которые в основном, сосредоточены на поверхности фибрилл. Формирующиеся плотные структуры из выпрямленных цепей затрудняют диффузию радикала внутрь фибриллы, и он концентрируется в рыхлых межфибрилярных областях, доля которых невелика. Поэтому после экспозиции волокна в водной среде при повышенной температуре так резко уменьшается время корреляции, кон-

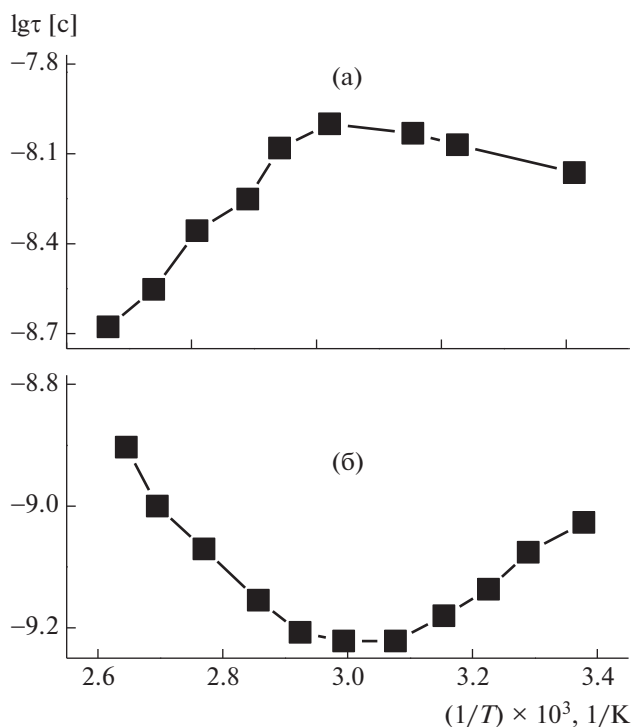


Рис. 7. Температурная зависимость времени корреляции в ПЛА (а) и смеси ПЛА–натуральный каучук (б).

центрация радикала, энергия активации и параметр I^1/I^2 , характеризующий отношение доли плотных к доле рыхлых областей (рис. 5–8). Вид-

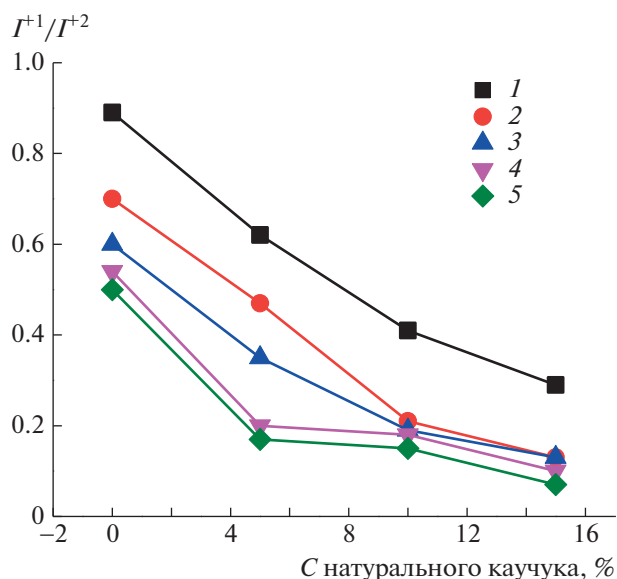


Рис. 8. Зависимость параметра I^1/I^2 от состава композиции: 1 – исходный образец; 2–5 – образец, отожженный при 70°C. Время отжига 1 (2), 2 (2), 3 (4) и 5 ч (5).

