

УДК 678.675'126:746.222:746.523

*Д.С. Катрук, В.Є. Левицький, А.С. Масюк, Б.І. Куліш-Пеленська, Х.В. Кисіль,
Ю.В. Ларук*

ВПЛИВ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ НА СТІЙКІСТЬ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІЛАКТИДНИХ МАТЕРІАЛІВ

Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна

Встановлено вплив наповнювачів різної природи (крейди і нативного крохмалю) та пластифікатору (епоксидованої соєвої оливи), їх концентрації і температури процесу на закономірності водопоглинання полілактидних матеріалів. На основі отриманих даних визначено коефіцієнти дифузії води в полілактидних композитах та енергію активації процесу дифузії. Виявлено, що рівноважне водопоглинання розроблених матеріалів є досить високим і становить 3–5 мас.% незалежно від природи додатків, при цьому збільшення температури води приводить до зростання значень водопоглинання. Встановлено, що процес водопоглинання наповнених крохмалем матеріалів на основі полілактиду відбувається швидше і потребує меншої енергії активації процесу. На підставі інфрачервоної спектроскопії виявлено зміщення типових смуг поглинання полілактидних крохмальовмісних матеріалів що свідчить про наявність міжмолекулярних взаємодій в системі. Визначено стійкість розроблених полілактидних матеріалів до кислого і лужного водних середовищ, зокрема, виявлено, що в кислому середовищі крохмальовмісні матеріали відзначаються зменшеною швидкістю деградації порівняно з лужним середовищем. При цьому у лужному середовищі незалежно від складу композиту відбувається руйнуванням зразків з високими значеннями втрати маси. Концентрація лугу впливає як на швидкість деструкції композитів, так і максимальні значення втрати маси, особливо для композитів з невеликим наповненням.

Ключові слова: полілактид, водопоглинання, хімічна стійкість, крохмаль, коефіцієнт дифузії.

DOI: 10.32434/0321-4095-2025-158-1-4-12

Вступ

У зв'язку зі зростаючими екологічними проблемами, пов'язаними з надмірним використанням пластикових матеріалів і накопичення їх відходів, все більша увага приділяється розробленню біodeградебельних полімерних матеріалів, зокрема синтезованих на основі відновлювальних природних ресурсів [1]. Серед таких полімерів найбільший практичний інтерес має полілактид (ПЛА) і композиційні матеріали на його основі [2–4]. Полілактид – це полімер, одержаний поліконденсацією молочної кислоти, з температурою плавлення в діапазоні 170–180°C, що

дозволяє переробляти його відомими методами на стандартному промисловому обладнанні: литтям під тиском, екструзією, 3D друком тощо.

Однак незважаючи на біodeградебельні властивості, промислове використання ПЛА обмежене його недостатніми фізико-механічними характеристиками та низькою теплостійкістю. Одним зі способів покращення властивостей ПЛА є створення композиційних матеріалів на його основі, зокрема з додаванням наповнювачів і модифікаторів різної природи. Серед наповнювачів здатних до біodeградації підвищений інтерес має нативний крохмаль. Використання крохмалю у

© Д.С. Катрук, В.Є. Левицький, А.С. Масюк, Б.І. Куліш-Пеленська, Х.В. Кисіль, Ю.В. Ларук, 2025



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

D.S. Katruk, V.Ye. Levytskyi, A.S. Masiuk, B.I. Kulish-Pelenska, Kh.V. Kysil, Yu.V. Laruk

полімерних матеріалах стає все більш поширеним завдяки його відновлювальності, біодеградабельності та низькій вартості [5,6].

У цей же час одним з найважливіших питань застосування ПЛА та матеріалів на його основі це регулювання процесів деградації, яка відбувається за присутності води. Гідролітична деградація полілактиду приводить до гідролізу ланцюгів макромолекул, зменшення молекулярної маси внаслідок гідролітичного розщеплення естерних зв'язків і утворення водорозчинних олігомерних сполук [7]. На гідролітичну деградацію полілактиду впливають такі фізико-хімічні чинники, як температура, рН середовища, молекулярна маса полімеру, ступінь кристалічності та вміст додатків різної природи.

У зв'язку з цим, виникає необхідність у вивченні особливостей водопоглинання полілактиду та матеріалів на його основі залежно від умов середовища та вмісту додатків, для прогнозування як сфер застосування таких матеріалів так і способів їх подальшої утилізації.

Методика експерименту

У даній роботі для одержання полілактидних композитів використовували полілактид марки Ingeo 2500 HP (виробництва NatureWorks LLC, США). Для наповнення і модифікування полілактиду використовували нативний картопляний крохмаль вищого сорту (ПБП «ВИМАЛ», Україна); епоксидовану соєву оливу (AKESBO, Туреччина) та дрібнодисперсний кальцію карбонат (ч.д.а).

Тверді компоненти висушували за температури 70°C впродовж 4 год, використовуючи вакуум-сушарку типу СВ-30. Полілактидні композити одержували змішуванням дрібнодисперсних компонентів у змішувачі барабанного типу протягом 10–15 хв. Перед змішуванням до полілактиду додавали епоксидовану соєву оливу. Потім суміш гомогенізували завдяки перемішуванню у в'язкотекучому стані на лабораторному екструдері Cellier зі шнеком завдовжки 700 мм і діаметром 25 мм, із подальшим витисканням та охолодженням матеріалу у вигляді стрічки.

