

Исследование структуры и свойств наноструктурированного биоразлагаемого термопластичного композита

| | | |
|----------------------|--------------|------------------------------------------------------------|
| Наталья А. Щербина | ¹ | nat80371@yandex.ru |
| Виктория А. Таганова | ¹ | vav779@yandex.ru |
| Елена В. Бычкова | ² | xtsgtu@yandex.ru |
| Сергей Я. Пичхидзе | ³ | serg5761@yandex.ru |

¹ Балаковский инженерно-технологический институт, ул. Чапаева, 140, г. Балаково, 413800, Россия

² Энгельский технологический институт, пл. Свободы, д.17, г. Энгельс, 413100, Россия

³ Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А., Политехническая 77, г. Саратов, 410054, Россия

Реферат. Повышенные требования к полимерным материалам и расширение областей их применения создают предпосылки создания новых биокomпозиционных материалов. Наиболее перспективной матрицей для биокomпозиционного материала является 2-гидроксипропионовая (молочная) кислота, уникальные возможности которой проявляются в результате модификации неорганическими минеральными наполнителями нанометрического размера. Особенно ценным является сочетание в данном полимере таких свойств как биоразлагаемость и биосовместимость. Наноструктурированные композиционные материалы, состоящие из полимолочной кислоты и минеральных наполнителей, приобретают существенное улучшение свойств по сравнению со свойствами чистого полимера. Методом полива формовочных растворов получены биоразлагаемые пленки, содержащие в составе слоистый природный минерал из класса метасиликатов. В качестве растворителя для приготовления формовочного раствора использовали трихлорметан. Изучены структура и свойства наноструктурированного термопластичного композита. Показано, что наполнитель равномерно распределяется в структуре полимера, влияет на размеры кристаллических образований, размеры кристаллитов увеличиваются. Введение наноструктурирующего минерала в биополимер повышает термостойкость композита, что обусловлено высокой устойчивостью к действию повышенных температур исходного микроармирующего минерального наполнителя, который не разлагается до температуры 1000-1100 °С. Установлено влияние слоистого природного минерала из класса метасиликатов на деформационно-прочностные свойства биокomпозита: сохраняется прочность и незначительно снижается относительное удлинение при разрыве материала. Способность к биоразложению и очень низкая токсичность позволяют использовать наноструктурированный композиционный материал на основе 2-гидроксипропионовой (молочной) кислоты в биомедицинских, фармацевтических, экологических и промышленных областях. Разработка биоразлагаемого композиционного материала позволит решить актуальные отечественные проблемы полимеров медицинского назначения.

Ключевые слова: наноструктурированный композиционный материал, биоразлагаемость, биосовместимость, термопластичный полимер, наноструктурирующий наполнитель.

The study of the structure and properties of nanostructured biodegradable thermoplastic composite

| | | |
|------------------------|--------------|------------------------------------------------------------|
| Natal'ya A. Shcherbina | ¹ | nat80371@yandex.ru |
| Viktoriya A. Taganova | ¹ | vav779@yandex.ru |
| Elena V. Bychkova | ² | xtsgtu@yandex.ru |
| Sergei Y. Pichkidze | ³ | serg5761@yandex.ru |

¹ Balakovskiy Institute of engineering and technology, Chapaev street , 140, Balakovo, 413800, Russia

² Engels Technological Institute, Svobody Sq., 17, Engels, 413100, Russia

³ Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, 77 Politehnicheskaya street, Saratov, 410054, Russia

Summary. Increased requirements for polymer materials and the expansion of their application fields create the prerequisites for the creation of new composite materials. The most promising matrix for the biocomposite material is 2-hydroxypropionic (lactic) acid, the unique capabilities of which are manifested as a result of modification by inorganic mineral fillers of nanometric size. The combination of such properties as Biodegradability and biocompatibility is particularly valuable in this polymer. Nanostructured composite materials, consisting of polylactic acid and mineral fillers, acquire a significant improvement in properties compared to the properties of a pure polymer. Biodegradable films containing a layered natural mineral from the class of metasilicates were obtained by the method of irrigation of molding solutions. Trichloromethane was used as a solvent for the preparation of molding solution. The structure and properties of a nanostructured thermoplastic composite are studied. It is shown that the filler is evenly distributed in the polymer structure, affects the size of the crystal formations, the size of the crystallites increases. The introduction of a nanostructuring mineral into a biopolymer increases the thermal stability of the composite, which is due to the high resistance to high temperatures of the initial micro-reinforcing mineral filler, which does not decompose to a temperature of 1000-1100 °C. The influence of layered natural mineral from the class of metasilicates on the deformation and strength properties of biocomposites is established: the strength is maintained and the relative elongation at material rupture is slightly reduced. The ability to biodegradation and very low toxicity allow the use of nanostructured composite material based on 2-hydroxypropionic (lactic) acid in biomedical, pharmaceutical, environmental and industrial fields. The development of biodegradable composite material will solve the current domestic problems of polymers for medical purposes.

