

ШИФР: «БІОКОМПОЗИТ»

ОСОБЛИВОСТІ МОРФОЛОГІЇ ТА ВЛАСТИВОСТІ
ПОЛІЛАКТИДНИХ КОМПОЗИТІВ З КАЛЬЦІЙФОСФАТНИМИ
НАПОВНЮВАЧАМИ

ЗМІСТ

ВСТУП	3
1. Полілактидні композити з наповнювачами різної природи	5
2. Рентгеноструктурні дослідження полілактиду з кальційфосфат вмісними наповнювачами	8
3. Вплив наповнювача на теплофізичні властивості полілактидних матеріалів	10
4. Вплив природи наповнювача на поверхневу твердість полілактидних матеріалів	13
5. Вплив природи наповнювача на пружно-деформаційні властивості полілактидних матеріалів	16
6. Вплив природи наповнювача та умов термообробки на особливості водопоглинання полілактидних матеріалів	24
7. Вплив природи наповнювача та умов термооброблення на хімічну стійкість полілактидних композитів	26
ВИСНОВКИ	29
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	30

Вступ

Основною проблемою, яка пов'язана з використанням пластмас, є швидке збільшення кількості сміття, особливо в останні десятиліття, а також зменшення кількості джерел сировини для їх виготовлення. Великого значення набуло питання про екологічність пластмас та про їх вплив на навколишнє середовище. Однією з особливостей пластмас є можливість переробки та їх повторного використання. Однак, переробка сміття доволі ускладнена і не дозволяє використовувати перероблені матеріали у багатьох сферах. Крім того деякі матеріали не піддаються переробці (наприклад, реактопласти, гуми). Тому найефективніший вихід – використання біодеградабельних полімерних матеріалів, тобто таких, що здатні до швидкого розкладу в умовах навколишнього середовища під дією зовнішніх чинників (волога, тепло, мікроорганізми, ультрафіолетове випромінювання тощо).

Одним із таких матеріалів є полілактид (ПЛА) – біосумісний біодеградабельний термопласт. Термін його розкладу складає приблизно 2-3 місяці (залежить від умов навколишнього середовища та складу самого полімеру). Крім того, сировиною для нього є щорічно відновлювальні ресурси.

На даний час проводиться багато досліджень, спрямованих на вивчення технологічних властивостей полілактиду та інших біодеградабельних полімерів, їх зміни, а також встановлення можливостей і режимів переробки цих матеріалів у виробі.

Однак, полілактид характеризується порівняно низькою стійкістю до теплової деформації. При нагріванні вище 55-60 °C (температури склування) матеріал легко піддається деформації, що сильно обмежує можливості його використання. Тому з полілактиду не можна виготовляти вироби, які контактують з гарячими тілами чи рідинами, наприклад, одноразовий посуд. Також для полілактиду притаманні властивості, які обмежують його застосування, зокрема висока крихкість, низькі хімічна стійкість, ударна міцність та міцність під час розривання. Тому, виникає потреба в

модифікуванні ПЛА для надання йому необхідних властивостей для конкретного застосування.

Серед методів направленої впливу на морфологію і властивості полімерів, зокрема і полілактиду, найбільш перспективним є розроблення композиційних матеріалів на їхній основі з наповнювачами різної природи (зокрема, гідроксиапатитом, фосфатом кальцію, тальком, силікатами тощо).

1. Полілактидні композити з наповнювачами різної природи

Створення композитів додаванням наповнювача до полілактиду (ПЛА) може вплинути на його реологічні, механічні та теплові властивості, біосумісність. Наприклад, поширені наповнювачі, такі як гідроксиапатит, біоактивні частинки скла, колаген і оксид графену, як правило, є повністю біосумісними та не виключають можливості використання композиту у медицині [1]. Мінеральні наповнювачі, такі як CaCO_3 і тальк, які можуть вводитися в матеріал в кількості до 30%, істотно поліпшують ударну міцність і теплофізичні властивості полімолочної кислоти [2].

Завдяки великій площі поверхні, поліпшеній адгезії по відношенню до матриці і специфічному характеристичному відношенню (співвідношення розмірів) нанонаповнювачі (колоїдний діоксид кремнію, пластинчаста глина і т.д.) мають значні переваги порівняно з традиційними макро- і мікрочастинками (наприклад, тальк, скляні наповнювачі, вуглецеві волокна). Наприклад, нанокомпозити на основі полілактиду і глини мають поліпшені механічні, бар'єрні, оптичні та теплофізичні властивості [3].

Механічні властивості композитів з ПЛА поліпшуються при використанні компатибілізаторів, наприклад, поліпропілену з угрупованнями ангідриду малеїнової кислоти [4].

Для поверхневого щеплення ПЛА використовують мономер гідрофільного акриламиду та малеїновий ангідрид. В результаті отримують ПЛА з більшою гідрофільністю поверхні, що дозволяє отримати композити з кращими властивостями [5].

У якості наповнювачів для ПЛА можна використовувати тальк і гідроксиапатит (ГА). Композити готують змішуванням розплаву полімеру з наповнювачем з подальшим литтям під тиском. Було встановлено, що плавлення суміші призводить до однорідного розподілу неорганічного наповнювача у матриці PLA, але при цьому зменшується молекулярна маса ПЛА. При додаванні тальку збільшується кристалічність ПЛА, оскільки він діє

як нуклеїновий агент [6, 7], при додаванні ГА – зменшується. При чому і тальк, і ГА збільшують в'язкість ПЛА. Міцність на розрив цих композитів залежить від кристалічності ПЛА та міжфазних властивостей між ПЛА та наповнювачем [7].

Швидкість деградації матеріалу ПЛА / н-ГА (наногідроксиапатит) менша, ніж у чистого ПЛА. При тому композит зберігає початкову механічну міцність краще, ніж чистий ПЛА, і характеризується більшим водопоглинанням за рахунок утворення пор в об'ємі. Після 10 тижнів деградації композитний матеріал має міцність на згин 151 МПа, еквівалентну до міцності свіжої кістки дорослої людини (160 Мпа), що дозволяє використовувати композит для відновлення кісткових тканин. Додавання н-ГА частинок також нейтралізує кислотні продукти, що утворюються в процесі деградації полімерних матеріалів [8].

Композити на основі ПЛА з додаванням хітозану та епоксидованого натурального каучуку характеризуються підвищеною міцністю на розрив (до 5%), але меншим відсотковим подовженням при розриві. Каучук служить сумісником для ПЛА і хітозану та підсилює їх міжфазну адгезію, що веде до поліпшення властивостей композиту [9].

Досліджено композити на основі ПЛА з 20 мас.% мінеральних наповнювачів слюди та цеоліту, що відрізняються формою частинок і площею їх поверхні. Цеоліт найкраще розподіляється в полімері. Використання мінеральних наповнювачів призводить до збільшення механічної жорсткості. Спостерігається збільшення температури склування на 4-5 °С внаслідок обмеженої рухливості ланцюгів PLA [10].

Останні результати показують, що включення нанорозмірного монтморилоніту [11, 12], кремнезему (SiO_2) [13, 14] і карбонату кальцію [15] в матриці PLA значно покращує їх термічні, механічні та реологічні властивості, а також знижує проникність і займистість, порівняно зі звичайними мікро- та макрокомпозитами. Однак, щоб досягти нанорозмірного розподілу,

гідрофільний нанонаповнювач повинен бути модифікований для покращення сумісності з матрицею полімеру [16].

Додавання глини також покращує сумісність кремнезему з матрицею ПЛА, при чому, найкраща сумісність досягається при вмісті глини 2 мас.%. Нанокompозити з 2 мас.% глини мали більшу міцність на розрив та найбільше видовження, порівняно з композитами з іншим вмістом (5%, 10%, 15%) та більший модуль пружності. Термостабільність і енергія активації 2 мас.% нанокompозиту є найвищою. Також спостерігається зменшення водопоглинання і збільшення термостабільності [17], збільшення проникності кисню, однак воно було незначним внаслідок поганої дисперсії наночастинок глини в полімерній матриці та їх агломерації [18].

