

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКЦИИ В ВОДЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

^{1,2}Подзорова М.В.*, ^{1,2}Тертышная Ю.В.

¹Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова

²Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН

*mariapdz@mail.ru

В работе исследованы композиционные материалы полилактид/натуральный каучук, полученные из раствора. Добавление натурального каучука в матрицу полилактида повышает эластичность композиционного материала. Основными факторами, вызывающими разрыв полимерной цепи в процессе биодеструкции в условиях окружающей среды, являются микроорганизмы, ферменты и вода. Полилактид, несмотря на свою гидрофобность, хорошо подвергается гидролитической деструкции. Установлено, что при воздействии воды изменяется структура и свойства полилактида и композитов на его основе с добавкой натурального каучука. Происходит увеличение температуры плавления на 2 °С и степени кристалличности на 4 % полилактида. Изменения химической структуры образцов зафиксированы методом ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: полилактид, натуральный каучук, полимерные композиции, структура, гидролиз.

INVESTIGATION OF POLYLACTIDE/NATURAL RUBBER COMPOSITES DEGRADATION IN WATER

^{1,2}Podzorova M.V., ^{1,2}Tertyshnaya Yu.V.

¹G.V. Plekhanov Russian University of Economics

²N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics Russian Academy of Sciences

In this work, polylactide/natural rubber composite materials obtained from a solution were studied. The addition of natural rubber to the polylactide matrix increases the elasticity of the composite material. The main factors causing breakage of the polymer chain during biodegradation under environmental conditions are microorganisms, enzymes, and water. Polylactide, despite its hydrophobicity, is well exposed to hydrolytic degradation. It has been established that when exposed to water, the structure, and properties of polylactide and composites based on it with the addition of natural rubber change. There is an increase in the PLA melting point by 2 °C and the PLA degree of crystallinity by 4 %. Changes in the chemical structure of the samples were recorded by IR spectroscopy.

Keywords: polylactide, natural rubber, polymer compositions, structure, hydrolysis.

Введение

В последние годы биоразлагаемые полимеры все более интенсивно занимают новые области применения. Одним из наиболее актуальных преимуществ биопластиков является их способность к разложению с образованием нетоксичных продуктов при воздействии факторов окружающей среды.

В случае сложных полиэфигов, к которым относится полилактид (ПЛА), деградация в водной среде, в основном, происходит в результате гидролиза сложноэфирных связей. В зависимости от химической структуры (гидрофильность мономера, микроструктура цепи), физической структуры (наличие упорядоченных доменов), степени полимеризации или макроскопической формы материала, т. е. развития внешней поверхности, размера и глубины пор или размеров образца, процесс гидролитической деструкции может протекать по различным механизмам [1–3].

В целом деградация гидрофобных и высококристаллических полимеров происходит медленно. С другой стороны, пористость материала и высокая удельная площадь поверхности увеличивают вероятность гидролиза из-за большей доступности сложноэфирных групп и более легкого проникновения воды, а также способствуют легкому удалению продуктов разложения [4–6].

Рассматривая гидролиз ПЛА стоит отметить, что этот полимер гидролизуется хорошо. Гидролиз является одной из основных характеристик ПЛА. Данный факт влияет не только на биологическое разложение, но и на механические свойства, которые определяют срок службы ПЛА, поэтому так важно оценивать влияние воды на материалы на основе ПЛА. Установлено, что при гидролизе ПЛА происходит разрушение конца цепи и случайное разрушение цепи, хотя было обнаружено, что кинетическая константа расщепления концевых групп больше, чем у внутренних сложных эфиров [7]. Карбоксильные концевые группы провоцируют расщепление цепи и действуют каталитически, приводя к ускоренному гидролизу ПЛА [8]. Более того, вызванный автокатализом карбоксильной концевой группы, гидролиз происходит быстрее внутри, чем на поверхности. Для кристаллического ПЛА расщепление цепи происходит преимущественно в аморфных областях из-за их лучшей водопроницаемости по сравнению с кристаллитами [9]. Гидролиз зависит от различных факторов: химической структуры, морфологии, условий гидролиза. Пластификаторы и наполнители также влияют на процесс гидролитического разложения ПЛА. Причинами ускорения процесса может быть наличие границы раздела фаз, увеличение доли аморфной фазы в композите и гидрофильность наполнителя [10].

