Н. Б. Семенюк, Х. В. Кисіль, К. О. Шаповал, Г. Д. Дудок, В. Й. Скорохода
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології і переробки пластмас
nataliia.b.semeniuk@lpnu.ua

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ПОЛІЛАКТИДІВ

<https://doi.org/10.23939/ctas2021.01.198>

Досліджено фізичну модифікацію полілактидних матеріалів, придатних для використання у вигляді плівок для пакувальної індустрії та ламінування паперу. Здійснено модифікування полілактидів різних ступенів кристалічності гліцерином. Досліджено особливості формування плівкових матеріалів на основі полілактидів та їх сумішей з гліцерином, обґрунтовано і здійснено вибір оптимального розчинника (хлороформу) для формування плівок методом лиття. Визначено концентраційні та температурно-часові характеристики формування модифікованих полілактидних плівок. На підставі виконаних досліджень обґрунтовано основні стадії виготовлення модифікованих полілактидних плівок та досліджено їхні фізико-механічні властивості.

Ключові слова: полілактид; модифіковані плівки; хлороформ; композити.

Вступ

Загострення проблем, пов'язаних із утилізацією пластикових відходів, спонукало до пошуку та розвитку технології одержання біодеградубельних полімерів, які здатні розкладатись в умовах довкілля упродовж порівняно невеликого часу [1]. Одним із найперспективніших з цієї групи полімерів є полілактид (ПЛА), який є біодеградубельним, біосумісним, термопластичним полімером. Його можна переробляти на вироби як з розплаву, так і з розчину. ПЛА використовують у медицині та фармації, сільському господарстві, в текстильній промисловості, пакувальній індустрії та ламінуванні паперу, харчовій промисловості тощо [2].

Однак не завжди ПЛА задовольняють усі необхідні технологічні та експлуатаційні вимоги до них. Модифікація полілактидів дає змогу значно розширити сфери їх застосування, покращити їхні властивості [3]. Тому дослідження щодо створення модифікованих полілактидів є актуальними.

Одним зі способів модифікування для виправлення таких основних недоліків ПЛА, як мала гнучкість, висока крихкість та твердість поверхні, є введення до полімеру пластифікаторів, які широко застосовують для підвищення гнучкості,

пластичності та технологічності полімерних матеріалів [4].

Як пластифікатори для ПЛА використовують різноманітні низькомолекулярні сполуки: цитрати, олігомери молочної кислоти, триацетилгліцерин. Як пластифікатори для ПЛА можна використати і полімери: поліетиленгліколь, полівінілацетат, ацетат целюлози тощо. Ефект пластифікації можна відстежити за зниженням температури склування (T_c) та здатності полімеру до холодної кристалізації [4].

Одним із найефективніших пластифікаторів для ПЛА є поліетиленгліколь (ПЕГ), який має широкий спектр молекулярних мас, здатний до біорозкладу, не є токсичним, добре змішується з полілактидом. Пластифікація поліетиленгліколем може значно підвищити гнучкість ланцюгів, покращити рухливість та пластичність ПЛА, що сприятиме розширенню кола застосувань полілактидів [5, 6]. Після додавання 10 % мас. низькомолекулярного ПЕГ спостерігається істотне підвищення гнучкості та пластичної деформації полілактиду, водночас зменшується міцність під час розтягування і збільшується подовження під час розривання [6]. Якщо використовувати ПЕГ з більшою молекулярною масою, то спостерігається збільшення еластичності, при цьому не змінюється

міцність під час розтягування порівняно із низькомолекулярним ПЕГ [5].

Успішним виявилось використання як пластифікаторів для ПЛА естерів ацетилтрибутилцитрату та триетилцитрату. Додавання їх до ПЛА у кількостях 30 % мас. збільшувало пластичність та знижувало температуру склування полімеру [4]. Також як пластифікатори для ПЛА були досліджені трибутилцитрат та його олігомери [7]. Ці пластифікатори зменшують T_g полілактиду. Ефект пластифікації найвираженіший у разі використання пластифікатора з найменшою молекулярною масою. Змішуванням ПЛА з 20–25 % цитратів можна досягти температури склування, значно нижчої за кімнатну.

