

ФОТО- И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ВОЛОКНИСТЫХ МАТРИЦ ПОЛИЛАКТИД-НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК*

PHOTO- AND THERMO-OXIDATIVE DEGRADATION OF FIBROUS MATRICES POLYLACTIDE-NATURAL RUBBER

М.В. ПОДЗОРОВА¹, Ю.В. ТЕРТЫШНАЯ¹, Т.В. МОНАХОВА²

M.V. PODZOROVA¹, YU.V. TERTYSHNAYA¹, T.V. MONAKHOVA²

¹Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова,

²Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН)

(¹Plekhanov Russian University of Economics,

²Emanuel Institute of Biochemical Physics Russian Academy of Sciences)

E-mail: mariapdz@mail.ru

В работе представлены результаты анализа структуры исходных волокнистых материалов на основе полилактида с добавкой натурального каучука и после действия УФ-излучения и кислорода. Исследование проводилось с использованием различных методов, таких как дифференциальная сканирующая калориметрия, ИК-спектроскопия. Несмотря на схожий механизм разрушения полилактида при воздействии ультрафиолета и кислорода, каждый из этих факторов влияет на определенные структурные характеристики. Так, при фотодеструкции происходит активное разрушение кристаллической фазы полилактида. Поскольку полилактид малопроницаем для кислорода из-за достаточно высокой степени кристалличности, то высокой скорости реакции по уравнениям продолжения кинетической цепи не наблюдается: $R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot$ и $RO_2\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$. Установлено, что при воздействии 500 часов УФ-излучения длиной волны 365 нм происходит снижение температуры плавления полилактида на 6 °С и степени кристалличности на 5%. При термоокислительной деструкции у полилактида исчезает пик холодной кристаллизации. Происходящие изменения в свойствах материала свидетельствуют о начале деструкции.

The paper presents the results of structure analysis of the initial fibrous materials based on polylactide with the addition of natural rubber and after exposure to UV radiation and oxygen. The study was carried out using various methods, such as differential scanning calorimetry, IR spectroscopy. Despite the similar mechanism of destruction of polylactide when exposed to ultraviolet and oxygen, each of these factors affects certain structural characteristics. Thus, during photodegradation, the active destruction of the crystalline phase of polylactide occurs. Considering that polylactide is poorly permeable to oxygen due to a sufficiently high degree of crystallinity, a high reaction rate according to the equations of kinetic chain continuation: $R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot$ and $RO_2\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$ is not observed. It has been established that when exposed to 500 hours of UV radiation with a wavelength of

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-2082.2022.1.3 «Функциональные экоматериалы на основе полилактида и натурального каучука для промышленности и "зеленых" технологий выращивания сельскохозяйственных культур».

365 nm, the melting point of polylactide decreases by 6 °C and the degree of crystallinity by 5%. During thermally oxidized degradation of polylactide, the peak of its cold crystallization disappears. The changes in the properties of the material indicate the beginning of destruction.

Ключевые слова: полилактид, натуральный каучук, нетканый материал, фотодеградация, термоокислительная деструкция.

Keywords: polylactide, natural rubber, nonwoven fabric, photodegradation, thermal oxidative degradation.

Кислород является мощным активатором деструкционных процессов в полимерах. Фото- и термоокисление представляет собой одновременное действие ультрафиолетового излучения или температуры и кислорода. Важно отметить, что комплексное воздействие солнечного света и температуры оказывает дополнительное влияние на полимерную матрицу. Полимеры обычно подвергаются термо- и фотоокислительному разложению как в процессе обработки, так и при эксплуатации, что влияет на их характеристики, особенно при длительном применении [1-3].

В бинарных системах существует зависимость скорости окисления от состава композиции. Есть несколько причин, влияющих на процесс окисления, одной из главных является степень кристалличности полимера. Кристаллиты могут выступать в роли «ловушек» радикалов и тем самым снижать скорость термоокисления. Так, полилактид (ПЛА) за счет своей высокой кристалличности окисляется медленнее полиэтилена. С другой стороны, на ПЛА значительно оказывает воздействие фотоокислительная деградация. В результате фотоокислительных процессов полилактид и изделия на его основе изменяют цвет, химические свойства, а также теряют свои эксплуатационные характеристики [4-5].

