

УДК 678

ВПЛИВ ФОСФАТІВ КАЛЬЦІЮ НА МОРФОЛОГІЮ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЛАКТИДНИХ КОМПОЗИТІВ

А. С. МАСЮК¹, В. Є. ЛЕВИЦЬКИЙ^{1,2}, Х. В. КИСІЛЬ¹,
Д. С. КАТРУК¹, Л. М. БІЛИЙ³, Т. В. ГУМЕНЕЦЬКИЙ¹

¹ Національний університет "Львівська політехніка";

² The John Paul II Catholic University of Lublin, Poland;

³ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Розроблено полілактидні композиційні матеріали з кальційвмісними наповнювачами, зокрема кальцію орто- і гідроортофосфатом. Виявлено, що ступінь кристалічності наповнених і термооброблених полілактидних матеріалів зростає. За модульно-деформаційним методом визначено їх пружно-пластичні властивості створених полілактидних матеріалів і коефіцієнт їхньої структури. Зафіксовано зміну їх модуля деформації, модуля пружності, поверхневої твердості і термомеханічних характеристик.

Ключові слова: полілактид, кальцію фосфати, композит, поверхнева твердість, кристалічність, теплотривкість.

Poly lactide composite materials with calcium-containing fillers, in particular calcium orthophosphate and calcium hydroorthophosphate, are developed. An increase in the degree of crystallinity of filled and heat-treated poly lactide materials is noted. Based on the modular-deformation method of calculation, the elastic-plastic properties of the developed poly lactide materials and the structure coefficient are determined. The change of their modulus of deformation, the modulus of elasticity, surface hardness and thermo-mechanical characteristics of poly lactide composites is revealed.

Keywords: poly lactide, calcium phosphates, composite, surface hardness, crystallinity, heat resistance.

Вступ. Більшість використовуваних сьогодні пластикових матеріалів одержують з полімерів на основі нафтової сировини, які володіють поліпшеними бар'єрними і фізико-механічними властивостями. Крім того, їх вагомими перевагами є низька собівартість і висока продуктивність процесів синтезу та виготовлення виробів на їхній основі [1]. Водночас широке використання цих матеріалів обмежене через їх нездатність до біодеградації та виснаження сировинних ресурсів. Тому все частіше застосовують біодеградабельні полімерні матеріали з відновлювальної сировини, що здатні швидко розкладатися в умовах довкілля під дією зовнішніх чинників (вологи, тепла, мікроорганізмів, ультрафіолетового випромінювання тощо) [2]. До них належать полімери на основі полімолочної та полігліколевої кислот, полігідроксибутирату тощо [3, 4]. Найперспективніший серед них полілактид (ПЛА) – біосумісний біодеградабельний термопластичний полімерний матеріал з задовільними міцністю і жорсткістю, достатньо високими теплофізичними характеристиками, з якого все частіше виготовляють пакувальні матеріали та медичні вироби [5, 6].

Однак ПЛА притаманні властивості, які обмежують його вживання, зокрема висока крихкість, низькі хімічна стійкість, ударна міцність та міцність на розрив [7].

Контактна особа: Л. М. БІЛИЙ, e-mail: billevko@gmail.com

Тому виникає потреба в його модифікуванні, щоб надати необхідних властивостей для конкретного застосування. Щоб цілеспрямовано впливати на морфологію та властивості полімерів, зокрема і ПЛА, найдоцільніше розробити композиційні матеріали на їхній основі з наповнювачами різної природи [8–10] (зокрема, гідроксипатитом, кальцію фосфатом, тальком, силікатами тощо).

Матеріали і методи випробувань. Для одержання полімерних композиційних матеріалів використовували ПЛА марки Ingeo 2500 HP (NatureWorks, США) та дрібнодисперсні наповнювачі – кальцію орто- і гідроортофосфат (ч.д.а). Полілактидні матеріали отримували, змішуючи сипкі компоненти у змішувачі барабанного типу впродовж 10...15 min. Далі суміш висувували при 70°C упродовж 4 h, використовуючи вакуум-сушарку. Потім гомогенізували перемішуванням у в'язкотекучому стані на лабораторному екструдері Cellier зі шнеком завдовжки 700 mm і діаметром 25 mm з подальшим витисканням та охолодженням екструдату. Зразки з екструдатів, подрібнених на дробарці зубчастого типу, одержували методом лиття під тиском на термопластавтоматі Krauss Maffei KM-125 C1-520. Вміст наповнювача 2 mass%. Додатково матеріали термообробляли, витримуючи у термошафі при 120°C упродовж 3; 5 і 10 min. Після експозиції 10 min зразки додатково термообробляли 5 min після вистигання.

