

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОГО ФИЛАМЕНТА ИЗ ПОЛИЛАКТИДА

Д.Р. Серебряков, Д.В. Черник, А.А. Суханова

Дмитрий Русланович Серебряков (ORCID 0009-0007-8619-238X)*, Денис Владимирович Черник (ORCID 0000-0002-8114-764X), Анна Алексеевна Суханова (ORCID 0000-0002-5830-1450)

Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, пр. им. газеты Красноярский Рабочий, 31, Красноярск, Российская Федерация, 660037

E-mail: di-plo-doc@yandex.ru*, dionisu2@mail.ru, shumilova.ann@mail.ru

В данной работе рассмотрен процесс получения и исследования пористого филамента полилактида экструзионным методом с добавлением бикарбоната натрия и лимонной кислоты в концентрациях 1%, 5% и 10%. С помощью математического моделирования подобран режим экструзии (давление 153 Па, частота оборотов 27 об/мин) полилактида (ПЛ) марки NatureWorks ($C_x = 60\%$, $T_{пл} = 170-190\text{ }^{\circ}\text{C}$) на одношнековом экструдере ("Bestfillamets", Кумай). Показана зависимость молекулярной массы, плотности, модуля упругости на сжатие ПЛ от концентрации вспенивающих веществ. Установлено, что применение порообразователей приводит к падению молекулярной массы ПЛ с 119 кДа до 72,2 кДа. По данным ИК-Фурье спектроскопии доказано, что использование бикарбоната натрия во время экструзии не приводит к изменению структуры полимера и появлению новых связей. По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) филамента ПЛ доказано, что используемая технология приводит к образованию пор размером от 180 мкм до 420 мкм, доля открытых пор составляет от 7 до 13 шт на объем исследуемого образца в зависимости от концентрации порообразователя. Плотность полученных образцов ПЛ находится в диапазоне от 1,08 до 0,85 г/см³ и снижается по сравнению с исходным ПЛ в 1,2-1,5 раза. При исследовании образцов пористого ПЛ на сжатие установлено, что с увеличением количества пор происходит снижение модуля упругости с 1100 МПа до 114 МПа. Предложенный метод при его оптимизации может быть применим для получения пористого полилактида для производства упаковки.

Ключевые слова: полилактид, бикарбонат натрия, лимонная кислота, экструзия, физико-химические и механические свойства

OBTAINING A POROUS FILAMENT FROM POLYLACTIDE

D.R. Serebryakov, D.V. Chernik, A.A. Sukhanova

Dmitry R. Serebryakov (ORCID 0009-0007-8619-238X)*, Denis V. Chernik (ORCID 0000-0002-8114-764X), Anna A. Sukhanova (ORCID 0000-0002-5830-1450)

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Gazety Krasnoyarskiy Rabochiy ave., 31, Krasnoyarsk, 660037, Russia

E-mail: di-plo-doc@yandex.ru*, dionisu2@mail.ru, shumilova.ann@mail.ru

In this paper, the process of obtaining and studying porous filament of polylactide by extrusion with the addition of sodium bicarbonate and citric acid in concentrations of 1%, 5% and 10%, is considered. Using mathematical modeling, the extrusion mode (pressure 153 Pa, speed 27 rpm) of polylactide (PL) of the NatureWorks brand ($C_x = 60\%$, $T_{pl} = 170-190\text{ }^{\circ}\text{C}$) on a single-screw extruder ("Bestfillamets", China) was selected. The dependence of the molecular weight, density, and compressive modulus of PL on the concentration of foaming substances is shown. It has been established that the use of poroformers leads to a decrease in the molecular weight of the PL from 119 kDa to 72.2 kDa. According to the data of IR-Fourier spectroscopy, it is proved that the use of sodium bicarbonate during extrusion does not lead to a change in the polymer structure and the

appearance of new bonds. According to scanning electron microscopy (SEM) of the PL filament, it has been proven that the technology used leads to the formation of pores ranging in size from 180 μm to 420 μm , the proportion of open pores ranges from 7 pcs to 13 pcs, depending on the concentration of the porosity. The density of the obtained PL samples ranges from 1.08 to 0.85 g/cm^3 and decreases by 1.2-1.5 times compared to the initial PL. When examining samples of a porous PL for compression, it was found that with an increase in the number of pores, the modulus of elasticity decreases from 1100 MPa to 114 MPa. The proposed method, when optimized, can be applied to obtain porous polylactide for the packaging industry.

Keywords: polylactide, sodium bicarbonate, citric acid, extrusion, physicochemical and mechanical properties

Для цитирования:

Серебряков Д.Р., Черник Д.В., Суханова А.А. Получение пористого филамента из полилактида. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 11. С. 127–136. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.7187.

For citation:

Serebryakov D.R., Chernik D.V., Sukhanova A.A. Obtaining a porous filament from polylactide. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 11. P. 127–136. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.7187.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время среди биоразрушаемых полимеров одним из самых перспективных для применения в упаковке является полилактид (ПЛ), образованный мономерами молочной кислоты [1, 2]. ПЛ имеет широкое применение в медицине (хирургические шовные нити [3, 4] и эндопротезы [5, 6]), промышленности (корпуса ручек, посуда [6, 7]), текстиле [8] и т.д. Свойства ПЛ могут различаться в зависимости от соотношения L- и D- изомеров в его составе. ПЛ, содержащий более 93% L-молочной кислоты, имеет структуру полукристаллического полимера, тогда как ПЛ с содержанием L-молочной кислоты от 50 до 93% является полностью аморфным. Температуры плавления и деградации ПЛ позволяют получать из него различные изделия, используя термические методы переработки [9, 10]. По своим физико-химическим свойствам ПЛ наиболее близок к ПЭТФ и ПС. В частности, подобно ПЭТФ, ПЛ позволяет получать изделия разнообразных форм и размеров (например, методом выдувного формования) [11]. Однако ПЛ уступает ПЭТФ по барьерным свойствам – его газопроницаемость в 8 раз выше, поэтому его невозможно использовать для производства бутылок для газированных напитков [12]. Стоит отметить применение полилактида в качестве тары и пленки, и не так давно для газонаполненной упаковки [11].

Газонаполненная упаковка представляет собой композиционный материал, состоящий из полимерной матрицы, наполненной газовыми включениями. Газовая фаза в таких материалах распределена в полостях, называемых ячейками. Ячейки

могут иметь форму сфер, многогранников, вытянутых капилляров и др. с размерами от нескольких микрон до нескольких миллиметров [13]. Подобная структура определяет малую плотность и высокие теплоизоляционные и звукоизоляционные свойства данного типа материала.