Полимолочная кислота или полилактид – это относительно новый полиэфир, относящийся к биоразлагаемым полимерам. Он обладает хорошими термопластичными свойствами, хорошей обрабатываемостью и отвечает требованиям экологичности. По этим причинам ПЛА считается перспективным претендентом на замену более традиционных материалов из полиолефинов в

различных отраслях промышленности (упаковка, пленки для агропромышленности, волокнистые материалы и т.д.). Однако характеристики ПЛА с точки зрения долговечности ограничены множеством механизмов химического старения, таких как гидролиз, термическое разложение, фотоокисление в естественных атмосферных условиях и термоокисление при высокой температуре. Изучение кинетики фотодеструкции и термоокислительного разрушения может помочь в понимании механизмов разложения и анализе процессов деструкции [6-11].

В частности, разрушение ПЛА при нормальной температуре обработки (около 180-190 °C) происходит по механизму случайного разрыва цепи, определяющему значительный уровень молекулярной деградации и охрупчивания полимера [12, 13]. Под влиянием ультрафиолетового излучения происходит перенос водорода на карбонильную группу [14]. Продуктами вышеупомянутой реакции являются карбоновая кислота и сложный эфир, содержащий двойные связи C=C.

В работе [15] авторы предположили, что механизм фотодegradации при длинах волн выше 300 нм протекает с образованием ангидридных групп. Фотоокисление стимулирует образование ангидридных функциональных групп и таким образом способствует гидролизу и биодegradации полилактида и композитов на его основе. Основным механизмом фотоокисления полилактида является механизм Норриша-II [14-16].

Изучение процессов, происходящих под влиянием нескольких факторов, особенно кислорода, температуры и УФ-излучения, крайне важно с точки зрения анализа экс-

плуатационных свойств материалов на основе биоразлагаемых полимеров. В данной работе рассмотрено влияние УФ-излучения и кислорода на волокнистые нетканые материалы на основе полилактида и натурального каучука (НК), который увеличивает эластичность полученных образцов ПЛА/НК.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования методом электроформования (рис. 1) получен нетканый материал на основе полилактида (марка 4032D, NatureWorks, США) и натурального каучука (марка SVR-3L, Вьетнам). Содержание НК в образцах составило 0, 5, 10 и 15 мас. %.



Рис. 1

С помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 214 Polyma (Netzsch, Германия) определены теплофизические характеристики образцов. Испытание проводилось при скорости нагрева 10 град/мин и массе образца $(5 \pm 0,3)$ мг.

Величину степени кристалличности рассчитывали по формуле:

$$\chi (\%) = 100\Delta H_{\text{пл}} / \Delta H_{\text{пл}}^*, \quad (1)$$

где χ – степень кристалличности; $\Delta H_{\text{пл}}^*$ – теплота плавления 100% кристалла, равная 93,1 Дж/г [18]; $\Delta H_{\text{пл}}$ – теплота плавления, полученная экспериментально.

Инфракрасные спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Lamos (Bruker, Германия) при $T = (23 \pm 2)$ °С в диапазоне волновых чисел $4000 \leq \nu \leq 600 \text{ см}^{-1}$ в отраженном свете методом нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).

В работе проводилось исследование кинетики окисления ПЛА и смесей на его основе на манометрической установке с поглощением летучих продуктов окисления КОН. Эксперимент проводили при давлении кислорода 300 мм рт. ст. и температуре 90 °С.

Оценку влияния УФ-излучения осуществляли с помощью источника УФ-излучения Vilber Lourmat 6 – LC (Франция) с длиной волны 365 нм в течение 500 часов при $T=21$ °С.

Экспериментальная часть

Согласно некоторым исследованиям, летучие газообразные продукты, образующиеся при термическом разложении ПЛА, содержат преимущественно лактид, циклические олигомеры, ацетальдегид, диоксид углерода, монооксид углерода [19, 20].