Каучуки часто используются для повышения эластичности хрупких полимеров [11-13]. Каучуки увеличивают относительное удлинение при разрыве и ударную вязкость композитов [12, 14]. Натуральный каучук (НК) – эластомер, получаемый из сока каучуковых деревьев. Применение НК позволяет улучшить некоторые механические свойства композитов ПЛА и сохранить биодоступность получаемого материала [15].

Эксперимент

Исследуемые пленочные материалы были получены растворным методом в хлороформе. Так, 9 %-ные р-ры полимеров: полилактида (марка 4032D, NatureWorks, США) и натурального каучука (марка SVR-3L, Вьетнам), с содержанием НК 0, 5, 10 и 15 масс. % были разлиты в чашки Петри и оставлены при $T=20\pm 2$ °С до испарения растворителя.

Изменения теплофизических характеристик образцов изучали на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 214 Polyma (Netzsch, Германия) при скорости нагрева 10 град/мин и массе образца ($5 \pm 0,3$) мг.

Величину степени кристалличности $\chi_{кр}$ рассчитывали по формуле (1):

$$\chi_{кр} (\%) = 100 \times \Delta H_{пл} / \Delta H_{пл}^* \quad (1)$$

где $\chi_{кр}$ – степень кристалличности, теплота плавления идеального кристалла ПЛА $\Delta H_{пл}^* = 93,1$ Дж/г [16], $\Delta H_{пл}$ – теплота плавления, полученная экспериментально.

Инфракрасные спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Lumos (Bruker, Германия) при $T = (23 \pm 2)$ °С в диапазоне волновых чисел $4000 \leq \nu \leq 600$ см⁻¹ в отраженном свете методом нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).

Исследование механических характеристик образцов смесей проводили на разрывной машине Devotrans DVT GP UG 5 (Турция) по ГОСТ 11262-дейст.-2017 (ISO 527-2:2012). Скорость нагружения составляла 50 мм/мин. Проводился анализ таких показателей как прочность при растяжении и относительное удлинение, количество образцов каждого состава – 7.

Микроскопия образцов проводилась на оптическом микроскопе Olympus BX3M-PSLED (Япония) с системой визуализации при температуре 22 ± 2 °С.

Эксперимент по изучению гидролитической деструкции проводили в дистиллированной воде в течение 90 дней при $T=22\pm 2$ °С.

Результаты и их обсуждение

Гидролитическая деградация ПЛА происходит путем расщепления цепи преимущественно в аморфных областях. Гидролиз – самокатализирующийся процесс, который зависит от количества поглощенной воды. Процесс элиминации происходит главным образом по связи С=О, которые чувствительны к действию воды (рис. 1) [17].

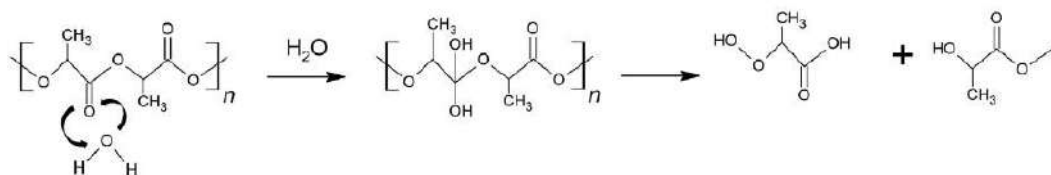


Рис. 1. Механизм гидролиза полилактида [10, 17]

К сожалению, присущая ПЛА хрупкость является основным недостатком, ограничивающим его применение. Добавление натурального каучука (НК) способствует улучшению эластичности компози- тов на основе полилактида. Например, добавление 15 масс. % НК увеличивает относительное удли- нение при разрыве в два раза по сравнению с 100 %-ный ПЛА (рис. 2б). Воздействие водной среды нега- тивно отражается на механических характеристиках смесей, снижая их (рис. 2). При этом наличие НК способствует сохранению эксплуатационных свойств после воздействия воды.