На данный момент известны технологии вспенивания ПЛ с применением реакторов высокого давления (автоклавов), экструдеров и литья под давлением [14]. Высокое давление (до 20 Бар) способствует насыщению образца CO_2 либо N_2 , после чего, создавая термодинамическую нестабильность, осуществляют вспенивание. Показано применение ПЛ для получения газонаполненных материалов, где из поли-L-лактида, содержащего 9,85% D-изомера, с применением CO_2 методом экструзии получали образцы пен плотностью 20,8 кг/м^3 [15].

В статье Julien и др. коммерческие сорта ПЛ PLA 7000D и PLA 4032D, имеющие разные температуры плавления (152,8 °C и 172,8 °C, соответственно), смешивали с пенообразователем в количестве от 2 до 4 масс. % с помощью экструзии. Включение пенообразователя приводило к падению прочности с 57 до 20 МПа, однако плотность материала при этом составляла 893 кг/м^3 [16].

В статье Lim и др. авторы получали пены из ПЛ смешиванием L-ПЛ и D-ПЛ в различных пропорциях (100/0, 95/5, 90/10, 85/15, 80/20) с 0,5 масс. % талька в экструдере при 200 °C. Вспенивающий агент, дихлордиформетан или бутан, загружали под давлением в экструдер. Смесь охлаждали до 140 °C и экструдировали через щелевую фильеру для получения листовой пены. Также авторами показан способ получения пен из ПЛ путем смешива-

ния и нагрева порошка азодикарбонамидов (пищевой добавки) с ПЛ с использованием экструдера [17].

Nofar и др. в своей работе описали лабораторную автоклавную систему с объемом камеры 1,2 л для производства гранулированной пены из ПЛ. На первом этапе гранулы ПЛ помещали в камеру с водой с силиконовым маслом в качестве поверхностно-активного вещества, чтобы предотвратить агломерацию и отсрочить гидролиз полимера. Затем при 120-126 °С и давления 5,5 МПа в течение 60 мин в камеру подавали CO₂ для пропитки газом гранул ПЛ. На следующем этапе снижали давление и убирали гранулы из камеры, что способствовало вспениванию из-за создавшейся термодинамической нестабильности. Из-за эффекта адиабатического расширения по мере образования пенных структур происходило охлаждение [18].

В работах российских исследователей также была проведена серия экспериментов по вспениванию ПЛ с применением углекислого газа. В реакторе высокого давления проводили насыщение полилактида CO₂ при разных значениях давления в течение 30 мин и с последующим сбросом давления до атмосферного, что приводило к пенообразованию полимера. В результате было показано увеличение объема до 8 раз [19, 20].

Таким образом, получение пористого ПЛ требует специального оборудования, позволяющего создавать и удерживать высокое давление (до 20 МПа) или обеспечить подвод вспенивающего

газа в процессе экструзии, что не всегда представляется целесообразным ввиду дороговизны оборудования и сложности масштабирования технологии.

Поэтому поиск альтернативных технологий, позволяющих добиться пористой или ячеистой структуры ПЛ и получать газонаполненные материалы на его основе, представляется довольно актуальной задачей. Цель настоящей работы – получить и исследовать пористые филаменты ПЛ с помощью вспенивающих агентов с применением экструзии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследовании использовали полилактид (ПЛ) марки NatureWorks (США) со следующими характеристиками: $M_w = 119$ кДа, $C_x = 60\%$, $T_{пл} = 170-190$ °С, содержание D-мономера 7%. В качестве вспенивающих агентов использовали бикарбонат натрия (NaHCO₃) (АО "Крымский содовый завод", Россия) и лимонную кислоту (C₆H₈O₇) (ООО ПФК «ХимАвангард», Россия). Для получения филаментов использовали одношнековый лабораторный экструдер ("Bestfillamets", Китай) с диаметром шнека 10-15 мм и соотношением длины к диаметру 10/1, мощностью 500 Вт. Предварительно ПЛ сушили при 50 °С в сушильном шкафу ШС-80-01 СПУ и измельчали с помощью универсальной настольной мельницы RT-02A. Затем измельченный ПЛ или его смесь с газообразующими веществами загружали в экструдер в концентрациях, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Параметры процесса получения газонаполненного полилактида
Table 1. Parameters of the process for producing gas-filled polylactide

№	ПЛ, %	NaHCO ₃ , %	C ₆ H ₈ O ₇ , %	Температура, °С	Скорость вращения шнека, об/мин
1	100	-	-	190	27
2	100	-	-	190	14
3	90	10	-	190	27
4	95	5	-	190	27
5	97	3	-	190	27
6	99	1	-	190	27
7	90	5	5	190	27
8	92	5	3	190	27
9	94	5	1	190	27

Для определения производительности используемого одношнекового экструдера использовали стандартные математические расчеты. Известно, что пространство, занимаемое полимером, представляет собой пустотелый цилиндр с внешним диаметром D , внутренним диаметром d и длиной, равной разности шага шнека и ширины витка

($s - b$). Тогда формула определения объема будет выглядеть следующим образом:

$$V_k = \frac{\pi(D^2 - d^2)(s - b)}{4}, \quad (1)$$

где s – шаг шнека, м; b – ширина витка, м.

Объем филамента, вытянутого из экструдера, определяем по формуле:

$$V_{\phi} = \frac{\pi D_{\phi}^2}{4} \cdot l_{\phi}, \quad (2)$$

где D_{ϕ} – диаметр филамента, м; l_{ϕ} – длина филамента, м.

Так как объем загружаемого полимера равен объему получаемого филамента, то справедливо равенство

$$V_{\kappa} = V_{\phi}. \quad (3)$$

Подставляя выражения (1) и (2) в формулу (3), получим:

$$\frac{\pi(D^2 - d^2)(s - b)}{4} = \frac{\pi D_{\phi}^2}{4} \cdot l_{\phi}. \quad (4)$$

Выразив из формулы (4) длину филамента, получим:

$$l_{\phi} = \frac{(D^2 - d^2)(s - b)}{D_{\phi}^2}. \quad (5)$$

Осевую скорость движения полимера в шнеке определим по формуле

$$v_{\text{пол}} = s \cdot n, \quad (6)$$

где n – частота вращения шнека, об/мин.