Водопоглинання полілактидних композитів визначали згідно ISO 62:2008. Зміну маси фіксували періодичним видаленням зразків із води і зважуванням на вагах з точністю до 1 мг. Зміна маси у відсотках в будь-який момент часу t , (W_t) завдяки поглинанню води визначалася за наступним рівнянням:

$$W_t = \frac{M_B - M_C}{M_C} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де M_C і M_B – маса сухого зразка (початкова) і маса

зразка після перебування у воді, відповідно.

Значення максимального водопоглинання W_M розраховували як середнє значення кількох послідовних вимірювань, які не показали помітних змін значень водопоглинання.

Збільшення маси внаслідок водопоглинання може бути виражене через два параметри: коефіцієнт дифузії D і максимальне водопоглинання W_M , використовуючи наступне рівняння:

$$\frac{W_t}{W_M} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left[-\left(\frac{Dt}{h^2}\right)\pi^2\right], \quad (2)$$

де h – товщина зразків.

Значення коефіцієнту дифузії D обчислювали згідно з рівнянням:

$$D = \frac{\pi h^2 (W_2 - W_1)^2}{16 M_M^2 (t_2^{1/2} - t_1^{1/2})^2}, \quad (3)$$

де $\frac{(W_2 - W_1)^2}{(t_2^{1/2} - t_1^{1/2})^2}$ – це синус кута α з графіку залежності W_t від $t^{1/2}$.

Енергії активації дифузії води (E_a) для композитів ПЛА визначали за допомогою рівняння Арреніуса (4), побудувавши графік залежності $\ln D$ від $1/T$:

$$\ln D = -\frac{E_a}{RT} + \ln D_0, \quad (4)$$

де D – коефіцієнт дифузії у зразку; D_0 – початковий коефіцієнт дифузії; E_a – енергія активації дифузії води; R – універсальна газова стала і T – температура.

Для досліджень був використаний спектрометр «Spectrum Two» (PerkinElmer, UK) з діамантовою приставкою порушеного повного внутрішнього відбиття UATR. Спектральна роздільна здатність становила 0,4 см⁻¹; діапазон сканування – від 4000 см⁻¹ до 400 см⁻¹; кількість сканувань – 32. Інтерпретацію отриманих результатів виконували з допомогою перетворення Фур'є. Прилад оснащений:

– стандартною приставкою на пропускання для зразків у таблетці з KBr та в розчинах;

– універсальною приставкою порушеного повного внутрішнього відбиття (ППВВ, ATR), завдяки якій є можливість одержувати спектри твердих зразків, розчинів та плівок без пробопідготовки.

Хімічну стійкість полілактидних матеріалів до дії розчинів сульфатної кислоти та натрій гідроксиду оцінювали згідно ISO 2812-1:2007.

Результати та обговорення

Підвищений інтерес до дії води на полімерні матеріали викликаний низкою чинників, зокрема практичною значимістю інформації про взаємодію води з матеріалом і зміною його властивостей. Полілактидні матеріали, завдяки здатності до біодеградації, починають широко використовуватись як пакувальні матеріали, одноразові вироботи тощо. При цьому вода та вологе повітря — середовище, з яким найчастіше стикаються полімерні матеріали та вироботи на їхній основі під час експлуатації та після утилізації на звалищах. Тому дані про сорбційні властивості матеріалу і дифузію води необхідні для прогнозування поведінки цих матеріалів у вологих середовищах, оцінки їх працездатності та впливу води на деградацію полімеру.

Для надання полілактидним матеріалам необхідних експлуатаційних та технологічних властивостей проводять їх модифікування наповнювачами різної природи, що дозволяє направлено впливати на їх морфологію [8,9].

Для встановлення впливу вмісту наповнювачів — крохмалю та карбонату кальцію — були проведені дослідження з водопоглинання одержаних полілактидних матеріалів. Результати кінетичних залежностей водопоглинання полілактиду залежно від вмісту крохмалю наведені на рис. 1.

Як видно, водопоглинання полілактидних матеріалів відбувається стадійно. На першій стадії до 10 год витримки у воді швидкість водопоглинання досить висока, після чого спостерігається сповільнення водопоглинання і вихід на рівноважні значення. Слід відзначити, що введення в полілактид крохмалю дещо пришвидшує водопоглинання на початковій стадії, що, очевидно пов'язано з розрихленням структури полімеру і

утворенням перехідних адсорбційних шарів навколо частинок наповнювача [10]. Очевидно, на початковому етапі ступінь набрякання гідрофобних полімерів тим вище, чим більше додатків є у їх складі. Слід відзначити, що зростання температури води сприяє швидшому встановленню рівноважного водопоглинання. При цьому відзначається незначне зростання значень водопоглинання при довготривалій витримці полілактиду у воді, що обумовлено пластифікуючою дією води, яка приводить до збільшення гнучкості і полегшення орієнтації макромолекул ПЛА. У цей же час практично для всіх гідрофільних полімерів при їх тривалому контактуванні з водою на кінетичних кривих водопоглинання з'являється максимум, пов'язаний з процесом вимивання полімеру (десорбції в рідку фазу) [11].