Надмолекулярну структуру ПЛА композитів визначали методом дифракційного рентгенівського аналізу, використовуючи дифрактометр ДРОН-4-07 з опроміненням лампою з Cu-анодом і Ni-фільтром (довжина опромінювального світла $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$). Параметри роботи лампи: $U = 40 \text{ kV}$, $I = 30 \text{ mA}$. Досліджували в діапазоні кутів 2θ від 6° до 58° з кроком 0,1, час вимірювання імпульсів 8 s.

Для термомеханічних випроб застосовували консистометр Гьоплера згідно зі стандартом ISO 11359-1:1999. Деформацію зразка у вигляді таблетки завтовшки 5 mm визначали за зміною температури під дією на шток площею $23,7 \text{ mm}^2$ навантаження 5 kg. Початкова температура 293 K. Глибину вдавлювання штока у зразок вимірювали через кожні 0,5°C. Поверхневу твердість ПЛА композитів визначали консистометром Гьоплера за 293 K, використовуючи індентор у вигляді сталевого конуса з кутом загострення 58°08' під навантаженням 50 N упродовж 60 s. Теплотривкість за Віка матеріалів розраховували згідно з ISO 306:2013.

Деформаційні властивості композитів вивчали з допомогою модульно-деформаційного методу [11, 12], який ґрунтується на введенні конусоподібного індентора під навантаженням у досліджуваний зразок. Він дає можливість визначити, крім твердості, також інші деформаційні властивості матеріалу. Згідно з методикою початкове навантаження становило 120 N, залишкове – 30 N, а товщина зразків – не менше 5 mm. Вимірювали індикатором глибину занурення індентора після 1 і 5 s та 1; 3; 12 і 15 min за прикладення навантаження та 1 s, 3 min – після зняття основного навантаження.

Результати та їх обговорення. Для встановлення впливу термічної обробки та наповнювача на надмолекулярну структуру ПЛА виконали рентгеноструктурні дослідження. Вибрали ПЛА марки Ingeo 2500 HP, мономером якого є оптичний ізомер L-лактид. Надмолекулярна структура ПЛА суттєво залежить від умов його перероблення та вмісту низькомолекулярних додатків. Також на його кристалізацію впливає природа ізомерів, з яких він складається (рис. 1).

Слід зауважити, що для всіх зразків за кутів дифракції $2\theta = 15...17^\circ$ (кристаліграфічні площини 110 і 200) і $18...19^\circ$ (площина 201) зафіксували піки, які характеризують кристалічну структуру стереорегулярного L-ПЛА. Виявили, що чисті кристали ПЛА – це типові орторомбічні або псевдо-орторомбічні кристали з параметрами решітки $a = 10,66 \text{ \AA}$, $b = 6,16 \text{ \AA}$, $c = 28,88 \text{ \AA}$ [13], і тип їх структури не змінюється навіть під час введення наповнювача. Крім того, на рентгено-

дифрактограмах наповнених матеріалів можна зауважити зменшення ширини основного рефлексу (за $16,5^\circ$) на половині його висоти. Таку зміну інтерпретують як збільшення розмірів кристалітів, що пропорційно зменшенню ширини піка [14]. При цьому пік за кута $2\theta = 18\dots19^\circ$ для наповнених матеріалів зміщується до менших значень кута дифракції, що, очевидно, спричинено епітаксіальною кристалізацією. Найбільша кристалічність ($S_c = 46\%$) характерна для термообробленого зразка, а найменша – для вихідного (22%). При цьому з введенням наповнювача її ступінь зростає на $4\dots6\%$, що, очевидно, обумовлено тим, що частинки наповнювача є центрами зародження кристалітів ПЛА.