Время, за которое занимаемый гранулами полимера объем пройдет расстояние, равное шагу шнека, определим по выражению:

$$t_{\text{нод}} = \frac{s}{v_{\text{пол}}} = \frac{s}{s \cdot n} = \frac{1}{n}, \quad (7)$$

Производительность экструдера определим как отношение массы порции полимера, расположенного между витками шнека, ко времени подачи:

$$Q = \frac{m_{\text{пол}}}{t_{\text{нод}}}, \quad (8)$$

Массу полимера, расположенного между витками шнека, определим по выражению:

$$m_{\text{пол}} = V_{\text{пол}} \cdot \rho = l_{\phi} \cdot \frac{\pi D_{\phi}^2}{4} \cdot \rho. \quad (9)$$

Выполнив все преобразования, получим производительность экструдера в следующем виде:

$$Q = \frac{\pi(D^2 - d^2)(s - b) \cdot \rho \cdot n}{4}. \quad (10)$$

Согласно закону Бернулли, который устанавливает зависимость между скоростью стационарного потока жидкости и ее давлением, воспользуемся уравнением

$$\frac{\rho V^2}{2} + p = \text{const}, \quad (11)$$

где p – давление жидкости.

Исходя из уравнения (11) делаем вывод, что

$$\frac{\rho V_{\text{пол}}^2}{2} + p_{\text{пол}} = \frac{\rho V_{\phi}^2}{2} + p_{\phi}, \quad (12)$$

где $p_{\text{пол}}$ и p_{ϕ} – давление, возникающее в цилиндре и давление филамента, вытягивающегося из фильеры экструдера соответственно, Па.

В связи с тем, что филамент находится на открытом воздухе, где не создается избыточное давление, примем p_{ϕ} за атмосферное.

На основании постоянства объема полимера, протекающего через цилиндр экструдера и фильеру, определим давление, создаваемое полимером в цилиндре

$$p_{\text{пол}} = \frac{\rho V_{\phi}^2}{2} - \frac{\rho V_{\text{пол}}^2}{2} + p_{\phi}, \quad (13)$$

и определим перепад давлений между давлением в цилиндре и давлением фильеры

$$\Delta p = p_{\text{пол}} - p_{\phi}. \quad (14)$$

Плотность филамента ПЛ определяли через соотношение массы и объема.

Химические характеристики образцов филаментов (присутствие примесей, образование/разрушение химических связей) исследовали методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК-Фурье спектроскопии) с использованием спектрометра Nicolet iS10 (“Thermo Scientific”, США), оснащенного Smart-приставкой iTX (“Thermo Scientific”, США) с алмазным кристаллом, методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Молекулярную массу образцов определяли методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе Маэстро («Интерлаб», Россия), оснащенный рефрактометрическим детектором, с использованием колонки PLgel 5 мкм MIXED-C (внутренний диаметр 7,5 мм, длина 300 мм). Для выявления предела прочности на сжатие была использована испытательная машина Eurotest t-50. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 4651-2014 [21], для чего были подготовлены специальные оснастки из полилактида в виде цилиндра с соотношением длины к диаметру 3/1 с помощью 3D принтера для заливки расплавленного пластика с экструдера. Результаты испытаний получали в виде диаграмм деформации от приложенной нагрузки, что позволило узнать предел прочности на сжатие и определить модуль упругости на сжатие согласно формуле (15):

$$E = \frac{\sigma \cdot h_0}{\varepsilon \cdot S}, \quad (15)$$

где σ – приложенная нагрузка на образец, ε – линейная деформация, h_0 – начальная высота образца, S – площадь поперечного сечения.

Свойства поверхности и пористость образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе ТМ-4500 (“Hitachi”, Япония; оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН). Предварительно образцы напыляли платиной ($a = 10$ мА, 45 с) с использованием распылителя ANF Emitech K575X.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение пористого полилактида с применением технологии экструзии требует изучения влияния всех параметров, а именно скорости вращения шнека, производительности экструдера и давления в цилиндре на свойства образцов филаментов.

Результаты расчетов показывают, что при увеличении оборотов шнека с 5 до 27 мин⁻¹, производительность экструдера увеличивается по линейной зависимости, с 0,1847 до 0,9975 г/с. Зависимость избыточного давления от частоты оборотов шнека, в свою очередь, имеет параболический характер. Графики зависимостей производительности и давления представлены на рис. 1.

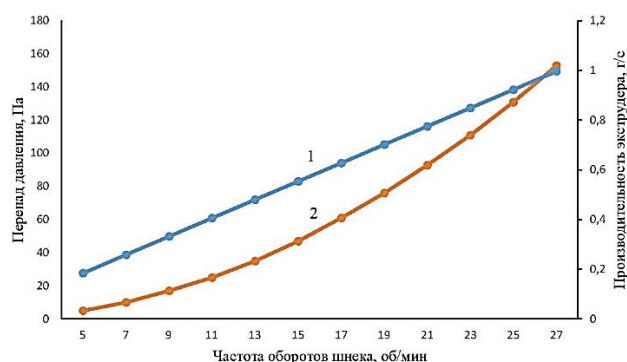
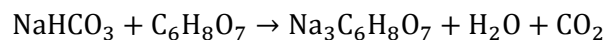
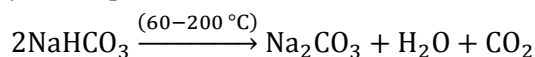


Рис. 1. Зависимость производительности экструдера и избыточного давления от частоты оборотов шнека: 1 – производительность экструдера (г/с), 2 – избыточное давление (Па)
Fig. 1. Dependence of extruder productivity and excess pressure on the screw speed: 1 – extruder productivity (g/s), 2 – excess pressure (Pa)

Исходя из представленной модели, для получения филаментов из ПЛ для сравнения было принято использовать 14 и 27 об/мин, которым соответствует избыточное давление в 40 Па и 153 Па. Образцы пористого филамента из ПЛ получили при 27 об/мин.

При различных скоростях вращения шнека (14 и 27 об/мин) и концентрации вспенивающих веществ (1, 3, 5 и 10% NaHCO_3 и 1, 3 и 5% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) с применением лабораторной экструзионной технологии вспенивания получена серия филаментов на основе ПЛ.

Получили серию пористых филаментов на основе ПЛ и вспенивающих веществ благодаря следующим реакциям:



Филаменты из чистого ПЛ имели гладкую структуру поверхности и были прозрачными, в то время как филаменты, полученные с применением вспенивающих веществ, были матовыми, рельефными и пористыми. Доказано, что изменение скорости вращения шнека приводит к получению филаментов различного диаметра – $1,19 \pm 0,14$ мм при 14 об/мин и $0,995 \pm 0,2$ мм при 27 об/мин. Добавление NaHCO_3 и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ также приводило к изменению диаметра филамента ПЛ, который составил от 1,08 до 1,94 мм (табл. 2).

