

УДК 541.68: 53.091:547-313

ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ
АМОРФНОГО ПОЛИ-L-ЛАКТИДА В ЖИДКИХ СРЕДАХ© 2014 г. Е. С. Трофимчук, Д. К. Мальцев, Н. Г. Седуш,
А. В. Ефимов, Н. И. Никонорова, Т. Е. Гроховская, С. Н. Чвалун,
член-корреспондент РАН А. Л. Волынский, академик Н. Ф. Бакеев

Поступило 16.07.2014 г.

DOI: 10.7868/S0869565214360092

Полилактид (ПЛА) – экологически безопасный, биосовместимый, биоразлагаемый и получаемый из возобновляемых биоресурсов полимер [1, 2]. Обычно он представляет собой сополимер оптических изомеров L- и D-лактида. Наибольший интерес вызывает поли-L-лактид с небольшим (2–10%) и контролируемым содержанием D-изомерных звеньев.

Однако при всех своих достоинствах: достаточном высоком модуле упругости, возможность переработки традиционными методами литья и экструзии, прозрачность и др. – полилактид при температурах ниже температуры стеклования (50–70°C) является достаточно хрупким, и максимальная степень его деформации обычно не превышает 10–15% [1, 3]. Для устранения этих недостатков в поли-L-лактид добавляют пластификаторы [4, 5], подвергают кратковременной термической обработке при температуре стеклования [6], ориентируют при высокой температуре [7].

Цель данной работы заключается в изучении механического поведения и структуры аморфной пленки поли-L-лактида в процессе ее одноосной деформации в различных жидких средах (алифатические углеводороды и спирты).

В работе впервые показано, что в присутствии жидких адсорбционно-активных сред значительно увеличивается деформируемость аморфного стеклообразного поли-L-лактида: до 100–150% в н-гептане и до 500% в этаноле. Развитие больших пластических деформаций протекает по механизму крейзинга и сопровождается формированием фибриллярно-пористой структуры. Растяжение до высоких степеней деформации (более 300%) в

спиртах приводит к интенсивной кристаллизации пленок ПЛА.

В качестве объектов исследования использовали промышленную неориентированную пленку аморфного ПЛА марки Cargill DOW, США ($M_w = 2 \cdot 10^5$, полидисперсность 1.603, температура стеклования 63°C, толщина 300 мкм). Пленки в виде двухсторонних лопаток с размером рабочей части 6 × 20 мм одноосно деформировали на приборе Instron со скоростью 25%/мин при температуре 20–25°C на воздухе и в средах н-гептана (ч.д.а.), этанола (96%, х.ч.) и изопропанола (х.ч.).

Структуру деформированных образцов исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) на установке Nanostar (“Bruker AXS”) с двухмерным координатным детектором на CuK_α -излучении при точечной коллимации первичного пучка; угловое разрешение 7'. Морфологические исследования проводили на оптическом поляризационном микроскопе “Карл-Цейсс” (Иена) и сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA (сколы готовили по методике хрупкого разрушения в жидком азоте и напыления золотом). Теплофизические свойства образцов изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Mettler-TA4000 (ячейка DSC-30) в температурном интервале 25–200°C со скоростью нагрева 10°C/мин.

На рис. 1 представлены динамометрические кривые, полученные в процессе одноосной деформации пленки ПЛА на воздухе и в жидких средах. Они имеют традиционный вид кривых с пределом вынужденной эластичности. Наблюдали резкое снижение его величины в жидких средах до 15–20 МПа по сравнению с процессом на воздухе (61 МПа). Второй обнаруженный факт – увеличение разрывных удлинений при переходе от деформации на воздухе (11%) к растяжению в гептане (100–150%) или в спиртах (400–500%).