На сегодняшний день существует множество исследований, касающихся термического разложения ПЛА, но большинство сосредоточено на поведении и кинетике разложения, немногие исследования касаются термического и термоокислительного разложения композитов ПЛА/НК. Добавка натурального каучука в матрицу полилактида способствует не только увеличению эластичности полилактида, но и ускорению биоразложения.

Добавление НК в матрицу полилактида оказывает влияние на скорость процесса окисления. Определено, что при добавлении НК в матрицу ПЛА процесс термоокисления ускоряется из-за увеличения количества аморфной фазы, а процесс фотодеструкции, наоборот, затормаживается. В работе [21] показано, что эффективная энергия активации процесса термоокисления ПЛА при $T= 80, 90$ и 110 °С достигает 120 кДж/моль, при этом бинарные смеси ПЛА/ПЭНП имеют более низкие значения, что свидетельствует об интенсивности процесса термоокислительной деструкции. При повышении температуры увеличивается кинетическая энергия молекул исходных веществ, соответственно уменьшается количество энергии, необходимой для доведения молекул до активного состояния.

В процессе исследования термоокисления (рис. 2) и фотодеструкции (рис. 3) отмечаются изменения на ИК-спектрах ПЛА: в

области 4000-3500 см^{-1} образуются пики 3742 и 3820 см^{-1} , которые можно отнести к колебаниям ОН-групп концевых звеньев полилактида. Появление полос 1657 и 1540 см^{-1} , относящихся к колебаниям винильной группы, характеризует подверженность деградации ПЛА как фото-, так и термоокислительной.

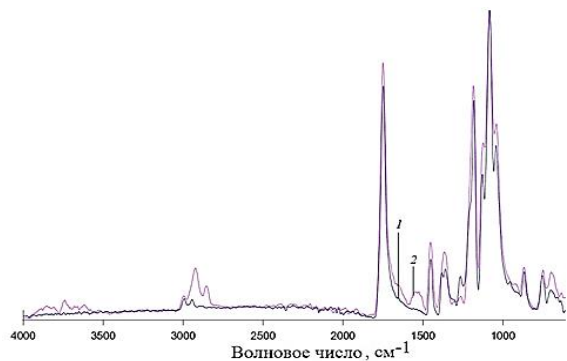


Рис. 2

При воздействии светового излучения наблюдается небольшое уменьшение структурно-чувствительных полос 755 и 865 см^{-1} , которые относятся к кристаллической и аморфной фазе полилактида соответственно. Данный факт свидетельствует об активном влиянии ультрафиолета на разрушение матрицы ПЛА [6, 8, 16].

В результате исследования определены теплофизические характеристики образцов ПЛА/НК (табл. 1). Установлено, что

добавление НК способствует повышению температуры плавления и степени кристалличности исходных образцов.

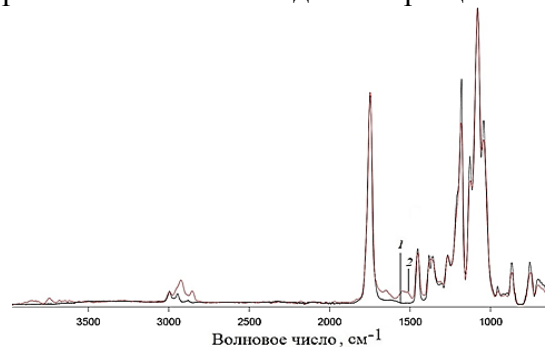


Рис. 3

После фотодеструкции отмечается снижение температуры плавления и степени кристалличности ПЛА на 6 °С и 5 % соответственно. Снижения значений теплофизических характеристик в композициях ПЛА/НК менее значимы, поскольку добавление НК несколько ингибирует данный процесс. В случае термоокислительной деградации наблюдается обратный эффект: добавление НК ускоряет процесс термоокисления. Волокнистые материалы ПЛА/НК окисляются быстрее чистого ПЛА. При этом температура холодной кристаллизации ПЛА практически исчезает, а температура плавления и степень кристалличности возрастают.