Досліджено вплив температури водного середовища та компонентного складу на значення рівноважного водопоглинання (табл. 1).

На підставі проведених досліджень встановлено, що максимальне водопоглинання полілактидних матеріалів є незначним і знаходиться в діапазоні 3,3–4,4 мас.%. Поглинання води

Таблиця 1
Рівноважне водопоглинання композитів на основі ПЛА за різних температур

Склад композиції, мас.%				Рівноважне водопоглинання, W_m , %	
ПЛА	ЕСО	крейда	крохмаль	3 ⁰ С	20 ⁰ С
100	—	—	—	0,87	0,91
94	1	5	—	1,68	3,94
70	10	10	10	3,36	4,42
65	12	3	20	1,70	3,82

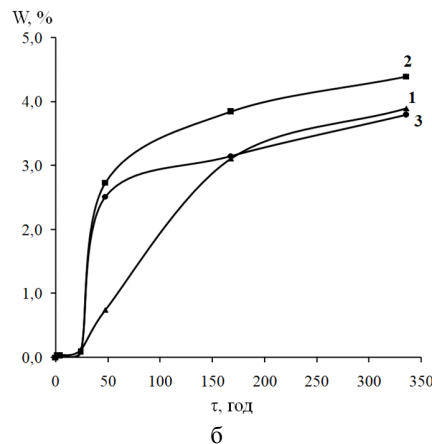
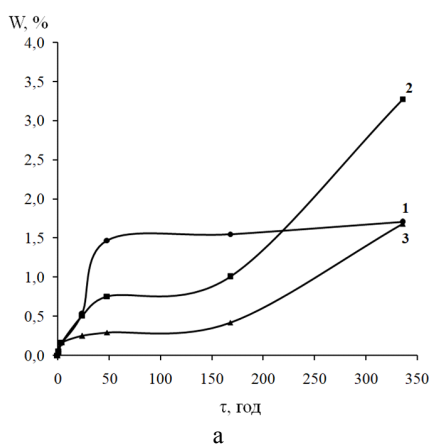


Рис. 1. Залежність водопоглинання полілактидних матеріалів від часу. Вміст крохмалю, мас.%: (1) 0; (2) 10; (3) 20. Температура водного середовища: (а) 3⁰С; (б) 20⁰С

полілактидними зразками було вищим протягом перших періодів досліджень і поступово зменшувалася до тих пір, поки не відбулося насичення матеріалу, що свідчить про класичне явище дифузії Фіккіана.

Температура води також впливає на водопоглинання полілактидних матеріалів. З підвищенням температури швидкість процесу дифузії води через матеріал збільшується, оскільки зростає рухливість макромолекул полілактиду, що в свою чергу сприяє формуванню міжмолекулярних «порожнин», через які можуть дифундувати молекули води. Внаслідок збільшення кількості і розмірів міжмолекулярних «порожнин» спостерігається зростання максимального водопоглинання полілактидних матеріалів.

Для встановлення можливих змін у надмолекулярній структурі полілактиду, а також встановлення характеру міжмолекулярних взаємодій між функціональними групами компонентів системи були проведені ІЧ спектроскопічні дослідження (рис. 2).

Для полілактиду, незалежно від природи його додатків і ступеня кристалічності [12], характерними є смуги поглинання на ділянці 1000–1200 cm^{-1} з найбільшою інтенсивністю, що зумовлені валентними симетричними і антисиметричними коливаннями етерної групи $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$. Для всіх зразків також відзначено смуги поглинання, що відповідають валентним симетричним і антисиметричним коливанням зв'язку $\text{C}-\text{H}$ метиленової групи в інтервалах 1340–

1400 cm^{-1} і 1440–1470 cm^{-1} . Інтенсивна смуга поглинання, яка спостерігається при 1730–1780 cm^{-1} , може бути віднесена до валентних коливань карбонільної групи $\text{C}=\text{O}$ в полілактиді.

Інтенсивні смуги для композитів з крохмалем в межах 1200–700 cm^{-1} , очевидно, пов'язані з валентними коливаннями груп $\text{C}-\text{OH}$ і з етерними зв'язками $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, які є всередині кожного глюкопіранозного кільця, та етерним зв'язком, що з'єднує сусідні кільця. Варто відзначити, що в даній ділянці, окрім валентних коливань $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{C}$ зв'язків є характерними і деформаційні коливання $-\text{CH}_2$ та $-\text{CH}_3$ груп. При цьому прояв усіх типів поглинання гідроксильної групи залежить від того, до якого атома вуглецю елементарної ланки крохмалю приєднана гідроксильна група, чи є ця група «вільною» або пов'язаною внутрішньомолекулярними або міжмолекулярними водневими зв'язками.

Для наповнених крохмалем та модифікованих ЕСО полілактидних матеріалів спостерігається незначна зміна інтенсивності характеристичних смуг і деякі з них зміщені порівняно з вихідним полілактидом, що, на нашу думку, свідчить про наявність у системі міжмолекулярних взаємодій, зокрема водневих зв'язків та проходження часткової кристалізації полілактиду під впливом компонентів системи. Відзначено, що введення в систему дисперсного карбонату кальцію в цілому не впливає на характер спектроскопічних кривих полілактиду.