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Национальный исследовательский центр
“Курчатовский институт”, Москва

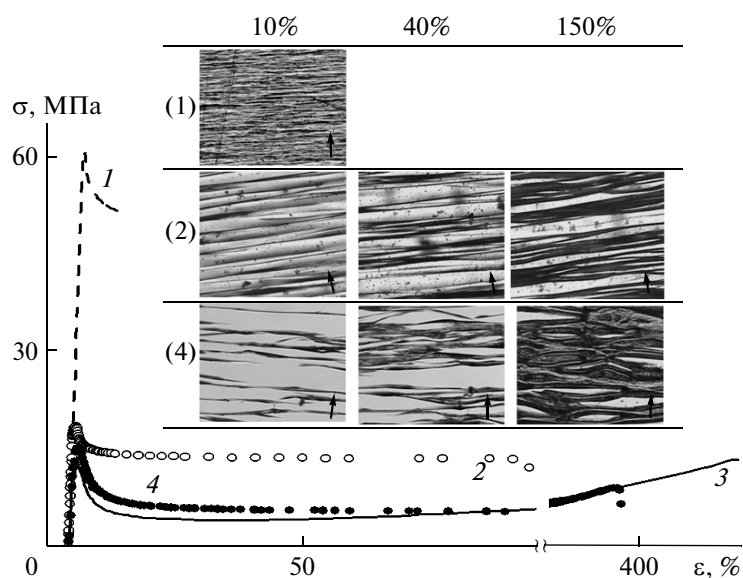


Рис. 1. Динамометрические кривые пленки ПЛА, полученные на воздухе (1), в среде гептана (2), этанола (3) и изопропанола (4). На врезке — оптические фотографии (увеличение в 100 раз) поверхности полимера, деформированного на воздухе (1), в гептане (2) и изопропаноле (4) до 10, 40 и 150%. Стрелками на фотографиях обозначено направление, в котором проводили растяжение.

Фотографии поверхностей образцов ПЛА при разных степенях деформации показаны на врезке к рис. 1. На всех изображениях видны трещины, ориентированные перпендикулярно направлению растяжения, которые представляют собой крейзы. Их морфология зависит от природы среды, в которой проводят деформирование пленки ПЛА.

Наблюдаемые различия, по-видимому, связаны как с уровнем напряжения, при котором происходит зарождение крейзов, так и с совместимостью среды с полимером. Из литературных данных известно [1], что ни *n*-гептан (параметр растворимости $7.4 \text{ кал}^{1/2} \text{ см}^{-3/2}$), ни использованные в работе алифатические спирты (параметр растворимости этанола $12.9 \text{ кал}^{1/2} \text{ см}^{-3/2}$) не являются растворителями для ПЛА (параметр растворимости $10.0\text{--}10.3 \text{ кал}^{1/2} \text{ см}^{-3/2}$), т.е. представляют собой жидкие адсорбционно-активные среды. Однако в настоящей работе экспериментально было обнаружено, что ПЛА ограниченно набухает в среде этанола при комнатной температуре — через две недели содержание спирта в полимере составило 7 мас. %. Действие механического напряжения способствует ускорению проникновения спирта в ПЛА и, в первую очередь, в объем формирующихся крейзов, что, по-видимому, оказывает влияние на механизм их дальнейшего развития.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследовали морфологию хрупкого скола пленки ПЛА, деформированной в этаноле на 30%. Обнаружено, что она представляет собой

структуру, сформированную по механизму классического крейзинга [8]. Важно отметить, что крейзы являются проницаемыми для жидкостей. Действительно, образцы, деформированные в жидких средах, легко окрашиваются раствором красителя родамина С. Блочные области ПЛА в этом случае остаются непрокрашенными.

Методом МУРР проведено исследование структуры пленок, деформированных в различных условиях. На рис. 2 представлены малоугловые рентгенограммы исходной пленки ПЛА, а также после ее деформирования в среде гептана и этанола на 25% и показаны типичные кривые распределения интенсивности рентгеновского рассеяния в меридиональном и экваториальном направлениях. Видно, что в отличие от исходной изотропной аморфной пленки деформированные образцы дают два типа рефлекса во взаимно перпендикулярных направлениях: узкий штрих на меридиане от стенок крейзов и вытянутое вдоль экватора рассеяние от системы разобщенных в пространстве ориентированных фибрилл, соединяющих стенки крейзов.

