

МГУ имени М.В. Ломоносова

Кафедра высокомолекулярных соединений

№ госрегистрации
АААА-А16-116021510211-7

УТВЕРЖДАЮ
Директор/декан

«__» _____ Г.

УДК

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

Функциональные материалы, наноматериалы и технологии
по теме:

Особенности деформационного поведения волокон и пленок полилактида
в жидких средах
(заключительный)

Зам. директора/декана
по научной работе

«__» _____ Г.

Руководитель темы
Никонорова Н.И.

«__» _____ Г.

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы:

старший научный сотрудник,
кандидат химических наук, до-
цент/с.н.с. по специальности

_____ (Никонорова Н.И.)

Исполнители темы:

старший научный сотрудник,
кандидат химических наук, до-
цент/с.н.с. по специальности

_____ (Дороватовский П.В.)
_____ (Ефимов А.В.)

старший научный сотрудник,
кандидат химических наук

_____ (Иванова О.А.)
_____ (Москвина М.А.)

старший научный сотрудник,
кандидат химических наук

_____ (Седуш Н.Г.)
_____ (Трофимчук Е.С.)

РЕФЕРАТ

Ключевые слова:

полилактид, крейзинг, фибриллярно-пористая структура, ориентация, био-разложение, гидролитическая деструкция, кристаллизация

Ключевые слова по-английски:

crazing, orientation, crystallization, fibrillar-porous structure, polylactide, biodegradation, adsorption-active medium, hydrolytic destruction

Проект направлен на решение фундаментальной научной проблемы, связанной с установлением механизма развития больших деформаций в пленках и волокнах аморфных стеклообразных и частично кристаллических полимеров в присутствии жидких сред различной природы, определением закономерностей формирования высокодисперсного состояния и стабильности возникающей нанопористой структуры. Исследовали особенности одноосной деформации пленок и волокон полилактида (ПЛ) в различных жидких адсорбционно-активных средах (предельные углеводороды, алифатические спирты, водно-спиртовые смеси, кремнийорганические жидкости). Установлено, что оно протекает по механизму крейзинга и сопровождается формированием фибриллярно-пористой структуры с диаметром фибрилл порядка 20-30 нм. Существенное влияние жидких сред на процесс вытяжки обусловлено, прежде всего, понижением свободной межфазной энергии на границе полимер-жидкость, что облегчает крейзообразование на этапе зарождения и обеспечивает стабилизацию высокодисперсной фибриллярной системы, характеризующейся большой площадью поверхности, на образование которой тратится работа деформации. Выявлены линейные зависимости (точность аппроксимации $R^2=0.97$) между нижним пределом текучести ПЛ и коррелирующей с ним величиной напряжения, при котором происходит развитие крейзов, модулем упругости полимера в жидкости и значением межфазной поверхностной энергии на границе полимер-жидкая среда. Обнаружено, что крейзинг аморфных пленок и волокон ПЛ сопровождается низкотемпературной кристаллизацией полимера (ниже температуры стеклования) с образованием альфа-штрих кристаллической фазы с размером кристаллитов (область когерентного рассеяния рентгеновского излучения) 3-5 нм. Найдена корреляция между количеством фибриллизованного материала и степенью кристалличности – она возрастала с увеличением степени деформации, а, следовательно, и с долей ПЛ, перешедшего в область крейзованного (фибрилизованного) материала. Максимальная степень кристалличности в таких условиях достигала 45%. Деформированные по механизму крейзинга образцы ПЛ характеризуются высокой пористостью (до 60 об.%) и обладают открыто-пористой структурой, что важно для их последующей модификации. В настоящей работе в качестве наполнителей для матрицы ПЛ использовали диоксид кремния, крахмал, фосфаты кальция и различные красители (бриллиантовый зелёный, фукоцин, судан, родамин С). Введение функционального компонента осуществляется либо в процессе крейзинга (бриллиантовый зелёный, фукоцин, крахмал), либо по методу противоточной диффузии (фосфаты кальция). В этом случае формирование фазы второго компонента происходит непосредственно в объеме нанопор полимерной матрицы, чем достигается высокая степень

их взаимной дисперсности. Содержание наполнителя может составлять до 30 мас.%. Использование механизма крейзинга позволяет последовательно вводить в одну матрицу компоненты различной природы. В отличие от других методов получения мультикомпонентных материалов крейзинг позволяет в очень широком интервале регулировать дисперсность наполнителя и характер его распределения. В ходе выполнения проекта показано, что созданная по механизму крейзинга высокодисперсная фибриллярно-пористая структура влияет на скорость разложения ПЛ в фосфатном буфере PBS при 37 град. Выдвинуто предположение, что наиболее активно деструкция протекает в крейзах, она сопровождается разрушением и вымыванием из них фибриллизованного материала. Полученные результаты действительно позволяют рассматривать структурно-механическую модификацию полилактида по механизму крейзинга в качестве эффективного метода создания биоактивных материалов с контролируемым временем деструкции и могут представлять интерес при их практическом использовании.

