

Бурков А.А., Соколов Д.С., Фомин С.В., Веснин Р.Л.
(ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет», г. Киров, Россия)

СТРУКТУРА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

Смесевые полимерные материалы на основе комбинации полилактида и натурального каучука привлекательны тем, что введение эластомера позволяет существенно снизить жесткость и хрупкость индивидуального ПЛА с сохранением способности к биодegradации всего материала в целом. Однако проблемой является необходимость применения компатибилизаторов в таких композициях в силу несовместимости данных полимеров. В данной работе в качестве добавки, повышающей совместимость, предложено использование эпоксицированного соевого масла. Выбор данного компонента обусловлен тем, что этот продукт выпускается на основе возобновимых сырьевых источников и частично совместим с обоими полимерами.

Данное исследование направлено на улучшение свойств композиций полилактида (ПЛА) с натуральным каучуком путем введения эпоксицированного соевого масла. Данный ингредиент, производимый на основе возобновимого сырья, выступает в роли не только компатибилизатора, но и пластификатора композиции.

В работе использовали ПЛА марки «Ingeo Biopolymer 4043D» с плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$ производства компании «NatureWorks» (США), в качестве НК была выбрана марка SVR 5, в качестве эпоксицированного соевого масла – продукт марки «Draxex» фирмы «Galata Chemicals». Полимерные смеси были получены с помощью лабораторного микросмесителя типа «Брабендер» со свободным объемом смесительной камеры 100 см^3 (номинальная вместимость смесителя 64 см^3) и четырехлопастными роторами типа «Бенбери».

Во всех исследованных композициях соотношение полимеров составляло ПЛА:НК 60:40 по массе. Содержание эпоксицированного соевого масла варьировали от 0 до 20 массовых частей на 100 частей полимера.

Реологические испытания проводили на реометре «StressTech» фирмы «REOLOGICA Instruments AB». Исследование морфологии образцов проводили на растровом электронном микроскопе марки JSM-6510 фирмы «JEOL» (Япония). Снятие кривых ДСК проводили на дифференциально-сканирующем калориметре DSC-60 фирмы «Shimadzu» (Япония).

Поверхность для микроскопии готовили следующим образом: образцы охлаждали до температуры жидкого азота, а затем в хрупком состоянии формировали скол. Для более наглядной идентификации морфологии и структуры смеси поверхность образцов обрабатывали дихлорметаном – растворителем, который интенсивно экстрагирует фазу полярного ПЛА [1]. Для повышения четкости изображений напыляли слой платины. Идентификацию фаз полимеров выполняли с помощью элементного анализа (по соотношению кислорода и углерода). Микрофотографии поверхности композиции ПЛА:НК 50:50, содержащей 15 масс. ч. масла, представлены на рис. 1.

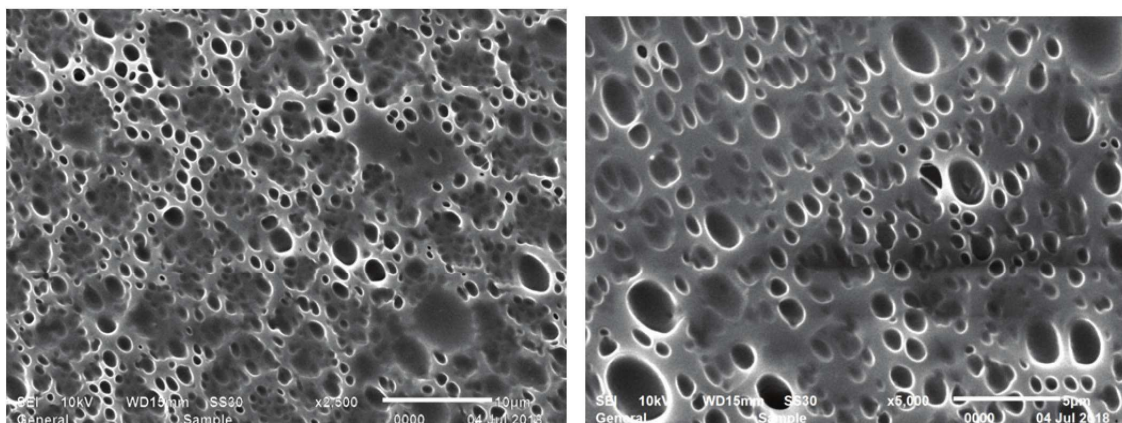


Рисунок 1 – Данные СЭМ для композиции ПЛА:НК 60:40 (15 масс. ч масла)

Проведенные ранее исследования показали, что смеси, содержащие только полимеры (ПЛА и НК в аналогичном соотношении 60 к 40) дают типичную картину структуры двух несовместимых полимеров с размером частиц фазы порядка 20...50 мкм. Приведенные на рисунке 1 изображения маслonaполненной композиции позволяют говорить об образовании непрерывной сетки фазы каучука, а масштаб распределения этой фазы (1...2 мкм) позволяет говорить о повышенной совместимости исследуемых полимеров в присутствии эпоксицированного соевого масла. Стоит отметить, что образование каучуком структуры непрерывной сетки в смесях ПЛА/НК отмечалось ранее и другими исследователями [2, 3].