Пластифікація ПЛА лактидним мономером знижує T_g ПЛА, модуль пружності зростає зі збільшенням концентрації пластифікатора. Однак у разі використання цього пластифікатора можлива його швидка міграція на поверхню кінцевого продукту [8].

Останнім часом перспективним альтернативним пластифікатором вважають октилепоксистеарат, пластифікатор епоксидного типу. Під час додавання октилепоксистеарату істотно зростає видовження під час розривання та зменшується температура склування ПЛА [4, 9].

Тому дослідження фізичної модифікації ПЛА, пов'язані із введенням до полімеру пластифікатора, актуальні. Мета роботи – дослідити модифікацію полілактидних плівкових матеріалів гліцерином. Такі матеріали перспективні для застосування в пакувальній індустрії та ламінуванні паперу.

Матеріали та методи досліджень

Для досліджень використовували такі речовини: полілактиди марок INGEО 3001D, INGEО 2500HP, Luminy LX175, хлороформ, дихлоретан, діоксан та гліцерин.

Плівки на основі ПЛА та сумішей ПЛА із гліцерином одержували методом поливу з розчинів. ПЛА розчиняли у розчинниках у скляних бюксах з пришліфованими кришками під час перемішування протягом 2–4 год залежно від типу розчинника за кімнатної температури. Потім до розчинів ПЛА додавали гліцерин у кількості від 5 до 20 мас. %, розчин перемішували ще 5 хв. Одержану суміш виливали на скляні пластини з

краями висотою 350 мкм, поверхню яких попередньо очищали етанолом. Отримані зразки сушили у повітряному термостаті.

В'язкість розчинів ПЛА досліджували методом капілярної віскозиметрії за температури $20...40 \pm 0,5$ °C, використовуючи віскозиметр ВПЖ-2 із діаметром капіляра 0,56 мм.

Фізико-механічні властивості плівок, зокрема відносне видовження під час розриву та міцність під час розтягування, досліджували на розривній машині RT-602 згідно із ГОСТ 14236-81. Для випробувань готували зразки плівок із рівними краями і без дефектів прямокутної форми довжиною 95 мм, шириною 15 мм.

Результати досліджень та їх обговорення

Одним із методів формування плівок є метод лиття з розчину, який полягає у нанесенні розчину на тверду дзеркальну поверхню і випаровуванні з нього основної маси розчинника [10]. Процес передбачає такі етапи: солюбілізацію, лиття та сушіння. Метод формування плівок на основі ПЛА з розчинів дає змогу сумістити безпосередньо формування плівки із подальшим модифікуванням властивостей вихідних полімерів.

У роботі досліджено формування плівок на основі ПЛА різної природи, зокрема Luminy LX 175, INGEО 2500HP та 3001D, які відрізняються природою, зокрема Luminy LX 175 є аморфним полі-D,L-лактидом, INGEО 2500HP – аморфно-кристалічним полі-L-лактидом, INGEО 3001 D є на 96 % полі-L-лактидом.

Формування плівок із розчину передбачає такі операції: підготовка вихідних компонентів (сушіння, дозування), приготування формувальної системи із ПЛА чи сумішей ПЛА (розчинення полімеру в розчиннику, додавання пластифікатора); деаерування; нанесення розчину на формувальну поверхню, сушіння плівки.

ПЛА належать до полімерів, для яких характерні показники порівняно високої в'язкості, що зменшує можливості їх перероблення. Є багато різних способів покращити експлуатаційні показники цих матеріалів. Для підвищення еластичності плівок, що формуються, до розчину полімеру можна вводити пластифікатори. Такі пластифікатори, як поліетиленгліколь, цитрат та олігомерна молочна кислота, можуть вирішити проб-

лему крихкості ПЛА [10], однак значно знижують температуру склування і температуру плавлення полімерів. У роботі як пластифікатор вибрано гліцерин у кількості 5–20 мас. % від ПЛА.