Keywords: nanostructured composite material, Biodegradability, biocompatibility, thermoplastic polymer, nano-structuring filler

Для цитирования

Щербина Н.А., Таганова В.А., Бычкова Е.В., Пичхидзе С.Я. Исследование структуры и свойств наноструктурированного биоразлагаемого термопластичного композита // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 2. С. 302–306. doi:10.20914/2310-1202-2018-2-302-306

For citation

Shcherbina N.A., Taganova V.A., Bychkova E.V., Pichkidze S.Y. The study of the structure and properties of nanostructured biodegradable thermoplastic composite. *Vestnik VGUIT [Proceedings of VSUET]*. 2018. vol. 80. no. 2. pp. 302–306. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2018-2-302-306

Введение

В связи с экологическими проблемами и ограниченностью нефтяных запасов, являются актуальными разработки в области синтеза экологически безопасных полимерных материалов. Повышенные требования к полимерным материалам и расширение областей их применения создают перспективные предпосылки создания биокomпозиционных материалов.

Полимерные композиционные материалы состоят из двух дискретных фаз, это непрерывная фаза связующего и дисперсная армирующая фаза волокон, органических или минеральных наполнителей. Одной из наиболее перспективных матриц является 2-гидроксипропионовая (молочной) кислота, производится из возобновляемых источников и легко разлагается микроорганизмами. Возобновляемые источники полимерных материалов предлагают альтернативу для создания экологических биокomпозитов (зеленых материалов) различного функционального назначения [1, 2].

Сочетание свойств биоразлагаемости и биосовместимости термопластичного полилактида обеспечивает перспективные возможности использования полимерных материалов из термопластичной матрицы 2-гидроксипропионовой (молочной) кислоты в качестве биоразлагаемой упаковки, а также в качестве полимеров медицинского назначения. Уникальные возможности термопластичной матрицы проявляются в результате наноструктурирования минеральными наполнителями.

В наноструктурированных полимерных материалах максимально однородно распределены частицы неорганических или органических наполнителей нанометрического размера, которые по форме можно классифицировать как иглоподобные или трубчатые структуры (углеродные нанотрубки), двухмерные пластинчатые структуры (слоистые силикаты), сфероидальные трехмерные структуры (оксид кремния или цинка) [3–7].

Создание наноструктурированного термопластичного композиционного материала очень перспективно в области доступных медицинских полимеров восстановительной хирургии, полимерных штифтов, пластин остеосинтеза. Разработки биоразлагаемых композиционных материалов позволит решить актуальные отечественные проблемы медицинского направления.

Экспериментальная часть

Целью данной исследовательской работы является разработка и исследование наноструктурированного композиционного материала с использованием слоистого природного минерала из класса метасиликатов. Объектами исследования являются биоразлагаемое связующее

2-гидроксипропионовой (молочной) кислоты и микроармирующий наполнитель природного минерала из класса метасиликатов.

Наличие щелочного pH у наполнителя природного происхождения, вызывает отсутствие вредного воздействия на здоровье человека и окружающей среды в целом. Определяющее значение имеет химический состав – CaSiO_3 и основные физико-механические свойства: твердость по шкале Мооса 4,5; плотность г/см^3 2,9; показатель преломления 1,631–1,636; pH составляет 8–9; естественная влажность 0,2–0,5%.

Биоразлагаемый полимерный композиционный материал представляет собой смешанную многокомпонентную систему, обеспечивающую биоразлагаемость всей системы и высокие физико-механические свойства. Возможны несколько вариантов формирования смешанной многокомпонентной системы. Это формирование гомогенной смеси, которая представляет собой однородную структуру с усредненными характеристиками по отношению к исходным чистым компонентам. При невозможности смешения компонентов по термодинамическим причинам может формироваться двухфазная смесь, отличающаяся качественным изменением структуры материала при изменении концентрации компонентов. Композитная система состоит из матрицы, включающей в себя армирующие элементы [8–9].