Таблица 1

НК, мас. %	T _{пл} , °С (Δ ± 0,5 °С)			χ, % (Δ ± 1 %)		
	Исх.	После термоокисления	После УФ	Исх.	После термоокисления	После УФ
0	164	166	158	33	41	28
5	168	169	163	36	39	32
10	167	166	165	36	39	34
15	167	168	164	35	38	33

ВЫВОДЫ

Проведенные эксперименты демонстрируют, что независимо от содержания НК все образцы волокнистых материалов ПЛА/НК сохраняют способность к фотодegradации из-за преобладающей фазы полилактида. Определено, что добавка натурального каучука в композиции ускоряет начальный этап поглощения кислорода и

процесс термоокислительной деградации волокнистых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Подзорова М.В., Тертышина Ю.В., Монахова Т.В., Попов А.А. Термоокисление и структура смесей на основе полилактида и полиэтилена // Химическая физика. 2016. Т. 35, № 9. С. 64...69.
2. Тертышина Ю.В., Шибряева Л.С., Попов А.А. Термоокислительная деградация смесей на основе

- поли-3-гидроксibuтирата. Особенности процесса // Химическая физика. 2012. Т.31, № 1. С. 43...47.
3. Монахова Т.В., Недорезова П.М., Польщиков С.В., Попов А.А., Марголин А.Л. Термоокислительные и хемилюминесценция полипропилен-графитовых композиций // Химическая физика. 2014. Т. 33, № 11. С. 74.
 4. Tsuji H., Echizen Y., Saha S.K., Nishimura Y. Photodegradation of poly(L-lactic acid): effects of photosensitizer // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2005. V. 290. № 12. P. 1192...1203.
 5. Bocchini S., Fukushima K., Di Blasio A., Fina A., Geobaldo F.F. Polylactic acid and polylactic acid-based nanocomposite photooxidation // *Biomacromolecules*. 2010. V. 11. P. 2919...2926.
 6. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Московский М.Н. Фотодеградация композиционных материалов полилактид – натуральный каучук // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. 2022. Т. 12, № 4. С. 118...124.
 7. Santonja-Blasco L., Ribes-Greus A., Alamo R.G. Comparative thermal, biological and photodegradation kinetics of polylactide and effect on crystallization rates // *Polymer Degradation and Stability*. 2013. V. 98. № 3. P. 771...784.
 8. Тертышная Ю.В., Подзорова М.В. Влияние ультрафиолетового излучения на структурно-динамические характеристики полилактида и его смесей с полиэтиленом // *Химическая физика*. 2020. Т. 39, № 1. С. 57...65.
 9. Tertyshnaya Y., Podzorova M., Moskovskiy M. Impact of water and UV irradiation on nonwoven polylactide/natural rubber fiber // *Polymers*. 2021. V. 13. P. 461.
 10. Lv Sh., Zhang Y., Tan H. Thermal and thermo-oxidative degradation kinetics and characteristics of poly (lactic acid) and its composites // *Waste Management*. 2019. V. 87. P. 335...344.
 11. Santonja-Blasco L., Ribes-Greus A., Alamo R.G. Comparative thermal, biological and photodegradation kinetics of polylactide and effect on crystallization rates // *Polymer Degradation and Stability*. 2013. № 98. P. 771...784.
 12. Kopinke F.D., Remmler M., Mackenzie K., Moder M., Wachsen O. Thermal decomposition of biodegradable polyesters. 2. Poly(lactic acid) // *Polymer Degradation and Stability*. 1996. V. 53. P. 329...342.
 13. Тертышная Ю.В., Карпова С.Г., Шаталова О.В., Кривандин А.В., Шибряева Л.С. Влияние температуры на молекулярную подвижность в полилактиде // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2016. Т. 58, № 1. С. 54...60.
 14. Bocchini S., Fukushima K., Di Blasio A., Fina A., Frache A., Geobaldo F. Polylactic acid and polylactic acid-based nanocomposite photooxidation // *Biomacromolecules*. 2010. V. 11. P. 2919...2926.
 15. Gardette M., Thérias S., Gardette J.L., Murariu M., Dubois P. Photooxidation of polylactide/calcium sulphate composites // *Polymer Degradation and Stability*. 2011. V. 96. P. 616...623.
 16. Olewnik-Kruszkowska E., Koter I., Skopinska-Wisniewskab J., Richert J. Degradation of polylactide composites under UV irradiation at 254 nm // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2015. № 311. P. 144...153.
 17. Tertyshnaya Y.V., Podzorova M.V., Varyan I.A., Tcherdyntsev V.V., Zadorozhnyy M.Y., Medvedeva E.V. Promising Agromaterials Based on Biodegradable Polymers: Polylactide and Poly-3-Hydroxybutyrate // *Polymers*. 2023. V.15. P. 1029.
 18. Lim L-T., Auras R., Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid) // *Progress in Polymer Science*. 2008, V. 33. P. 820...852.
 19. Arrieta M.P., Parres F., López J., Jiménez A. Development of a novel pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry method for the analysis of poly(lactic acid) thermal degradation products // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013. V. 101. P. 150...155.
 20. Li J., Zheng W., Li L., Zheng Y., Lou X. Thermal degradation kinetics of g-HA/PLA composite // *Thermochimica Acta*. 2009. V. 493. P. 90...95
 21. Podzorova M.V., Tertyshnaya Y.V. Kinetic patterns for thermal oxidation of binary and ternary blends based on polylactide and polyethylene // *Russian Chemical Bulletin*. 2021. Т. 70, № 9. С. 1791...1797.

