

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ПОЛІУРЕТАН-ПОЛІЛАКТИДНИХ КОМПОЗИТІВ

Ахранович О., Брикова О., Штомпель В., Савельєв Ю.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, Україна, elena_akh@ukr.net

Полілактид (ПЛА) - перспективна альтернатива синтетичним полімерам в широкому спектрі інженерних застосувань. Недоліками ПЛА є крихкість, подовження при розриві менше 10% та низька ударна міцність, що обмежує його використання [1].

ПЛА може бути перероблений з застосуванням широкого спектру технік, таких як: екструзія, лиття плівок та листів, термоформування, спінування, електропрядіння, змішування та інше. Матеріали на основі ПЛА можна збирати в комплекси молекулярних архітектур [2], розгалужених ланцюгів, зірчастих структур [3], перехресних зв'язаних матриць.

Автори [4,5] наводять такі шляхи модифікування ПЛА: створення композитів з неорганічними наповнювачами (тальк, крейда, гідроксиапатит); одержання сумішей ПЛА з іншими полімерами суміщенням у в'язкотекучому стані; кополімеризація. Процес модифікування ПЛА розглядають в трьох основних напрямках: хімічному - кополімеризація лактиду гідрофільними макромономерами або мономерами з аміно- та карбоновими групами; фізичному - змішування ПЛА з іншими матеріалами; фізико-хімічному - комбінації даних методів. Найбільш економічно та технологічно доцільним за [4,5] вважається - метод фізичного модифікування, але потрібно враховувати вплив ряду чинників: відмінності у хімічній та фізичній будові полімерів, міжфазових характеристик компонентів сумішей, що зумовлює технологічну і термодинамічну сумісність компонентів.

Зміна компонентного складу та природи полімерних складових композитів на основі ПЛА надає можливість регулювання фізико-механічних, технологічних властивостей та здатності до деградації.

Поліуретани (ПУ) знайшли застосування в різноманітних областях промисловості в якості еластомерів, пін (гнучкі, напівтверді, і жорсткі), покриттів, клеїв і волокон [6]. Поліуретани володіють чудовою стійкістю до стирання, гнучкістю при низьких температурах, міцністю, хімічної і корозійної стійкістю, і мають широкий спектр механічної міцності. Ключем до різноманітності поліуретанів є природа та молекулярні характеристики реагентів, тобто поліолу і ізоціанату. Завдяки природоохоронному законодавству, системи, що містять розчинник повинні бути поступово усунуті від використання і тому водні поліуретани пріоритетні. Спеціальна обробка або структурна модифікація, необхідна для диспергуючих у воді ПУ, проводиться введенням іонних груп в полімерний ланцюг. Іонні центри - гідрофільні за своєю природою і є внутрішніми емульгаторами. Обидві катіонні і аніонні групи використовуються при отриманні поліуретанових іономерів, але аніонні дисперсії - комерційно вигідніші [6].

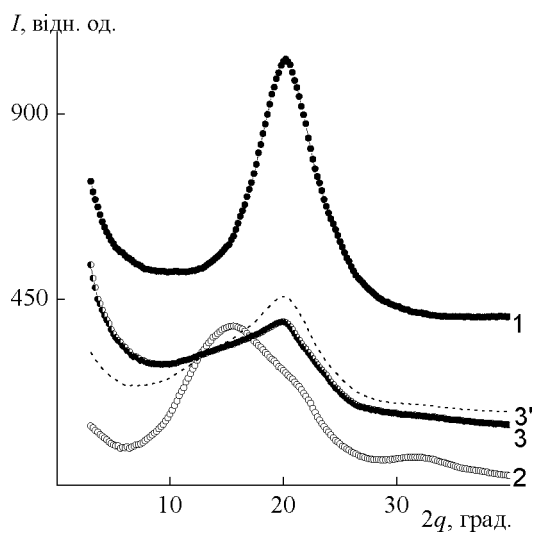
Особливий інтерес представляє використання синтезованих полімерних систем в якості складових композитів, в зв'язку з необхідністю створення полімерних матеріалів з регульованою деструкцією.

Нами створено поліуретан-полілактидні композити зі здатністю до регульованої складом та структурою деструкції та досліджено їх структуру методом ширококутового розсіяння рентгенівських променів.

Аналіз ширококутової рентгенівської дифрактограми зразка іономерного поліуретану (ПУ) (рис.1, крива 1) виявлено прояв інтенсивного дифракційного максимуму дифузного типу (гало) із кутовим положенням $2\theta_m \approx 20,2^\circ$, що характеризує аморфну структуру цього зразка, при цьому брегівський період d ближнього порядку при трансляції у просторі фрагментів макроланцюгів ПУ становить 0,439 нм.