В огляді S.S.Ray, M.Bousmina [19] показано, що введення до складу композитів ПЛА та інших біодеградабельних полімерів навіть невеликих кількостей наночастинок глини дозволяє керувати не тільки фізико-механічними властивостями, а й швидкістю біодеструкції нанокompозитів з урахуванням вимог споживачів.

Дослідженні нанокompозити ПЛА/Ag. Нанорозмірні трубки Ag гомогенно розподіляються в матриці ПЛА. Включення нанотрубок злегка затримує деградацію полімерної матриці, сильно підвищує кристалічність. Агломерація нанотрубок відсутня навіть при високому їх вмісті. Композити володіють антибактеріальними властивостями і можуть використовуватися в медицині [20].

Включення нікель-цинкових феритів NiZn у матрицю ПЛА з додаванням рідкого натурального каучуку (РНК) дозволяє досягти значного збільшення міцності на розрив і модулю Юнга. Композит характеризується однорідною дисперсією NiZn по всій матриці і сильною міжфазною адгезією [21].

Були досліджені властивості композитів на основі полілактиду з додаванням малейованого ПЛА (ПЛА з малейновим ангідридом) і крохмалю у співвідношенні 60/10/30 з додаванням кремнезему (ПЛА/МПЛА/ТПК/SiO₂).

Кремнезем використовувався чистий та модифікований (із включенням амінних груп (A-SiO₂)) [16].

При використанні чистого кремнезему спостерігалася більш пориста структура композиту, ніж для модифікованого. При чому, при тому ж вмісті кремнезему, форма пор була більш регулярною, а розмір був меншим у композитів з модифікованим SiO₂ [16]. Температура склування, плавлення та розкладу не зазнали істотного впливу при додаванні кремнезему. Для чистого кремнезему, видовження збільшувалося, тоді як для модифікованого зменшувалося у міру збільшення вмісту кремнезему, що пов'язано з інтенсивною міжфазною взаємодією між водневими зв'язками ангідридних груп МПЛА, гідроксильними групами крохмалю та аміногрупами кремнезему [16].

2. Рентгеноструктурні дослідження полілактиду з кальційфосфат вмісними наповнювачами

Для встановлення впливу вмісту наповнювача і термічної обробки на надмолекулярну структуру полілактиду були проведені рентгеноструктурні дослідження. Для досліджень був використаний полілактид марки Ingeo 2500 HP, який є полі-L-лактидом. Надмолекулярна структура полілактиду суттєво залежить від умов його переробки та наявності низькомолекулярних додатків.

Також на процес кристалізації полілактиду впливає природа ізомерів, з яких він складається. Відомо, що полі-D,L-лактид за кімнатної температури знаходиться в аморфному фазовому стані, тоді як полі-L-лактид може бути отриманий в аморфно-кристалічному стані, причому ступінь його кристалічності залежно від умов формування зразків може досягати 86%.

На рис. 1 зображені дифрактограми полілактидних матеріалів: вихідного полілактиду; термообробленого полілактиду та полілактиду наповненого 2 % мас. Ca₃(PO₄)₂ і CaHPO₄.

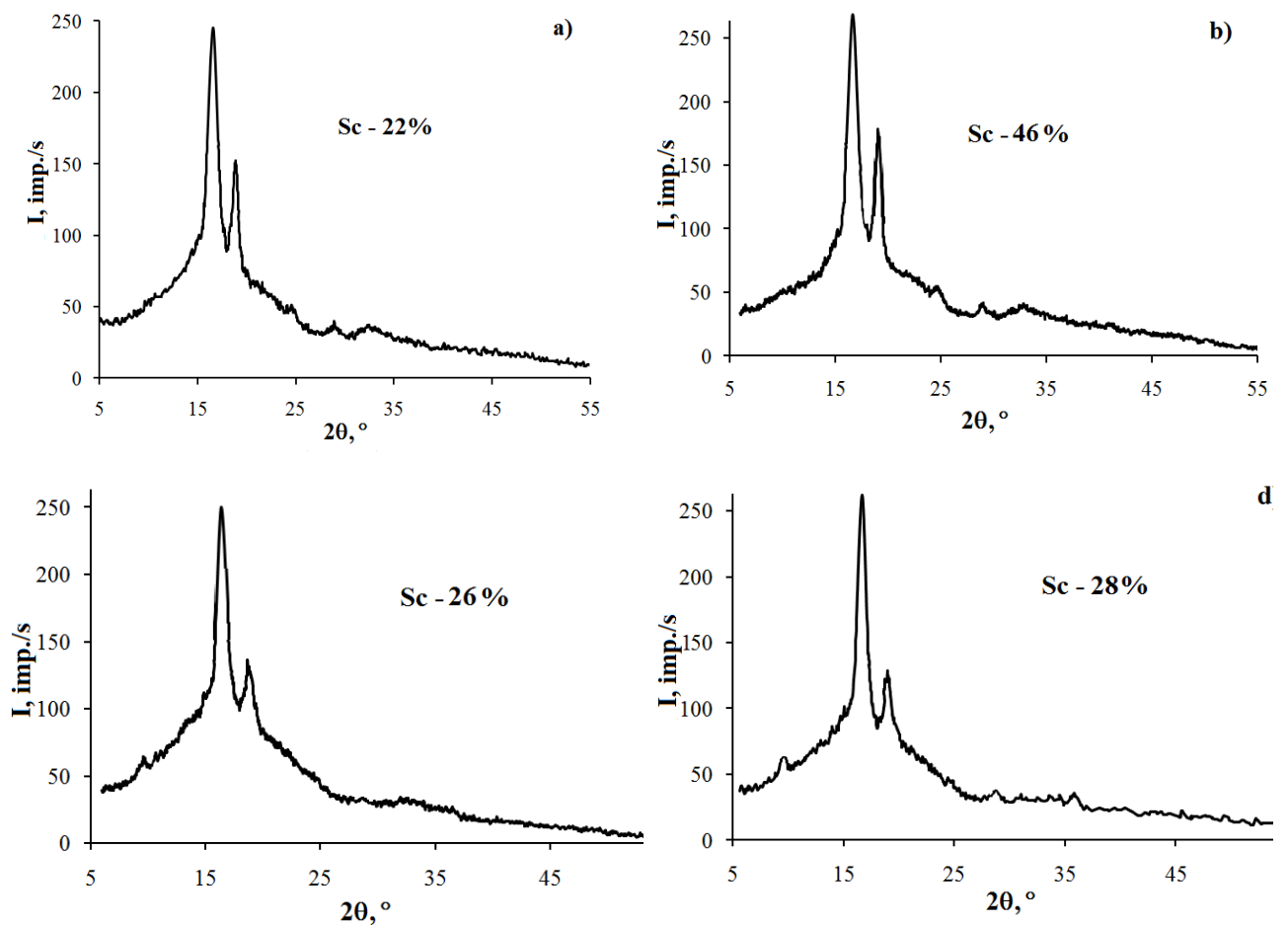


Рис. 1. Дифрактограми полілактидних композитів. а – вихідний полілактид; б – термооброблений полілактид; в – полілактид наповнений 2 % мас. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; г – полілактид наповнений 2 % мас. CaHPO_4 ;

Слід відзначити, що для всіх зразків полілактиду спостерігаються піки за кутів дифракції 2θ : $15-17^\circ$ (кристаліграфічна площина 110 і 200) і $18-19^\circ$ (кристаліграфічна площина 201), які характеризують кристалічну структуру стереорегулярного L-полілактиду. Проведені дослідження показують, що чисті кристаліти ПЛА є типовими орторомбічними або псевдо-орторомбічними кристалами з параметрами решітки: $a = 10,66 \text{ \AA}$, $b = 6,16 \text{ \AA}$, $c = 28,88 \text{ \AA}$, і тип кристалічної структура ПЛА не змінюється навіть під час введення наповнювача. Крім того, на рентгенодифрактограмах наповнених матеріалів можна відмітити зменшення ширини основного рефлексу (при $2\theta - 16,5^\circ$) на половині його висоти. Така зміна інтерпретується як збільшення розмірів кристалітів, що пропорційне зменшенню ширини піку. При цьому, пік при куті $2\theta 18-19^\circ$ для композитів зміщується до менших значень кута дифракції, що може бути пов'язано з епітаксіальною кристалізацією.