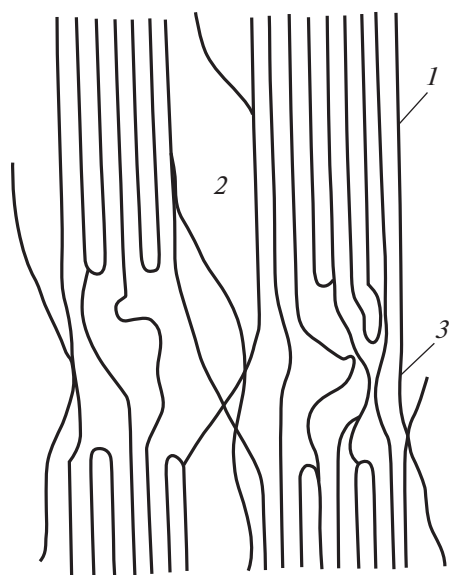


Рис. 9. Фибриллярная структура волокна: 1 – кристаллиты, 2 – межфибриллярные области, 3 – выпрямленные цепи.

но, что добавление натурального каучука в композицию обуславливает резкий рост доли плотных областей, где концентрация радикала чрезвычайно мала.

После отжига в воде при повышенной температуре концентрация плотных областей в полимере возрастает, а концентрация радикала, в свою очередь, снижается (рис. 6). Представленные данные свидетельствуют о резком росте доли плотных областей, концентрация радикала в которых чрезвычайно мала как при смешении полимеров, так и после отжига в водной среде при повышенной температуре вследствие пластифицирующего действия воды и натурального каучука. Похожие закономерности были получены в работах [23–25].

Рассмотрим более подробно закономерности изменения молекулярной динамики в волокнах ПЛА–натуральный каучук при изменении концентрации добавки и времени, а также температуры отжига в водной среде. На рис. 5 видно, что наиболее сильные изменения молекулярной динамики радикала с ростом времени экспозиции в водной среде имеют место в ПЛА, что обусловлено образованием гидратированных комплексов, разуплотняющих структуру (аналогичные закономерности получены при экспозиции в водной среде при 45°C). Однако смешение ПЛА с натуральным каучуком приводит к резкому уменьшению различий во времени корреляции τ , и чем больше натурального каучука в смеси, тем меньше различия в молекулярной подвижности у об-

разцов с разным временем экспозиции в водной среде (независимо от температуры отжига). При воздействии воды в натуральном каучуке также образуются гидратированные комплексы, и структура аморфных областей должна разуплотняться в большей степени, однако этого не наблюдается. Ранее было отмечено, что радикал в основном концентрируется в межфибриллярных областях, так как паракристаллические системы блокируют его проникновение во внутрифибриллярные структуры, и гидратированные комплексы образуются в межфибриллярных областях, доля которых невелика. С ростом концентрации натурального каучука в смеси различия в молекулярной динамике уменьшаются, что можно объяснить образованием все более крупных его частиц с ростом концентрации, в результате чего число частиц, а следовательно, число гидратированных комплексов, возрастает незначительно.

Таким образом, рост энтальпии плавления волокон ПЛА–натуральный каучук при увеличении концентрации последнего (до 10%) сопровождается резким снижением времени корреляции. Рост добавки до 15% сглаживает такие изменения. Экспозиция в водной среде при 45 и 70°C в течение 3 и 5 ч приводит к резкому росту ΔH и снижению τ в ПЛА. Введение 5% натурального каучука в композицию обуславливает уменьшение энтальпии плавления и резкое снижение времени корреляции, хотя в композиции эти изменения значительно меньше, чем в ПЛА, что объясняется накоплением гидратированных комплексов, разрыхляющих паракристаллические структуры в волокне, в первую очередь, в межфибриллярных областях.

В настоящей работе был выполнен эксперимент по выдержке образцов ПЛА–натуральный каучук в дистиллированной воде в течение четырех месяцев. Изучение молекулярной динамики в таких образцах показало, что в ПЛА время корреляции снизилось до 75×10^{-10} с, а в волокнах ПЛА–натуральный каучук увеличилось до $(44-47) \times 10^{-10}$ с. Доля медленной составляющей в ПЛА практически не изменилась, а в волокнах ПЛА–натуральный каучук она увеличилась с 0.3 (0.49) до 0.85% и для волокон всех составов. Полученные данные свидетельствуют о том, что в ПЛА начинают деструктировать выпрямленные цепи на поверхности микрофибрилл и, как результат, концентрация радикала внутри фибриллы резко возрастает и снижается его молекулярная подвижность.