ВВЕДЕНИЕ

Приоритетным направлением в решении экологических проблем становится получение и исследование биоразлагаемых полимерных материалов, среди которых все большее значение приобретает полилактид - ПЛ. Одним из основных недостатков ПЛ, ограничивающим его использование, является значительная хрупкость и малые разрывные удлинения, что, по-видимому, связано с физическим старением и структурированием полимера. Задача настоящего исследования состоит в том, чтобы разработать физико-химические основы механизма развития больших деформаций в аморфных полимерах в присутствии жидких сред и предложить пути улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств ПЛ, сформированного в виде пленок и волокон, а также получения на их основе композиционных материалов с требуемыми функциональными свойствами и контролируемым временем биodeградации.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Проект направлен на решение фундаментальной научной проблемы, связанной с установлением механизма развития больших деформаций в пленках и волокнах аморфных стеклообразных и частично кристаллических полимеров в присутствии жидких сред различной природы, определением закономерностей формирования высокодисперсного состояния и стабильности возникающей нанопористой структуры. Работа была проведена на пленках ПЛ толщиной 70-200 мкм, полученных из гранул марки PLA4032D ("NatureWorks") с $M_w = 170$ кДа и $MMP=1.67$ горячим прессованием при температуре 170 град. и давлении 15-17 МПа с последующим быстрым охлаждением холодной водой при 15 град., и на волокнах, полученных методом экструзии. Существуют несколько подходов для решения проблем, обозначенных в задаче исследования. Увеличить деформируемость ПЛ можно путем нагрева пленки или волокна при температуре в области или чуть выше температуры стеклования (70-80 град.) в течение достаточно небольшого отрезка времени (0.5-1 ч) – так называемый процесс «термического омоложения». Действительно, в работе было обнаружено, что при растяжении пленок, отожженных при 75-80 град. (выше температуры стеклования, $T_{ст} = 65$ град.), происходит радикальное изменение механизма деформации. Вместо формирования множества крейзов, происходит образование и развитие прозрачной шейки. Степень вытяжки в шейке, определенная по изменению геометрических размеров образца, составляет примерно 3.5. Кроме того, наблюдается существенное увеличение разрывного удлинения отожженных образцов до 120%. Для улучшения структурно-механических свойств ПЛА впервые было предложено использовать фундаментальное свойство твердых аморфных стеклообразных и частично кристаллических полимеров в присутствии адсорбционно-активных сред (ААС) самопроизвольно диспергироваться на систему разобращенных в пространстве ориентированных фибрилл по механизму крейзинга. Среди используемых ААС были ненабухающие среды (предельные углеводороды) и частично набухающие (спирты). Установлено, что одноосное деформирование аморфной изотропной пленки и волокна из ПЛ в различных ААС (предельные углеводороды, алифатические спирты, водно-спиртовые смеси, кремнийорганические жидкости) протекает по механизму крейзинга и сопровождается формированием фибриллярно-пористой структуры. Следует отметить, что пористые пленки ПЛ, получаемых по механизму крейзинга, характеризуются высокой пористостью (до 60 об.%) и обладают открыто пористой структурой, что важно для их последующей модификации. Исследование деформированных образцов ПЛ методом малоуглового рентгеновского рассеяния также подтверждает формирование крейзованной структуры. Используя метод Порода, был определен диаметр фибрилл ПЛ, соединяющих стенки крейзов, величина которого составила примерно 17 нм при деформации в этаноле и гептане и 27 нм – в сверхразветвленном полиэтоксисилоксане. Одноосное деформирование пленок и волокон ПЛ во всех исследованных ААС приводит к увеличению разрывного удлинения полимера. Наиболее значительный рост деформируемости ПЛ обнаружен при его деформации в алифатических спиртах (до 550%). Несомненно, одной из причин этого факта можно назвать резкое (в 4-5 раз) снижение величины механического напряжения в присутствии жидких сред, при котором происходит разви-