Отримані результати дозволяють зробити припущення про утворення перехідних адсорбційних шарів крохмаль-полілактид завдяки водневим зв'язкам, виникнення яких буде сприяти процесам дифузії води в полілактидний композит.

На підставі отриманих даних кінетики водопоглинання були визначені коефіцієнти дифузії води в розроблених полілактидних матеріалів залежно від температури та вмісту крохмалю (табл. 2).

Таблиця 2

Коефіцієнт дифузії води в матеріалах на основі ПЛА за різних температур

Склад композиції, мас.%				Коефіцієнт дифузії, $D \cdot 10^{12}$, m^2/s	
ПЛА	ЕСО	крейда	крохмаль	3°C	20°C
100	–	–	–	2,45	3,01
94	1	5	–	1,43	1,63
70	10	10	10	3,52	3,78
65	12	3	20	3,40	3,61

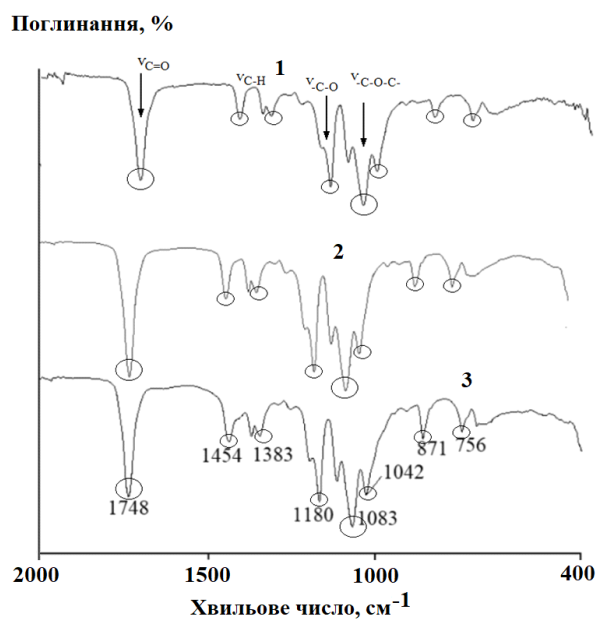


Рис. 2. ІЧ спектри полілактиду та композитів на його основі. Вміст крохмалю, мас. %: (1) 0; (2) 10; (3) 20

Масоперенесення води в непористих (в кінетичному і сорбційному відношенні) полімерних матеріалах має дві особливості: 1) дифузія молекул в матеріалі, який складається з аморфної і кристалічної фаз, що відрізняються дифузійними властивостями, здійснюється переважно через аморфну частину полімеру, тоді як дифузійною провідністю кристалітів можна знехтувати; 2) міграція молекул води проходить шляхом її дифузії не по жорстко фіксованим порам, а через «пустоти» в матриці полімеру, які хаотично з'являються і зникають внаслідок теплового руху сегментів макромолекул, відповідно до законів ймовірності. При цьому, на процес дифузії суттєвий вплив буде мати і природа додатків [12].

Відзначається суттєве зменшення коефіцієнта дифузії ПЛА після введення ЕСО та крейди, це, в більшій мірі, обумовлено зростанням ступеня кристалічності полілактиду, оскільки частинки наповнювача діють як центри кристалізації ПЛА. Також руху води можуть частково заважати молекули ЕСО завдяки своїм гідрофобним властивостям. У цей же час, введення крохмалю, який за своєю природою є гідрофільним, призводить до суттєвого зростання коефіцієнта дифузії води. На нашу думку, молекули крохмалю можуть виступати центрами адсорбції води, тим самим сприяючи її дифузії в глибину полімеру. Також, на нашу думку, в розроблених композитах, можливе утворення перехідних адсорбційних шарів крохмаль–ПЛА, які можуть сприяти дифузії молекул води на межі розділу фаз.

Виявлено, що коефіцієнт дифузії, незалежно від вмісту додатків, зростає із збільшенням температури води. Температурна залежність коефіцієнта дифузії в полімерних матеріалах добре апроксимується рівнянням Арреніуса (4). На підставі отриманих даних була розрахована енергія активації процесу дифузійного водопоглинання ПЛА. На рис. 3 наведено значення енергії активації (E_a) процесу водопоглинання композитів на основі ПЛА.

Встановлено, що введення крохмалю приводить до зменшення енергії активації процесу водопоглинання. Такі закономірності пов'язані, перш за все, з розрихленням структури ПЛА під дією як органічного наповнювача, так і гідрофільною природою крохмалю. У той же час приріст значень E_a для композиту з ЕСО та крейдою вказує на необхідність додаткової енергії молекулам води для дифузії в матрицю через бар'єрний ефект від частинок крейди, гідрофобних молекул ЕСО та кристалітів ПЛА.

