

06.5

## Исследование влияния модифицированного монтмориллонита, используемого в качестве наполнителя, на свойства композитных гранул из поликапролактона

© Н.Л. Ертилецкая<sup>1</sup>, А.А. Суханова<sup>1,2</sup>, А.Н. Бояндин<sup>1,2</sup>, Т.А. Шалыгина<sup>1</sup>, О.А. Козырь<sup>1</sup>, А.Д. Васильев<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Красноярский государственный аграрный университет, Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского ФНЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>4</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: shumilova.ann@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 октября 2021 г.

В окончательной редакции 24 декабря 2021 г.

Принято к публикации 24 декабря 2021 г.

Представлены результаты исследования влияния наполнителя „Монамет-101“ и технологии получения композитных гранул поликапролактона на их свойства. С помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа доказано, что включение глины приводит к возрастанию кристалличности композитов с 52 до 67% и незначительно снижает температуру плавления (на 2°С).

**Ключевые слова:** поликапролактон, монтмориллонит, композиты, кристалличность, температура плавления.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.06.52208.19055

Поликапролактон (ПКЛ) — биоразлагаемый полиэфир, синтезируемый из  $\epsilon$ -капролактона, — благодаря своим физическим свойствам и коммерческой доступности является весьма подходящим полимером для упаковочной промышленности, сельского хозяйства и других приложений [1]. Для улучшения эксплуатационных характеристик и уменьшения сроков биодеструкции ПКЛ часто исследуют в композиции с полимерами: поли-3-гидроксibuтиратом [2], полилактидом [3], крахмалом [4] и неорганическими наполнителями [5,6]. Одним из наиболее часто применяемых видов наполнителей для ПКЛ является монтмориллонит. Включение микроили наночастиц глины неоднозначно влияет на степень кристалличности, размер, форму и морфологию кристаллов и/или кинетику кристаллизации чистой полимерной матрицы. Так, в работе [7] доказано, что при добавлении (2.5%) в полимерную матрицу ПКЛ различных типов глины (немодифицированного ММТ и Cloisite 30B) происходит уменьшение кристалличности композитов с 52 до 41% в случае ММТ и возрастание до 53% при добавлении Cloisite 30B. В работе [8] кристалличность композитов ПКЛ, полученных горячим прессованием, зависела от добавляемой глины (Cloisite 30B, Nanofil 804, Pangel S9) и возрастала с 47 до 53%. В работе [9] при добавлении глины Cloisite Na<sup>+</sup> (CNa) и Cloisite 10A (C10A) в пленки ПКЛ кристалличность образцов возрастала с 52 до 55%. В [10] в композитах ПКЛ–Cloisite 30B, ПКЛ–MCM-41, полученных экструзией, кристалличность менялась незначительно (от 45.7 до 46.8%). При введении глины в полимерную матрицу потенциально могут быть получены материалы с тремя различными типами структур: композиты с разделен-

ными фазами, интеркалированные и эксфолиированные композиты.

Цель настоящей работы — исследовать влияние наполнителя на свойства композитных гранул на основе поликапролактона в зависимости от используемой технологии получения гранул. В качестве наполнителя для полимерной матрицы на основе ПКЛ использовался „Монамет-101“ — монтмориллонит высокой степени очистки, органомодифицированный хлоридом алкилдиметиламмония (ЗАО „МЕТАКЛЭЙ“, Брянская область, Россия). В отличие от опубликованных данных, в настоящей работе помимо влияния включения наполнителя на характеристики композитных гранул, а именно на температуру плавления и кристалличность, оценивалось также влияние метода их получения. Для этого были использованы две принципиально разные технологии: получение гранул из раствора и экструзией из расплава.