тие деформации полимера, что позволяет снизить вероятность его хрупкого разрушения в процессе ориентационной вытяжки и следственно увеличить деформируемость. Другая причина высокой стабильности формирующихся фибрилл ПЛ, по аналогии с ПЭТФ, может быть связана с их кристаллизацией в процессе крейзинга (наибольшая степень кристалличности образцов, достигнутая в процессе растяжения в ААС, составила 45%). Таким образом, предлагаемый подход (ориентационная вытяжка в адсорбционно-активных средах) позволил реализовать большие деформации для аморфного ПЛА по механизму крейзинга с развитием высокодисперсной структуры полимера. Изучено влияние жидких сред разной химической природы (алифатические спирты, водно-спиртовые среды, предельные углеводороды и кремнийорганические жидкости) на процесс растяжения пленок ПЛ, при которых развитие одноосной деформации происходит по механизму крейзообразования, а также выявление корреляции между механическими параметрами полимера и свойствами жидких сред. Показано, что во всех изученных жидких средах развитие деформации ПЛ происходит по механизму крейзинга. Существенное влияние жидких сред на процесс вытяжки обусловлено, прежде всего, понижением свободной межфазной энергии на границе полимер-жидкость. ААС облегчает крейзообразование на этапе зарождения и обеспечивает стабилизацию высокодисперсной фибриллярной системы, характеризующейся большой площадью поверхности, на образование которой тратится работа деформации. В работе был проведен анализ структурно-механического поведения ПЛ в жидких средах с целью найти корреляции между полученными механическими параметрами полимера и свойствами жидких сред. Оказалось, что напряжение крейзообразования для пленки ПЛ достаточно хорошо коррелирует с величиной напряжения выхода на плато динамометрической кривой (нижним пределом текучести). Обнаружены линейные зависимости (точность аппроксимации $R^2=0.97$) между нижним пределом текучести ПЛ и коррелирующей с ним величиной напряжения, при котором происходит развитие крейзов, модулем упругости полимера в жидкости и значением межфазной поверхностной энергии на границе полимер-жидкая среда. Это говорит о том, что процесс зарождения крейзов в данном случае может быть описан известным термодинамическим критерием Гриффита. Выполнение критерия Гриффита означает, что потеря устойчивости, как критическое явление, имеет ключевое значение для стадии инициирования центров пластической деформации полимера - крейзов. На этой стадии важны, прежде всего, адсорбционные свойства среды и ее способность смачивать и снижать поверхностную энергию полимера. Обнаружено, что формирование высокодисперсного состояния в пленках ПЛ при деформировании в жидких адсорбционно-активных средах (этанол, его водно-спиртовые смеси и н-гептан) по механизму крейзинга способствует протеканию активного процесса кристаллизации полимера ниже его температуры стеклования. Найдена корреляция между количеством фибриллизованного материала и степенью кристалличности. При этом степень кристалличности возрастала с увеличением степени деформации, а, следовательно, и с долей ПЛ, перешедшего в область крейзованного (фибрилизованного) материала. Максимальная степень кристалличности в таких условиях достигала 45%. Рентгенографическим методом исследования было подтверждено, что кристаллизация в процессе крейзинга сопровождается формированием альфа-штрих кристаллической фазы с раз-

мером кристаллитов (область когерентного рассеяния рентгеновского излучения) 3-5 нм в зависимости от природы жидкой среды. Выдвинуто предположение, что кристаллизация ПЛ в крейзах происходит в наноприфибриллах диаметром порядка 17 нм, что увеличивает их стабильность и обеспечивает высокую деформируемость полимерной пленки на сотни процентов. Исследованы механические свойства волокон из ПЛ на воздухе и в 50%-ной водно-этанольной смеси в области широких скоростей от 5 до 150 %/мин. Определено, что в жидкой среде с увеличением скорости деформации постепенно возрастает величина предела вынужденной эластичности с 16 до 27 МПа, однако напряжение развития деформации на плато изменяется слабо. Однако, при высоких скоростях растяжения 100-150 %/мин происходит снижение величины разрывного удлинения, а сам процесс деформации становится неоднородным - вместе с крейзами происходит развитие одной или нескольких шеек. Таким образом, в качестве оптимального диапазона скоростей для реализации процесса крейзинга были выбраны скорости 5-50 %/мин. Определены условия развития одноосной деформации в пленке ПЛ по механизму делокализованного крейзинга, когда развитие пористости происходит достаточно однородно одновременно во всем объеме полимерного образца. Для этого исходную аморфную пленку необходимо закристаллизовать в среде этанола при температуре 50 град. в течение 4 ч. В этом случае степень кристалличности пленки достигает значения около 45%, объемное содержание этанола - 12 мас.%. Одноосная деформация подобной закристаллизованной пленки, содержащей этанол, в жидких средах (н-гептане, этаноле) при комнатной температуре происходит по механизму делокализованного крейзинга. Объем пор при степени деформации 100% составляет 40 об.%. Одноосно растянутые пленки показывают значительную обратимость больших деформаций - величина относительной усадки достигает 80%. После удаления жидкой среды из деформированных образцов они становятся молочно-белыми, но остаются проницаемыми для жидких сред и легко прокрашиваются растворами красителей по всему объему. Одной из привлекательных возможностей крейзинга является введение в полимерные матрицы функциональных наполнителей, термодинамически несовместимых с полимером, и создание на их основе наноконпозиционных функциональных материалов. В настоящей работе в качестве наполнителей для матрицы ПЛ использовали диоксид кремния, крахмал, фосфаты кальция и различные красители (бриллиантовый зеленый, фукоцин, судан, родамин С). Введение функционального компонента осуществляется либо в процессе крейзинга (бриллиантовый зеленый, фукоцин, крахмал), либо по методу противоточной диффузии. В этом случае формирование фазы второго компонента (фосфатов кальция, крахмала, диоксида кремния, др.) происходит непосредственно в объеме нанопор полимерной матрицы, чем достигается высокая степень их взаимной дисперсности. Содержание наполнителя может составлять до 30 мас.%. Использование механизма крейзинга позволяет последовательно вводить в одну матрицу компоненты различной природы. В отличие от других методов получения мультикомпонентных материалов крейзинг позволяет в очень широком интервале регулировать дисперсность наполнителя и характер его распределения. Морфология композита в этом случае определяется типом и параметрами крейзованной структуры полимера, способом доставки второго компонента в пористую структуру, условиями формирования второго

