

УДК 544.03:539.3

DOI: 10.37142/2076-2151/2020-1(50)198

Білошенко В. О.
Возняк А. В.
Возняк Ю. В.
Дмитренко В. Ю.
Савченко Б. М.

ТВЕРДОФАЗНА МОДИФІКАЦІЯ ПОЛІЛАКТИДУ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ РІВНОКАНАЛЬНОЇ БАГАТОКУТОВОЇ ЕКСТРУЗІЇ

Полілактид (ПЛА) є перспективним матеріалом для використання в тканевій інженерії, біомедицині та упаковці завдяки чудовій біосумісності та здатності до біорозпаду [1, 2]. Однак ряд недоліків, таких як легке розкладання під час обробки, крихкість і низька ударостійкість, а також низька термічна стабільність обмежують його промислове використання. Для поліпшення властивостей ПЛА було запропоновано ряд способів: пластифікація [3], сополімеризація [4], створення сумішей з іншими полімерами [5] та композитів з нанорозмірними частинками [6]. Можливим альтернативним способом отримання ПЛА з кращими властивостями може бути виготовлення ПЛА, що самозміцнюється [7]. В цьому випадку армуючі волокна формуються в твердому стані в тій же полімерній матриці і безпосередньо з нею пов'язані. Одним з найбільш ефективних методів такої модифікації є твердофазна екструзія, зокрема, рівноканальна багатокутова екструзія (РКБКЕ), яка дозволяє в широких межах змінювати структурні параметри полімерів, що сприяє унікальному поєднанню фізико-механічних характеристик [8].

Метою даної роботи є встановлення можливості застосування РКБКЕ для твердофазної модифікації полілактиду.

Вихідний лінійний ПЛА (Nature Works 4032D) був перероблений в циліндричні стрижні діаметром 18 мм після 6 годинної сушки при температурі 70 °С на одношнековому екструдері. Після екструзії стрижні відпалювали в печі при температурі 80 °С протягом 12 годин. РКБКЕ здійснювали за маршрутом D + C [9] при інтенсивності деформації $\Delta\Gamma = 0.83$, величині накопиченої деформації $e = 8.5$ і швидкості екструзії $V = 0.6$ мм/сек. Температура екструзії становила 160 °С. Вищезазначені умови обробки дозволяють генерувати максимальну орієнтацію ланцюгів ПЛА під час РКБКЕ.

Структуру полімерних зразків аналізували за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) з застосуванням JEOL JSM-5500 LV при напрузі прискорення 10 кВ.

Диференціальну скануючу калориметрію (ДСК) здійснювали з використанням приладу DSC 2920 (TA Instruments) при нагріванні від 20 до 200 °С зі швидкістю 10 град/хв. Зразки масою 7-8 мг вирізали з вихідного та модифікованого ПЛА і розміщували в стандартних алюмінієвих кюветах. В процесі вимірювань комірку для ДСК продували сухим азотом (20 мл/хв).

В'язкопружні характеристики досліджували методом динамічного механічного аналізу на приладі DMAQ800 (TA Instruments). Вимірювання проводили в режимі деформації одинарного консольного вигину при частоті вимушених синусоїдальних коливань 1 Гц в інтервалі температур від 20 до 160 °С зі швидкістю нагрівання 3 град/хв.

Випробування на ударну в'язкість проводили за допомогою приладу Resil-5.5 (Instrumented Impact Tester). Використовували зразки довжиною 25 мм та шириною 3 мм, отримані механічною обробкою екструдованих заготовок.

Випробування на розтягування проводили на універсальній випробувальній машині Instron, Model 5582 при кімнатній температурі (ISO 527-2). Зразки у формі гантелей довжиною 25 мм і діаметром 5 мм (ISO 527-2, type 1BA) вирізали вздовж напрямку екструзії. Модуль Юнга визначався за допомогою екстензометра з кліпсою.

Дослідження теплофізичних властивостей з використанням методу ДСК показало наявність у вихідних зразків полімерів двох піків плавлення – при 155 °С та 169 °С (рис. 1, крива 1).