В работе использовался биоразрушаемый полимер ПКЛ производства Sigma Aldrich (США) со средней молекулярной массой  $M_w = 80$  kDa, степенью кристалличности  $C_x = 52\%$ , температурой плавления  $T_m = 57^\circ\text{C}$ . В качестве растворителя применялся хлороформ (хч) (Экос-1, Россия). Гранулы из раствора получали из смесей поликапролактона и наполнителя „Монамет-101“, предварительно растворив ПКЛ в хлороформе (3% раствор). Затем в полученный раствор вносили „Монамет-101“ в следующих концентрациях: 5, 10, 25 и 50% от массы полимера. Полученную смесь размешивали на магнитной мешалке в течение 24 h при 3000 rpm. Далее смесь набирали в шприц и выдавливали для формирования филамента и оставляли сушиться в вытяжном шкафу. Затем филамент разрезали

на гранулы. Гранулы из ПКЛ и „Монамет-101“ из расплава получали с помощью экструдера Brabender GmbH (Германия) при температуре плавления 90°C. Предварительно полимер с глиной смешивали на измерительном миксере Brabender 50 ЕНТ (Германия) в тех же соотношениях, что и для растворных технологий. При анализе для полученных образцов использовались следующие обозначения: Р\_ПКЛ/М 5%, Р\_ПКЛ/М 10%, Р\_ПКЛ/М 25%, Р\_ПКЛ/М 50% — для образцов, полученных из раствора; Э\_ПКЛ/М 5%, Э\_ПКЛ/М 10%, Э\_ПКЛ/М 25%, Э\_ПКЛ/М 50% — для экструдированных образцов. Калориметрические измерения в режиме температурной модуляции теплового потока образцов были выполнены с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC25 производства TA Instruments (США) в стандартных алюминиевых тиглях в атмосфере чистого N<sub>2</sub> при скорости потока 70 ml/min. Нагрев образцов проводился в температурном диапазоне от –10 до 150°C со скоростью 10°C/min. Модуляция теплового потока была осуществлена по синусоиде с периодом 60 s и амплитудой ±1°C. Для удаления тепловой предыстории образца осуществлялся нагрев от 20°C до 150°C со скоростью 20°C/min. Изменение энтальпии  $\Delta H_m$  было рассчитано по площади пика плавления с помощью специального программного обеспечения „TRIOS“.

Для получения рентгенограмм композитных гранул ПКЛ–Монамет-101 гранулы прессовались в пластины, которые закреплялись в кювете. Регистрация рентгенограмм выполнялась в лаборатории кристаллофизики на оборудовании Центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS, ФРГ) в области углов  $2\theta = 4\text{--}60^\circ$ . Длина волны излучения отвечала стандартной  $\text{CuK}\alpha$ -линии. Полученная информация была обработана с помощью пакета программ Eva 5.2.0.3, прилагаемых к матобеспечению дифрактометра. На основании рентгенограмм исследуемых образцов определялась их кристалличность по программной формуле, имеющей вид  $C_x = 1 - S_1/S_2$ , где  $S_1$  — площадь, ограниченная кривой аморфного фона (аморфного гало),  $S_2$  — вся площадь под кривой рентгенограммы. Площади вычислялись интегрированием с вычетом вклада инструментального фона. С учетом того, что величина  $S_2$  включает в себя в том числе и площадь под пиками монтмориллонита, определяемая величина  $C_x$  представляет собой общую кристалличность композиционного образца, являющуюся суперпозицией кристаллической фазы полимерной матрицы и монтмориллонита.

Поликапролактон представляет собой термопластичный полимер, на 50.3–48% состоящий из аморфной и на 49.7–52% из кристаллической фазы. Воздействие температур, механических нагрузок и включение наполнителей способствуют изменению кристалличности данного полимера, что связано с появлением дополнительных центров кристаллизации, утолщением ла-