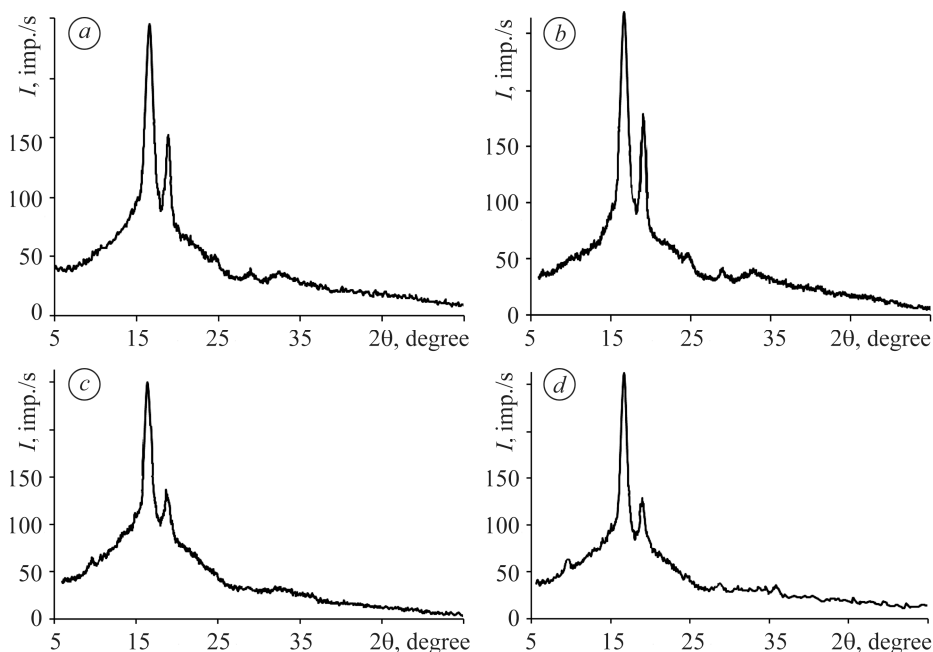


Рис. 1. Дифрактограми полілактидних композитів: *a* – вихідний; *b* – термооброблений; *c, d* – наповнений 2 mass% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і CaHPO_4 (*a* – ступінь кристалічності 22%; *b* – 46; *c* – 26; *d* – 28).

Fig. 1. Diffractograms of polylactide composites: *a* – unfilled poly lactide; *b* – unfilled heat-treated poly lactide; *c, d* – polylactide filled with 2 mass% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and CaHPO_4 (*a* – degree of crystallinity 22%; *b* – 46; *c* – 26; *d* – 28).

Підтверджує морфологічні зміни в ПЛА матеріалах інформація про їх температурні переходи (температури склування і топлення), що також дає можливість встановити необхідний температурний інтервал, за якого матеріал для використання на практиці достатньо міцний.

Характер термомеханічних кривих ПЛА залежить від надмолекулярної структури полімеру (ступеня кристалічності, розміру кристалітів), а також природи та вмісту наповнювачів (рис. 2).

Отже, термомеханічні криві ПЛА композитів, незалежно від природи дрібнодисперсного наповнювача, такі ж, як і для полімерів з частково кристалічною структурою [14, 15]. У в'язкотекучий стан вони переходять за температур $190\dots193^\circ\text{C}$, які суттєво нижчі, ніж термоокисної деструкції їх макромолекул ($280\dots340^\circ\text{C}$). Тому такі ПЛА можна переробити литтям під тиском, екструзією, 3D-друком тощо.

Рис. 2. Термомеханічні криві полілактидних композитів з кальційвмісними наповнювачами:
 1, 1' – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$;
 2, 2' – CaHPO_4 ;
 1, 2 – нетермооброблені;
 1', 2' – термооброблені.

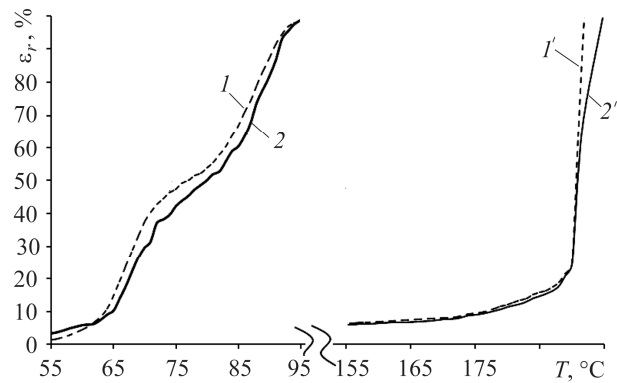


Fig. 2. Thermomechanical curves of polylactide composites with calcium-containing fillers: 1, 1' – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; 2, 2' – CaHPO_4 ; 1, 2 – non-heat treated materials; 1', 2' – heat-treated.