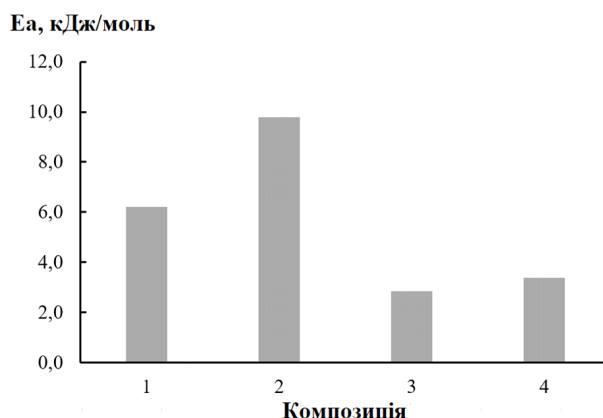


Рис. 3. Вплив складу композиції на енергію активації процесів дифузії води в ПЛА: 1 – ненаповнений ПЛА; 2 – ПЛА 94 мас.%, ЕСО 1 мас.%, крейда 5 мас.%; 3 – ПЛА 70 мас.%, ЕСО 10 мас.%, крейда 10 мас.%, крохмаль 10 мас.%; 4 – ПЛА 65 мас.%, ЕСО 12 мас.%, крейда 3 мас.%, крохмаль 20 мас.%

Під час експлуатування полімерні композиційні матеріали піддаються, окрім дії води, також дії водних розчинів кислот або лугів, які є хімічно активними середовищами, що складаються з різноманітних типів кінетичних одиниць: молекул води і електроліту, гідратованих молекул і йонів тощо. Перенесення такого багатокомпонентного середовища через полімерний матеріал має складний фізико-хімічний характер і залежить від природи, концентрації і температури середовища, компонентного складу композиту. При цьому, значення рН середовища значно впливає на проходження гідролітичної деградації полілактиду, зокрема під час компостування у промислових та домашніх умовах.

У зв'язку з цим при розробленні полімерних композиційних матеріалів слід враховувати взаємодію агресивного середовища з полімерною матрицею, наповнювачем та модифікаторами. Доцільним також є вивчення впливу наповнювача на хімічну стійкість отриманих композитів.

Перш за все, слід відзначити, що полілактид здатний руйнуватись через механізм гідролізу: вода розриває естерні зв'язки. При цьому, можна виділити два режими деградації: 1) якщо швидкість гідролізу вище швидкості дифузії, відбувається поверхнева або гетерогенна деградація і лише полімерна поверхня зазнає деградації та ерозії (тобто втрати маси), а основна маса залишається неушкодженою. Форма зразка залишається незмінною, але його об'єм з часом зменшується; 2) якщо проникнення води відбувається набагато швидше, ніж споживання води, відбувається однорідна або

об'ємна деградація: швидкість деградації по суті однакова в кожній точці матриці, і об'єм не помітно змінюється в часі. Втрати маси спостерігаються через певний часовий проміжок, коли розшарування ланцюгів призводить до утворення олігомерних продуктів, які є достатньо мобільними, щоб дифундувати через матрицю в навколишнє середовище. Під час гідролізу може спостерігатися початкове підвищення ступеня кристалічності [13], що можна пояснити двома основними причинами: кращою деградацією аморфної фази та формуванням нових кристалічних утворень, трансформованих з аморфних ланцюгів. Останнє явище, ймовірно, прискорюється сусідніми молекулами води, олігомерами або мономерами, що може полегшити рухливість ланцюга. При цьому, для багатокомпонентних систем гідроліз може відбуватися за іншим механізмом, що перш за все, залежить від природи додатків (гідрофільні чи гідрофобні), їх впливу на морфологію ПЛА (збільшення чи зменшення ступеня кристалічності та розміру кристалітів) та їх концентрації.

Результати дослідження впливу органічного наповнювача — крохмалю — на стійкість полілактидних композитів до дії розчинів H_2SO_4 наведені на рис. 4.

Виявлено, що значення рН водного середовища значно впливає на гідролітичну деградацію ПЛА, оскільки діє як на механізм реакції так і на кінетику проходження реакції. Як правило, реакції деструкції полілактиду можуть відбуватися шляхом гідролітичної деградації естерних груп у різні способи: кислотна каталізація, основна каталізація та без каталізації.

Слід відзначити, що композити після 13 діб експозиції в 5%-му розчині H_2SO_4 відзначаються

різною дифузійною поведінкою. Матеріали, що не містять крохмалю, відзначаються незначною втратою маси. Це, очевидно, є наслідком кислого вимивання компонентів та водорозчинних продуктів із композиту під час деградації ПЛА у водному середовищі. Введення крохмалю в ПЛА композит, приводить до зростання хімічної стійкості у кислому середовищі. Виявлено, що механізм гідролізу при кислому рН відбувається за допомогою ланцюгового розщеплення. У цьому випадку розщеплення кінцевих естерних груп сприяє більш швидкій втраті маси полімеру в результаті отримання розчинних низькомолекулярних полілактидних олігомерів. Реакція не залежить від довжини ланцюга і протікає через кінцеву $-OH$ групу.

Виявлено вплив лужного середовища на хімічну стійкість розроблених полілактидних матеріалів (рис. 5 і 6).

На підставі результатів досліджень виявлено, що не залежно від складу композиції під час їх експозиції у лужному середовищі для всіх зразків характерна значна втрата маси. Ця втрата відноситься до вилугування компонентів і водорозчинних продуктів переважно молочної кислоти та ймовірно низькомолекулярних олігомерів із композиту під час деградації ПЛА у воді.