Виявлено, що найбільше значення ступеня кристалічності (S_c) (46 %) характерне для термообробленого зразка полілактидного матеріалу, а найменше відповідно для вихідного ненаповненого полілактиду (22 %). При цьому, введення наповнювача сприяє деякому зростанню ступеня кристалічності на 4-6 %, що, очевидно, обумовлено тим, що частинки наповнювача виступають центрами зародкоутворення кристалітів полілактиду. Проведення термообробки призводить до змін у надмолекулярній структурі полілактиду та перерозподілу міжмолекулярних взаємодій між макромолекулами.

3. Вплив наповнювача на теплофізичні властивості полілактиду

Одним із суттєвих недоліків полілактидних матеріалів є їх низька теплостійкість, що значно зменшує потенційні області застосування таких матеріалів. Очевидно, в таких системах значення теплостійкості матеріалу буде залежати від надмолекулярної будови полімерної матриці і наявності додатків, зокрема, неорганічних наповнювачів. Поряд з цим, на зміну теплофізичних властивостей полілактидних матеріалів також суттєвий вплив мають і технологічні параметри процесу, зокрема температура та тривалість термооброблення.

У зв'язку з цим, було досліджено теплостійкість за Віка розроблених полілактидних матеріалів. Результати впливу тривалості термооброблення полілактидних матеріалів за температури 110 °C на їх теплостійкість за Віка наведені у табл. 1.

Встановлено, що додаткове термооброблення матеріалів призводить до значного зростання значень теплостійкості за Віка на 30 – 36 °C незалежно від природи наповнювача. Такі зміни, очевидно, пов'язані із зростанням ступеня кристалічності полілактидних матеріалів і підсилюючою дією частинок наповнювача.

Вплив тривалості термооброблення на теплостійкість ПЛА композитів

№ з/п	Наповнювач	Режим термооброблення, хв	Теплостійкість за Віка, °С
1	-	-	68,3
2	Ca ₃ (PO ₄) ₂	0	64,9
3		5	89,3
4		10	101,7
5	CaHPO ₄	0	70,2
6		5	91,3
7		10	104,6

Теплофізичні властивості ПЛА матеріалів залежно від природи наповнювача наведені на рис.2.

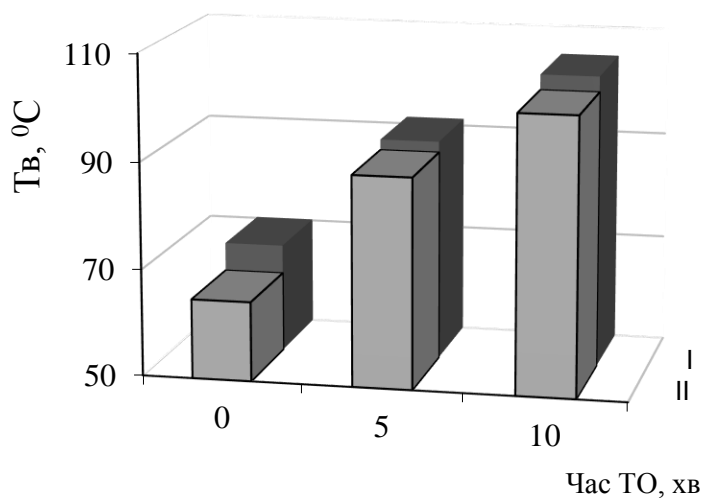


Рис. 2. Теплостійкість за Віка ПЛА залежно від природи наповнювача:

I – CaHPO₄; II - Ca₃(PO₄)₂. Вміст наповнювача – 5 % мас.

Температура термооброблення (ТО) – 110 °С.

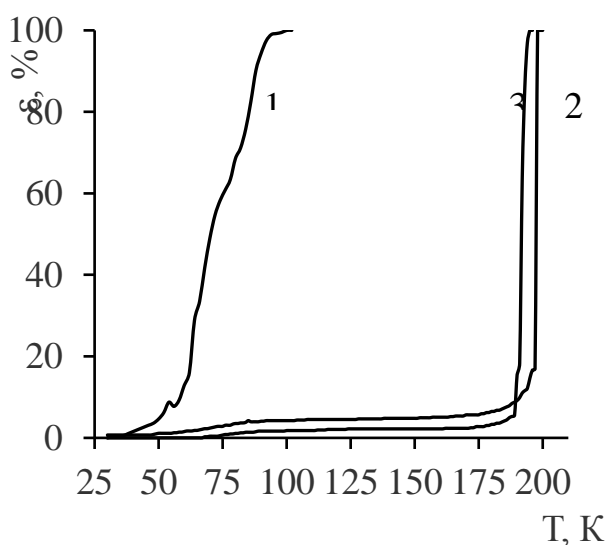
Виявлено, що введення кальцій вмісних наповнювачів незначно підвищує теплостійкість за Віка розроблених метеріалів. Такі особливості,

швидше за все, пов'язані із значними надмолекулярними перебудовами в полілактиді.

Важливою характеристикою полілактидних композиційних матеріалів є зміна їх властивостей під дією температури. Тому для досліджень експлуатаційних і технологічних властивостей, молекулярної рухливості та релаксаційних процесів в матеріалах використовували термомеханічний метод, що дає можливість оцінити як температурні межі експлуатації матеріалу, так і температурні інтервали фізичних станів полімерів, необхідні для вибору раціональних параметрів їхньої переробки та експлуатації.

Слід відзначити, що характер термомеханічних кривих, в значній мірі, залежить від надмолекулярної структури полімеру.

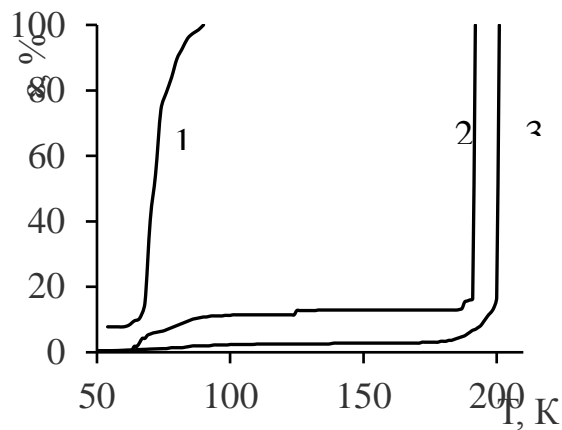
На рис. 3 і рис. 4 наведено термомеханічні криві полілактидних матеріалів залежно від природи кальцієвмісного наповнювача.



*Рис. 3. Термомеханічні криві полілактидів з наповнювачем $Ca_3(PO_4)_2$
Тривалість T_0 , хв: 1- 0; 2 – 5; 3- 10. Вміст наповнювача – 5 % мас.*

Температура термооброблення (T_0) – 110 °C.

З отриманих результатів встановлено, що введення кальцієвмісних наповнювачів незалежно від їх природи практично не впливає на характер термомеханічних кривих ПЛА. Однак тривалість термооброблення суттєво впливає на їх характер.



*Рис. 4. Термомеханічні криві полілактидів з наповнювачем CaHPO_4
Тривалість ТО, хв: 1- 0; 2 – 5; 3- 10. Вміст наповнювача – 5 % мас.*

Температура термооброблення (ТО) – 110°C .

Вихідний полілактид веде себе як аморфний полімер. Однак, термооброблення полілактидних матеріалів за 110°C змінює вигляд термомеханічної кривої і є характерним для кристалічних полімерів, що, на нашу думку, обумовлено значною зміною надмолекулярної структури матеріалу, зокрема зростанням ступеня кристалічності і зміною усередненого розміру кристалітів. Слід відзначити, що температура топлення термообробленого ПЛА залежно від типу наповнювача становить 196 і 201°C для матеріалів з $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ та CaHPO_4 відповідно.

4. Вплив природи наповнювача на поверхневу твердість полілактидних матеріалів

З метою встановлення впливу кальцієвмісних наповнювачів різної природи на структуру і властивості полілактиду були проведені дослідження із встановлення поверхневої твердості полілактидних матеріалів. Результати дослідження поверхневої твердості полілактидних композитів залежно від природи наповнювача і умов термооброблення наведено на рис.5 і рис. 6.