Для исследования структуры и свойств композитов приготовлены образцы в виде пленок.

В качестве связующего для приготовления формовочного раствора применяли 5% раствор биополимера в хлороформе.

В качестве растворителя использовали трихлорметан производства ЗАО «Мосреактив» (х. ч.) без дополнительной очистки.

Композит получали при постоянном помешивании раствора биополимера в хлороформе с обезвоженным минеральным наполнителем от 0,5–1 г., полученную суспензию в течение 30 смешивали магнитной мешалкой, затем отливали тонким слоем в чашки Петри и сушили до полного испарения растворителя при температуре 20–25 °С, в течение 2 суток, снимали с подложки.

Исследование морфологии поверхности и состава образцов проводили методом РЭМ/ЭДРА (растровой электронной микроскопии/энергодисперсионного рентгеновского анализа) на дифрактометре ARL X'TRA “Thermo Fisher Scientific” и микроскопе Aspek Explorer при ускоряющем напряжении электронного пучка 20kV

Для оценки влияния минерального наполнителя на процесс деструкции биополимера использовали метод термогравиметрического анализа.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился на дифрактометре Shimadzu XDR 6000 в автоматическом режиме в интервале углов рассеяния от 5 до 90°. Определение фазового состава осуществлено методом рентгенофазового анализа (РФА), в основе которого лежит закон Вульфа-Брэгга. Согласно закону рентгеновские кванты, падающие на кристалл, отражаются от него строго под определенными углами в соответствии с выражением:

$$2d \times \sin \Theta = n\lambda,$$

где d – межплоскостное расстояние, Å; Θ – угол между направлением падающих лучей и отражающей их атомной плоскости; n – целое число; λ – длина волны рентгеновского излучения, нм [10].

Определение физико-механических свойств разработанных пленочных материалов осуществляли в соответствии с ГОСТ 14236-81 «Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение».

Результаты и обсуждение

Одной из важных проблем при создании нанокомпозитов является обеспечения равномерного распределения наноструктурирующих частиц в полимерной матрице. В связи с этим в работе исследована топографическая поверхность полученных композитов (рисунок 1). Микрофотографии поверхности наноструктурированного композита, позволяющие зафиксировать однородность распределения минерального наполнителя в полимерной матрице.

Проведено термогравиметрическое исследование образцов пленок биокompозиций с наноструктурирующим наполнителем (рисунок 2). Показано, что исходный минеральный наполнитель является термостойким продуктом, не разлагающимся во всем температурном интервале термогравиметрического исследования. В связи с этим, его введение в связующее способствует повышению термостойкости композиции, при этом наблюдается некоторое смещение всех температур основной стадии деструкции полимера в область более высоких температур (таблица 1).

Как известно, кристаллическая область в материалах определяется областью когерентного рассеяния рентгеновских лучей. Ширина рефлексов на дифрактограммах позволяет предположить об изменениях в размерах кристаллитов. Смещение пиков и снижение ширины рефлекса (при $2\theta = 16,7^\circ$) на половине его высоты при введении в биополимер наноструктурирующего наполнителя (рисунок 3) свидетельствует о возрастании размеров кристаллитов.

Выявленные изменения в структуре композита подтверждаются значениями физико-механических свойств разработанных составов: в наполненных биополимерах несколько снижается относительное удлинение при разрыве с сохранением прочности материала, повышается хрупкость.