Подобные картины МУРР характерны для стеклообразных полимеров, содержащих крейзы [9, 10]. Однако есть значительное отличие от ранее изученных систем с классическими крейзами. Оказалось, что экваториальная составляющая рассеяния деформированного ПЛА имеет диффузный характер, хотя обычно на подобной кривой наблюдается интерференционный максимум, который характеризует расстояние между центрами фибрилл. Отсутствие максимума на кривой рассеяния

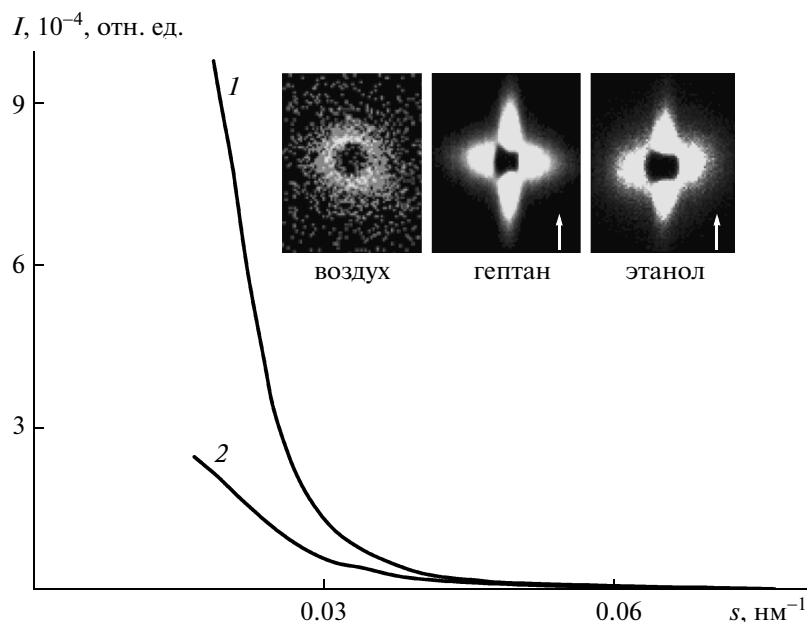


Рис. 2. Меридиональное (1) и экваториальное (2) распределения интенсивности МУРР для ПЛА, деформированного в гептане на 25% (перенесен в н-декан); съемка проводилась в жидкости. В качестве координаты рассеяния использовали величину модуля вектора рассеяния $s = 2\sin(\varphi/2)/\lambda$, где φ – угол рассеяния, $\lambda = 0.154$ нм – длина волны рентгеновского излучения. На врезке – малоугловые рентгенограммы исходной пленки и деформированных в среде гептана (затем перенесен в н-декан) и этанола (затем перенесен в н-бутанол) на 25%. Стрелкой показано направление растяжения ПЛА.

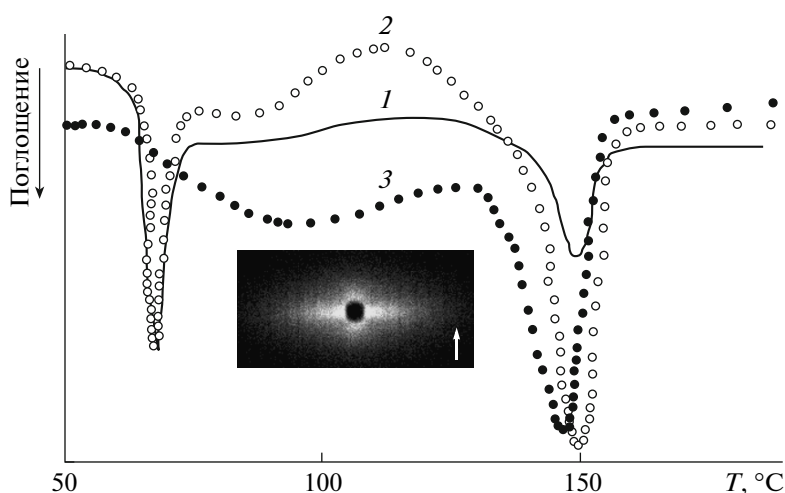


Рис. 3. Кривые ДСК (1) исходной пленки ПЛА и деформированной в среде этанола на 100 (2) и 400% (3). На врезке – малоугловая рентгенограмма образца (3). Стрелкой показано направление растяжения полимера.

может указывать как на нерегулярное расположение отдельных фибрилл в крейзах, так и на широкое распределение значений диаметра фибрилл.

Используя метод Порода, модифицированный для ориентированных систем [9, 10], определили диаметр фибрилл, соединяющих стенки крейзов. Принимали, что концентрация фибриллизованного материала в крейзах ПЛА составляет 0.25, как и для ПЭТФ, деформированного по механиз-

му крейзинга в жидких средах [11]. Расчетный диаметр фибрилл аморфного ПЛА составил примерно 17 нм.