Слід зауважити, що найвищими температурою топлення і теплотривкістю володіють наповнені термооброблені зразки з найбільшою кристалічністю. Отже, основним чинником, що визначає теплотривкість ПЛА, є фазовий стан полімеру. Сформована кристалічна фаза ПЛА високоеластична до температури топлення, тоді як аморфні ділянки композиту переходять з високоеластичного у в'язкотекучий стан за суттєво нижчих температур. При цьому природа наповнювача не впливає на характер їх термомеханічних кривих.

Одним зі суттєвих недоліків ПЛА матеріалів є низька теплотривкість, через що суттєво обмежені галузі їх застосування. Очевидно, в таких системах вона залежатиме від надмолекулярної будови полімерної матриці та вмісту додатків, зокрема, неорганічних наповнювачів. Тому досліджували їх теплотривкість за Віка (рис. 3).

Рис. 3. Теплотривкість за Віка полілактидних композитів:
 1 – ненаповнений;
 2–5 – з додатками 2 mass% CaHPO_4 ;
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; CaHPO_4 (термооброблений); та
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (термооброблений).
 Режим термооброблення: 10 min, 120°C.

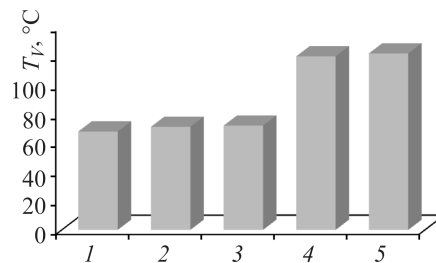


Fig. 3. Values of Vicat softening point of polylactide composites: 1 – unfilled polylactide; 2–5 – with additives of 2 mass% CaHPO_4 ; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; CaHPO_4 (heat-treated); $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (heat-treated). Heat treatment mode: 10 min, 120°C.

З введенням кальційвмісних наповнювачів теплотривкість за Віка матеріалів підвищується несуттєво, а за додаткового термооброблення – на 40...50°C. Такі зміни, очевидно, пов'язані зі зростанням їх кристалічності і підсилювальною дією частинок наповнювача (рис. 4).

Отже, додаткове термооброблення сприяє значному зростанню поверхневої твердості ПЛА матеріалів незалежно від природи наповнювача. Найбільшу твердість мають термооброблені впродовж 10 min при 120°C наповнені композити. При цьому наповнювач однаково впливає на неї незалежно від природи кислотного залишку. Виявили, що композити, наповнені $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ відчутніше впливають на поверхневу твердість, ніж наповнені CaHPO_4 .

Для композиційних полімерів поряд з міцнісними велике значення мають деформаційні властивості (пружність, високоеластичність та пластичність) (див. таблицю).

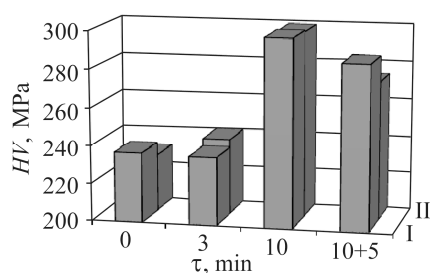


Рис. 4. Вплив режиму термооброблення та природи наповнювача на поверхневу твердість полілактидних матеріалів: I – Ca₃(PO₄)₂; II – CaHPO₄.

Fig. 4. Influence of heat treatment mode and nature of filler on the value of surface hardness of polylactide materials: I – Ca₃(PO₄)₂; II – CaHPO₄.

За модулями пружності і високоеластичності можна охарактеризувати властивість ПЛА матеріалів відновлювати форму та розмір після дії зовнішніх сил. Виявили, що розроблені матеріали є малодеформативні. При цьому як наповнювачі, так і додаткове термооброблення підвищують їх опір деформації, що проявляється у зростанні модулів пружності і деформації.