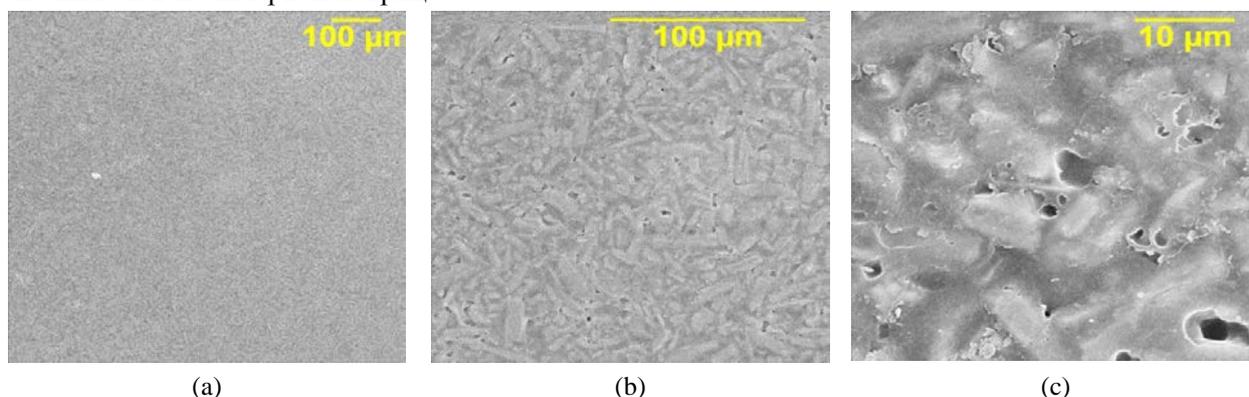


Рисунок 1. Топографическое исследование поверхности наноструктурированного композиционного материала: (a) – исходный образец; (b), (c) – наноструктурированный материал

Figure 1. Topographic study of the surface of the nanostructured composite material: (a) – original sample; (b), (c) – nanostructured material

Таблица 1. Влияние минерального наполнителя на термодеструкцию биополимера

Table 1.

Effect of mineral filler on the thermal destruction of biopolymer

| Образец Sample | Температура деструкции, °C Destruction temperature, ° C | | |
|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------|----------------|
| | начальная initial | максимальная maximum | конечная final |
| наполнитель filler | – | – | – |
| исходный полилактид initial polylactide | 320 | 360 | 400 |
| наноструктурированный композит nanostructured composite | 340 | 380 | 420 |

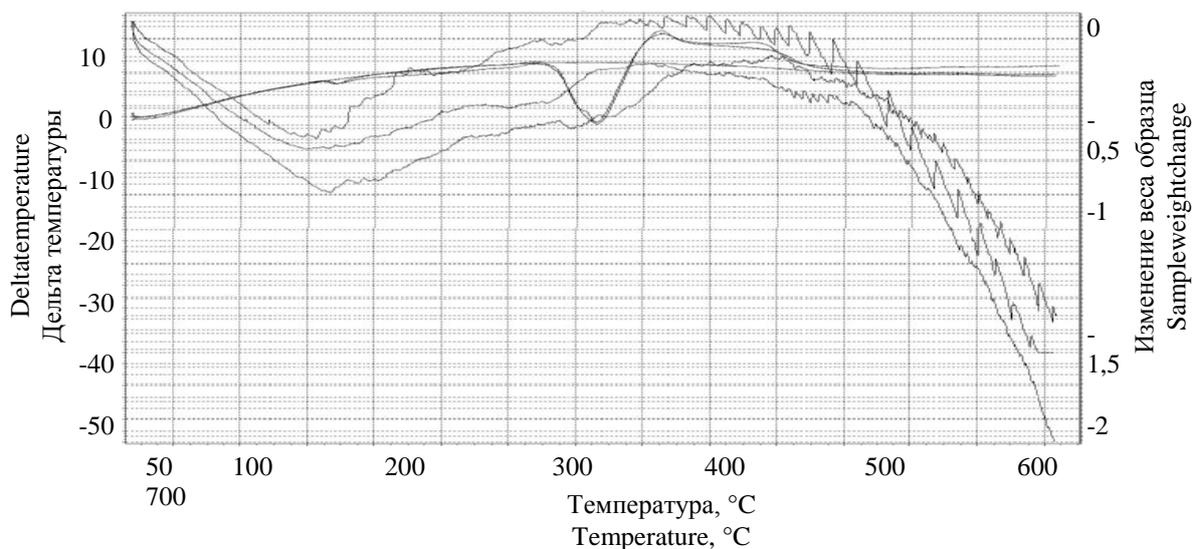


Рисунок 2. Термограмма ДТА 1) исходный минеральный наполнитель; 2) исходный полимер; 3) наноструктурированный композит

Figure 2. Thermogram of DTA 1) the source of mineral filler; 2) the original polymer, 3) nano-structured composite