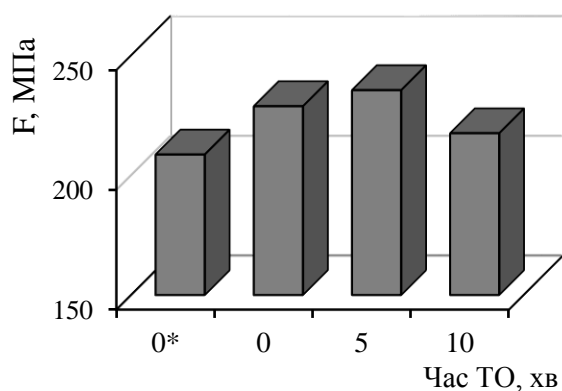


Рис. 5. Поверхнева твердість $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ наповнених композитів.

Вміст наповнювача – 5 % мас. Температура ТО – 110 °С.

** - ненаповнений ПЛА композит.*

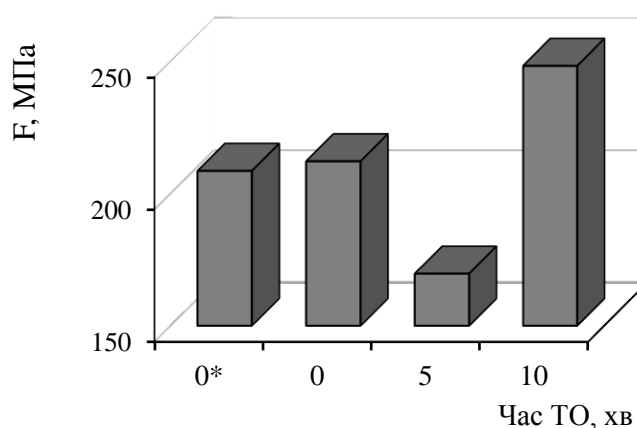


Рис. 6. Поверхнева твердість CaHPO_4 наповнених композитів.

Вміст наповнювача – 5 % мас. Температура ТО – 110 °С.

** - ненаповнений ПЛА композит.*

Виявлено, що для полілактидних матеріалів введення наповнювача призводить до значного зростання значень поверхневої твердості. При цьому, найбільші значення поверхневої твердості є характерними для матеріалів, які наповнені $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Очевидно, це обумовлено деякою переорієнтацією макромолекул полілактиду під впливом наповнювача, що сприяє ущільненню поверхневих шарів і, як наслідок, зростання поверхневої твердості.

Додаткове термооброблення матеріалів за 110 °С призводить до зростання поверхневої твердості полілактидних матеріалів \approx на 5-15 %, за

вийнятком ПЛА композитів з $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ термооброблених протягом 10 хв і ПЛА композитів з CaHPO_4 термооброблених протягом 5 хв.

Цікавим, з точки зору, використання є те, що після нетривалого водопоглинання поверхнева твердість наповнених ПЛА матеріалів дещо зростає.

У зв'язку з цим, було досліджено вплив водопоглинання від часу витримки на значення поверхневої твердості ПЛА композитів. Результати дослідження поверхневої твердості ПЛА композитів на основі полілактиду з дрібнодисперсними наповнювачами $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ та CaHPO_4 наведені на рис. 7 рис. 8 відповідно.

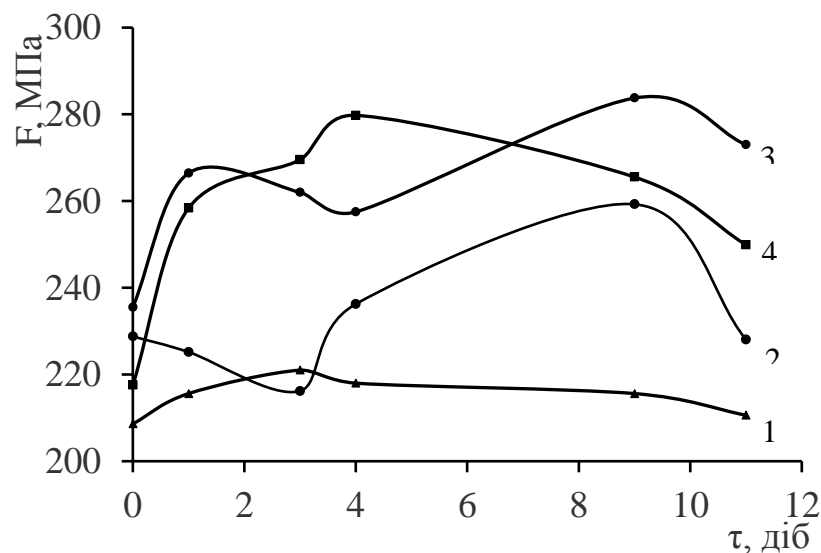


Рис. 7. Поверхнева твердість ПЛА композитів.

Наповнювач (5 % мас.): 1 – без наповнювача; 2 - 4 - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Тривалість ТО, хв: 1, 2- 0; 3 – 5; 4- 10. Температура ТО – 110 °С.

Варто відзначити, що для полілактидних матеріалів після водопоглинання спостерігається деяке зростання поверхневої твердості. Встановлено, що поверхнева твердість ненаповненого полілактидного матеріалу зростає з 208,6 до 215,6 МПа. На нашу думку, таке зростання, може бути викликано додатковим структуруванням поверхневих шарів полілактиду під дією молекул води.

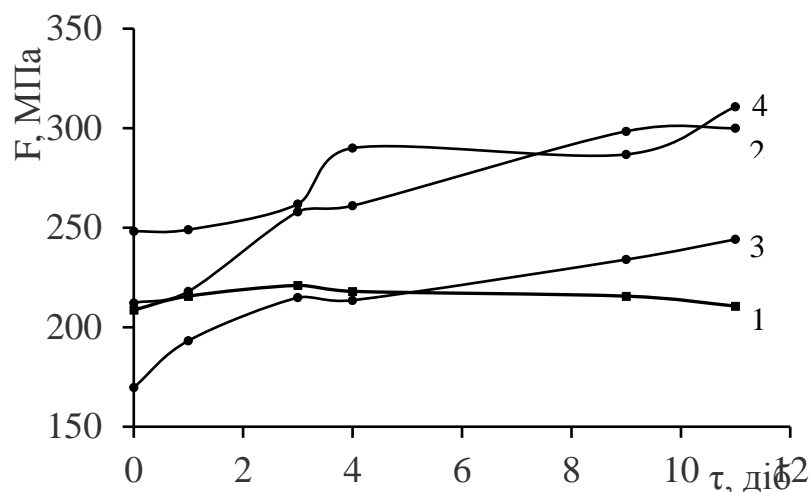


Рис. 8. Поверхнева твердість ПЛА композитів.

Наповнювач (5 % мас.): 1 – без наповнювача; 2 - 4 - CaHPO_4 .

Тривалість ТО, хв: 1, 2- 0; 3 – 5; 4- 10. Температура ТО – 110°C .

Отримана закономірність характерна для всіх зразків, наповнених кальцій вмісними наповнювачами. Для термооброблених ПЛА зразків, вплив водопоглинання на поверхневу твердість є специфічним, що, на нашу думку, пов'язано із значним ущільненням структури ПЛА і, як наслідок, обмеженим доступом молекул води.

5. Вплив природи наповнювача на пружно-деформаційні властивості полілактидних матеріалів

Дослідження пружних, високоеластичних та пластичних властивостей матеріалів, які поряд з наведеними міцнісними показниками також мають велике значення були досліджені на консистометрі Хеплера згідно модуль-деформаційного методу розрахунку.

Згідно методики метод дозволяє оцінити матеріал за фізичними, реологічними і частково технологічними властивостями. Поряд з цим, дані дослідження (зокрема визначення пружно-деформаційних властивостей

композитів) дозволяють комплексно оцінити однорідність матеріалу та зміну властивостей залежно від умов переробки і експлуатації, а також і фізико-механічні властивості матеріалу.