На рис. 7 представлены температурные зависимости времени корреляции для волокон ПЛА и ПЛА–натуральный каучук. Видно, что при нагревании ПЛА до 60°C время корреляции возрастает, а при более высокой уменьшается. Увеличение

времени корреляции на начальном этапе нагревания обусловлено “размораживанием” все более плотных аморфных областей полимера. Ранее аналогичные зависимости были получены для образцов ПЛА–ПГБ [24]. В смесевых композициях ПЛА–натуральный каучук также прослеживается сложная температурная зависимость времени корреляции. На начальном этапе нагревания время корреляции уменьшается, а после 60°C начинает увеличиваться. Необычные температурные зависимости в ПЛА можно объяснить размораживанием при повышении температуры все более плотных аморфных областей. При температуре ~60°C радикал проникает во все аморфные области, и начинается снижение τ . В смеси ПЛА с натуральным каучуком радикал концентрируется в основном в межфибрилярных рыхлых областях, и именно они определяют энергию активации. На начальном этапе наблюдается снижение τ . При ~60°C начинают размораживаться структуры из выпрямленных цепей, радикал проникает в эти структуры и время корреляции возрастает. Значения энергии активации при содержании натурального каучука в ПЛА 0, 5, 10 и 15% составляют 38, 23, 19 и 8.8 Дж/г. Для ПЛА энергия активации рассчитана на линейном участке зависимости $\lg(\tau)$ от $1/T$ при температуре выше 60°C, а для смесевых композиций на начальном участке нагревания до 60°C. Полученные результаты также свидетельствуют о нахождении радикала в межфибрилярных рыхлых участках волокна. Они свидетельствуют о гетерогенной структуре аморфной части как в ПЛА, так и в смеси ПЛА–натуральный каучук (что также подтверждается тем, что спектры ЭПР представляют собой наложение двух триплетов, см. рис. 4).

Обработкой спектров ЭПР с использованием специальной программы NLSL, аналогично процедуре, описанной в работе [18], было оценено соотношение концентрации различных по плотности областей и рассчитаны времена корреляции в плотных областях (рис. 5б). С ростом концентрации натурального каучука время корреляции в плотных областях также уменьшается, после экспозиции в водной среде в течение 5 ч при 70°C изменения данной величины проявляются слабее, аналогично изменениям быстрой составляющей (рис. 5а).

Таким образом, исследование ультратонких волокон ПЛА–натуральный каучук показало, что при добавлении последнего надмолекулярная структура волокна претерпевает значительные преобразования и, как отклик на них, происходят изменения динамики вращения зонда в аморфных областях и энтальпии плавления.

Методами ЭПР и ДСК показано, что добавление 5, 10 и 15% натурального каучука в компози-

цию приводит к изменению структуры волокна. При добавлении 5% натурального каучука снижаются время корреляции радикала и концентрация радикала в аморфной фазе, и растет энтальпия плавления волокна. С увеличением концентрации натурального каучука (до 15%) в волокне такие изменения ослабевают. Рост времени выдержки полимера в водной среде при повышенной температуре (45 и 70°C) обуславливает снижение концентрации радикала и времени корреляции. Энтальпия плавления меняется нелинейно.