Таблица 2

Среднее значение диаметра филамента полилактида в зависимости от режимов экструдирования и вспенивающих веществ

Table 2. Average diameters of polylactide filaments depending on extrusion modes and foaming agents

№	Состав филамента	Диаметр, мм
1	ПЛ (27 об/мин)	$1,6 \pm 0,14$
2	ПЛ (14 об/мин)	$0,9 \pm 0,14$
3	ПЛ + 10 % NaHCO_3	$1,63 \pm 0,20$
4	ПЛ + 5 % NaHCO_3	$1,08 \pm 0,11$
5	ПЛ + 3 % NaHCO_3	$1,34 \pm 0,7$
6	ПЛ + 1 % NaHCO_3	$1,51 \pm 0,14$
7	ПЛ + 5 % NaHCO_3 + 5 % $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	$1,31 \pm 0,12$
8	ПЛ + 5 % NaHCO_3 + 3 % $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	$1,27 \pm 0,20$
9	ПЛ + 5 % NaHCO_3 + 1 % $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	$1,94 \pm 0,20$

С применением электронной микроскопии исследована поверхность полученных филаментов на основе полилактида. Доказано, что добавление NaHCO_3 при экструзии ПЛ приводит к формированию объемной пористости по всей толщине филамента и зависит от концентрации порообразователя (рис. 2-3).

Добавление в полимер NaHCO_3 в количестве 3% и 5% инициирует формирование пор по всей структуре филамента внутри и на поверхности, при этом преобладают поры овальной формы со средним размером 270 и 230 мкм, соответственно (рис. 3). Добавление при экструзии $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ в количестве 1% и 3% в качестве дополнительного вспенивающего вещества приводит к формированию пор меньшего диаметра со средним значением 210 и 180 мкм, соответственно.

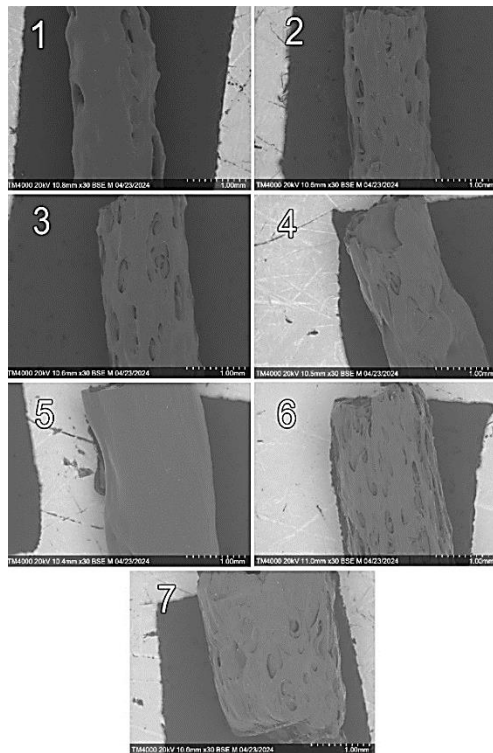


Рис. 2. Электронные микрофотографии филаментов из полилактида, полученных с добавлением различных вспенивающих агентов: 1 – ПЛ + 10% NaHCO_3 , 2 – ПЛ + 2% NaHCO_3 , 3 – ПЛ + 3% NaHCO_3 , 4 – ПЛ + 1% NaHCO_3 , 5 – ПЛ + 5% NaHCO_3 + 5% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 6 – ПЛ + 5% NaHCO_3 + 3% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 7 – ПЛ + 5% NaHCO_3 + 1% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

Fig. 2. SEM microphotographs of polylactide-based filaments obtained using different foaming agents: 1 – PLA + NaHCO_3 10%, 2 – PLA + NaHCO_3 2%, 3 – PLA + NaHCO_3 3%, 4 – PLA + NaHCO_3 1%, 5 – PLA + NaHCO_3 5% + $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 5%, 6 – PLA + NaHCO_3 5% + $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 3%, 7 – PLA + NaHCO_3 5% + $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 1 %

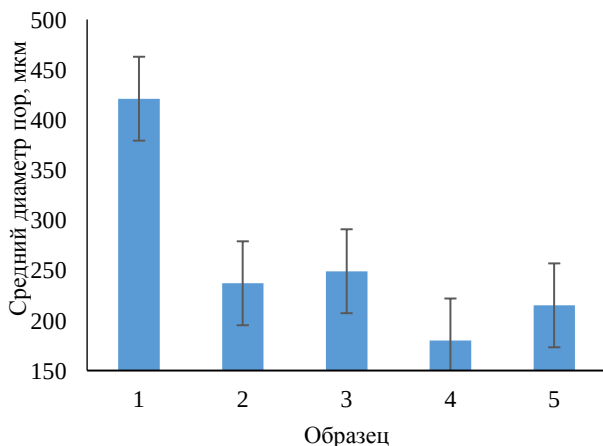


Рис. 3. Средний диаметр пор филаментов из полилактида, полученных с добавлением различных вспенивающих агентов: 1 – ПЛ + 10% NaHCO_3 , 2 – ПЛ + 5% NaHCO_3 , 3 – ПЛ + 3% NaHCO_3 , 4 – ПЛ + 5% NaHCO_3 + 3% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 5 – ПЛ + 5% NaHCO_3 + 1% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$

Fig. 3. Average pore diameter of polylactide filaments obtained using different foaming agents: 1 – PLA + NaHCO_3 10%, 2 – PLA + NaHCO_3 5%, 3 – PLA + NaHCO_3 3%, 4 – PLA + NaHCO_3 5% + $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 3%, 5 – PLA + NaHCO_3 5% + $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 1 %

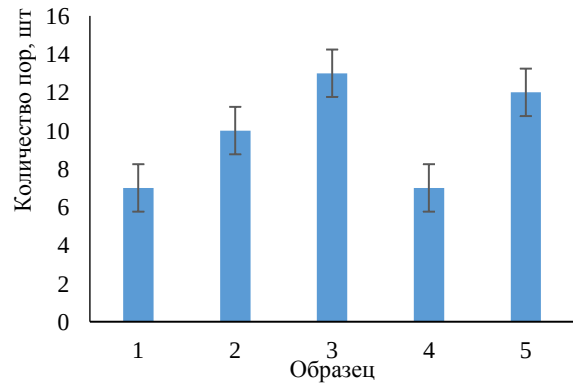


Рис. 4. Количество пор в филаменте из полилактида, полученного с различными вспенивающими веществами (средний объем исследованных образцов составлял 9 mm^3): 1 - Полилактид + NaHCO_3 10%, 2 – Полилактид + NaHCO_3 5%, 3 – Полилактид + NaHCO_3 3%, 4 – Полилактид + NaHCO_3 5% + $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 3%, 5 – Полилактид + NaHCO_3 5% + $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 1%