Теперь рассмотрим особенности структуры пленки ПЛА, растянутой до больших степеней деформации (выше 350%) в среде алифатических спиртов. На рис. 3 представлены кривые ДСК для исходной аморфной пленки ПЛА и деформированной в среде этанола на 100 и 400%. Видно, что

поведение образца со степенью деформации 100% аналогично исходной пленке: в области 90–130°C происходит кристаллизация полимера, после чего начинается процесс плавления, температурный пик которого лежит в области 150°C. Степень кристалличности для этих образцов, определенная с учетом кристаллизационных процессов, происходивших непосредственно в ячейке ДСК, не превышала 10%. Поведение пленки ПЛА, деформированной в этаноле на 400%, несколько иное. Наблюдаются два четких перехода: стеклование в виде ступеньки со средней температурой стеклования немного выше, чем для исходного ПЛА (порядка 75–80°C), и пик плавления вблизи 150°C. Рассчитанная его степень кристалличности составила 35% (отметим, что время соприкосновения образца с этанолом в процессе эксперимента не превышало 20 мин). Ранее подобное поведение наблюдали для аморфных пленок ПЭТФ в процессе их ориентационной вытяжки в гексадекане [11] и алифатических спиртах [12]. Этот факт объясняли локальным пластифицирующим действием жидкой среды и повышенной подвижностью полимерного материала на границе крейз — блочный полимер.

На врезке к рис. 3 представлена картина МУРР образца, закристаллизованного в процессе растяжения в этаноле на 400%. На ней присутствует очень интенсивное анизотропное диффузное рассеяние, вытянутое в направлении, перпендикулярном направлению деформации. Это может свидетельствовать о наличии удлиненных (шелловидных) пор в материале.

Таким образом, в работе показано, что в присутствии жидких адсорбционно-активных сред различной природы одноосное растяжение аморфного ПЛА происходит по механизму классического крейзинга, сопровождающегося образованием фибриллярно-пористой структуры с диаметром фибрилл около 20 нм, и значительно увеличивается его деформируемость. На больших степенях деформации наблюдается значительная перестройка крейзованной структуры, которая сопровождается кристаллизацией полимерной пленки.

Полученные результаты позволяют использовать все ранее накопленные знания и изученные возможности процесса крейзинга в жидких сре-

дах [8] применительно к аморфному полилактиду с целью введения в него разнообразных функциональных наполнителей (красители, антипирены, лекарственные препараты, др.) и создания гибридных и композиционных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 13–03–00652), Министерства образования и науки РФ (соглашение № 14.604.21.0081) и гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-4371.2010.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications / R. Auras, L.-T. Lim, S.E.M. Selke, H. Tsuji. Eds. Hoboken (N.J.): Wiley, 2010. P. 499.
2. Ren J. Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification, Processing, and Applications. Beijing: Tsinghua Univ. Press, B.; Heidelberg: Springer, 2010. P. 302.
3. Garlotta D.A. // J. Polymers and Environ. 2001. V. 9. № 2. P. 63–84.
4. Rasal R.M., Janorkar A.V., Hirt D.E. // Progress in Polym. Sci. 2010. V. 35. № 3. P. 338–356.
5. Liu H., Zhang J. // J. Polym. Sci. B. 2011. V. 49. № 15. P. 1051–1083.
6. Gámez-Pérez J., Velazquez-Infante J.C., Franco-Urquiza E., Pages P., Carrasco F., Santana O.O., MasPOCH M.L. // Express Polym. Lett. 2011. V. 5. № 1. P. 82–91.
7. Kfoury G., Raquez J.-M., Hassouna F., Odent J., Toniazzo V., Ruch D., Dubois Ph. // Frontiers in Chemistry. 2013. V. 1. Art. 32. P. 1–46. doi:10.3389/fchem.2013.00032
8. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Amsterdam: Elsevier, 1995. 410 p.
9. Paredes E., Fischer E.W. // Macromolec. Chem. 1979. V. 180. № 11. P. 2707–2722.
10. Brown H.R., Mills P.J., Kramer E.J. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1985. V. 23. № 9. P. 1857–1867.
11. Ефимов А.В., Щерба В.Ю., Озерин А.Н., Ребров А.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 828–834.
12. Волынский А.Л., Шитов Н.А., Ярышева Л.М., Уколова Е.М., Луковкин Г.М., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 178–184.