Візуальні спостереження також показали, що полілактидні композити, які були занурені в розчини лугу, незалежно від його концентрації, втрачали прозорість і стали крихкими. Слід відзначити, що полілактидний композит, з найвищим вмістом крохмалю (20 мас.%) на 7 день експозиції в розчині лугу зазнав значних руйнувань під дією середовища. Таким чином, виявлено, що значення рН має великий вплив на швидкість деградації полілактиду.

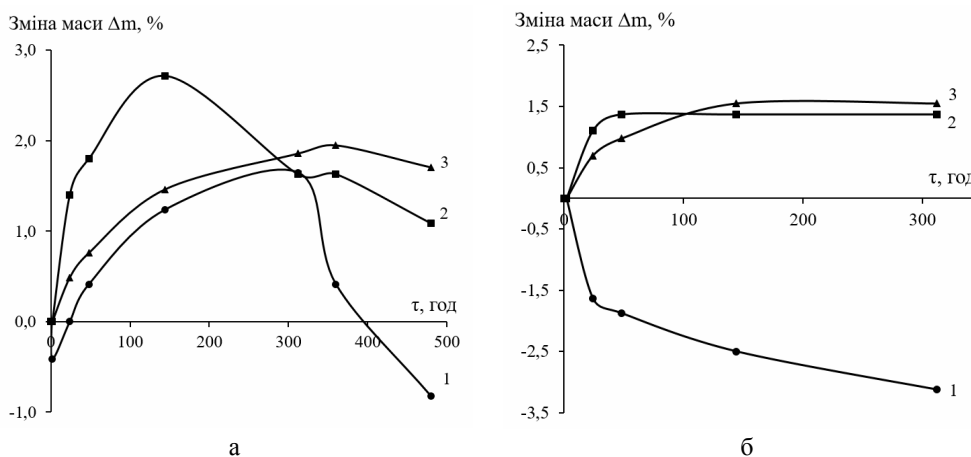


Рис. 4. Вплив наповнювача на хімічну стійкість (зміну маси) композитів до дії кислоти. Концентрація розчину H_2SO_4 : (а) 0,5%; (б) 5%. Вміст крохмалю, мас.%(1) 0; (2) 10; (3) 20

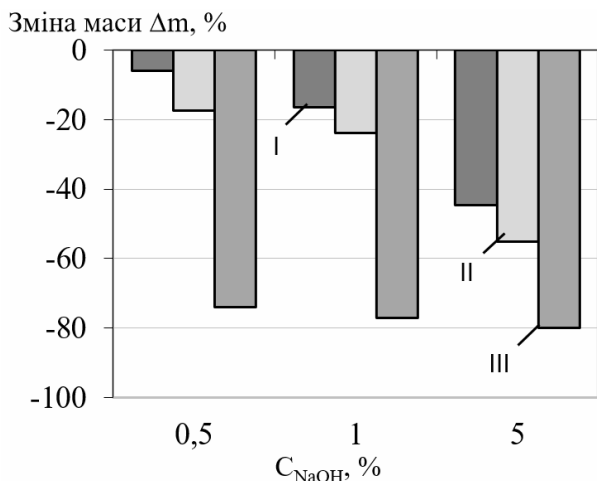


Рис. 5. Хімічна стійкість (зміна маси) ПЛА композитів в лужному середовищі (7 день експозиції). Вміст крохмалю, мас.‰: (I) 0; (II) 10; (III) 20

Отримані результати підтверджують можливість використання органічного наповнювача (крохмалю) для регулювання процесів гідролізу ПЛА в нейтральному, кислому та лужному середовищах. Це дозволяє направлено регулювати здатність полілактидних матеріалів до біодеградації в умовах навколишнього середовища та компостних умовах, що буде сприяти розширенню можливих сфер використання таких матеріалів.

Висновки

На підставі отриманих експериментальних даних виявлено вплив органічного наповнювача (крохмалю), його вмісту та температури водного середовища на закономірності водопоглинання полілактидних матеріалів. Встановлено, що рівноважне водопоглинання ПЛА матеріалів є

значним і становить 3,3–4,4 мас.‰, а процес водопоглинання відбувається у дві стадії. Розраховано коефіцієнти дифузії та енергію активації процесів водопоглинання полілактидних матеріалів.

Виявлено вплив компонентів системи на хімічну стійкість ПЛА композитів, зокрема, після 13 діб експозиції в 0,5% і 5%-му розчині H_2SO_4 ПЛА матеріали відзначаються двостадійною дифузійною поведінкою і коефіцієнт набрякання зразків становить 1,0–1,5 мас.‰. Введення крохмалю сприяє незначному зростанню хімічної стійкості у кислому середовищі, що, ймовірно, пов'язано зі змінами в морфології полілактиду: зростанням ступеня його кристалічності та ущільненням структури. Встановлено, що не залежно від компонентного складу під час експозиції ПЛА композитів у 0,5–5% розчині NaOH для всіх зразків характерна значна втрата маси 20–80 мас.‰, що, очевидно, обумовлено вилугуванням наповнювача та водорозчинних продуктів із композиту під час деградації полілактиду у лужному середовищі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Ebnesajjad S.* Handbook of biopolymers and biodegradable plastics. – New York: Elsevier, 2013. – 462 p.
2. *Physicomechanical* and thermophysical characteristics of starch-containing polyactide materials for 3D printing / Masiuk A.S., Levitskyi V.Y., Kulish B.I., Kechur D.I., Humenetskyi T.V., Bilyi L.M. // *Mater. Sci.* – 2023. – Vol.58. – P.554-559.
3. *Synthesis* and biological application of polylactic acid / Li G., Zhao M., Xu F., Yang B., Li X., Meng X., et al. // *Molecules.* – 2020. – Vol.25. – Art. No. 5023.