Fig. 4. The quantity of open pores in the filament of polylactide obtained with various foaming agents (the average volume of the studied samples was 9 mm^3): 1 - PLA + NaHCO_3 10%, 2 – PLA + NaHCO_3 5%, 3 – PLA + NaHCO_3 3%, 4 – PLA + NaHCO_3 5% + $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 3%, 5 – PLA + NaHCO_3 5% + $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 1%

Таблица 3

Значение плотности филамента полилактида в зависимости от режимов экструзии и добавления вспенивающих веществ

Table 3. Density of polylactide filaments depending on the extrusion modes and the addition of foaming agents

№	Состав филамента	Средняя плотность, г/см^3
1	ПЛ (27 об/мин)	$1,347 \pm 0,047$
2	ПЛ (14 об/мин)	$1,318 \pm 0,095$
3	ПЛ + 10% NaHCO_3	$0,985 \pm 0,072$
4	ПЛ + 5% NaHCO_3	$0,983 \pm 0,057$
5	ПЛ + 3% NaHCO_3	$1,075 \pm 0,037$
6	ПЛ + 1% NaHCO_3	$1,017 \pm 0,096$
7	ПЛ + 5% NaHCO_3 + 5% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	$1,084 \pm 0,075$
8	ПЛ + 5% NaHCO_3 + 3% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	$1,070 \pm 0,047$
9	ПЛ + 5% NaHCO_3 + 1% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	$0,849 \pm 0,127$
10	Пенополистирол	0,066

На основании визуальной оценки пор, их диаметра и структуры в филаменте, можно сделать вывод о том, что данные поры представляют собой ячейки капиллярной (анизометричной) формы, распределенные в волокнистой (нитевидной) структуре материала. Однако наличие закрытых и открытых пор указывает на то, что данный поропласт относится не к синтактным или замкнутоячеистым пенопластам, а к поропластам со смешанной структурой.

Известно, что, в зависимости от плотности, газонаполненные полимеры подразделяют на сверх-

легкие ($\rho < 10 \text{ кг/м}^3$), легкие ($\rho = 10\text{--}500 \text{ кг/м}^3$) и об-
легченные ($\rho > 500 \text{ кг/м}^3$). Плотность газонапол-
ненных полимеров влияет на их физико-механиче-
ские свойства и теплопроводность. Поэтому далее
определили значения плотности полученных фила-
ментов, при этом для сравнения был выбран обра-
зец из пенополистирола (табл. 3). Исходный ПЛ
имел показатель плотности порядка $1,32 \text{ г/см}^3$.

Добавление бикарбоната натрия (NaHCO_3)
привело к снижению плотности филамента с $1,32$
до $0,983 \text{ г/см}^3$ (на $25,5\%$) относительно исходного
ПЛ без вспенивающих агентов. Увеличение кон-
центрации NaHCO_3 до 10% практически не оказало
влияния на изменение плотности в сравнении с 5%
 NaHCO_3 . Максимальное снижение плотности фила-
мента до $0,849 \text{ г/см}^3$ (на $35,7\%$) относительно ис-
ходного ПЛ без вспенивающих агентов было до-
стигнуто путем добавления лимонной кислоты
($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) в композиции с 5% NaHCO_3 . Увеличение
концентрации $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ выше 1% оказало обратный
эффект, при котором плотность снизилась с $1,32$ до
 $1,084 \text{ г/см}^3$, что в 14 раз превышает плотность пе-
нополистирола.

Известно, что после реакции нейтрализа-
ции при взаимодействии NaHCO_3 и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ образу-
ется цитрат натрия. Для понимания характера вза-
имодействия цитрата натрия и ПЛ в расплаве, были
получены спектры ИК-Фурье (рис. 5). По данным
анализа установлено, что, независимо от состава
филаментов, их ИК-спектры имеют одинаковый
вид и соответствуют характерным для данного по-
лимера связям. В частности, можно наблюдать: 1)
пики в области 2995 см^{-1} , соответствующие связи –
 CH ; 2) пики в области $1800\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$, соответствую-
щие колебаниям двойной карбонильной связи $\text{C}=\text{O}$; 3)
пики в диапазоне $1500\text{--}500 \text{ см}^{-1}$, соответ-
ствующие колебаниям многочисленных простых
связей (C-H , O-H , N-H).

Согласно справочным данным, в ИК-спек-
тре цитрата натрия обнаруживаются валентные ко-
лебания групп $\text{C}=\text{O}$ в области 1595 см^{-1} и группа
полос поглощения валентных колебаний OH -групп
в области 3448 см^{-1} [22]. Однако только в образцах,
полученных с добавлением 5% NaHCO_3 и 1%
 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, в области 1595 см^{-1} можно отметить не-
большой пик, что можно объяснить присутствием
цитрата натрия в филаменте ПЛ после экструзии.

В табл. 4 представлены результаты расче-
тов модуля упругости на сжатие для всех образцов.
Для сравнения приведены данные для пенополи-
стирола.