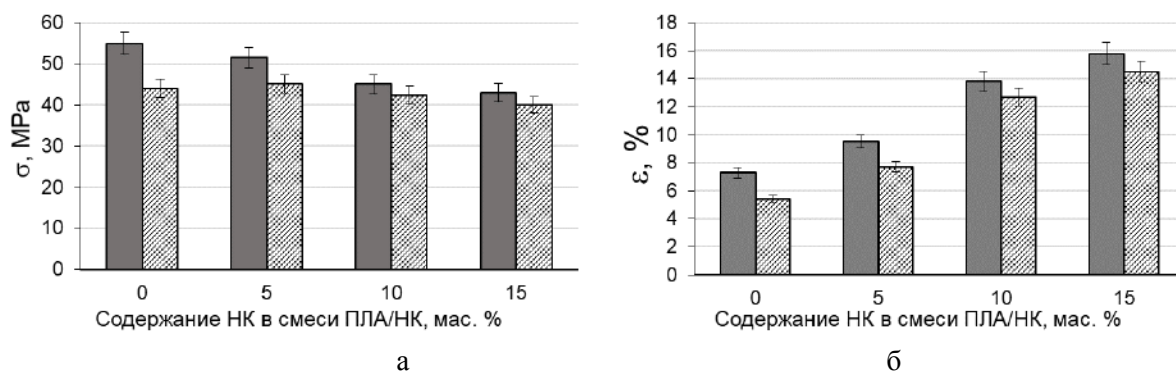


Рис. 2. Прочность при растяжении (а) и относительное удлинение (б) смесей ПЛА/НК исходная (серый) и после (штрих) воздействия воды в течение 90 дней.

Изменение структуры смесей ПЛА/НК после воздействия воды отражается на ИК-спектрах (рис. 3). В области $3500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ происходит увеличение интенсивности полос, которые относятся к гидропероксидам. В области $1700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ отмечается появление пиков 1657 и 1540 см^{-1} , относящихся к колебаниям винильной группы, образующейся вследствие гидролиза ПЛА. Наблюдаются изменения структурно-чувствительных полос 755 и 865 см^{-1} , которые относятся к --C--C-- колебаниям кристаллической и аморфной фазы полилактида, соответственно.

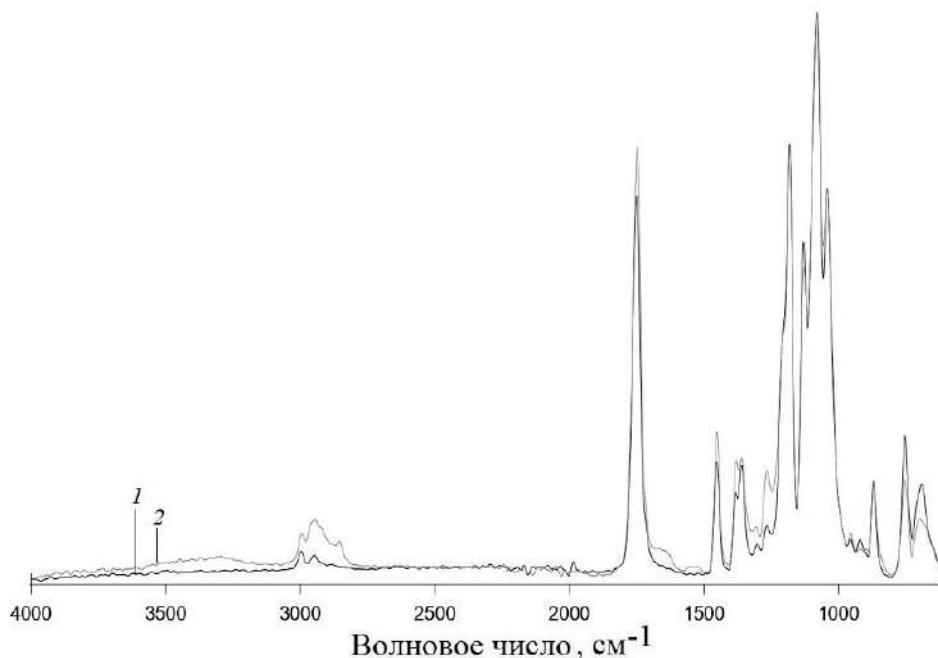


Рис. 3. ИК-спектры (МНПВО) исходного (1) образца 85 ПЛА/15 НК и после (2) воздействия воды в течение 90 дней

Согласно данным ДСК, при добавлении НК в матрицу ПЛА пик холодной кристаллизации исчезает. Это связано с увеличением общего количества аморфной фазы в композитах и, вероятно, с увеличением сегментарной подвижности макромолекул [10]. В присутствии НК молекулярные цепи ПЛА успевают уложиться в домены и сформировать кристаллическую структуру, не требующую перекристаллизации. Влияние воды на теплофизические характеристики представлены в табл. 1.