REFERENCES

1. Podzorova M.V., Tertyshnaya Y.V., Monakhova T.V., Popov A.A. Thermal oxidation and structure of polylactide–polyethylene blends // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2016. Т. 10, № 5. С. 825...829.
2. Tertyshnaya Yu.V., Shibryaeva L.S., Popov A.A. Thermooxidative degradation of blends based on poly(3-hydroxybutyrate). Specifics of the process // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2012. V. 6, № 1. P. 38...41.
3. Monakhova T.V., Popov A.A., Margolin A.L., Nedorezova P.M., Pol'shchikov S.V. Thermooxidation and chemiluminescence of polypropylene-graphite compositions // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2014. Т. 8, № 6. P. 874...880.
4. Tsuji H., Echizen Y., Saha S.K., Nishimura Y. Photodegradation of poly(L-lactic acid): effects of photosensitizer // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2005. V. 290, № 12. P. 1192...1203.
5. Bocchini S., Fukushima K., Di Blasio A., Fina A., Geobaldo F.F. Polylactic acid and polylactic acid-based nanocomposite photooxidation // *Biomacromolecules*. 2010. V. 11. P. 2919...2926.
6. Podzorova M.V., Tertyshnaya Y.V., Moskovskii M.N. Photodegradation of composite materials polylactide – natural rubber // *Proceedings of Kabardino-Balkarian State University*. 2022. Т. 12, № 4. P. 118...124.
7. Santonja-Blasco L., Ribes-Greus A., Alamo R.G. Comparative thermal, biological and photodegradation kinetics of polylactide and effect on crystallization rates // *Polymer Degradation and Stability*. 2013. V.98. № 3. P. 771...784.
8. Tertyshnaya Yu.V., Podzorova M.V. Effect of UV irradiation on the structural and dynamic characteristics of polylactide and its blends with polyethylene // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2020. Т. 14. № 1. С. 167...175.

9. *Tertyshnaya Y., Podzorova M., Moskovskiy M.* Impact of water and UV irradiation on nonwoven polylactide/natural rubber fiber // *Polymers*. 2021. V. 13. P. 461.

10. *Ly Sh., Zhang Y., Tan H.* Thermal and thermo-oxidative degradation kinetics and characteristics of poly (lactic acid) and its composites // *Waste Management*. 2019. V. 87. P. 335...344.

11. *Santonja-Blasco L., Ribes-Greus A., Alamo R.G.* Comparative thermal, biological and photodegradation kinetics of polylactide and effect on crystallization rates // *Polymer Degradation and Stability*. 2013. № 98. P. 771...784.