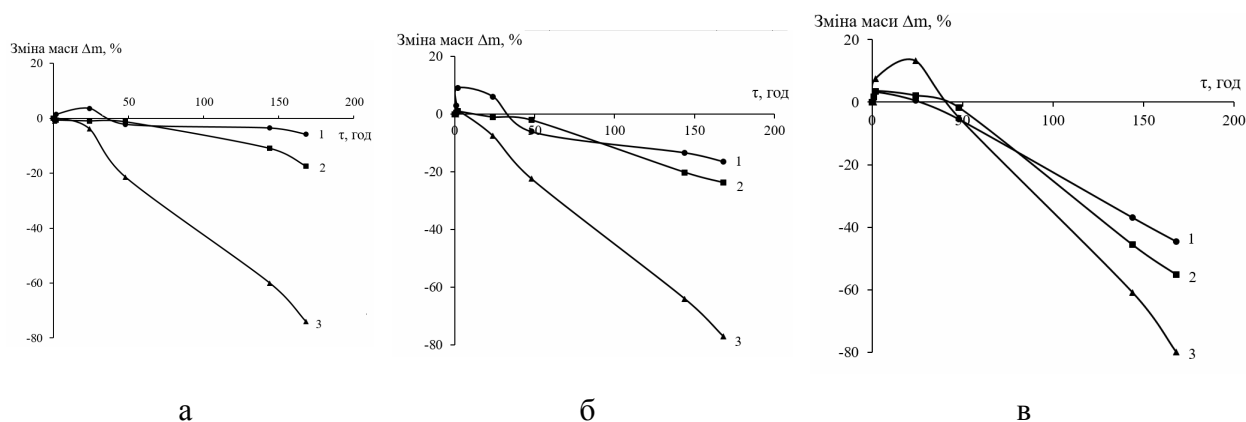


Рис. 6. Вплив наповнювача на хімічну стійкість (зміну маси) композитів до дії лугу. Вміст крохмалю, мас.‰: (а) 0; (б) 10; (в) 20. Концентрація розчину NaOH: (а) 0,5%; (б) 1%; (в) 5 %

4. Critical review on polylactic acid: properties, structure, processing, biocomposites, and nanocomposites / Ranakoti L., Gangil B., Mishra S.K., Singh T., Sharma S., Ilyas R.A., et al. // *Materials*. – 2022. – Vol.15. – Art. No. 4312.

5. Aleksanyan K.V., Rogovina S.Z., Ivanushkina N.E. Novel biodegradable low density polyethylene–poly(lactic acid)–starch ternary blends // *Polym. Eng. Sci.* – 2020. – Vol.61. – P.802–809.

6. Zhang J.-F., Sun X. Mechanical properties of poly(lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride // *Biomacromolecules*. – 2004. – Vol.5. – No. 4. – P.1446–1451.

7. Polylactic acid (PLA) / Paul A., Sreedevi K., Sharma S.S., Anjana V.N. // *Handbook of Biopolymers*. – 2023. – P.1195–1227.

8. Morphology and properties of thermoplastic composites with modified silicate fillers / Levyts'kyi V.E., Masyuk A.S., Bialopiotrowicz T., Bilyi L.M., Humenets'kyi T.V. // *Mater. Sci.* – 2018. – Vol.54. – P.48–54.

9. Influence of silicate nucleation agent modified with polyvinylpyrrolidone on the morphology and properties of polypropylene / Levytskyi V.E., Masyuk A.S., Bilyi L.M., Bialopiotrowicz T., Humenetskyi T.V., Shybanova A.M. // *Mater. Sci.* – 2020. – Vol.55. – P.555–562.

10. Особливості структуривання в модифікованих поліестерних композитах / Катрук Д.С., Левицький В.Є., Масюк А.С., Куліш Б.І., Мельник Ю.Я. // *Питання хімії та хім. технолог.* – 2020. – № 5. – С.18–23.

11. Investigation of water interaction with polymer matrices by near-infrared (NIR) spectroscopy / Moll V., Bec K., Grabska J., Huck C.W. // *Molecules*. – 2022. – Vol.27. – Art. No. 5882.

12. Resistance of polylactide materials to water mediums of the various natures / Levytskyi V., Katruk D., Masyuk A., Kysil K., Bratychak M., Chopyk N. // *Chem. Chem. Technol.* – 2021. – Vol.15. – No. 2. – P.191–197.

13. Properties and medical applications of polylactic acid: a review / Hamad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y.G. // *Express Polym. Lett.* – 2015. – Vol.9. – No. 5. – P.435–455.

14. Physical and chemical stability of PLA in food packaging / Gerometta M., Rocca-Smith J.R., Domenek S., Karbowski T. // *Reference Module in Food Science*. – 2019.