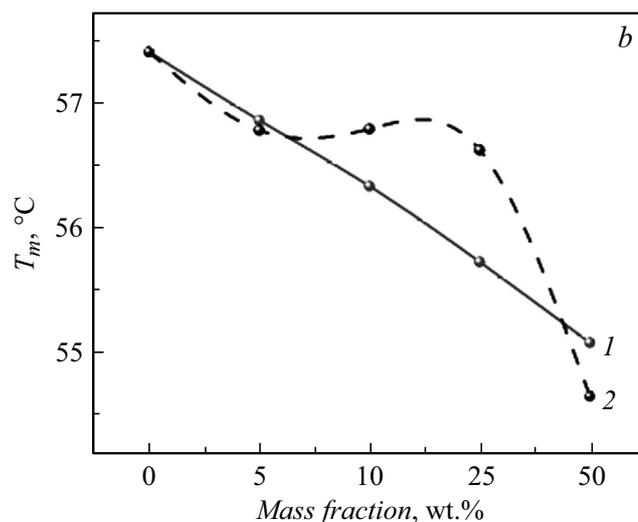
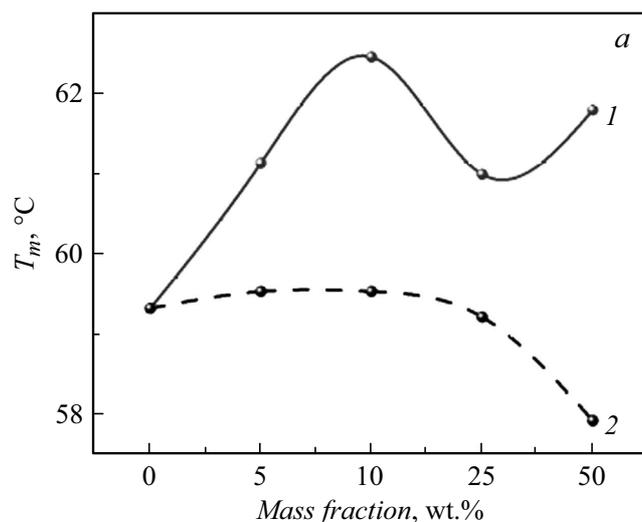
Свойства гранул на основе ПКЛ и „Монамет-101“, полученных разными методами (данные второго нагрева)

Образец	$T_m$ , °C	$\Delta H_m^*$ , J/g	$C_x$ , %
ПКЛ	57	64.4	52
Гранулы, полученные из раствора			
Р_ПКЛ/М 5%	56.8	38.2	58
Р_ПКЛ/М 10%	56.3	46.3	48
Р_ПКЛ/М 25%	55.8	25.3	53
Р_ПКЛ/М 50%	55.1	35.7	67
Гранулы, полученные из расплава			
Э_ПКЛ/М 5%	56.8	64.6	54
Э_ПКЛ/М 10%	56.7	62.7	56
Э_ПКЛ/М 25%	56.6	53.3	56
Э_ПКЛ/М 50%	54.6	36.4	61

\*  $\Delta H_m$  — изменение энтальпии  $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ .

мелей или определенным расположением наполнителя в полимере. На процесс кристаллизации полимеров в присутствии наполнителей влияют в основном два фактора: поверхностное взаимодействие наполнителя с полимером, вызывающее на поверхности раздела фаз напряженные участки, и присутствие наполнителя в среде полимера, влияющее на вязкость системы, что должно препятствовать протеканию кристаллизации. В настоящей работе практически во всех гранулах отмечено повышение кристалличности по сравнению с чистым ПКЛ (см. таблицу), что не совсем типично для таких систем. Данное явление связано с тем, что достаточно кристаллический монтмориллонит, присутствующий в полимерной матрице, выступает в ней в качестве зародышеобразователя. В противном случае часть полимера, перешедшая в граничный слой вблизи поверхности, не смогла бы участвовать в кристаллизации, и степень кристалличности полимера понизилась бы. В гранулах, полученных из расплава, кристалличность увеличивалась с увеличением содержания глины в полимерной матрице и при максимальном включении наполнителя „Монамет-101“ достигла 61%. В гранулах, полученных из раствора, корреляции между значениями кристалличности и содержанием глины не наблюдалось. Гетерогенный эффект наполнителя „Монамет-101“ связан с самой технологией получения композитов, а именно со скоростью испарения растворителя и изотермической кристаллизацией. В образце гранул с 10% наполнением монтмориллонитом кристалличность уменьшилась и составила 48%, что, вероятно, связано с разрушением надмолекулярной структуры и возникновением дефектных областей, приводящих к затруднению процесса кристаллизации ПКЛ и снижению степени кристалличности.