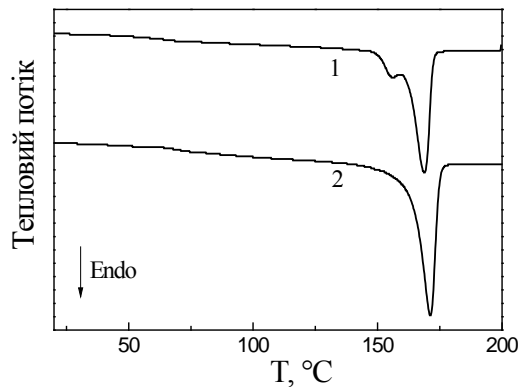


Рис. 1. ДСК криві вихідного (1) та модифікованого РКБКЕ (2) зразків ПЛА

Після РКБКЕ на кривих ДСК спостерігається тільки один високотемпературний пік плавлення при 171 °С (рис. 1, крива 2). При цьому має місце збільшення ступеня кристалічності з 64 % до 69 %. Це узгоджується з нашими попередніми дослідженнями [9], які продемонстрували обумовлену РКБКЕ індуковану деформацією кристалізацію і утворення більш досконалих орієнтованих кристалітів.

Відомо, що ПЛА має чотири основні кристалічні модифікації (α , β , γ і α'). Найбільш поширеною з них є α -форма. Витягування волокон ПЛА поблизу точки плавлення призводить до перетворення α в β -модифікацію [10]. β -кристали є більш дефектними в порівнянні з α -кристалами і мають нижчу температуру плавлення (близько 155 °С), в той час як α -кристали плавляться при температурі близько 168 °С. Таким чином, можна вважати, що в вихідному ПЛА присутні α - і β -кристали. РКБКЕ при 160 °С призводить до плавлення β -кристалів і утворення менш дефектних α -кристалів. Утворення досконаліших α -кристалів може бути обумовлено тим, що деформація зсувом під тиском посилює трансформацію кристала більш ефективно, ніж деформація розтягуванням [11].

За даними СЕМ, вихідний ПЛА має порівняно гладку поверхню руйнування, характерну для процесу крихкого руйнування (рис. 2 а). На поверхні руйнування модифікованого РКБКЕ полімера (рис. 2 б) спостерігаються мікрофібрили.

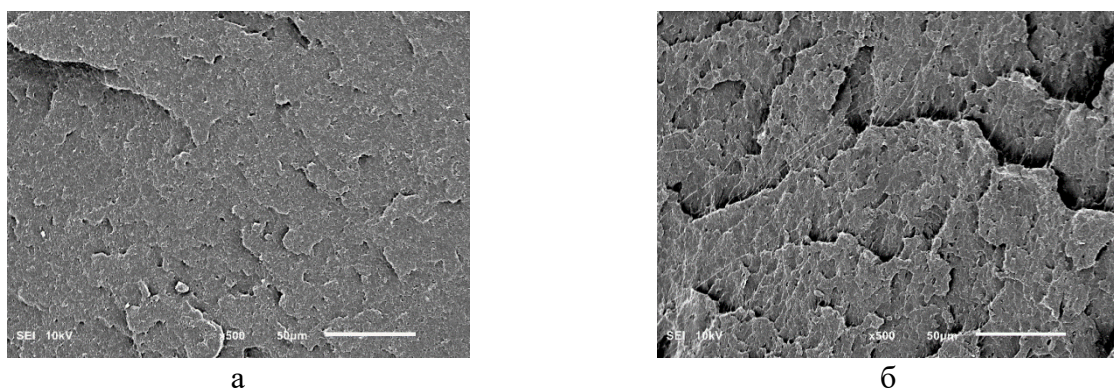


Рис. 2. СЕМ-зображення поверхні руйнування вихідного (а) та модифікованого РКБКЕ (б) зразків ПЛА

Перебудови в структурі матеріалу, викликані дією інтенсивної пластичної деформації, приводять до значних змін механічних характеристик. На рис. 3 наведено залежності напруження-деформація для ПЛА до і після РКБКЕ. Вихідний лінійний ПЛА при розтягуванні руйнується крихко, деформація руйнування становить 5,6 %. Разом з тим модуль Юнга дорівнює 3,19 ГПа, границя текучості – 50 МПа. Після модифікації полімера РКБКЕ модуль пружності збільшується на 26 % (з 3,19 ГПа до 4,02 ГПа), а границя текучості – на 12 %

(від 50 МПа до 56 МПа). Одночасно підвищуються деформація руйнування і ударна в'язкість, відповідно на 117 % і 40 % (12,2 % і 77,1 кДж/м² проти 5,6 % і 55,2 кДж/м²).