компонента. Предложен способ получения нанокомпозитов на основе пористых матриц ПЛ (объемная пористость порядка 45 об.%), сформированных по механизму крейзинга в 50%-ном водно-этанольном растворе и различных биологически активных фосфатов кальция, а именно, дигидрата гидрофосфата кальция, аморфного фосфата кальция и гидроксиапатита, используя метод противоточной диффузии между водными растворами нитрата кальция и гидрофосфата аммония. Содержание неорганического компонента в матрице ПЛ при таком способе заполнения достигает 30 мас.%. Морфология композитов была изучена методами электронной микроскопии, которая показала, что морфология композита схожа с морфологией исходной пористой матрицы ПЛ. Синтез наполнителя происходит только в крейзах, и наблюдается формирование слоя толщиной примерно 30 мкм, смещенного к одной из поверхностей полимерной матрицы и разделенного прослойками блочного полимера. Неравномерное распределение фосфата кальция в объеме полимера, возможно, связано с различными скоростями диффузии нитрата кальция и гидрофосфата аммония в крейзах к реакционному фронту в процессе противоточной диффузии. При этом вводимый компонент достаточно плотно заполняет пористую структуру крейзов. В ходе выполнения проекта показано, что созданная по механизму крейзинга высокодисперсная фибриллярно-пористая структура влияет на скорость разложения полилактида и является мощным инструментом контроля за процессами деструкции полимера, что важно для его использования в качестве основы для получения материалов медицинского назначения и упаковки. Изучен процесс гидролитической деструкции в среде фосфатного буфера PBS (10 mM Na₂HPO₄, 0.15 M NaCl; pH=7.4) при 37 град. в течение 6 недель исходной пленки ПЛ и пленок, деформированных на 80 и 350% в 50%-ном водно-этанольном растворе. Выбор степени деформации для полимерных образцов сделан, исходя из их структуры: для пленок, деформированных на 80%, характерно чередование областей блочного недеформированного полилактида и крейзов с высокоразвитой фибриллярно-пористой структуры и объемной пористостью около 30 об.%; для пленок со степенью деформации 350% характерна достаточно однородная высоко ориентированная фибриллярная кристаллическая структура, сформированная в процессе крейзинга и результате коллапса формирующейся фибриллярно-пористой структуры. Методом ГПХ было обнаружено, что за 6 недель недеформированная пленка незначительно изменила свои молекулярно-массовые характеристики - величины M_n и M_w уменьшились на 10-20%. Поведение деформированных пленок оказалось иным. Нужно отметить, что деструкция ПЛ начинает протекать уже в процессе крейзинга в гидролитически активной среде. Особенно это заметно для пленки, деформированной на 350%, для которой значение молекулярной массы снизилось примерно на 30%. В среде PBS для образца ПЛ-80% значение молекулярной массы в течение месяца уменьшалось, а затем вернулось к исходным характеристикам. Молекулярная масса ПЛ-350% снижалась постепенно, начиная со второй недели процесса. Выдвинуто предположение, что наиболее активно деструкция протекает в крейзах и сопровождается разрушением и вымыванием из них фибриллизованного материала (потеря массы у образца с $\square=80\%$ за 2 недели составила порядка 5-7%). При этом каких-либо значительных изменений температуры стеклования или степени кристалличности не наблюдали. Исследовали изменение механических свойств образцов ПЛ в процессе гидролитической