Якщо використовувати гліцерин як пластифікатор, який є гідрофільним, виникає проблема

гомогенізації суміші ПЛА із гліцерином. У зв'язку з цим досліджено вплив кількості гліцерину на оптичні показники формувальних розчинів, зокрема коефіцієнт заломлення розчину. Результати досліджень зміни показника заломлення n від концентрації гліцерину подано на рис. 1.

Рис. 1. Залежність зміни показника заломлення n від концентрації гліцерину

Істотні зміни оптичної густини починалися за вмісту гліцерину 5 %, а мінімальний показник заломлення розчину двох компонентів спостерігали за концентрації гліцерину близько 20 %. Отже, для модифікування властивостей ПЛА гліцерином і приготування гомогенних розчинів сумішей максимально допустима концентрація гліцерину 5–20 мас. %. Також встановлено, що оптимальним є такий алгоритм приготування розчинів на основі сумішей для формування плівок: приготування розчину ПЛА у хлороформі, додавання до нього гліцерину і перемішування суміші з метою гомогенізації.

Формувальний розчин наносили на скляні пластинки і вирівнювали за допомогою спеціального аплікатора. Товщину отриманих плівок регулювали зміною кількості та концентрації формувального розчину.

Випаровування розчинника здійснювали за різних температур (18–110 °C) у повітряних термостатах за різної тривалості процесу, а також без нагрівання у витяжних шафах. За однакової

площі поверхні випаровування і товщини шару розчину плівкоутворювального полімеру підвищення температури призводить до збільшення в'язкості на поверхні композиції та до відмінностей у значеннях коефіцієнта дифузії розчинника під час його випаровування із розчинів різного складу.

Характер структури полімеру в плівці дуже чутливий до властивостей полімерних розчинів, з яких формується плівка. Тому дослідження розчинення полімерів з метою одержання вихідних робочих розчинів для формування полімерних плівок є важливим етапом технологічного процесу перероблення полімерів методом лиття.

Структура полімерних матеріалів, отриманих з розчинів полімерів, залежить від термодинамічної спорідненості розчинника до полімеру, швидкості випаровування розчинника ($T_{\text{кип}}$) і часу його випаровування (тиску пари розчинника над плівкою під час її формування, товщини плівки). Тому доцільно вивчити вплив природи розчинника на структуроутворення в розчині та на процес випаровування розчинника.

Залежність в'язкості від концентрації розведеного розчину описується відомим рівнянням Хагінса [11]:

$$\frac{\eta_{\text{num}}}{C} = [\eta] + K[\eta]^2 C,$$

де η_{num}/C – приведена в'язкість; $[\eta]$ – характеристична в'язкість; K – константа Хагінса; C – концентрація розчину, г/дл.

Хоча ПЛА є гідрофобним полімером, проте перед застосуванням його гранули сушать для зниження вологості, щоб запобігти надмірному гідролізу та модифікації фізичних властивостей полімеру. ПЛА сушили в сушильній шафі за температури 60 °С протягом 6 год або у вакуумній шафі за температури 60 °С протягом 4 год. Після сушіння, постійно перемішуючи, ПЛА розчиняли у розчиннику за кімнатної температури.

ПЛА розчиняється в багатьох розчинниках, таких як хлороформ, бензен, діоксан, дихлоретан.

Певний розчинник по-різному впливає на властивості плівки, що формується.

Досліджено вплив природи розчинника на в'язкісні характеристики розчинів ПЛА Luminy LX 175, INGEО 2500HP та 3001D за кімнатної температури. Тривалість розчинення полімеру залежить від природи розчинника і марки ПЛА. У хлороформі ПЛА повністю розчиняється за 2 год, у дихлоретані – за 4 год, у діоксані понад 48 год, в бензені – практично не розчиняється за кімнатної температури. Тому для подальших досліджень розчинів ПЛА вибрано такі розчинники, як хлороформ та дихлоретан, які впливають на кристалічність плівок внаслідок конформаційних змін [12]. Хлороформ збільшує рухливість ПЛА.

Досліджено концентраційну залежність приведеної в'язкості ПЛА в хлороформі та дихлоретані (рис. 2, табл. 1).