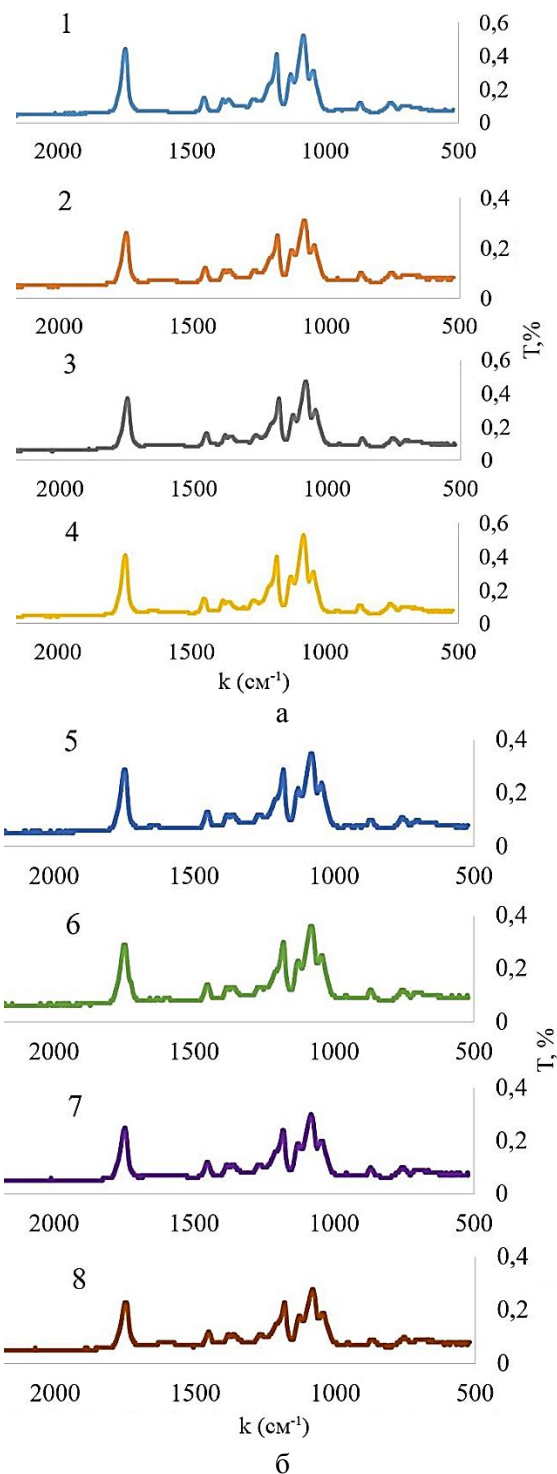


Рис. 5. ИК-Фурье спектры филаментов из полилактида с
вспенивающими веществами: а) 1 – ПЛ, 2 – ПЛ + 10% NaHCO_3 , 3 – ПЛ + 5% NaHCO_3 , 4 – ПЛ + 3% NaHCO_3 ; б) 5 – ПЛ
+ 1% NaHCO_3 , 6 – ПЛ + 5% NaHCO_3 + 5% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 7 – ПЛ +
 5% NaHCO_3 + 3% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 8 – ПЛ + 5% NaHCO_3 + 1% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
Fig. 5. FTIR-spectra of polylactide filaments obtained using dif-
ferent foaming agents: а) 1 – PLA, 2 – PLA + NaHCO_3 10% ,
3 – PLA + NaHCO_3 5% , 4 – PLA + NaHCO_3 3% ; б) 5 – PLA +
 NaHCO_3 1% , 6 – PLA + NaHCO_3 5% + $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 5% , 7 – PLA +
 NaHCO_3 5% + $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 3% , 8 – PLA + NaHCO_3 5% + $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 1%

Таблица 4

Модули упругости на сжатие для филаментов из полилактида, полученных с добавлением различных вспенивающих агентов

Table 4. Compressive elastic moduli for polylactide filaments obtained with the addition of various foaming agents

№	Состав филамента	Модуль упругости на сжатие, МПа
1	ПЛ	1101,3 ± 235,7
2	ПЛ + 10% NaHCO ₃	464,4 ± 154,4
3	ПЛ + 5% NaHCO ₃	123,05 ± 31,4
4	ПЛ + 3% NaHCO ₃	353,98 ± 74,8
5	ПЛ + 1% NaHCO ₃	100,8 ± 20,3
6	ПЛ + 5% NaHCO ₃ + 5% C ₆ H ₈ O ₇	869,6 ± 63,4
7	ПЛ + 5% NaHCO ₃ + 3% C ₆ H ₈ O ₇	230,3 ± 4,8
8	ПЛ + 5% NaHCO ₃ + 1% C ₆ H ₈ O ₇	113,9 ± 4,2
9	Пенополистрол	0,02 ± 0,01

Таблица 5

Молекулярная масса образцов филаментов из полилактида, полученных с добавлением различных вспенивающих агентов

Table 5. Molecular weight of polylactide filament samples obtained using different foaming agents

№	Состав филамента	Средневесовая молекулярная масса, Да
1	ПЛ	119000
2	ПЛ + 10% NaHCO ₃	75446
3	ПЛ + 5% NaHCO ₃	74176
4	ПЛ + 3% NaHCO ₃	84544
5	ПЛ + 1% NaHCO ₃	72236
6	ПЛ + 5% NaHCO ₃ + 5% C ₆ H ₈ O ₇	87565
7	ПЛ + 5% NaHCO ₃ + 3% C ₆ H ₈ O ₇	72345
8	ПЛ + 5% NaHCO ₃ + 1% C ₆ H ₈ O ₇	78685

По результатам механических испытаний установлено, что порообразование ПЛ приводит к падению модуля упругости по сравнению с чистым ПЛ в 1,3-10,9 раз. Получение образцов при концентрациях вспенивающих добавок 1%, 3%, 5% и 10% привело к различным значениям модуля упругости на сжатие, которые составили 100 МПа, 353 МПа, 123 МПа и 464 МПа соответственно. Тем не менее, образец, полученный с добавлением 5% NaHCO₃ и 5% C₆H₈O₇, отличался от остальных образцов падением модуля упругости в меньшей степени (в 1,27 раз). Доказано, что выявленные ранее различия в структуре пор и объемной пористости отражаются

на механических характеристиках образцов. Увеличение пористости образцов с добавлением 5% NaHCO₃ и 1% C₆H₈O₇, приводит к падению модуля упругости до 113,9 МПа.

В табл. 5 представлены результаты исследования молекулярной массы образцов, полученных при использовании различных концентраций вспенивающих агентов.