деструкции. Прочность исходных недеформированных пленок за 6 недель не изменилась. Однако пленки, деформированные по механизму крейзинга, значительно потеряли свою прочность. Наиболее интенсивно охрупчивались образцы ПЛ-80% - через 1 неделю их разрывное удлинение не превышало 1%. Для ПЛ-350% наиболее значительное уменьшение прочности (в 2 раза) и разрывного удлинения (в 4 раза) наблюдали после двухнедельного выдерживания в PBS. Было исследовано влияние фосфатов кальция на процесс гидролитической деструкции матрицы ПЛ в фосфатном буфере PBS при 37 град. Обнаружено, что в этих условиях гидролитический разрыв сложноэфирных связей ПЛ в полимерных цепях происходит статистически, т.е. случайным образом, приводя к появлению в образцах низкомолекулярной фракции с молекулярной массой 5-20 кДа. Кроме того, наблюдали резкое увеличение полидисперсности полимера в композитах (в 3 раза). При этом композиционные образцы не теряли свою массу, и из них не наблюдалось вымывание полимерного материала, как это наблюдали для пористых незаполненных матриц ПЛ. Возможно, это связано с защитным действием частиц фосфатов кальция, заполняющих крейзы и армирующих полимерные фибриллы. Исследовали особенности разложения исходных пленок и волокон ПЛ, а также предварительно деформированных полимерных образцов на различную степень растяжения (80 и 350%) в этаноле с последующим замещением водой и сушкой в комнатных условиях до постоянной массы, в присутствии плесневых грибов *Aspergillus niger* в течение 5-ти месяцев. Было обнаружено, что плесневые грибы растут на всех протестированных образцах. При этом рост микроорганизмов на пористых образцах выражен сильнее. Наибольшая скорость биоразложения наблюдалась для пленок ПЛ со степенью деформации 80%, который характеризуется хорошо развитой высокодисперсной фибриллярно-пористой структурой. Масса этой пленки за время эксперимента уменьшилась на 15 мас.%. За это же время масса исходных недеформированных образцов даже несколько увеличилась, что, по-видимому, обусловлено ростом биомассы, а также возможным поглощением влаги из воздуха. Пленка и волокно ПЛ, деформированные на 350%, разлагаются с меньшими скоростями, и потеря массы для них составила от 5 до 12 мас.%. Методом термогравиметрии (скорость нагрева 20 град./мин в диапазоне 25-700 град.) исследовали особенности термоокислительной деструкции образцов полилактида различной степени деформации и созданных на их основе нанокомпозитов, содержащих наполнители различной природы. Обнаружено, что температура максимальной скорости потери массы образцами (T_{max}) мало зависит от состава композитов и фактически совпадает с T_{max} исходного ПЛ. В то же время начальная температура термоокислительной деструкции (T_n) снижается для всех исследованных композитов, а степень снижения варьируется в зависимости от природы наполнителя и его содержания. Например, в композитах ПЛ/кремнезем смещение T_n в сторону более низких температур составляет 20 и 80 град. при увеличении содержания неорганической фазы от 14 до 29 мас.%, соответственно. Модификация кремнеземной фазы титансодержащими фрагментами способствует еще большему снижению T_n - на 130 град. (содержание наполнителя составляет 15 мас.%). Введение фосфатов кальция в ПЛ-матрицу действует похожим образом: уменьшение T_n в этом случае составляет соответственно 80 до 120 град. при содержании неорганической фазы 7 и 11 мас.%, соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в процессе выполнения исследования предложена схема механизма развития больших деформаций в пленках и волокнах ПЛ в процессе их растяжения в жидких средах различной природы. Показано, что крейзинг является не только методом формирования нанопористой структуры в полимерной матрице, но и способом диспергирования второго компонента до наноразмерного уровня без использования компатибилизаторов. Полученные результаты действительно позволяют рассматривать структурно-механическую модификацию полилактида по механизму крейзинга в качестве эффективного метода создания биоактивных материалов с контролируемым временем деструкции и могут представлять интерес при их практическом использовании.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
Объем финансирования темы в 2018 году
Таблица А.1

Источник финанси- рования	Объем (руб.)	
	Получено	Освоено собственными силами
грант РФФИ	700 000,0	700 000,0