Согласно кривым дифференциальной сканирующей калориметрии, при первоначальном нагреве композитных гранул, полученных с помощью растворных технологий, отмечено повышение температуры с 59 до 62°C,



Данные дифференциальной сканирующей калориметрии гранул на основе ПКЛ и наполнителя „Монамет-101“, полученных разными методами: из раствора (1) и из расплава (2). *a* — первый нагрев, *b* — второй нагрев.

что не было характерно для гранул, полученных методом экструзии, где можно наблюдать постепенное уменьшение температуры плавления ( $T_m$ ) до 57.7°C (см. рисунок, *a*). Такое повышение температуры связано с испарением влаги и летучих соединений.

По результатам второго нагрева можно сделать вывод, что включение наполнителя оказывало несущественное влияние на  $T_m$  гранул (см. таблицу). С увеличением содержания наполнителя до 50%  $T_m$  гранул понизилась на 2°C. В гранулах, полученных из раствора, наблюдалось линейное изменение температуры плавления (см. рисунок, *b*). Наполнитель „Монамет-101“ в композитных гранулах вызывает пространственные ограничения для роста кристаллов ПКЛ, влияя на появление довольно небольших и дефектных кристаллов. Часть центров кристаллизации находится на поверхности второго компонента. Это явление так называемой эпитаксиальной кристаллизации. При таком механизме кристаллизации на подложке формируются мелкие дефектные кристаллы. При достижении критической толщины происходит образование обычных для данного вещества кристаллов. Для мелких кристаллов характерны более низкие температуры плавления, чем для крупных, что может объяснить понижение температуры на фоне роста кристалличности. Энтальпия плавления полученных композитных гранул уменьшалась в 1.25–2.5 раза по сравнению с таковой в случае чистого ПКЛ, что является следствием более плотной упаковки макромолекул, для которых энергия межмолекулярного взаимодействия больше, чем до кристаллизации. Таким образом, можно сделать вывод, что наполнитель „Монамет-101“ обладает нуклеирующим действием и способствует повышению кристалличности композитов. Оба метода влияют на характеристики гранул, однако поведение гранул при добавлении монтмориллонита в расплав при экструзии

более предсказуемо, чем при использовании растворной технологии.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта Президента для молодых ученых РФ „Экологичные препараты с пролонгированным выходом биологически активных веществ для борьбы с картофельной нематодой“ МК-4374.2021.5 № 075-15-2021-059 от 16.04.2021 г.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] R.M. Mohamed, K. Yusoh, Adv. Mater. Res., **1134**, 249 (2016). DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1134.249
- [2] D. Garcia-Garcia, J.M. Ferri, T. Boronat, J. Lopez-Martinez, R. Balart, Polymer Bull., **73** (12), 3333 (2016). DOI: 10.1007/s00289-016-1659-6
- [3] M. Przybysz-Romatowska, J. Haponiuk, K. Formela, Polymers, **12** (1), 228 (2020). DOI: 10.3390/polym12010228
- [4] M. Nevoralová, M. Koutný, A. Ujčič, Z. Starý, J. Šerá, H. Vlková, M. Šlouf, I. Fortelný, Z. Kruliš, Front. Mater., **7**, 141 (2020). DOI: 10.3389/fmats.2020.00141
- [5] K. Čech Barabaszová, S. Holešová, M. Hundáková, V. Mohyla, Mater. Today: Proc., **37**, 13 (2021). DOI: 10.1016/j.matpr.2020.02.099
- [6] L. Marischal, A. Cayla, G. Lemort, C. Campagne, É. Devaux, Polymers, **11** (11), 1827 (2019). DOI: 10.3390/polym11111827

- [7] L. Luduena, A. Vazquez, V. Alvarez, J. Composite Mater., **46** (6), 677 (2011). DOI: 10.1177/0021998311410476
- [8] K. Fukushima, D. Tabuani, G. Camino, Mater. Sci. Eng. C, **29** (4), 1433 (2009). DOI: 10.1016/j.msec.2008.11.005
- [9] F. Clegg, C. Breen, Appl. Clay Sci., **85**, 80 (2013). DOI: 10.1016/j.clay.2013.08.048
- [10] N. Moussaif, C. Crespo, J.G. Meier, M.A. Jimenez, Polymer, **53** (17), 3741 (2012). DOI: 10.1016/j.polymer.2012.06.025