Дослідження деформаційних властивостей полімерних матеріалів є необхідними для розуміння поведінки матеріалу під навантаженням різного типу (статичні чи динамічні, короткочасні чи тривалі тощо), їх морфологічних особливостей, а також дозволяють обрати правильну галузь застосування даних матеріалів.

У табл. 2 наведено пружно-деформаційні властивості полілактидних матеріалів з наповнювачем на основі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ залежно від тривалості термооброблення.

Таблиця 2

Пружно-деформаційні властивості наповнених $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ПЛА матеріалів

№ з/п	Параметр	ПЛА без $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Тривалість ТО, хв		
			0	5	10
1	Твердість, МПа	159,99	160,6	198,5	195,2
2	Модуль деформації E_g , МПа	1818,0	1828,4	2512,9	2450,3
3	Рівноважний модуль пружності $E_{пр} \cdot 10^4$, МПа	0,77	0,50	0,66	0,54
4	Умовно-миттєвий модуль пружності $E_0 \cdot 10^4$, МПа	1,05	0,55	0,71	0,58
5	Модуль високоеластичності $E_{ве} \cdot 10^4$, МПа	2,25	5,89	9,21	6,35
6	Доля пружної складової ϵ_y , доля одиниць	0,17	0,33	0,35	0,41
7	Доля високоеластичної складової $\epsilon_{ве}$, доля одиниць	0,081	0,031	0,027	0,038
8	Доля пластичної складової $\epsilon_{пл}$, доля одиниць	0,75	0,64	0,62	0,54
9	Коефіцієнт пластичної в'язкості $\eta_{пл} \cdot 10^6$, МПа·с	0,44	0,32	0,43	0,49
10	Коефіцієнт високоеластичної в'язкості $\eta_{ве} \cdot 10^6$, МПа·с	4,024	10,55	16,49	11,36
11	Коефіцієнт пластичності $K_{пл}$	0,071	0,064	0,056	0,052
12	Коефіцієнт структури $K_{стр}$	7,599	5,93	8,66	11,36

З отриманих результатів встановлено, що для термооброблених досліджуваних матеріалів з $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ наповнювачем спостерігається зростання долі пружної деформації (ϵ_y), що обумовлено змінами надмолекулярної структури полілактиду під дією температури, насамперед зростанням ступеня кристалічності, що супроводжується фіксацією сегментів макромолекул в структурах сферолітного типу. Доля пружної деформації в умовах проведення експерименту визначається невеликим зміщенням атомів, зміною міжатомних і міжмолекулярних відстаней та незначною зміною валентних кутів, для досліджуваних матеріалів.

Результати модуля деформації (E_g) вказують на те, що термооброблені ПЛА матеріали відносяться до низькодеформативних, для яких переважно характерні зворотні деформації і сильна пружна післядія матеріали.

У табл. 3 наведено наведено пружно-деформаційні властивості полілактидних матеріалів з наповнювачем на основі з CaHPO_4 залежно від тривалості термооброблення.

Таблиця 3

Пружно-деформаційні властивості наповнених CaHPO_4 ПЛА матеріалів

№ з/п	Параметр	ПЛА без CaHPO_4	Тривалість ТО, хв		
			0	5	10
1	2	3	4	5	6
1	Твердість, МПа	159,99	131,1	186,5	155,3
2	Модуль деформації E_g , МПа	1818,0	1347,8	2288,7	1737,9
3	Рівноважний модуль пружності $E_{пр} \cdot 10^4$, МПа	0,77	0,46	0,45	0,31
4	Умовно-миттєвий модуль пружності $E_0 \cdot 10^4$, МПа	1,05	0,53	0,49	0,33
1	2	3	4	5	6
5	Модуль високоеластичності $E_{вс} \cdot 10^4$, МПа	2,25	3,81	6,29	5,45
6	Доля пружної складової ϵ_y , доля одиниць	0,17	0,25	0,46	0,51
7	Доля високоеластичної складової $\epsilon_{вс}$, доля одиниць	0,081	0,035	0,036	0,031

1	2	3	4	5	6
8	Доля пластичної складової $\varepsilon_{\text{пл}}$, доля одиниць	0,75	0,71	0,49	0,45
9	Коефіцієнт пластичної в'язкості $\eta_{\text{пл}} \cdot 10^6$, МПа·с	0,44	0,11	0,64	0,55
10	Коефіцієнт високоеластичної в'язкості $\eta_{\text{ве}} \cdot 10^6$, МПа·с	4,024	6,81	11,26	9,76
11	Коефіцієнт пластичності $K_{\text{пл}}$	0,071	0,076	0,0509	0,052
12	Коефіцієнт структури $K_{\text{стр}}$	7,599	5,10	7,85	5,86

Як бачимо, наповнені CaHPO_4 полілактидні матеріали порівняно з наповненими $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ полілактидними матеріалами відзначаються меншими значеннями модуля деформації (E_d) і значеннями твердості. Вказані властивості характерні як для термооброблених, так і нетермооброблених ПЛА композитів. Такі закономірності впливу CaHPO_4 , як активного наповнювача, обумовлені здатністю наповнювача виступати нуклеатором процесу кристалізації, та впливати на надмолекулярну структуру полілактиду, збільшуючи при цьому значення ступеня кристалічності. Підвищення ступеня кристалічності унеможливорює рух великих сегментів полілактидних макромолекул, що пов'язано з повільною перебудовою надмолекулярних структур після зняття статичного навантаження. Підтвердженням впливу термооброблення на формування жорсткої структури полімеру, що має меншу здатність до зворотних деформацій є зменшення долі пластичної деформації ($\varepsilon_{\text{пл}}$), що обумовлена незворотними переміщеннями макромолекул у загальній деформації для термооброблених зразків.

Отже, на пружно-деформаційні властивості полілактиду суттєвий вплив має як термооброблення зразків, так і введення дрібнодисперсного гідроортофосфату кальцію та ортофосфату кальцію. Тому доцільно провести порівняльні дослідження з встановлення одночасного впливу тривалості термооброблення та природи наповнювача на пружно-деформаційні властивості ПЛА матеріалів.

На рис. 9 наведені вплив природи наповнювача на модуль деформації ПЛА матеріалів.

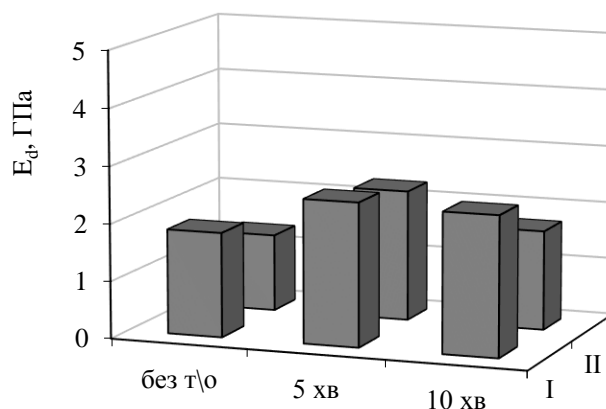


Рис. 9. Модуль деформації ПЛА матеріалів.

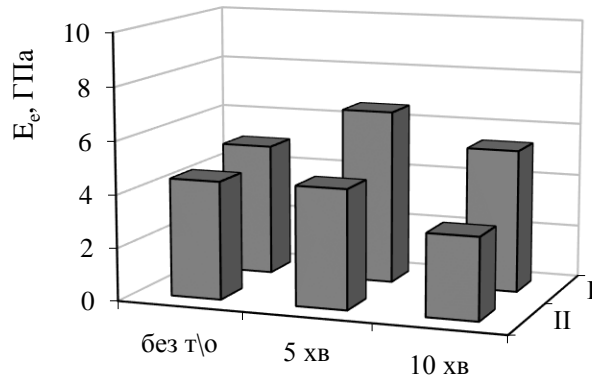
Вміст наповнювача – 5 % мас. : I – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; II - CaHPO_4 .

Температура термооброблення – 110 °С.