Теплофизические характеристики пленочных исходных образцов ПЛА/НК
и после воздействия воды в течение 90 дней

Содержание НК, масс. %	T _{пл.} , °C (Δ ± 0.5 °C)		χ, % (Δ ± 1 %)	
	Исходные	После воды	Исходные	После воды
0	165	167	30	34
5	165	161	31	33
10	161	163	30	32
15	161	164	29	31

После воздействия водной среды отмечается повышение температуры плавления и степени кристалличности ПЛА на 2 °C и 4 % соответственно. Наличие НК в смеси может оказывать сдерживающий эффект гидролиза, при этом в процессе биодegradации он играет важную роль [10].

Наблюдаются изменения в морфологии композитов: щели, трещины и пятна (рис. 4).

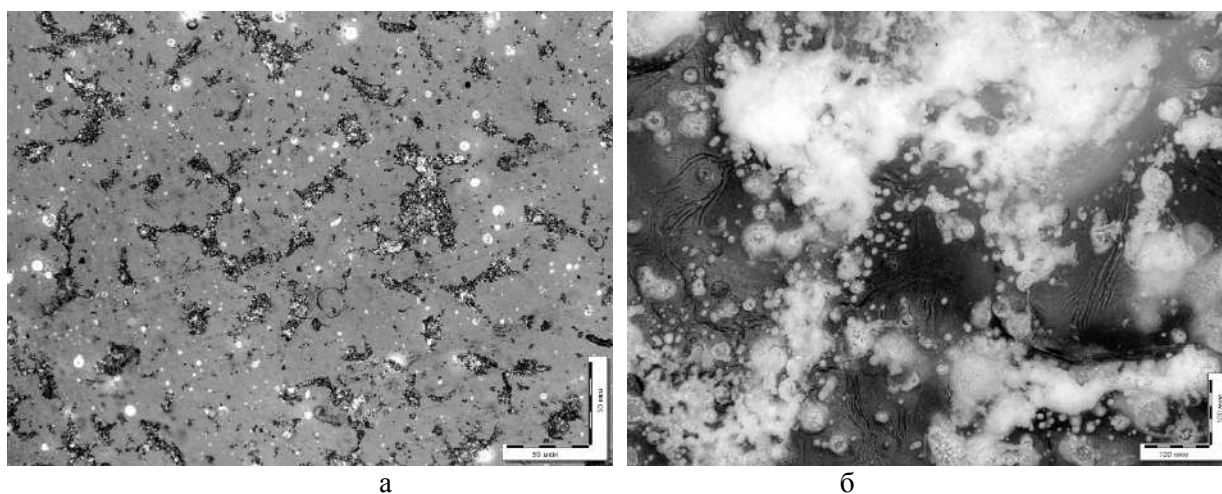


Рис. 4. Микрофотографии ПЛА (а) и 85ПЛА/15НК (б) после воздействия воды в течение 90 дней

Процесс деструкции полимеров всегда начинается с поверхности. Изменение морфологии образцов отражается на свойствах полимеров, поскольку в полимерной матрице протекают реакции разрыва молекулярных цепей.

Выводы

Таким образом, были получены пленочные материалы на основе ПЛА с добавлением НК в разном соотношении. Наличие добавки улучшает эластичность материала, увеличивая относительное удлинение. Вода вызывает гидролитическую деградацию биокомпозитов на основе ПЛА, что подтверждается изменением морфологии образцов, а также методом ИК-спектроскопии. Гидролиз оказывает негативное влияние на механические характеристики композитов, снижая их.

Благодарность

Результаты исследования получены в рамках гранта Президента Российской Федерации на государственную поддержку молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-2082.2022.1.3 «Функциональные экоматериалы на основе полилактида и натурального каучука для промышленности и "зеленых" технологий выращивания сельскохозяйственных культур».