Данные исследования молекулярной массы показывают, что использование вспенивающих добавок приводит к снижению молекулярной массы полилактида. Максимальное снижение молекулярной массы в 1,6 раз по сравнению с исходным ПЛ отмечено у образца с добавлением 1% NaHCO₃, а минимальное – у образца с добавлением 5% NaHCO₃ и 5% C₆H₈O₇. Таким образом, использование бикарбоната натрия и лимонной кислоты при экструзионном методе переработки ПЛ приводит к формированию пористой структуры, но все еще требует подбора режимов и концентрации для сохранения механических свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение экструзии в сочетании с NaHCO₃ и C₆H₈O₇ в качестве вспенивающих агентов позволило получить образцы пористых филаментов из полилактида с плотностью от 1,084 до 0,849 г/см³ в зависимости от концентрации. По данным электронной микроскопии доказано, что введение вспенивающих агентов приводит к формированию анизометрических пор размером от 180 мкм до 420 мкм. Установлено, что при сочетании вспенивающих агентов 5% NaHCO₃ + 5% C₆H₈O₇ получается наименьший эффект порообразования, а именно низкая концентрация пор и незначительное изменение плотности, что связано с падением температуры цилиндра при выделении большого количества воды при реакции. По данным ИК-Фурье спектроскопии доказано, что применение технологии с вспенивающими агентами не приводит к формированию новых связей, однако добавление 5% NaHCO₃ + 1% C₆H₈O₇ способствует появлению дополнительного пика в области 1595 см⁻¹. Данные молекулярной массы показывают, что добавление вспенивающих агентов ведет к снижению молекулярной массы в 1,4-1,6 раз. Установлено, что на физико-механические свойства пористых образцов полилактида влияет их структура, а именно пористость. Максимальное значение модуля упругости на сжатие ПЛ составило 869,6 МПа, минимальное – 100,8 МПа. Описанный метод может быть использован в качестве технологии для вспенивания полилактида с перспективой применения в производстве упаковочной тары.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № FEFE-2024-0027 «Исследование закономерностей химико-биотехнологического синтеза биоразлагаемых полимеров и разработка комплексной технологии получения конструкционных композитных материалов с контролируемыми сроками биodeградации для промышленного применения».

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of project No. FEFE-2024-0027 "Study of the regularities of chemical-biotechnological synthesis of biodegradable polymers and development of an integrated technology for obtaining structural composite materials with controlled biodegradation times for industrial applications."

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волгина Т.Н., Кревсун В.В. Получение лактида методом каталитической деполимеризации отходов полимеров на основе полилактида. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 10. С. 113-119. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6631.
2. Тептерева Г.А., Пахомов С.И., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Егоров М.П., Мовсумзаде Э.М., Евстигнеев Э.И., Васильев А.В., Севастьянова М.В., Волошин А.И., Нифантьев Н.Э., Носов В.В., Докичев В.А., Бабаяев Э.Р., Роговина С.З., Берлин А.А., Фахреева А.В., Баулин О.А., Колчина Г.Ю., Воронов М.С., Староверов Д.В., Козловский И.А., Козловский Р.А., Тарасова Н.П., Занин А.А., Кривобородов Е.Г., Каримов О.Х., Флид В.Р., Логинова М.Е. Возобновляемые природные сырьевые ресурсы, строение, свойства, перспективы применения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 9. С. 4-121. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
3. Малафеев К.В., Москалюк О.А., Попова Е.Н. Получение и исследование механических свойств композиционных мононитей из полилактида. *Сб. мат. науч. конф. Неделя науки СПбПУ*. СПб.: СПбПУ. 2016. С. 471-473.
4. Малафеев К.В., Москалюк О.А., Юдин В.Е. Разработка и исследование композиционных материалов из полилактида для медицинского применения. III Всерос. науч. форум Наука будущего - наука молодых. Нижний Новгород: ООО "Инконсалт К". 2017. С. 77-78.
5. Штильман М.И. Полимеры медико-биологического назначения. *Высокомолек. соед. Сер. А*. 2010. Т. 52. № 9. С. 1551-1569. DOI: 10.1134/S0965545X10090038.
6. Koëter S., van Loon C.J.M., van Susante J.L.C. Lateral Femoral Condyle Osteochondral Fracture Caused by a Patella Luxation: Advantages and Disadvantages of PLA Fixation. *Eur. J. Orthop. Surg. Traumatol.* 2006. V. 16. N 3. P. 268-270. DOI: 10.1007/s00590-005-0053-0.
7. Тимофеев С.М., Соболева С.В. Исследование возможности получения одноразовой посуды из биоразлагаемого сырья. *Сб. мат. науч. конф. Молодые ученые в решении актуальных проблем науки*. Красноярск: СибГУ. 2022. С. 416-418.
8. Щербина Л.А., Чвириков П.В., Рыбаков А.А. Волокнистые материалы на основе полилактида с пролонгированным фармакологическим эффектом. *Сб. мат. науч. конф. Инновационные технологии в текстильной и легкой промышленности*. Витебск: Витеб. гос. технол. ун-т. 2018. С. 284-286.
9. Левченко, Е.В., Чернышева Н.Л. Производство биоразлагаемого полимера полилактида. *Вестн. молодеж. науки*. 2016. № 4. С. 1-5.

REFERENCES

1. Volgina T.N., Krevsun V.V. Obtaining lactide by catalytic depolymerization of polymer wastes based on polylactide. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 10. P. 113-119. DOI: 10.6060/ivkkt.20226510.6631.
2. Teptereva G.A., Pakhomov S.I., Chetvertneva I.A., Karimov E.H., Egorov M.P., Movsumzade E.M., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Sevastyanova M.V., Voloshin A.I., Nifantsev N.E., Nosov V.V., Dokichev V.A., Babaev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Fakhreeva A.V., Baulin O.A., Kolchina G.Yu., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky I.A., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zinin A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.Kh., Flid V.R., Loginova M.E. Renewable natural raw materials. structure, properties, application prospects. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 9. P. 4-121. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
3. Malafeev K.V., Moskalyuk O.A., Popova E.N. Production and study of mechanical properties of composite monofilaments from polylactide. *Coll. of mat. sci. conf. (Science Week of SPbPU)*. SPb.: SPbPU. 2016. P. 471-473 (in Russian).
4. Malafeev K.V., Moskalyuk O.A., Yudin V.E. Development and research of composite materials from polylactide for medical use. III All-Russian scientific forum (Science of the Future is the science of youth). Nizhniy Novgorod: OO "Interkonsalt K". 2017. P. 77-78.
5. Shtilman M.I. Polymers of medical and biological purpose. *Vysokomolek. Soed. Ser. A*. 2010. V. 52. N 9. P. 1551-1569 (in Russian). DOI: 10.1134/S0965545X10090038.
6. Koëter S., van Loon C.J.M., van Susante J.L.C. Lateral Femoral Condyle Osteochondral Fracture Caused by a Patella Luxation: Advantages and Disadvantages of PLA Fixation. *Eur. J. Orthop. Surg. Traumatol.* 2006. V. 16. N 3. P. 268-270. DOI: 10.1007/s00590-005-0053-0.
7. Timofeev S.M., Soboleva S.V. Study of the possibility of obtaining disposable tableware from biodegradable raw materials. *Conf. proceed. (Young scientists in solving urgent problems of science)*. Krasnoyarsk: SibGU. 2022. P. 416-418 (in Russian).
8. Shcherbina L.A., Chvirov P.V., Rybakov A.A. Fibrous materials based on polylactide with prolonged pharmacological effect. *Conf. proceed. (Innovative technologies in textile and light industry)*. Vitebsk: Viteb. Gos. Tekhnol. Univ. 2018. P. 284-286 (in Russian).
9. Levchenko, E.V., Chernysheva N.L. Production of the biodegradable polymer polylactide. *Vestn. Molodezhn. Nauki*. 2016. N 4. P. 1-5 (in Russian).