Введення дрібнодисперсного наповнювача в полілактид збільшує значення модуля деформації композиту незалежно від його природи, що свідчить про зменшення його здатності до деформації в умовах проведених статичних навантажень. Слід відзначити, що найбільше значення модуля деформації спостерігається для полілактидних матеріалів з вмістом кальцій ортофосфату 5 % мас., що свідчить про те, що ці матеріали найбільш деформаційно стійкі. Це обумовлено змінами в надмолекулярній структурі полілактиду під впливом кальційфосфатного наповнювача як нуклеатора процесу кристалізації, що в більшій мірі проявляється під час термообробки.

Вплив природи наповнювача на рівноважний модуль пружності ПЛА матеріалів подано на рис. 10.

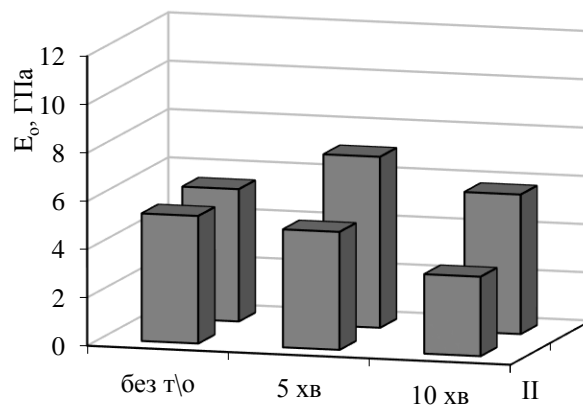
Значення рівноважного модуля пружності, який характеризується зміною міжатомних відстаней в ланцюгах макромолекул і деформацією валентних кутів, для термооброблених ПЛА матеріалів з $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ наповнювачем дещо зростає.



*Рис. 10. Рівноважний модуль пружності ПЛА матеріалів.
Вміст наповнювача – 5 % мас. : I – Ca₃(PO₄)₂ ; II - CaHPO₄.
Температура термооброблення – 110 °С.*

Це, очевидно, обумовлено зменшенням міжфазних взаємодій з поверхнею дрібнодисперсного наповнювача та зниженням рухливості сегментів макромолекул полілактиду внаслідок надмолекулярних перебудов.

На рис. 11 наведені вплив природи наповнювача на умовно-миттєвий модуль пружності ПЛА матеріалів.



*Рис. 11. Умовно-миттєвий модуль пружності ПЛА матеріалів.
Вміст наповнювача – 5 % мас. : I – Ca₃(PO₄)₂ ; II - CaHPO₄.
Температура термооброблення – 110 °С.*

Вищі значення умовно-миттєвого модуля пружності порівняно із значеннями рівноважного модуля пружності пояснюються тим, що тривалість дії прикладеного навантаження впливає на структурні перебудови полілактидної матриці з формуванням нової орієнтованої структури,

ймовірність збереження якої після зняття напруження визначається міжмолекулярними взаємодіями між матрицею полімеру та наповнювача.

На рис. 12 наведені вплив природи наповнювача на модуль високоеластичності ПЛА матеріалів.

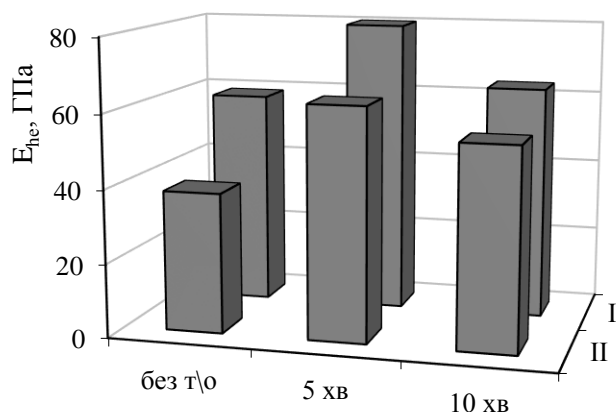


Рис. 12. Модуль високоеластичності ПЛА матеріалів.

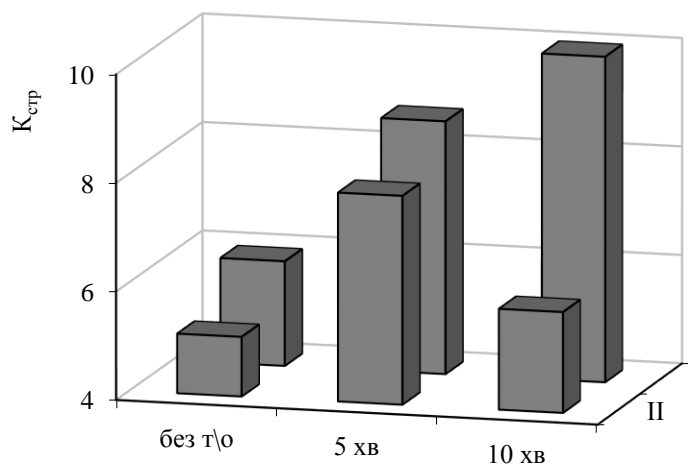
Вміст наповнювача – 5 % мас. : I – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; II - CaHPO_4 .

Температура термооброблення – 110°C .

Встановлено, що для полілактидних композитів з наповнювачем на основі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ та CaHPO_4 , який характеризується зміною конформацій макромолекул і перебудовою флуктуаційної просторової сітки, незалежно від природи кальцієвмісного наповнювача спостерігається зростання модуля високоеластичності з 58,9 до 92,1 ГПа та з 38,1 до 62,9 ГПа відповідно (за тривалості термооброблення 5 хв).

Поряд цим, зростання модулів високоеластичності і пружності термооброблених ПЛА матеріалів обумовлено тим, що частка зовнішнього навантаження сприймається жорсткими частинками наповнювача, а також збільшенням товщини перехідного шару – полімерна матриця-наповнювач, в якому макромолекули характеризуються коротшими статистичними сегментами полімерного ланцюга.

Вплив природи наповнювача на коефіцієнт структури ПЛА матеріалів подано на рис. 13.



*Рис. 13. Коефіцієнт структури ПЛА матеріалів.
Вміст наповнювача – 5 % мас. : I – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; II – CaHPO_4 .
Температура термооброблення – 110°C .*

Для термооброблених полілактидних матеріалів, незалежно від природи кальцієвмісного наповнювача спостерігається зростання коефіцієнта структури ($K_{\text{стр}}$), що характеризується наявністю просторової флуктуаційної сітки та вказує на формування додаткових фізичних і зміцнення структури матеріалу за рахунок ущільненого пакування макромолекул.

Однак, слід відзначити, що термооброблення ПЛА наповненого CaHPO_4 протягом 10 хв призводить до деякого зниження коефіцієнту структури. Такий вплив, очевидно, пов'язаний з активним впливом температури і поверхні наповнювача на процес структурування матеріалів в досліджуваних системах. При цьому в даних досліджуваних зразках можливе формування тривимірної сітки з меншою щільністю вузлів.

6. Вплив природи наповнювача та умов термообробки на особливості водопоглинання полілактидних матеріалів

Інтерес до проблеми взаємодії води з полімерами та полімерними матеріалами обумовлений рядом причин. Одна з них – практична значимість інформації про взаємодію води з полімерами. Полімерні матеріали широко використовуються як ізолюючі оболонки, захисні покриття, пакульвані матеріали тощо. Вода та вологе повітря - середовище, з яким найчастіше стикаються полімери та вироби на їхній основі. Тому дані про сорбційні властивості матеріалу і дифузію води необхідні для прогнозування поведінки цих матеріалів у вологих середовищах та оцінки їх працездатності.

Під час досліджень з водопоглинання полімерних матеріалів слід враховувати кілька чинників. Важливу роль у водопоглинанні відіграє ступінь кристалічності полімеру. Збільшення ступеня кристалічності призводить до зменшення водонепроникності.

Суттєвий вплив на процес дифузії води в полімер чинить полярність полімеру. Чим більша полярність полімеру, тим сильніші внутрішньо- та міжмолекулярні взаємодії і тим важче їх подолати полярним молекулам води. Тому полярні полімери характеризуються високими бар'єрними властивостями.

З метою встановлення впливу природи кальцієвмісного наповнювача та умов термооброблення на водопоглинання полілактидних матеріалів були проведені дослідження, результати кінетичних залежностей яких наведені на рис. 14 і рис. 15.