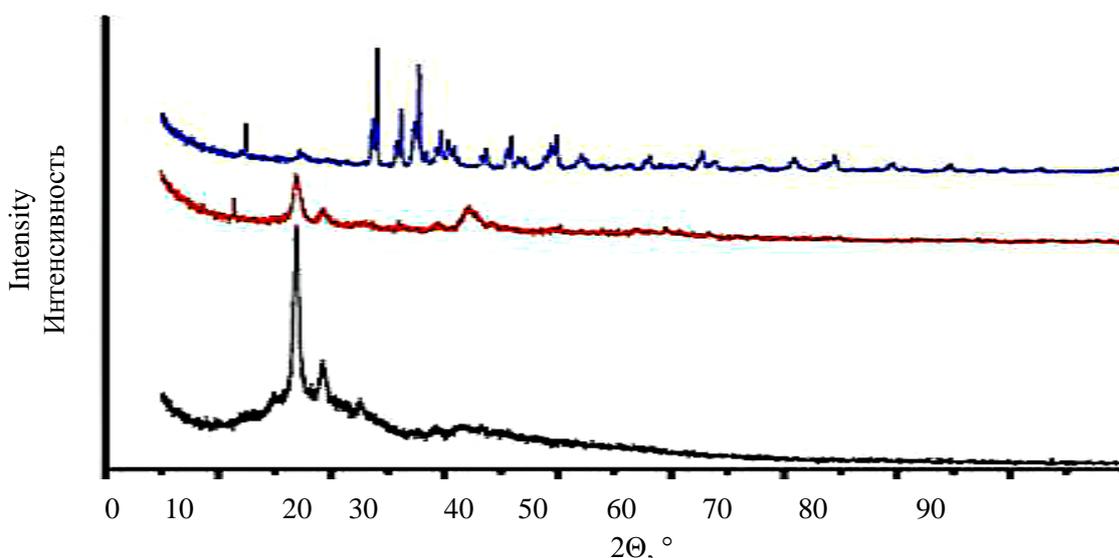


Рисунок 3. Дифрактограммы РФА образцов, где: (а) полилактид, (б-с) наноструктурированный композит

Figure 3. XRF diffractograms of samples, where: (a) polylactide, (b-c) nanostructured composite

Заключение

С использованием слоистого природного минерала из класса метасиликатов методом полива получены биоразлагаемые термопластичные пленки на основе биоразлагаемого связующего 2-гидроксипропионовой (молочной) кислоты. Установлено влияние наполнителя

на структуру и свойства биокомпозита: наноструктурированный минерал равномерно распределяется в структуре полимера, увеличивает размеры областей когерентного рассеяния (размеры кристаллитов), способствует повышению термостойкости материала, изменению физико-механических свойств композита.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Григорьян А.С., Топоркова А.К. Проблемы интеграции имплантатов в костную ткань (теоретические аспекты). М.: Техносфера, 2007. 128 с.
- 2 Лонг Ю. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 464 с.

- 3 Князев А.В., Буланов Е.Н., Алейник Д.Я., Чарькова И.Н. и др. Синтез и исследование наноразмерного гидроксиапатита на модели *invitro*. // Вестник Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского. 2012. № 5. С. 24–27.

- 4 Ксантос М. Функциональные наполнители для пластмасс. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 462 с.

5 Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. 380 с.

6 Sinha Ray S., Yamada K., Okamoto M., Fujimoto Y. et al. Polylactide / layered silicate nanocomposites // Designing of materials with desired properties. Polymer. 2003. № 44. P. 6633–6646.

7 Sinha Ray S., Yamada K., Okamoto M., Ogami A et al. Polylactide / layered silicate nanocomposites. Part 3. High performance biodegradable materials // Chem. Mater. 2003. №15. P. 1456.

8 Щербина Н.А., Бычкова Е.В., Панова Л.Г. Полимерные композиционные биоразлагаемые материалы // Сборник трудов III Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы и пути развития энергетики, техники и технологий», Балаково. 2017. С. 327–329

9 Щербина Н.А., Бычкова Е.В. и др. Разработка состава биоразлагаемого полимерного композиционного материала // Сборник трудов IV Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы и пути развития энергетики, техники и технологий», Балаково, 2018. С. 243–245.

10 Савицкая Л.К. Рентгеноструктурный анализ. Томск: СКК-Пресс, 2006. 276 с.

