

УДК:544.351

DOI: 10.20535/iwccmm2024302357

ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ РОЗЧИННОСТІ ХАНСЕНА ДЛЯ ПОЛІЛАКТИДУ

Влада ЛАЗАРЕНКО,

Студент

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

lazarenko.vlada@iit.kpi.ua

Анотація: У даній роботі було досліджено параметри розчинності Хансена для полілактиду, як представника біорозкладного та біосировного полімеру. Отримані значення дають можливість, користуючись теорією Хансена, прогнозувати ступінь розчинення полімерів конкретному розчиннику або прогнозувати взаємодію та сумісність системи полімер-пластифікатор для подальшого підбору компонентів композиції, наприклад, рецептур фарб або пластиків. У результаті, було отримано параметри Хансена для полілактиду, що складають $\delta D = 16,9$, $\delta P = 10,2$, $\delta H = 6,5$, $R_0 = 6,1$. Порівняння отриманих значень з літературними експериментальними та прогнозованими за допомогою моделювання співпадають, але у даному дослідженні полярна компонента є більш вищою, що пояснюється різним походженням полімеру, а саме співвідношення кристалічного та аморфного. Було підібрано розчинник для полілактиду, що буде найбільш стабільним для даної марки – дихлорметан, але сумісним є також тетрагідрофуран.

Ключові слова: Параметр розчинності Хансена, біорозкладні полімери, полілактид.

Abstract: In this work, we investigated the Hansen solubility parameters for polylactide, as a representative of biodegradable and bio-based polymer. The obtained values make it possible, using Hansen's theory, to predict the degree of polymer dissolution in a particular solvent or to predict the interaction and compatibility of the polymer-plasticizer system for further selection of composition components, for example, formulations of paints or plastics. As a result, the Hansen parameters for the polylactide were obtained, which are $\delta D = 16.9$, $\delta P = 10.2$, $\delta H = 6.5$, $R_0 = 6.1$. Comparisons of the obtained values with the literature experimental and predicted by modeling coincide, but in this study the polar component is higher, which is explained by the different origin of the polymer, namely the ratio of crystalline to amorphous. The most stable solvent for polylactide was selected - dichloromethane, but tetrahydrofuran is also compatible.

Keywords: Hansen's solubility parameters, biodegradable polymers, poly(lactic acid).

В наш час біосировні матеріали набувають великої популярності, що пояснюється необхідністю зменшення використання матеріалів з нафтовим походженням. Представниками таких матеріалів є полі молочна кислота (PLA) та термопластичний крохмаль (TPS). Для зменшення використання пластиків та інших матеріалів на основі корисних копалин пропонується змішування PLA з більш економічними біорозкладними полімерами. Проте використання PLA без

компатибілізації викликає дефекти, такі як нерівномірність поверхні та погіршення механічних властивостей тощо[1].

Поліакрилат здобув визнання і популярності, завдяки властивостям, які є у пластиків нафтового походження, такими як прозорість та міцність. Використання PLA в 3Д друці, зумовлено його відносною дешевизною, низькою токсичністю та легкістю друку. Це відкриває безліч можливостей для виготовлення різних продуктів, починаючи від прототипів і закінчуючи науковими моделями та прикладними виробами. Сфера застосування PLA поступово розширюється і, на даний момент, такими галузями є: текстильна промисловість, медична промисловість та агропромисловість[2].

Для розширення асортименту матеріалів на основі PLA необхідне розуміння його сумісності з іншими компонентами, які можуть бути у складі композиту. Якщо є необхідність створити матеріал який матиме високу жорсткість і міцність тоді можна до PLA додати полібутилентерефталат (ПБТ). При виготовленні плівок і волокон додаємо Поліетилентерефталат (ПЕТ) через його вологостійкі (бар'єрні) властивості[3]. Більш поглиблене розуміння дозволить створювати композити, які матимуть перевагу над іншими, що задовольнить потреби багатьох галузь.