Встановлено, водопоглинання полілактидних матеріалів відбувається стадійно, на першій стадії до 20-25 год витримки у воді швидкість водопоглинання досить висока, а потім дещо сповільнюється. Поряд з цим, максимальне водопоглинання полілактидних матеріалів є незначним і знаходиться в діапазоні 0,3-2,0 % мас.

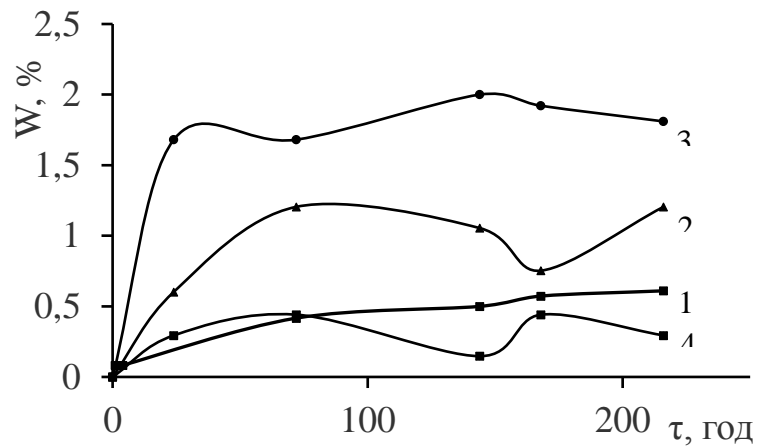


Рис. 14. Вплив $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ та тривалості термооброблення на водопоглинання ПЛА композитів. Вміст наповнювача: 1 – 0; 2 – 4 – 5 % мас. Тривалість ТО, хв: 1,2 – 0; 3 – 5; 4 – 10. Температура ТО – 110 °С.

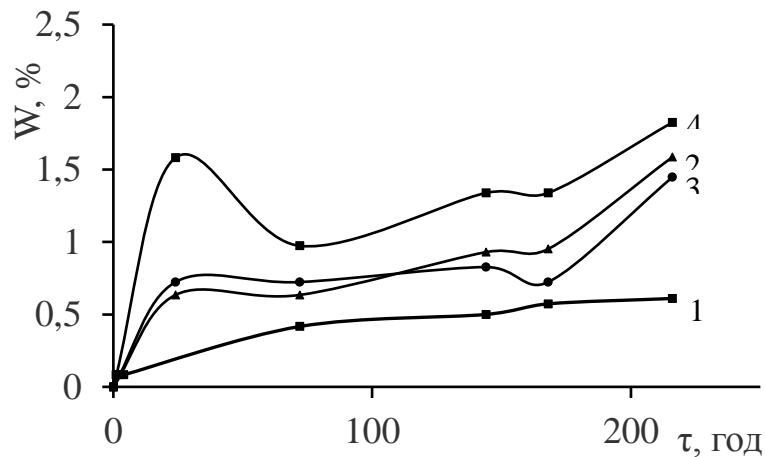


Рис. 15. Вплив CaHPO_4 та тривалості термооброблення на водопоглинання ПЛА матеріалів. Вміст наповнювача: 1 – 0; 2 – 4 – 5 % мас. Тривалість ТО, хв: 1,2 – 0; 3 – 5; 4 – 10. Температура ТО – 110 °С.

Слід відзначити, що введення в полілактидну матрицю наповнювача, незалежно від його природи, дещо пришвидшується водопоглинання матеріалів на початкових стадіях, що пов'язано з розрихленням структури полімеру, а також наявністю перехідних адсорбційних шарів навколо частинок наповнювача. Очевидно, на початковому етапі ступінь набрякання гідрофобних полімерів тим вище, чим більше додатків є у їх складі. Однак, варто відзначити, що водопоглинання ПЛА матеріалів з CaHPO_4 є дещо нижчим, ніж матеріалів з наповнювачем на основі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Встановлено, що додаткове термооброблення полілактидних матеріалів призводить до зменшення як швидкості водопоглинання так і рівноважного значення водопоглинання. При цьому, тривалість термооброблення по різному впливає на значення рівноважного водопоглинання. Зокрема полілактидних матеріалів з $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. при термообробленні протягом 10 хв відзначаються підвищеними значеннями водопоглинання та становлять 1,3-1,8 % мас. Аналогічний вплив спостерігається і для композитів з наповнювачем на основі CaHPO_4 за тривалості термооброблення 5 хв (рівноважне водопоглинання становить 1,2-1,9 % мас. Такі закономірності впливу термооброблення обумовлені значним ущільненням структури ПЛА матеріалів в наслідок збільшення ступеня кристалічності полімеру.

7. Вплив природи наповнювача та умов термооброблення на хімічну стійкість полілактидних композитів

Під час експлуатування полімерні композиційні матеріали піддаються дії води, 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 та залежить від природи, концентрації і температури середовища, компонентного складу композиту.

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

Результати впливу природи кальцієвмісного наповнювача та тривалості термооброблення на хімічну стійкість полілактидних композитів до дії 5 %-ого розчину H_2SO_4 наведені на рис. 16.

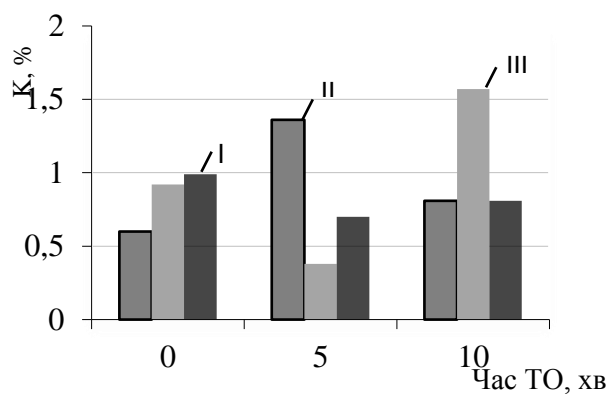


Рис. 16. Хімічна стійкість ПЛА матеріалів до дії 5 % H₂SO₄ Наповнювач (5 % мас.): I – без наповнювача; II - Ca₃(PO₄)₂; III - CaHPO₄. Температура термооброблення (ТО) – 110 °С (7 день).

Значення рН дуже сильно впливає на 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: кислотний каталіз, основний каталіз та без каталізу.

Слід відзначити, що композити після 7 діб експозиції в 5 %-му розчині H₂SO₄ відзначаються змішаною дифузійною поведінкою і коефіцієнт набрякання (К) зразків становить 0,6-1,6 %. Додаткове термооброблення ПЛА композитів, призводить до зменшення хімічної стійкості у кислому середовищі. Ймовірно, це пов'язано із набряканням, посиленням гідролізу та деяким вилугуванням водорозчинних полімерних продуктів із композитів.

Хімічна стійкість полілактидних композитів залежно від природи кальцієвмісного наповнювача та тривалості термооброблення до дії 5 %-ого розчину лугу наведені на рис. 17.

З результатів досліджень виявлено, що не залежно від кількості наповнювача та термооброблення під час експозиції композитів у лужному середовищі для всіх зразків характерна значна втрати маси. Ця втрата відноситься до вилугування наповнювача та водорозчинних продуктів переважно молочної кислоти та ймовірно низькомолекулярних олігомерів із композиту під час деградації ПЛА у воді.

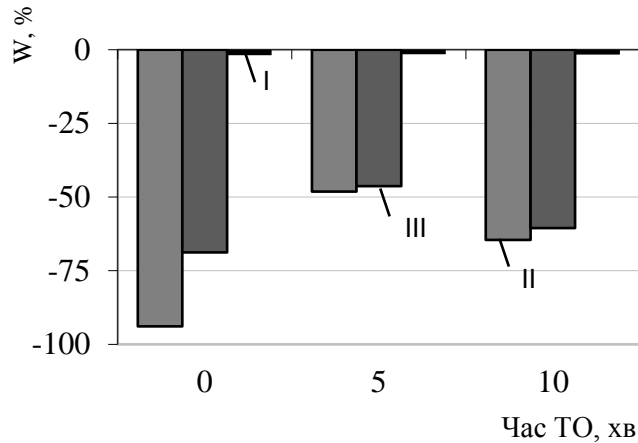


Рис. 17. Хімічна стійкість ПЛА матеріалів до дії 5 % NaOH Наповнювач (5 % мас.) : I – без наповнювача; II - Ca₃(PO₄)₂; III - CaHPO₄. Температура термооброблення (ТО) – 110 °С. (3день)

Слід відзначити, що введення наповнювача незалежно від його природи значно погіршує стійкість полілактидних композитів до дії розчину лугу (повна втрата маси відбувається на 4- 8 день експозиції досліджуваних матеріалів у 5 %-му розчині NaOH).