Надійшла до редакції 25.06.2024

INFLUENCE OF AQUEOUS ENVIRONMENTS ON THE STABILITY OF MODIFIED POLYLACTIDE MATERIALS

D.S. Katruk *, V.Ye. Levytskyi, A.S. Masiuk, B.I. Kulish-Pelenska, Kh.V. Kysil, Yu.V. Laruk

Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

* e-mail: samoiliukd@gmail.com

The effects of fillers of different nature (chalk and native starch) and plasticizer (epoxidized soybean oil), their concentration, and process temperature on the patterns of water absorption of polylactide materials were investigated. Based on the obtained data, the diffusion coefficients of water in polylactide composites and the activation energy of the diffusion process were determined. It was found that the equilibrium water absorption of the developed materials is relatively high and equals to 3–5 wt.%, regardless of the nature of the additives, while an increase in water temperature leads to an increase in water absorption values. It was established that the process of water absorption of materials based on polylactide filled with starch occurs faster and requires less energy to activate the process. Based on the results of infrared spectroscopy, a shift of the typical absorption bands of polylactide starch-containing materials was revealed, indicating the presence of intermolecular interactions in the system. The stability of the developed polylactide materials in acidic and alkaline water environments was determined; in particular, it was found that in an acidic environment, starch-containing materials demonstrate a reduced rate of degradation compared to an alkaline environment. At the same time, in an alkaline environment, the destruction of samples occurs with high values of weight loss, regardless of the composition of the composite. Alkali concentration affects both the rate of destruction of composites and the maximum values of weight loss, especially for composites with a small amount of filler.

Keywords: polylactide; water absorption; chemical resistance; starch; diffusion coefficient.

REFERENCES

1. Ebnesajjad S. *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics*. Elsevier; 2013. 462 p. doi: 10.1016/C2011-0-07342-8.
2. Masiuk AS, Levytskyi VY, Kulish BI, Kechur DI, Humenetskyi TV, Bilyi LM. Physicomechanical and thermophysical characteristics of starch-containing polylactide materials for 3D printing. *Mater Sci*. 2023; 58: 554–559. doi: 10.1007/s11003-023-00698-y.
3. Li G, Zhao M, Xu F, Yang B, Li X, Meng X, et al. Synthesis and biological application of polylactic acid. *Molecules*. 2020; 25: 5023. doi: 10.3390/molecules25215023.
4. Ranakoti L, Gangil B, Mishra SK, Singh T, Sharma S, Ilyas RA, et al. Critical review on polylactic acid: properties, structure, processing, biocomposites, and nanocomposites. *Materials*. 2022; 15: 4312. doi: 10.3390/ma15124312.
5. Aleksanyan KV, Rogovina SZ, Ivanushkina NE. Novel biodegradable low-density polyethylene–poly(lactic acid)–starch ternary blends. *Polym Eng Sci*. 2020; 61: 802–809. doi: 10.1002/pen.25624.
6. Zhang JF, Sun X. Mechanical properties of poly(lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride. *Biomacromolecules*. 2004; 5(4): 1446–1451. doi: 10.1021/bm0400022.

7. Paul A, Sreedevi K, Sharma SS, Anjana VN. Polylactic acid (PLA). In: *Handbook of biopolymers*. Thomas S, Ar A, Chirayil CJ, Thomas B (editors). Singapore: Springer; 2023. p. 1195-1227. doi: 10.1007/978-981-19-0710-4_44.
8. Levyts'kyi VE, Masyuk AS, Bialopiotrowicz T, Bilyi LM, Humenets'kyi TV. Morphology and properties of thermoplastic composites with modified silicate fillers. *Mater Sci*. 2018; 54: 48-54. doi: 10.1007/s11003-018-0157-4.
9. Levytskyi VE, Masyuk AS, Bilyi LM, Bialopiotrowicz T, Humenetskyi TV, Shybanova AM. Influence of silicate nucleation agent modified with polyvinylpyrrolidone on the morphology and properties of polypropylene. *Mater Sci*. 2020; 55: 555-562. doi: 10.1007/s11003-020-00338-9.
10. Katruk DS, Levytskyi VYe, Masyuk AS, Kulish BI, Melnyk YuYa. Osoblyvosti strukturuvannya v modyfikovanykh poliesternykh kompozytakh [Peculiarities of structuring in modified polyester composites]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2020; (5): 18-23. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2020-132-5-18-23.
11. Moll V, Bec KB, Grabska J, Huck CW. Investigation of water interaction with polymer matrices by near-infrared (NIR) spectroscopy. *Molecules*. 2022; 27: 5882. doi: 10.3390/molecules27185882.
12. Levytskyi V, Katruk D, Masyuk A, Kysil K, Bratychak M, Chopyk N. Resistance of polylactide materials to water mediums of the various natures. *Chem Chem Technol*. 2021; 15(2): 191-197. doi: 10.23939/chcht15.02.191.
13. Hamad K, Kaseem M, Yang HW, Deri F, Ko YG. Properties and medical applications of polylactic acid: a review. *Express Polym Lett*. 2015; 9(5): 435-455. doi: 10.3144/expresspolymlett.2015.42.
14. Gerometta M, Rocca-Smith JR, Domenek S, Karbowski T. Physical and chemical stability of PLA in food packaging. *Reference Module in Food Science*. 2019. doi: 10.1016/B978-0-08-100596-5.22471-2.