Спираючись на дані СЕМ, можна припустити, що в разі вихідного ПЛА відсутність мікрофібрил, що зв'язують поверхні мікротріщин, призводить до швидкої трансформації останніх в макротріщини і викликає крихке руйнування поблизу границі текучості. Для ПЛА, модифікованого РКБКЕ, наявність таких мікрофібрил забезпечує пластифікуючий ефект завдяки безперервному їх розриву безпосередньо перед фронтом розвитку мікротріщин, що обумовлює розсіювання великої кількості енергії аж до моменту руйнування. Як було показано раніше [12], РКБКЕ також призводить до формування сітки фізичних зачеплень, що обумовлює збільшення ударної в'язкості модифікованого ПЛА.

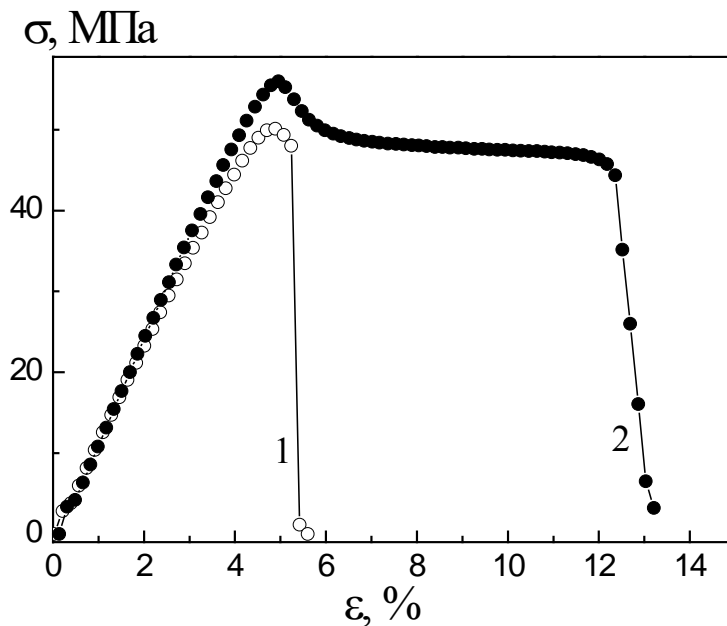


Рис. 3. Криві розтягнення вихідного (1) та модифікованого РКБКЕ (2) зразків ПЛА

Дослідження в'язкопружних властивостей ПЛА показало, що в інтервалі температур 60 – 100 °С спостерігаються максимуми модуля втрат та тангенса кута механічних втрат, які відповідають процесу розкльовання. В таблиці приведені кількісні показники, що стосуються в'язкопружних властивостей. Тут E' , E'' – відповідно модуль пружності та втрат при кімнатній температурі; E''_m – значення E'' в максимумі; T_E , $T_{tg\delta}$ – відповідно температури вершин максимумів E'' та $tg\delta$; $tg\delta_m$ – значення $tg\delta$ в максимумі.

В'язкопружні властивості ПЛА

Матеріал	E' , МПа	E'' , МПа	E''_m , МПа	T_E , °С	$T_{tg\delta}$, °С	$tg\delta$	$tg\delta_m$
Вихідний	2971	28	288	69	75	0,01	0,22
Модифікований	3639	39	294	76	84	0,01	0,20

РКБКЕ призводить до помітного зростання E' в температурному інтервалі 20-60 °С. Більш високі значення E' для РКБКЕ-модифікованого ПЛА також спостерігаються в інтервалі температур 80-140 °С. Це вказує на те, що після обробки РКБКЕ матеріал характеризується підвищеними жорсткістю і термостійкістю. Спостерігається також збільшення температури максимуму $tg\delta$, відповідного процесу розкльовання, що може бути пов'язано з утворенням в полімері орієнтованих молекулярних ланцюгів.