Візуальні спостереження також показали, що полілактиді композити, які були занурені в розчини лугу втрачають прозорість і стають крихкими.

Отже, слід відзначити, що значення рН має великий вплив на швидкість деградації полілактидних матеріалів.

ВИСНОВКИ

Встановлено значний вплив природи і вмісту дрібнодисперсного кальційфосфатвмісного наповнювача на морфологію і фізико-механічні (поверхнева твердість), теплофізичні (теплостійкість за Віка), термомеханічні та сорбційні властивості полілактидів, що суттєво розширює сфери використання цих матеріалів.

На підставі проведеного рентгеноструктурного аналізу встановлено зростання ступеня кристалічності розроблених матеріалів і зміну розмірів кристалітів, зокрема, найбільший ступінь кристалічності характерний для термообробленого полілактидного матеріалу - 46%.

На підставі модульно-деформаційного методу розрахунку визначено модуль пружності, модуль деформації, модуль пружності та коефіцієнт структури полілактидних композитів. Відзначається, що введення наповнювачів і додаткова термообробка сприяє зростанню пружних характеристик полілактиду.

Виявлено зміну поверхневої твердості і термомеханічних характеристик полілактидних матеріалів, зокрема, максимальні значення теплостійкості за Віка - 122-123°C та поверхневої твердості 295-298 МПа спостерігаються для термооброблених зразків з вмістом кальцію фосфатів 2% мас.

Введення наповнювача та додаткове термооброблення зразків сприяє 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 кількості наповнювача та умов термооброблення під час експозиції ПЛА композитів у 0,5-5% розчині NaOH для всіх зразків характерна значна втрати маси, що, очевидно, обумовлено вилуговуванням наповнювача та водорозчинних продуктів із композиту під час деградації полілактиду у лужному середовищі.

Список літератури

1. Polylactic Acid Based Nanocomposites: Promising Safe and Biodegradable Materials in Biomedical Field / Lili Sha, Zhaofeng Chen, Zhou Chen, Aili Zhang, Zhaogang Yang // International Journal of Polymer Science, vol. 2016, Article ID 6869154, 11 pages, 2016.
2. PlastInfo. Полимолочная кислота – самый востребованный биоразлагаемый полимер. <https://plastinfo.ru/information/articles/690/>
3. Rheology of poly (lactic acid)-based systems / Mohammadreza Nofar, Reza Salehiyan, Suprakas Sinha Ray // Polymer Reviews. – 2019. – P. 465-509. <https://doi.org/10.1080/15583724.2019.1572185>
4. Получение, свойства и применение биоразлагаемых древеснополимерных композитов (обзор) / В. В. Глухих, А. Е. Шкуро, Т. А. Гуда, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета.– 2012. – в. 9. – с.75-82.
5. Development and Characterization of Photoinduced Acrylamide-Grafted Polylactide Films for Biomedical Applications / Mijanur Rahman, Paiboon Sreearunothai, and Pakorn Opaprakasit // International Journal of Polymer Science, vol. 2017, Article ID 5651398, 11 pages, 2017.
6. Thermal, Rheological and Morphological Properties of Poly(Lactic Acid) (PLA) and Talc Composites / Ana Nazareth Silva, Talita Cipriano, H. M. da F. Thomé da Asilva, Gustavo Monteiro // Polimeros. – 2014. – vol. 24, n. 3. – P. 276-282.
7. Effects of Inorganic Fillers on the Thermal and Mechanical Properties of Poly(lactic acid) / Xingxun Liu, Tongxin Wang, Laurence C. Chow, Mingshu Yang, and James W. Mitchell // International Journal of Polymer Science, vol. 2014, Article ID 827028, 8 pages, 2014.
8. Investigation of the In Vitro Degradation of a Novel Polylactide/Nanohydroxyapatite Composite for Artificial Bone / Jianghong Huang, Jianyi Xiong, Jianquan Liu, Weimin Zhu, and Daping Wang // Journal of Nanomaterials, vol. 2013, Article ID 515741, 10 pages, 2013.
9. Mechanical Properties and Morphological Characterization of PLA/Chitosan/Epoxidized Natural Rubber Composites / Zainoha Zakaria, Md.

- Saiful Islam, Azman Hassan // *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2013, Article ID 629092, 7 pages, 2013.
10. Viscoelastic Properties of Mineral-Filled Poly(lactic acid) Composites / Adriana Gregorova, Michal Machovsky, Rupert Wimmer // *International Journal of Polymer Science*, vol. 2012, Article ID 252981, 6 pages, 2012.
 11. Synthesis and properties of biodegradable polylactide and thermoplastic starch blends / B. Swierz-Motysia, R. Jeziorska, A. Szadkowska // *Polimery*, vol. 56, no. 4, pp. 271–280, 2011.
 12. Novel toughened polylactic acid nanocomposite: mechanical, thermal and morphological properties / H. Balakrishnan, A. Hassan, M. U. Wahit // *Materials and Design*, vol. 31, no. 7, pp. 3289–3298, 2010.
 13. Application of linear rheology in determination of nanoclay localization in PLA/EVA/Clay nanocomposites: correlation with microstructure and thermal properties / M. R. Aghjeh, V. Asadi, P. Mehdijabbar, H. A. Khonakdar, S. H. Jafari // *Composites Part B: Engineering*, vol. 86, pp. 273–284, 2016.
 14. Thermal properties of poly(lactic acid) fumed silica nanocomposites: experiments and molecular dynamics simulations / J. Zhang, J. Lou, S. Ilias, P. Krishnamachari, J. Yan // *Polymer*, vol. 49, no. 9, pp. 2381–2386, 2008.
 15. Studies of poly(lactic acid) based calcium carbonate nanocomposites / V. Kumar, A. Dev, A. Gupta // *Composites Part B: Engineering*, vol. 56, pp. 184–188, 2014.
 16. Characteristics of Biodegradable Polylactide/Thermoplastic Starch/Nanosilica Composites: Effects of Plasticizer and Nanosilica Functionality / Regina Jeziorska, Agnieszka Szadkowska, Ewa Spasowka, Aneta Lukomska, Michal Chmielarek // *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2018, Article ID 4571368, 15 pages, 2018.
 17. Physical, Mechanical, and Thermal Analysis of Polylactic Acid/Fumed Silica/Clay (1.28E) Nanocomposites / Josephine Chang Hui Lai, Md. Rezaur Rahman, Sinin Hamdan // *International Journal of Polymer Science*, vol. 2015, Article ID 698738, 8 pages, 2015.

18. Analysis of Gas Permeability Characteristics of Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Succinate) Nanocomposites / Amita Bhatia, Rahul K. Gupta, Sati N. Bhattacharya, and Hyoung Jin Choi // Journal of Nanomaterials, vol. 2012, Article ID 249094, 11 pages, 2012.
19. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world / S.S.Ray, M.Bousmina // Progress in Materials Science. – 2005. – V. 50 – P. 962-1079.
20. 3D printed antibacterial silver nanowire/polylactide nanocomposites / Ipek Bayraktar, Doga Doganay, Sahin Coskun, Cevdet Kaynak, Gulcin Akca, Husnu Emrah Unalan // Composites. – 2019. – V. 172. – P. 671–678.
21. Investigation on the Effect of NiZn Ferrite on the Mechanical and Thermal Conductivity of PLA/LNR Nanocomposites / Mou'ad A. Tarawneh, Dalila Shahdan, Sahrim Hj Ahmad // Journal of Nanomaterials, vol. 2013, Article ID 306961, 5 pages, 2013.