У даній роботі було визначено параметри розчинності за теорією Хансена та перевірено сумісність з розчинниками, які можуть використовуватись.

Для проведення дослід, був приготований розчин полілактиду, який було відтитровано різними розчинниками, такими як: вода, ізопропіловий спирт, етиленгліколь, гліцерин, пропіленгліколь, гексан та циклогексан. До 1 мас. % розчин PLA в тетрагідрофурані додають розчинники в результаті чого, було визначено масу, яка необхідна для розчинення полімеру. Даний дослід, проводився для кожної речовини окремо. По завершенню практичної частини дослід, були розраховані межі розчинності досліджуваного матеріалу. З чого було побудовано Рис. 1, який наочно демонструє межі ступеня розчинення полімеру у окремо взятому розчині.

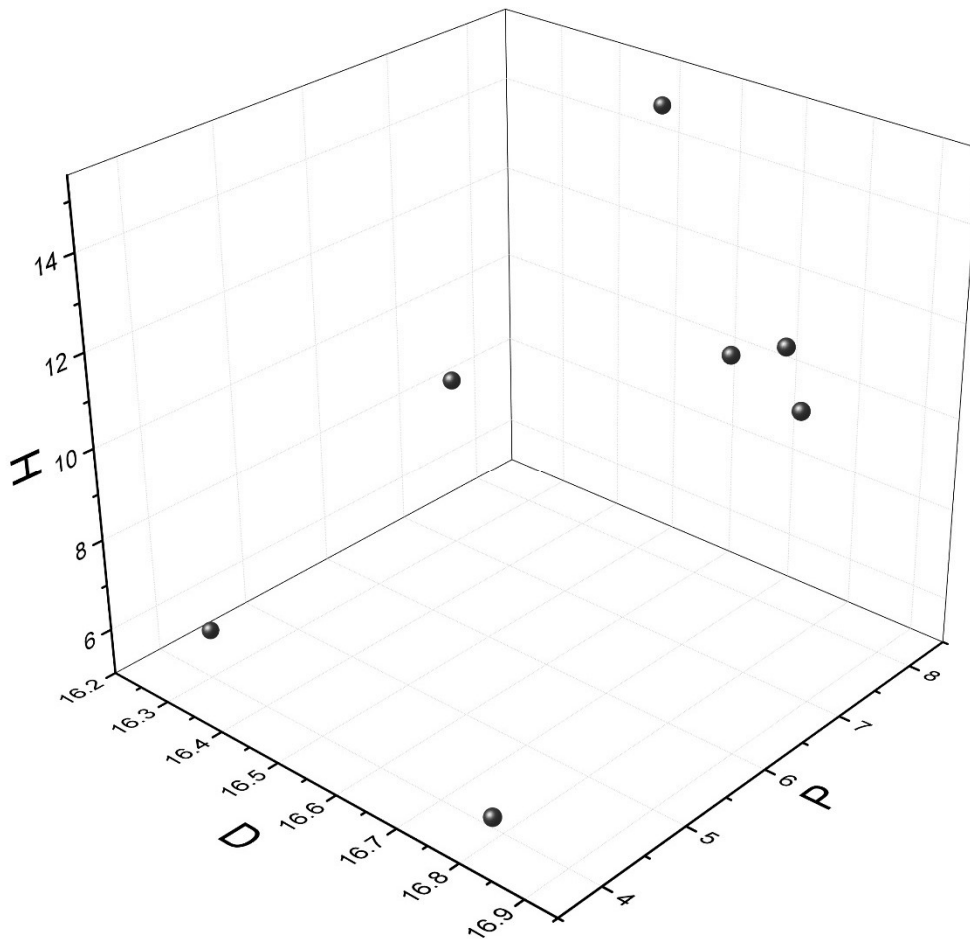


Рис. 1. Координати точок на сфері розчинності PLA

Для більшої зручності графік було побудовано у двох координатах δH та δP для отриманих точок (Рис 2.). Апроксимація по колу дозволяє отримати координати центру сфери для полімеру PLA, де по X знаходиться координата δP , а по осі Y координата δH . Радіус сфери для PLA є рівним радіусу апроксимованого кола і дорівнює R_0 . Визначені параметри δP , δH та R_0 складають 10,2; 6,5 та 6,1 відповідно.