REFERENCES

1 Grigoryan A.S., Toporkova A.K. Problemy integratsii implantov [Problems of integration of implants into bone tissue (theoretical aspects)] Moscow, Technosphere, 2007. 128p. (in Russian)

2 Long Yu. Biorazлагаемые polimernye smesi [Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources] Saint-Petersburg, Scientific basis and technologies, 2013. 464 p. (in Russian)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Наталья А. Щербина к.т.н., доцент, кафедра физики и естественнонаучных дисциплин, Балаковский инженерно-технологический институт, ул. Чапаева, 140, Балаково, 413800, Россия, nat80371@yandex.ru

Виктория А. Таганова к.т.н., доцент, кафедра физики и естественнонаучных дисциплин, Балаковский инженерно-технологический институт, ул. Чапаева, 140, Балаково, 413800, Россия, vav779@yandex.ru

Елена В. Бычкова д.т.н., профессор, кафедра технологии и оборудования химических, нефтегазовых и пищевых производств, Энгельсский технологический институт, площадь Свободы, д.17, г. Энгельс, 413100, Россия, xtsgtu@yandex.ru

Сергей Я. Пичкидзе д.т.н., ст. научный сотрудник, кафедра биотехнологических и медицинских аппаратов и систем, Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А., Политехническая 77, г. Саратов, 410054, Россия, serg5761@yandex.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Наталья А. Щербина обзор литературных источников по исследуемой проблеме

Виктория А. Таганова консультация в ходе исследования

Елена В. Бычкова написала рукопись, корректировала её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

Сергей Я. Пичкидзе консультация в ходе исследования

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 29.03.2018

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 19.04.2018

3 Knyazev A.V., Bulanov E.N., Aleinik D. Ya., Charykova I.N. et al. Synthesis and study of nanosized hydroxyapatite on in vitro models. Vestnik NGU [Bulletin of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod] 2012. no. 5. pp. 24–27. (in Russian)

4 Xanthos M. Funktsional'nye napolniteli [Functional fillers for plastics] Saint-Petersburg, Scientific basis and technologies, 2010. 462p. (in Russian)

5 Perepelkin K.E. Armiruyushchie volokna [Reinforcing fibers and fibrous polymeric composites] Saint-Petersburg, Scientific basis and technologies, 2009. 380 p. (in Russian)

6 Sinha Ray S., Yamada K., Okamoto M., Fujimoto Y. et al. Polylactide / layered silicate nanocomposites. Designing of materials with desired properties. Polymer. 2003. no. 44. pp. 6633–6646.

7 Sinha Ray S., Yamada K., Okamoto M., Ogami A et al. Polylactide / layered silicate nanocomposites. Part 3. High performance biodegradable materials. Chem. Mater. 2003. no. 15. pp. 1456.

8 Shcherbina N.A., Bychkova E.V., Panova L.G. Polymer composite biodegradable materials. Aktual'nye problem I puti razvitiya energii [Proceedings of the III International scientific and practical conference "Actual problems and ways of development of energy, equipment and technologies"] Balakovo, 2017. pp. 327–329. (in Russian)

9 Shcherbina N.A., Bychkova E.V. et al. Development of the composition of biodegradable polymer composite material. Aktual'nye problem I puti razvitiya energii [Proceedings of the IV International scientific-practical conference "Actual problems and ways of development of power, equipment and technologies"] Balakovo, 2018. pp. 243–245. (in Russian)

10 Savitskaya L.K. Rengenostturnyi analiz [X-ray Diffraction analysis] Tomsk, SKK-Press, 2006. 276 p. (in Russian)

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Natal'ya A. Shcherbina Cand. Sci. (Engin), Physics and natural science disciplines department, Balakovo engineering and technological Institute, Chapaev street, 140, Balakovo, 413800, Russia, nat80371@yandex.ru

Viktoriya A. Taganova Cand. Sci. (Engin), associate Professor, Physics and natural science disciplines department, Balakovo engineering and technological Institute, Chapaev street, 140, Balakovo, 413800, Russia, vav779@yandex.ru

Elena V. Bychkova Dr. Sci. (Engin), Professor, Technology and equipment of chemical, oil and gas and food industries, Engels Technological Institute, Svobody Sq., 17, Engels, 413100, Russia, xtsgtu@yandex.ru

Sergei Y. Pichkidze Dr. Sci. (Engin), biotechnological and medical devices and systems department, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Politechnicheskaya str., 77, Saratov, 410054, Russia, serg5761@yandex.ru

CONTRIBUTION

Natal'ya A. Shcherbina review of the literature on an investigated problem

Viktoriya A. Taganova consultation during the study

Elena V. Bychkova wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

Sergei Y. Pichkidze consultation during the study

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 3.29.2018

ACCEPTED 4.19.2018