Рис. 2. Концентраційна залежність приведеної в'язкості η_{num}/C ПЛА Luminy LX175 у хлороформі (1) та у дихлоретані (2) за температури 23 °С

Кут нахилу прямих на залежності $\eta_{\text{num}}/C = f(C)$ для розчинів ПЛА із близькими значеннями в'язкості залежить від значення константи K , яка характеризує взаємодію полімеру з розчинником. Це значення визначається природою розчинника і є постійним для певної системи полімер–розчинник. Чим нижча константа K , тим вища спорідненість розчинника до полімеру. Згідно із отриманими даними (рис. 2), дещо менший нахил прямої для розчину ПЛА в дихлоретані свідчить

про більшу термодинамічну спорідненість цього розчинника до полімеру. Константа Хагінса для розчину ПЛА в дихлоретані дорівнює 0,14, дещо менша від константи Хагінса в хлороформі, яка становить 0,23 (табл. 1). Оскільки практично істотної відмінності у спорідненості двох розчинників до ПЛА немає, то, враховуючи швидше розчинення ПЛА у хлороформі, леткість хлороформу, для подальших досліджень як основний розчинник вибрано хлороформ.

Таблиця 1

Характеристики розбавлених розчинів ПЛА

ПЛА	Розчинник	Приведена в'язкість, $\eta_{\text{пр}}/C$, дл/г	$\text{tg } \alpha$	Константа Хагінса
Luminy LX175	Дихлоретан	1,1	0,17	0,14
	Хлороформ	1,25	0,36	0,23
INGEO 2500HP	Хлороформ	1,18	0,71	0,51
INGEO 3001D	Хлороформ	0,95	0,53	0,58

Досліджено вплив марки ПЛА INGENO на в'язкість розчинів ПЛА в хлороформі (рис. 3). Значення приведеної в'язкості для розчинів ПЛА INGENO 2500HP у хлороформі більше порівняно із розчинами ПЛА INGENO 3001D.

За результатами в'язкісних досліджень визначено молекулярну масу ПЛА різних марок, використаних для формування плівок (табл. 2).

Формування плівок литтям з полімерних розчинів внаслідок випаровування розчинників характеризується перебігом процесів випарову-

вання летких компонентів розчину і процесом переходу полімеру із рідкого в склоподібний стан. Під час такого перетворення утворюється плівка із фіксованою структурою. Отже, формування плівки з розчину полімеру можна охарактеризувати, з одного боку, явищем випаровування розчинника, з іншого – виникненням певної структури матеріалу, яка визначається умовами випаровування розчинника і ступенем взаємодії компонентів системи, особливо на завершальних стадіях плівкоутворення.

Рис. 3. Концентраційна залежність приведеної в'язкості ПЛА INGENO 3001D (1) та INGENO 2500HP (2) у хлороформі

Таблиця 2

Молекулярні маси різних марок ПЛА

ПЛА	ММ $\cdot 10^{-3}$
Luminy LX175	46,4
INGEO 2500HP	78,6
INGEO 3001D	62,0

Хоча процес випаровування розчинників із концентрованих розчинів полімерів відбувається, по суті, без вказаної початкової стадії, все ж необхідно навести загальну характеристику процесів випаровування чистих рідин і їх сумішей.

Під час формування плівок з низькоконцентрованих розчинів методом випаровування розчинника з шару формувального розчину внаслідок різного дифузійного шляху молекул розчинника

із глибини плівкового шару до поверхні плівки змінюється швидкість кристалізації полімеру в напрямку від поверхні плівки до підкладки.

Із метою дослідження впливу динаміки випаровування розчинника з плівки, одержаної з розчину полімеру в загальній кількості розчинника, за її товщиною вивчено кінетику випаровування хлороформу з плівок на основі ПЛА.

Досліджено кінетику випаровування розчинника за різної тривалості випаровування, а також вплив пластифікатора гліцерину на швидкість випаровування розчинника. Як видно з одержаних результатів (табл. 3), за температури

50 °С основна маса хлороформу випаровується з розчину вже через 15 хв від початку випаровування. Випаровування хлороформу із розчинів ПЛА та сумішей ПЛА з гліцерином відбувається майже із однаковою швидкістю. Незначне збільшення швидкості випаровування хлороформу з розчинів ПЛА, очевидно, спричинено нижчою в'язкістю розчину ПЛА порівняно з розчином суміші ПЛА з гліцерином (табл. 3).