Деформаційні властивості розроблених полілактидних матеріалів

№ за/п	Наповнювач	Режим термооброблення, min	Модуль деформації E_d	Рівноважний модуль пружності E_{el}	Умовно-миттєвий модуль пружності E_0	Модуль високоеластичності E_{hel}
			MPa			
1	–	–	1715	5907	7653	30607
2	Ca ₃ (PO ₄) ₂	–	1276	2166	2331	30522
3		3	2913	6441	7463	47045
4		10	2936	6914	7672	70042
5		10 + 5	2767	7358	8875	43057
6	CaHPO ₄	–	1849	4990	5253	99890
7		3	1862	5884	6710	47796
8		10	2878	8528	9815	65056
9		10 + 5	2713	5038	5497	60346

Отже, наповнений Ca₃(PO₄)₂ ПЛА має вищі значення модуля деформації незалежно від режиму термооброблення, ніж наповнений CaHPO₄. Додаткове термооброблення збільшує модуль його деформації, через що зменшується його здатність деформуватися за статичних навантажень. Значення рівноважного модуля пружності, який залежить від зміни міжатомних відстаней у ланцюгах макромолекул і деформації валентних кутів, також суттєво зростає, що, очевидно, обумовлено зменшенням рухливості сегментів ПЛА внаслідок міжфазних взаємодій з поверхнею наповнювача.

Водночас модуль високоеластичності для таких матеріалів зростає, що проявляється у зміні конформацій макромолекул і перебудові просторової флуктуаційної сітки, через що зменшується їх еластичність. Більші значення умовно миттєвого модуля пружності порівняно з рівноважним пояснюють тим, що за тривалого навантаження полілактидна матриця перебудовується з формуванням нової орієнтованої структури, ймовірність збереження якої після зняття напруження залежить від міжмолекулярних взаємодій матриці полімеру з компонентами реакційного середовища (рис. 5).

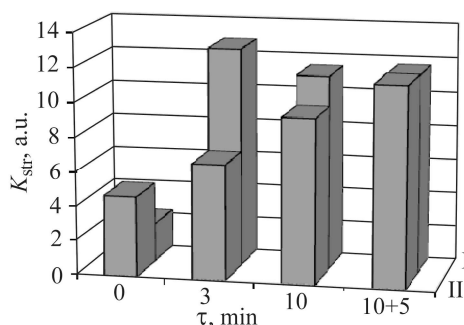


Рис. 5. Вплив тривалості термооброблення та природи наповнювача на коефіцієнт структури ПЛА: 1 – Ca₃(PO₄)₂; 2 – CaHPO₄.

Fig. 5. Influence of heat treatment duration and filler nature on polyactide structure coefficient: 1 – Ca₃(PO₄)₂; 2 – CaHPO₄.

Слід зауважити, що коефіцієнт структури вихідного ПЛА становить 7,8. Після введення наповнювачів він знижується, що обумовлено руйнуванням деяких вузлів флуктаційної сітки під дією частинок наповнювача і утворенням перехідного адсорбційного шару наповнювач–полілактидна матриця зі слабкими зв'язками.

При цьому вже за нетривалий період додаткового термооброблення значення коефіцієнта структури суттєво зростають, що спричинено як зміною морфології ПЛА (збільшенням кристалічності, зміною розмірів кристалітів), так і безпосередньою участю частинок наповнювача в кристалізації. Зокрема, кристаліти ПЛА можуть рости на поверхні частинок наповнювача, зміцнюючи перехідний адсорбційний шар. Це очевидно, пов'язано з різною активністю поверхні наповнювача та їх впливом на конкуруючі процеси під час нагрівання: релаксацію полілактидних молекул і їх структурування з утворенням кристалітів.

ВИСНОВКИ

Отримано полілактидні композиційні матеріали, наповнені кальцієм орто- і гідроортофосфатом. Встановлено зростання їх кристалічності і зміну розмірів кристалітів. Зокрема, найбільша кристалічність характерна для термообробленого полілактидного матеріалу (46%). За допомогою модульно-деформаційного методу розраховано модулі пружності та деформації, а також коефіцієнт структури таких композитів. Виявлено, що наповнювачі і додаткова термообробка сприяють зростанню пружних характеристик ПЛА. Зафіксовано зміну поверхневої твердості і термомеханічних характеристик ПЛА, зокрема, максимальних значень теплотривкості за Віка (122...123°C) та поверхневої твердості 295...298 МПа, для термооброблених зразків з 2 mass% кальцію фосфатів.