Библиография

1. Zeng S.H., Duan P.P., Shen M.X., Xue Y.J., Wang Z.Y. Preparation and degradation mechanisms of biodegradable polymer: a review // *Materials Science and Engineering: A*. 2016. N 137. P. 012003.
2. Elsayy M.A., Kim K.-H., Park J.-W., Deep A. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. N 79. P. 1346–1352.
3. Shamsah A.H., Cartmell S.H., Richardson S.M., Bosworth L.A. Material characterization of

PCL:PLLA electrospun fibers following six months degradation in vitro // *Polymers*. 2020. V 12, N 700. P. 1–11.

4. Linbo W., Jiandong D. Effects of porosity and pore size on in vitro degradation of three-dimensional porous poly(D,L-lactide-co-glycolide) scaffolds for tissue engineering // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2005. V. 75a, N 4. P. 767–777.

5. Odelius K., Hoglund A., Kumar S., Hakkarainen M., Ghosh A.K., Bhatnagar N., Albertsson A.C. Porosity and pore size regulate the degradation product profile of polylactide // *Biomacromolecules*. 2011. V. 12, N 4. P. 1250–1258.

6. Włodarczyk J., Stojko M., Musiał-Kulik M., Karpeta-Jarżabek P., Pastusiak M., Janeczek H., Dobrzynski P., Sobota M., Kasperczyk J. Dual-jet electrospun PDLGA/PCU nonwovens and their mechanical and hydrolytic degradation properties // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2022. N 126. P. 105050.

7. Codari F, Lazzari S, Soos M, Storti G, Morbidelli M, Moscatelli D. Kinetics of the hydrolytic degradation of poly(lactic acid) // *Polymer Degradation and Stability*. 2012. N 97. P. 2460–2466.

8. Auras R., Lim L.T., Selke S., Tsuji H. *Poly(Lactic Acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications: hydrolytic degradation*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010. P. 350–354.

9. Andersson S.R., Hakkarainen M., Inkinen S., Soödergård A., Albertsson A.C. Polylactide stereo-complexation leads to higher hydrolytic stability but more acidic hydrolysis product pattern // *Biomacromolecules*. 2010. V. 11, N 4. P. 1067–1073.

10. Tertyshnaya Y.V., Podzorova M.V., Khramkova A.V., Ovchinnikov V.A., Krivandin A.V. Structural rearrangements of polylactide/natural rubber composites during hydro- and biotic degradation // *Polymers*. 2023. V. 15. P. 1930.

11. Si W.J., Yuan W.Q., Li Y.D., Chen Y.K., Zeng J.B. Tailoring toughness of fully biobased poly(lactic acid)/natural rubber blends through dynamic vulcanization // *Polymer Testing*. 2018. V. 65. P. 249–255.

12. Tertyshnaya Y.V., Podzorova M.V., Varyan I.A., Tcherdyntsev V.V., Zadorozhnyy M.Y., Medvedeva E.V. Promising agromaterials based on biodegradable polymers: polylactide and poly-3-hydroxybutyrate // *Polymers*. 2023. V. 15. P. 1029.

13. Pongtanayut K., Thongpin C., Santawitee O. The effect of rubber on morphology, thermal properties and mechanical properties of PLA/NR and PLA/ENR blends // *Energy Procedia*. 2013. N 34. P. 888–897.

14. Kowalczyk M., Piorkowska E. Mechanisms of plastic deformation in biodegradable polylactide/poly(1,4- cis-isoprene) blends // *Journal of Applied Polymer Science*. 2012. V. 124. P. 4579–4589.

15. Tertyshnaya Y.V., Karpova S.G., Podzorova M.V., Khvatov A.V., Moskovskiy M.N. Thermal properties and dynamic characteristics of electrospun polylactide/natural rubber fibers during disintegration in soil // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 1058.

16. Lim L.-T., Auras R., Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid) // *Progress in Polymer Science*. 2008. V. 33. P. 820–852.

17. Gonzalez-Lopez M.E., del Campo A.S.M., Robledo-Ortíz J.R., Arellano M., Perez-Fonseca A.A. Accelerated weathering of poly(lactic acid) and its biocomposites: A review // *Polymer Degradation and Stability*. 2020. V. 179. P. 109290.