На випаровування розчинника істотно впливає температура (табл. 4). Навіть за невисокої температури (25 °С) хлороформ випаровується із високою швидкістю.

Таблиця 3

Кінетика випаровування розчинника з плівок на основі ПЛА INGEO 2500HP та суміші ПЛА з гліцерином (5 мас. %) за температури випаровування 50 °С

Час випаровування, хв	Кількість розчинника, що випарувався з одиниці площі плівки, г/см ²	Залишковий вміст розчинника, %
15	0,064	3,2
30	0,091	1,8
60	0,092	1,8
120	0,093	1,6
180	0,093	1,3
180*	0,083	1,5

* – суміш ПЛА з гліцерином (5 мас. %)

Таблиця 4

Вплив температури на кінетику випаровування розчинника з плівок на основі ПЛА (товщина шару композиції 0,35 мм, тривалість випаровування 30 хв)

ПЛА	T, °С	Кількість розчинника, що випарувався з одиниці площі плівки, г/см ²	Залишковий вміст розчинника, %
INGEO 2500HP	25	0,084	2,3
	30	0,097	1,9
	40	0,095	1,8
	110	0,113	0,7
INGEO 3001D	50	0,079	1,6
Luminy LX175	50	0,089	0,95

Фізико-механічні властивості плівок, які одержані методом лиття з розчинника, значною мірою залежать від природи ПЛА (табл. 5). Найміцніші плівки вдалося сформувані, використо-

вуючи ПЛА Luminy LX175, який є аморфним полілактидом, найменше значення міцності під час розтягування виявлено для плівок, одержаних на основі ПЛА INGEO 3001D аморфно-кристалічної

структури. Плівки, отримані на основі ПЛА IN GEO 3001D, відзначаються найбільшим відносним видовженням. Вплив пластифікатора аналогічний до виявленого у попередніх дослідженнях, а саме: додавання до композиції гліцерину в кількості 5 мас. % знижує міцність плівок, а їх еластичність дещо вища.

Таблиця 5

Фізико-механічні властивості плівок на основі ПЛА різної природи, одержаних методом лиття з розчину

Марка ПЛА	Міцність під час розтягування, σ_p , МПа	Відносне видовження під час розриву, ε_p , %
INGEO 2500HP	20,2	3
INGEO 2500HP*	17,4	5
INGEO 3001D	10,6	6
INGEO 3001D*	7,5	9
Luminy LX175	26,7	5
Luminy LX175*	14,3	6

* – 5 мас. % гліцерину

На підставі досліджень технологічних та експлуатаційних характеристик плівок на основі сумішей ПЛА з гліцерином можна рекомендувати використання їх як матеріалів для ламінування і у пакувальній галузі.

Висновки

На підставі виконаних досліджень обґрунтовано основні стадії виготовлення плівок з ПЛА: приготування розчину, фільтрування, формування плівки, сушіння плівки і її механічне оброблення.

Обґрунтовано використання марок ПЛА та модифікувального додатка для розроблення полілактидних матеріалів у вигляді плівок. Здійснено модифікування ПЛА гліцерином.

Досліджено особливості формування плівкових матеріалів на основі полілактидів та їх сумішей з гліцерином, обґрунтовано і здійснено вибір оптимального розчинника для формування плівок методом лиття – хлороформу. Обґрунтовано концентраційні та температурно-часові характеристики формування модифікованих полілактидних плівок. Досліджено вплив природи ПЛА на фізико-механічні властивості модифікованих полілактидних матеріалів. Найміцніші

плівки вдалося сформувати, використовуючи ПЛА Luminy LX175.