В работе были использованы приборы Центра коллективного пользования Института биохимической физики РАН “Новые материалы и технологии” и Центра коллективного пользования Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lee S.H., Wang S.* // *Compos Appl. Sci. Manuf.* 2006. V. 37. P. 80.
2. *Graupner N., Herrmann A.S., Mussig J.* // *Compos Appl. Sci. Manuf.* 2009. V. 40. P. 810.
3. *Филатов Ю.Н.* Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). М.: Нефть и газ, 1997.
4. *Streicher R.M., Schmidt M., Fiorito S.* // *Nanomedicine.* 2007. V. 2. P. 861.
5. *Holm V.K., Ndoni S., Risbo J.* // *J. Food Sci.* 2006. V. 71. P. 40.
6. *Piemonte V., Gironi F.* // *J. Polym. Environ.* 2013. V. 21. P. 313.
7. *Tertyshnaya Y.V., Popov A.A.* // *Polymer Science D.* 2020. V. 13. № 3. P. 306.
8. *Tertyshnaya Y.V., Levina N.S., Popov A.A., Moskovskii M.N., Izmailov A.Yu.* // *Fibre Chem.* 2019. V. 51. P. 117.
9. *Tertyshnaya Y.V., Lobanov A.V., Karpova S.G., Pantyukhov P.V.* // *J. Molec. Liq.* 2020. V. 302. P. 112176.
10. *Yang F., Murugan R., Wang S., Ramakrishna S.* // *Biomaterials.* 2005. V. 26. P. 2603.
11. *Nicosia A., Gieparada W., Foksowicz-Flaczyk J., Walentowska J., Wesolek D., Vazquez B., Prodi F., Belosi F.* // *Separ. Purif. Tech.* 2015. V. 154. P. 154.
12. *Pongtanayut K., Thongpin C., Santawitee O.* // *Energy Proced.* 2013. V. 34. P. 888.
13. *Xu C., Yuan D., Fu L., Chen Y.* // *Polym. Test.* 2014. V. 37. P. 94.
14. *Linos A., Berekaa M., Reichelt R., Keller U., Schmitt J., Flemming H.-C., Kroppenstedt R.M., Steinbüchel A.* // *Appl. Environ. Microbiol.* 2000. V. 66. № 4. P. 1639.
15. *Yikmis M., Steinbüchel A.* // *Appl. Environ. Microbiol.* 2012. V. 78. № 13. P. 4543.
16. *Tertyshnaya Y.V., Podzorova M.V., Moskovskiy M.N.* // *Polymers.* 2021. V. 13. P. 461. <https://doi.org/10.3390/polym13030461>

17. *Тертышина Ю.В., Шибряева Л.С.* Пат. 2734883 С1 Россия. 2020.
18. *Budil D.E., Lee S., Saxena S., Freed J.H.* // J. Magn. Res. A. 1996. V. 120. P. 155.
19. *Тимофеев В.П., Мишарин А.Ю., Ткачев Я.В.* // Биофизика. 2011. Т. 56. № 3. С. 420.
20. *Бучаченко А.Л., Вассерман А.М.* Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
21. *Lim L.-T., Auras R., Rubino M.* // Progr. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 820.
22. *Озерин А.Н.* Дисс. ... канд. хим. наук. М.: Научно-исследовательский физико-химический ин-т им. Карпова, 1977.
23. *Karpova S.G., Ol'khov A.A., Lobanov A.V., Popov A.A., Iordanskii A.L.* // Nanotechn. Russ. 2019. V. 14. № 3–4. P. 132.
24. *Karpova S.G., Ol'khov A.A., Popov A.A., Zhul'kina A.L., Iordanskii A.L.* // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 4. P. 480.
25. *Karpova S.G., Ol'khov A.A., Chyalun S.N., Tyubaeva P.M., Popov A.A., Iordanskii A.L.* // Nanotechn. Russ. 2019. V. 14. № 7–8. P. 367.
26. *Iordanskii A.L., Ol'khov A.A., Karpova S.G., Kucherenko E.L., Kosenko R.Yu., Rogovina S.Z., Chalykh A.E., Berlin A.A.* // Polymer Science. A. 2017. V. 59. № 3. P. 352.
27. *Бычкова А.В., Карпова С.Г., Ольхов А.А., Иорданский А.Л.* / Под ред. М.Я. Мельникова, Л.И. Трахтенберга. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2019.