1. *Polymer Processing Principles and Modelling* / Jean-François Agassant, Pierre Avenas, Pierre J. Carreau, Bruno Vergnes, and Michel Vincent. – Munich: Hanser, 2017. – 320 p.
2. *Design of toughened PLA based material for application in structuresubjected to severe loading conditions. Part 2. Quasi-static tensile tests and dynamic mechanical analysis at ambient and moderately high temperature* / A. Bouzouita, D. Notta-Cuvier, R. Delille, F. Lauro, J.-M. Raquez, and P. Dubois // *Polymer Testing*. – 2017. – **57**. – P. 235–244.
3. *Hao X., Kaschta J., and Schubert D. W. Viscous and elastic properties of polyactide melts filled with silica particles: Effect of particle size and concentration* // *Composites Part B. Eng.* – 2016. – **89**. – P. 44–53.
4. *Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: A review* / I. Armenitano, M. Dottori, E. Fortunati, S. Mattioli, and J. M. Kenny // *Polymer Degradation and Stability*. – 2010. – **95**. – P. 2126–2146.
5. *Auras R., Harte B., and Selke S. An overview of polylactides as packaging materials* // *Macromol. Biosci.* – 2004. – **4**. – P. 835–864.
6. *Lopes M. S., Jardim A. L., and Filho R. M. Poly(lactic acid) production for tissue engineering applications* // *Procedia Eng.* – 2012. – **42**. – P. 1402–1413.

7. *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, and Gustavo Monteiro // *Polímeros*. – 2014. – **24**. – P. 276–282.
8. *Морфологія та властивості термопластичних композитів з модифікованими силікатними наповнювачами* / В. Є. Левицький, А. С. Масюк, Т. Białopiotrowicz, Л. М. Білий, Т. В. Гуменецький // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2018. – **54**, № 1. – С. 53–58.
(*Morphology and properties of thermoplastic composites with modified silicate fillers* / V. E. Levyts'kyi, A. S. Masyuk, T. Białopiotrowicz, L. M. Bilyi, and T. V. Humenets'kyi // *Materials Science*. – 2018. – **54**, № 1. – P. 48–54.)
9. *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 // *Int. J. of Polymer Sci.* – 2014. – Article ID 827028. – 8 p.
10. *Вплив модифікованого полівінілпіролідом силікатного нуклеаційного агента на морфологію і властивості поліпропілену* / В. Є. Левицький, А. С. Масюк, Л. М. Білий, Т. Białopiotrowicz, Т. В. Гуменецький, А. М. Шибанова // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2019. – **55**, № 4. – С. 88–94.
(*Influence of silicate nucleation agent modified with polyvinylpyrrolidone on the morphology and properties of polypropylene* / V. E. Levytskyi, A. S. Masyuk, L. M. Bilyi, T. Białopiotrowicz, T. V. Humenetskyi, and A. M. Shybanova // *Materials Science*. – 2020. – **55**, № 4. – P. 555–562.)
11. *Лийв Э. Х., Мауегиров А. Д. Методика определения физико-механических свойств полимерных композиций путем внедрения конусообразного индентора*. – Таллин: Эст. НИИТНИ, 1983. – 30 с.
12. *Морфологія та властивості полімерсилікатних композитів* / В. Є. Левицький, А. С. Масюк, Д. С. Самойлюк, Л. М. Білий, Т. В. Гуменецький // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2016. – **52**, № 1. – С. 21–27.
(*Morphology and properties of polymer-silicate composites and polyester materials based on them* / V. E. Levytskyi, A. S. Masyuk, D. S. Samoiliuk, L. M. Bilyi, and T. V. Humenetskyi // *Materials Science*. – 2016. – **52**, № 1. – P. 17–24).
13. *Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactides)* / Yoshito Ikada, Khosrow Jamshidi, Hideto Tsuji, and Suong Hyu Hyon // *Macromolecules*. – 1987. – **20**. – P. 904–906.
14. *Levytskyi V., Kochubei V., and Gancho A. Influence of the silicate modifier nature on the structure and properties of polycaproamide* // *Chemistry & Chemical Techn.* – 2013. – **7**. – P. 169–173.
15. *Influence of polymer-silicate nucleator on the structure and properties of polyamide 6* / V. Levytskyi, A. Masiuk, D. Katruk, R. Kuzioła, M. Bratychak, N. Chopyk, and U. Khromyak // *Chemistry & Chemical Techn.* – 2020. – **12**. – P. 53–57.

Одержано 23.04.2020