References

1. Muller, J., González-Martínez, Ch., Chiralt, A. (2017). Combination of Poly(lactic) Acid and Starch for Biodegradable Food Packaging. *Materials*, 10(8), 952–974. doi: 10.3390/ma10080952.
2. Malinconico, M., Vink, E., Cain, A. (2018). *Industrial Applications of Poly(lactic acid)*. Cham: Springer International Publishing AG.
3. Semenyuk, N., Kostiv, U., Suberlyak, O., Skorokhoda, V. (2013). Peculiarities of Filled Porous Hydrogels Production and Properties. *Chemistry and Chemical Technology*, 7(1), 95–99. doi: 10.23939/chcht07.01.095.
4. Wei, L., Luo, S., McDonald, A. G., Agarwal, U. P., Hirth, K. C. et al. (2017). Preparation and Characterization of the Nanocomposites from Chemically Modified Nanocellulose and Poly(lactic acid). *Journal of Renewable Materials*, 5(5), 410–422. doi:10.7569/JRM.2017.634144.
5. Li D, Jiang Y, Lv S, Liu X, Gu J, Chen Q, et al. (2018). Preparation of plasticized poly (lactic acid) and its influence on the properties of composite materials. *PLoS ONE*, 13(3), e0193520. doi: 10.1371/journal.pone.0193520.
6. Chieng, B. W., Ibrahim, N. A., Yunus, W. M. Z. W. and Hussein, M. Z. (2013). Plasticized poly(lactic acid) with low molecular weight poly(ethylene glycol): Mechanical, thermal, and morphology properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(6), 4576–4580. doi: 10.1002/app.397427.
7. Ljungberg, N., & Wesslén, B. (2003). Tributyl Citrate Oligomers as Plasticizers for Poly (lactic acid): Thermo-mechanical Film Properties and Aging. *Polymer*, 44(25), 7679–7688. doi: 10.1016/j.polymer.2003.09.055.
8. Martin, O., Averous, L. (2001). Poly (lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, 42(14), 6209–6219. doi:10.1016/S0032-3861(01)00086-6.
9. Ferri Azor, J. M., Samper Madrigal, M. D., García Sanoguera, D., Reig Pérez, M. J., Fenollar Gimeno, O.; Balart Gimeno, R. A. (2016). Plasticizing effect of biobased epoxidized fatty acid esters on mechanical and thermal properties of poly(lactic acid). *Journal of Materials Science*, 51(11), 5356–5366. doi:10.1007/s10853-016-9838-2.
10. Spyros, A., Kimmich, R., Briese, B. H., Jendrossek, D. (1997). ¹H NMR Imaging Study of Enzymatic Degradation in Poly (3-hydroxybutyrate) and Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). Evidence for Preferential Degradation of the Amorphous Phase by PHB Depolymerase B from *Pseudomonas lemoignei*.

Macromolecules, 30(26), 8218–8225. doi: 10.1021/ma971193m.

11. Papkov, S. P. (1971). *Fyzyko-khymycheskiye osnovy pererabotky rastvorov polymerov*. Moskva. Khimiya, 372 s. [in Russian].

12. Rhim, J.-W., Mohanty, A. K., Singh, S. P. and Ng, P. K. W. (2006). Effect of the processing methods on the performance of polylactide films: Thermocompression versus solvent casting. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(6), 3736–3742. doi: 10.1002/app.23403.

N. B. Semenyuk, Kh. V. Kysil, K. Shapoval, G. D. Dudok, V. Yo. Skorokhoda

Lviv Polytechnic National University,
Department of Chemical Technology and Plastics Processing
nataliia.b.semeniuk@lpnu.ua

INVESTIGATION OF PHYSICAL MODIFICATION OF POLY(LACTIC ACIDS)

The physical modification of poly(lactic acid) materials suitable for use in the form of films for the packaging industry and paper lamination has been studied. Modification of poly(lactic acids) of different degrees of crystallinity with glycerol was performed. The peculiarities of the formation of film materials on the basis of poly(lactic acids) and their mixtures with glycerin are investigated, the choice of the optimal solvent (chloroform) for the formation of films by irrigation is substantiated and carried out. Concentration and temperature-time characteristics of formation of modified poly(lactic acid) films are determined. On the basis of the performed researches the main stages of manufacturing of modified poly(lactic acid) films are substantiated and their physical and mechanical properties are investigated.

Key words: poly(lactic acid); modified films; chloroform; composites.