10. **Карякин Д.Д., Манеева Э.Ш., Попов В.П., Зинюхин Г.Б.** Исследование технологии производства полилактида. Сб. мат. науч. конф. Университетский комплекс как регио-нальный центр образования, науки и культуры. Оренбург: Оренбург. гос. ун-т. 2018. С. 1993-1995.
11. **Белов Д.** Биоразлагаемый полимер полилактид. *Наука и инновации*. 2013. Т. 127. Вып. 9. С. 21-23.
12. Полилактид – это, формула, технология, свойства, применение. Электронный ресурс. Режим доступа: <https://proplast.ru/articles/pla/>.
13. **Бакирова И.Н., Зенитова Л.А.** Газонаполненные полимеры. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та. 2009. 105 с.
14. **Standau T., Zhao C., Castellón S.M.** Chemical Modification and Foam Processing of Polylactide (PLA). *Polymers*. 2019. V. 11. N 2. P. 306. DOI: 10.3390/polym11020306.
15. **Joël R., Gendron R., Champagne M.F.** Extrusion foaming of poly (lactic acid) blown with CO₂: Toward 100 % green material. *Cellular Polym.* 2007. Т. 26. Вып. 2. С. 83-115. DOI: 10.1177/0262489307026002.
16. **Julien J.-M., Bénézet J.-C., Lafranche E.** Development of poly (lactic acid) cellular materials: Physical and morphological characterizations. *Polymer*. 2012. V. 53. N 25. P. 5855-5895. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.10.005.
17. **Lim L.-T., Auras R., Rubino M.** Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress Polym. Sci.* 2008. V. 33. N 8. P. 820-852. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004.
18. **Nofar M., Ameli A., Park C.B.** A novel technology to manufacture biodegradable polylactide bead foam products. *Mater. Des.* 2015. V. 83. P. 413-421. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.06.052.
19. **Зимняков Д.А., Епифанов Е.О., Калачева А.В.** Особенности квази-изотермического вспенивания СКФ-пластифицированного полилактида: эффект перехода от расширения к коллапсу пены. *Сверхкрит. флюиды: теория и практика*. 2020. Т. 15. Вып. 1. С. 112-123. DOI: 10.34984/SCFTP.2020.15.1.005.
20. **Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Мишин В.С.** Получение пористых биорезорбируемых полимеров обработкой диоксидом углерода в газообразном, жидком и сверхкритическом состояниях. *Сверхкрит. флюиды: теория и практика*. 2007. Т. 2. Вып. 1. С. 61-68.
21. ГОСТ 4651 – 2014. Пластмассы. Метод испытания на сжатие: межгосударственный стандарт. Дата введения: 01.03.2015. Минск: Стандартиформ. 1999. 27 с.
22. **Кочеткова Н.А., Шапошников А.А., Хмыров А.В.** Исследование структуры цитратов цинка, кобальта, марганца, закисного железа методом инфракрасной спектроскопии. *Регионал. геосистемы*. 2009. Т. 8. Вып. 3. С. 58.
10. **Karyakin D.D., Maneeva E.S., Popov V.P., Zinyukhin G.B.** Research of polylactide production technology. Orenburg: Orenburg. Gos. Univ. 2018. P. 1993-1995 (in Russian).
11. **Belov D.** Biodegradable polymer polylactide. *Nauka Innovatsii*. 2013. V. 127. N 9. P. 21-23 (in Russian).
12. Polylactide – term, formula, technology, properties, application [Polilaktid – eto, formula, tekhnologiya, svoystva, primeneniye.]. Electronic resource. URL: <https://proplast.ru/articles/pla/> (in Russian).
13. **Bakirova I.N., Zenitova L.A.** Gas-filled polymers. Kazan: Kazan. gos. tekhnol. univ. 2009. 105 p. (in Russian).
14. **Standau T., Zhao C., Castellón S.M.** Chemical Modification and Foam Processing of Polylactide (PLA). *Polymers*. 2019. V. 11. N 2. P. 306. DOI: 10.3390/polym11020306.
15. **Joël R., Gendron R., Champagne M.F.** Extrusion foaming of poly (lactic acid) blown with CO₂: Toward 100 % green material. *Cellular Polym.* 2007. Т. 26. Вып. 2. С. 83-115. DOI: 10.1177/0262489307026002.
16. **Julien J.-M., Bénézet J.-C., Lafranche E.** Development of poly (lactic acid) cellular materials: Physical and morphological characterizations. *Polymer*. 2012. V. 53. N 25. P. 5855-5895. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.10.005.
17. **Lim L.-T., Auras R., Rubino M.** Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress Polym. Sci.* 2008. V. 33. N 8. P. 820-852. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004.
18. **Nofar M., Ameli A., Park C.B.** A novel technology to manufacture biodegradable polylactide bead foam products. *Mater. Des.* 2015. V. 83. P. 413-421. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.06.052.
19. **Zimnyakov D.A., Epifanov E.O., Kalacheva A.V.** Features of Quasi-Isothermal Foaming of the SCF-Plasticized Polylactide: the Effect of Transition from the Foam Expansion to Collapse. *Superkritikal Flyuids: Teoriya Praktika*. 2020. V. 15. N 1. P. 112-123 (in Russian). DOI: 10.34984/SCFTP.2020.15.1.005.
20. **Zalepugin D.Yu., Til'kunova N.A., Mishin V.S.** Formation of porosity in bioresorbable polymers by their treatment in gaseous, liquid and supercritical carbon dioxide. *Superkritikal Flyuids: Teoriya Praktika*. 2007. V. 2. N 1. P. 61-68 (in Russian).
21. GOST 4651 – 2014. Plastics. Compression test method: Interstate Standard. Date of introduction: 01.03.2015. Minsk: Standartinform. 1999. 27 p. (in Russian).
22. **Kochetkova N.A., Shaposhnikov A.A., Khmyrov A.V.** Study of the structure of zinc, cobalt, manganese, and ferrous iron citrates using infrared spectroscopy. *Regional. Geosistemy*. 2009. V. 8. N 3. P. 58 (in Russian).

Поступила в редакцию 12.12.2024

Принята к опубликованию 17.06.2025

Received 12.12.2024

Accepted 17.06.2025