Улучшение совместимости также было подтверждено данными ДСК. Все кривые зависимости теплового потока от температуры для исследованных материалов имели схожий характер – набор пиков, соответствующих кристаллизации и плавлению фазы ПЛА, а также переход стеклования данного полимера. На рисунке 2 в качестве примера приведена термограмма композиции с 10 масс. ч. масла. Средняя температура перехода стеклования фазы ПЛА в смесях сместилась в

область более низких температур (от +59°C до +48°C). Следует заметить, что пики, соответствующие процессу кристаллизации фазы ПЛА маслonaполненных композиций также расположены в области более низких температур (+112°C to +97°C) по сравнению с композициями без масла. Степень кристалличности ПЛА с введением масла существенно снижается (с 35% при 0 масс. ч. масла до 12% при введении 15 масс. ч. масла), что также может служить подтверждением улучшения совместимости полимеров.

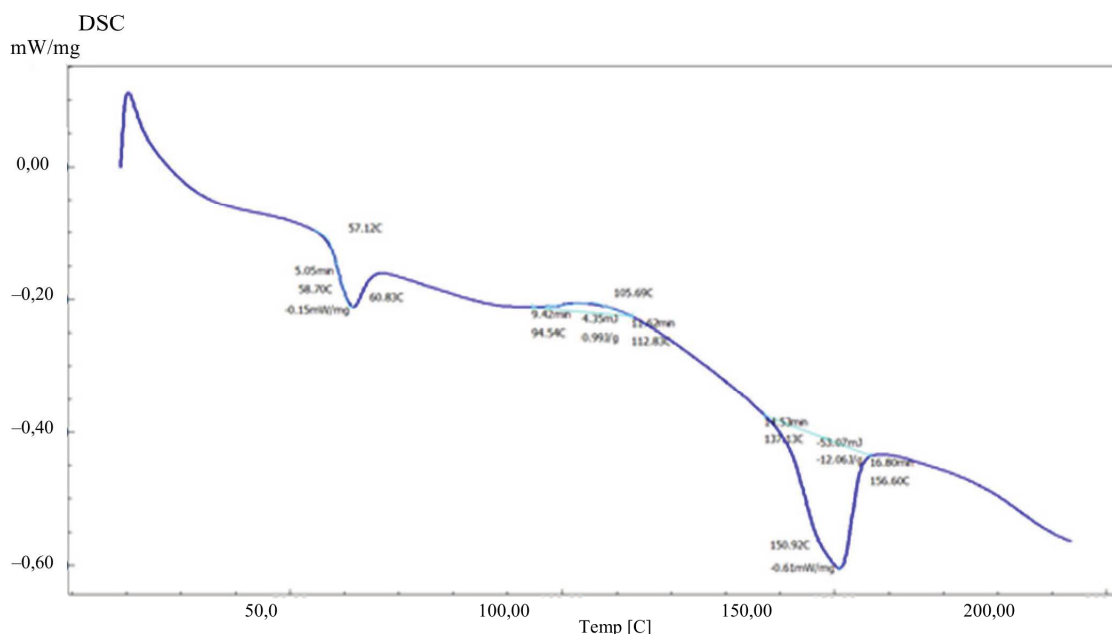


Рисунок 2 – ДСК-термограмма композиции, содержащей 10 масс. ч. масла

Реология композиций с введением масла изменялась ожидаемо: с возрастанием содержания масла наблюдалось закономерное снижение динамической вязкости и значений вещественной составляющей комплексного динамического модуля.

Таким образом, исследована возможность использования в композициях «полилактид-натуральный каучук» эпоксицированного соевого масла. Показана эффективность применения данной добавки в качестве пластификатора и компатибилизатора. Определены оптимальные дозировки данного компонента (15 масс. ч. на 100 частей полимера).

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Bitinis, R. Verdejoa, P. Cassagnaub, M. A. Lopez-Manchadao. Structure and properties of polylactide/natural rubber blends – Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain, Université de Lyon, Lyon, F-69003, France – Materials Chemistry and Physics 129 (2011), p. 823–831.

2. Chuanhui Xu, Daosheng Yuan, Lihua Fu, Yukun Chen. Physical blend of PLA/NR with co-continuous phase structure: Preparation, rheology property, mechanical properties and morphology – *Polymer Testing* 37 (2014), p. 94–101.

3. Yukun Chen, Daosheng Yuan and Chuanhui Xu. Dynamically Vulcanized Biobased Polylactide/Natural Rubber Blend Material with Continuous Cross-Linked Rubber Phase - The Key Laboratory of Polymer Processing Engineering, Ministry of Education, and College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China – *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6, p. 3811–3816.