12. *Kopinke F.D., Remmler M., Mackenzie K., Moder M., Wachsen O.* Thermal decomposition of biodegradable polyesters. 2. Poly(lactic acid) // *Polymer Degradation and Stability*. 1996. V. 53. P. 329...342.

13. *Tertyshnaya Y.V., Karpova S.G., Shatalova O.V., Krivandin A.V., Shibryaeva L.S.* Effect of temperature on the molecular mobility in polylactide // *Polymer Science, Series A*. 2016. T. 58, № 1. С. 50...56.

14. *Bocchini S., Fukushima K., Di Blasio A., Fina A., Frache A., Geobaldo F.* Polylactic acid and polylactic acid-based nanocomposite photooxidation // *Biomacromolecules*. 2010. V.11. P. 2919...2926.

15. *Gardette M., Thérias S., Gardette J.L., Murariu M., Dubois P.* Photooxidation of polylactide/calcium sulphate composites // *Polymer Degradation and Stability*. 2011. V. 96. P. 616...623.

16. *Olewnik-Kruszkowska E., Koter I., Skopinska-Wisniewskab J., Richert J.* Degradation of polylactide

composites under UV irradiation at 254 nm // *J. Photochem. Photobiol. A*. 2015. № 311. P. 144...153.

17. *Tertyshnaya Y.V., Podzorova M.V., Varyan I.A., Tcherdyntsev V.V., Zadorozhnyy M.Y., Medvedeva E.V.* Promising Agromaterials Based on Biodegradable Polymers: Polylactide and Poly-3-Hydroxybutyrate // *Polymers*. 2023. V.15. P. 1029.

18. *Lim L-T., Auras R., Rubino M.* Processing technologies for poly(lactic acid) // *Progress in Polymer Science*. 2008. V. 33. P. 820...852.

19. *Arrieta M.P., Parres F., López J., Jiménez A.* Development of a novel pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry method for the analysis of poly(lactic acid) thermal degradation products // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013. V. 101. P. 150...155.

20. *Li J., Zheng W., Li L., Zheng Y., Lou X.* Thermal degradation kinetics of g-HA/PLA composite // *Thermochimica Acta*. 2009. V. 493. P. 90...95.

21. *Podzorova M.V., Tertyshnaya Y.V.* Kinetic patterns for thermal oxidation of binary and ternary blends based on polylactide and polyethylene // *Russian Chemical Bulletin*. 2021. T. 70, № 9. P. 1791...1797.

Рекомендована оргкомитетом XIX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». Поступила 09.10.23.

УДК66.081.6

DOI 10.47367/0021-3497_2023_6_266

ЦЕЛЛЮЛОЗА КАК МОДИФИЦИРУЮЩИЙ СЛОЙ НЕТКАНОГО ПОЛОТНА НА ОСНОВЕ ПЭТФ ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИИ ВОДНЫХ СРЕД*

CELLULOSE AS A MODIFYING LAYER OF PETF-BASED NON-WOVEN FABRIC FOR FILTRETION AQUEOUS ENVIRONMENTS

Е.С. ДМИТРИЕВА, А.П. НЕБЕССКАЯ, Е.А. ГРУШЕВЕНКО, В.Я. МЕЛЕХИНА, А.В. ВЛАСОВА, Т.С. АНОХИНА, А.В. ВОЛКОВ

E.S. DMITRIEVA, A.P. NEBESSKAYA, E.A. GRUSHEVENKO, V.Ya. MELEKHINA, A.V. VLASOVA, T.S. ANOKHINA, A.V. VOLKOV

(Институт нефтехимического синтеза РАН им. А.В. Топчиева)

(A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS)

E-mail:tsanokhina@ips.ac.ru

В современном мире большое влияние на состояние окружающей среды оказывают промышленные, в том числе и текстильные, предприятия. Большую антропогенную нагрузку при этом испытывают природные водоемы.

*Результаты получены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Минобрнауки России. Проект 13.2251.21.0166 (идентификатор проекта RF-2251.61322X0044). Соглашение МНТС БРИКС 075-15-2022-1218.