ВИСНОВКИ

Показано, що рівноканальна багатокутова екструзія є ефективним способом структурної модифікації лінійного полілактида. Деформація простим зсувом під високим тиском, що реалізується в процесі РКБКЕ, призводить до формування орієнтаційного порядку, збільшення ступеня кристалічності і утворення α -кристалів з підвищеним ступенем досконалості. В результаті досягається одночасне підвищення міцнісних і пластичних характеристик. Модифікований РКБКЕ полілактід також характеризується кращою термічною стабільністю.

REFERENCES

1. Murariu M., Dubois. P. PLA composites: From production to properties. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2016. (107), pp. 17–46. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.003>
2. Luckachan G., Pillai C.K.S. Biodegradable polymers – a review on recent trends and emerging perspectives. *J. Polym. Environ.* 2011. 3 (19), pp. 637–676. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0317-1>
3. Mauck S.C., Wang S., Ding W.Y., Rohde B.J., Fortune C.K., Yang G.Z., Ahn S.K., Robertson M.L. Biorenewable tough blends of polylactide and acrylated epoxidized soybean oil compatibilized by a polylactide star polymer. *Macromolecules*. 2016. 5 (49), pp. 1605–1615. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02613>
4. Huang Y.F., Chang R.X., Han L.L., Shan G.R., Bao Y.Z., Pan P.J. ABA-type thermoplastic elastomers composed of poly(epsilon-caprolactone-co-delta-valerolactone) soft midblock and polymorphic poly(lactic acid) hard end blocks. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2016. 1 (4), pp. 121–128. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00855>
5. Voznyak Yu., Morawiec J., Galeski A. Ductility of polylactide composites reinforced with poly(butylene succinate) nanofibers. *Composites: Part A*. 2016. (90), pp. 218–224. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.07.011>
6. Sun Y., Yang L.P., Lu X.H., He C.B. Biodegradable and renewable poly(lactide)-lignin composites: synthesis, interface and toughening mechanism. *J. Mater. Chem. A*. 2015. 7 (3), pp. 3699–3709. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA05991C>
7. Kmettya A., Báránya T., Karger-Kocsis J. Self-reinforced polymeric materials: A review. *Progress in Polymer Science*. 2010. 10 (35), P. 1288–1310. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.002>
8. Beloshenko V., Vozniak Iu., Beygelzimer Y., Estrin Y., Kulagin R. Severe Plastic Deformation of Polymers. *Mater. Trans.* 2019. 7 (60), pp. 1192–1202. DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans.MF201912>
9. Beloshenko V.A., Voznyak A.V., Voznyak Y.V. Control of the mechanical and thermal properties of semi-crystalline polymers via a new processing route of the equal channel multiple angular extrusion. *Polym. Eng. Sci.* 2014. 3. (54), pp. 531–539. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.23583>
10. Puiggali J., Ikada Y., Tsuji H., Cartier L., Okihara T., Lotz B. The frustrated structure of poly (l-lactide). *Polymer*. 2000. 25 (41), pp. 8921–8930. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00235-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00235-4)
11. Sawai D., Takahashi K., Imamura T., Nakamura K., Kanamoto T., Hyon S. H. Preparation of oriented β form poly(L lactic acid) by solid state extrusion. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2002. (40), pp. 95–104. DOI: <https://doi.org/10.1002/polb.10076>
12. Beloshenko V.A., Voznyak A.V., Voznyak Y.V., Dudarenko G.V. Equal-Channel Multiple Angular Extrusion of Polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. (127), pp. 1377–1386. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.37993>

Білошенко В. О. – д-р техн. наук, проф., директор, ДонФТІ;
Возняк А. В. – канд. фіз.-мат. наук, доцент, КДПУ;
Возняк Ю. В. – канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співр., ЦММД
Дмитренко В. Ю. – канд. техн. наук, вчений секретар, ДонФТІ;
Савченко Б. М. – д-р техн. наук, проф., КНУТД.

ДонФТІ – Донецький фізико-технічний інститут ім. О. О. Галкіна НАН України, м. Київ.
КДПУ – Криворізький державний педагогічний університет, м. Кривий Ріг.
ЦММД – Центр молекулярних і макромолекулярних досліджень, м. Лодзь, Польща.
КНУТД – Київський національний університет технологій та дизайну, м. Київ.

E-mail: dmitrenko_v@ukr.net