На рентгенівській дифрактограмі полілактиду (ПЛА) (рис.1, крива 2) мають прояв три дифузні дифракційні максимуми (гало) різної інтенсивності ($2\theta_m \approx 15,6^\circ$, $20,8^\circ$ і $31,8^\circ$), що характеризують ближній порядок при трансляції у просторі основного макромолекулярного ланцюга ($2\theta_m \approx 15,6^\circ$) та його бокових карбонільних атомів кисню ($2\theta_m \approx 20,8^\circ$) та $-\text{CH}_3$ -груп

($2\theta_m \approx 31,8^\circ$). Рентгенівська дифрактограма композиту ПУ/ПЛА (рис.1, крива 3), взятих у співвідношенні 50:50 мас.%, має асиметричний дифракційний максимум дифузного типу (гало) з однаковим кутовим положенням вершини із максимумом зразка ПУ ($2\theta_m \approx 20,2^\circ$).



1-ПУ, 2- ПЛА, 3- ПУ/ПЛА, 3'-ПУ/ПЛА

Рис. 1 Рентгенівські дифрактограми досліджуваних зразків

Асиметричність цього максимуму вказує на прояв менш виразного, ніж максимуму ПУ, дифракційного максимуму (гало) ПЛА ($2\theta_m \approx 15,6^\circ$). При порівнянні дифрактограми зразка ПУ/ПЛА із розрахованою дифрактограмою цього зразка (крива 3') у припущенні адитивних внесків зразків ПУ і ПЛА ($I_{\text{од}} = I_{219} \times 0,5 + I_{\text{ПЛА}} \times 0,5$), тобто, при відсутності взаємодії між її компонентами, виявлено, що ці дифрактограми дещо відмінні, хоч положення дифракційних максимумів і є однаковим. Це вказує, що існує взаємодія між компонентами зразка ПУ/ПЛА.

Синтетичні та природні полімери, що містять зв'язки, які легко піддаються гідролізу, мають високу здатність до деструкції. Присутність замісників у полімерному ланцюзі часто сприяє підвищенню деструкції. Остання залежить також від ступеня заміщення ланцюга та довжини його ділянок між функціональними

групами, гнучкості макромолекул. Вивчення процесів деградації полімерів та композитів на їх основі допоможе більш точно вибирати матеріали, залежно від галузі їх застосування та завдань.

Деградація полімерного композиційного матеріалу може відбуватися двома шляхами: на поверхні (ерозія) або у всьому обсязі композиту. У першому випадку деградації піддається лише область, доступна для проникнення води, так званий дифузійно-кінетичний шар. Поверхнева ерозія протікає шар за шаром і зразок «витончується» внаслідок деградації, а молекулярна маса полімеру при цьому залишається незмінною. Молекулярна маса полімеру є ключовим параметром, адже чим довший полімерний ланцюг, тим більше естерних зв'язків потрібно розірвати, тому час розкладання низькомолекулярних полімерів менше, ніж високомолекулярних.

В літературі [7,8] описано два механізми гідролізу, які розрізняють за синергічним ефектом кінетики реакції та явищ транспорту. Якщо час проникнення води менший за час гідролізу, то відбувається однорідне або об'ємне руйнування. У цій ситуації вся матриця (майже) рівномірно піддається реакціям гідролізу і об'єм зразків залишається приблизно постійним. Навпаки, коли швидкість деградації набагато швидше ніж дифузія води, відбувається гетерогенна або поверхнева деградація; таким чином, тільки поверхня зразка піддається гідролізу, тоді як основна маса залишається незмінною. Втрата маси спостерігається після певного інтервалу часу, коли розрив ланцюга приводить до утворення достатньо рухливих олігомерів, які спроможні дифундувати через матрицю до середовища.

Іншим важливим аспектом є автокаталіз: полімер деградує до дрібних фрагментів, які знижують значення рН їх дисоційованої карбоксильної кінцевої групи, таким чином посилюючи швидкість гідролізу.

Ступінь гідролізу в кислому та лужному середовищах визначали по масовим показникам. Зміни у будові матеріалів фіксували за допомогою методів інфрачервоної спектроскопії.

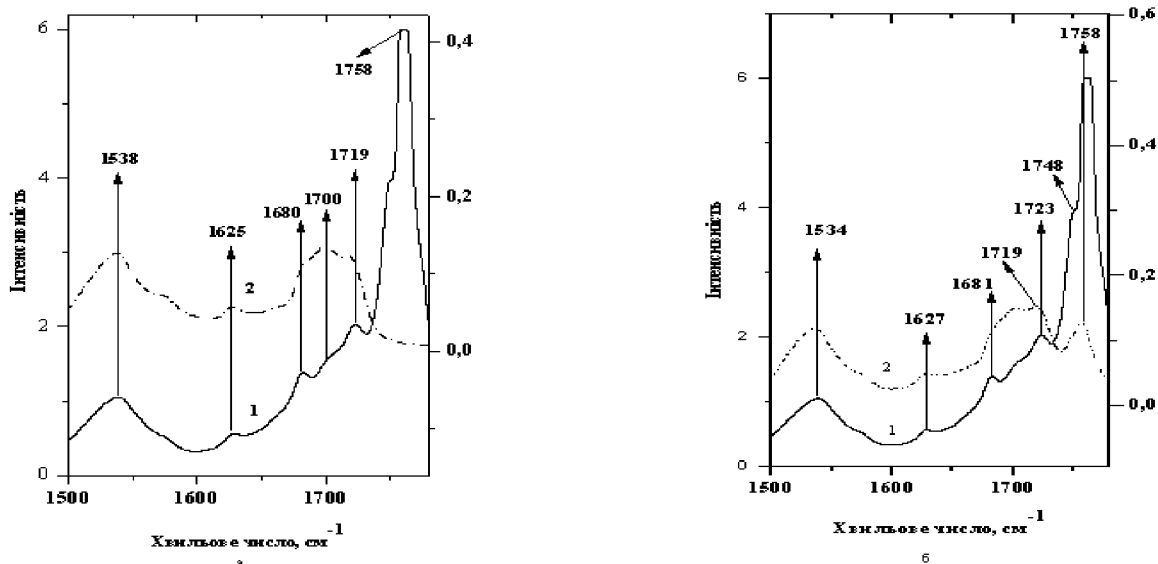


Рис. 2 Фрагменти ІЧ-спектрів досліджуваних зразків до та після гідролітичної деструкції а) 1- ПУ/ПЛА, 2- ПУ/ПЛА (КОН); б) 1- ПУ/ПЛА, 2- ПУ/ПЛА (НСІ)

Порівняння ІЧ-спектрів зразків до (крива 1) та після (крива 2) гідролітичної деструкції свідчить про значні зміни після дії лужного середовища на відміну від дії кислого середовища. Після лужного гідролізу на ІЧ-спектрі (рис.2 а, крива 2) зникає смуга характерна для естерної групи $\nu_{C=O} = 1758 \text{ см}^{-1}$, на відміну від кислотного гідролізу (рис.2 б, крива 2) падає інтенсивність смуги $\nu_{C=O}$ естерної групи. Ці результати узгоджуються з результатами втрати маси даними зразками після гідролізу. Показано, що композити ПУ/ПЛА піддаються лужному гідролізу більше (втрата маси зразків через 1 місяць становить 50-60%), ніж кислотному (втрата маси зразків через 1 місяць становить 0-3,7%). Реакція розщеплення ланцюга при гідролітичній деструкції ПУ/ПЛА проходить переважно в аморфних областях.

1. Sin L.T. Poly(lactic Acid) / L.T. Sin.-A. William, 2012.- 352 p.
2. Corneille S. PLA architectures: the role of branching / Polym. Chem.- 2015.- №6, P.850-867.
3. Michalski A. Star-shaped and branched polylactides: Synthesis, characterization, and properties / Progress in Polymer Science.- 2018. doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.10.004
4. Масюк А.С. Особливості одержання і властивості бінарних сумішей полілактидів. Огляд / Chemistry, Technology and Application of Substances.-2020.-Vol.3, №.2, P.146-156. doi.org/10.23939/ctas2020.02.146.
5. Yang Y. Research progress in the heat resistance, toughening and filling modification of PLA / Science China Chemistry.- 2016.-Vol. 59, P. 1355-1368.
6. Ionescu M. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes / Rapra Technology, Shawbury, 2005, Chap. 2.
7. Casalini T. A Perspective on Poly(lactic Acid)-Based Polymers Use for Nanoparticles Synthesis and Applications / Casalini T., Rossi F., Castrovinci A., Perale G. // Front. Bioeng. Biotechnol.- 2019.- Vol.7.- P.259-278. doi: 10.3389/fbioe.2019.00259.
8. Moataz A. E. Hydrolytic degradation of poly(lactic acid) (PLA) and its composites / A. E. Moataz, K.-H. Kim, J.-W. Park, A. Deep // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – № 79. – P.1346-1352.