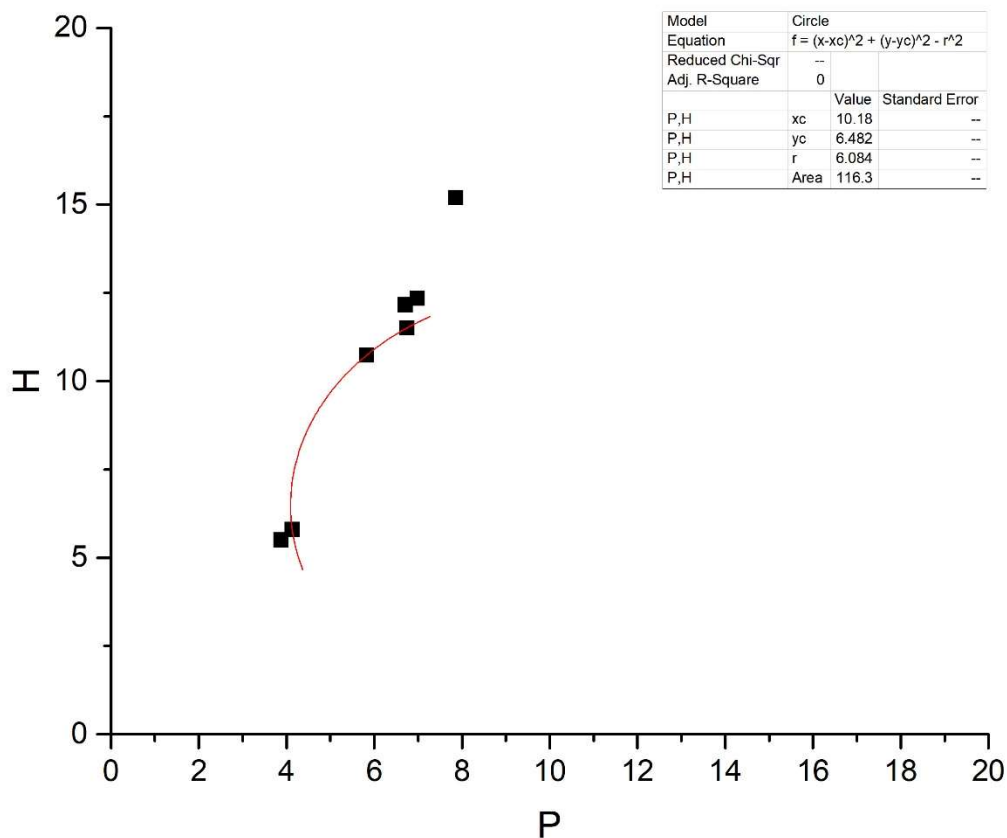


Рис. 2. Апроксимація точок на поверхні сфери для знаходження координат δP , δH для PLA

Значення параметру δD для PLA було визначено екстраполяцією між віссю δD та прямою δP . Отримане значення δD складає 16,9.

Отже, визначені координати для досліджуваного матеріалу PLA складають:

- $\delta D = 16,9$
- $\delta P = 10,2$
- $\delta H = 6,5$
- радіус $R_0 = 6,1$

Порівнюючи отримані дані з даними довідника, можна помітити різницю у значеннях. Найбільш суттєва відмінність полягає в значеннях полярного компонента. Згідно проведеного дослідження $\delta P = 10,2$, в той час як за літературними даними $\delta P = 4,61$. Дану похибку можна пояснити походженням досліджуваних полімерів, а точніше співвідношення кристалічного та

аморфного. Значення дисперсійного компонента різняться у 1,98, за довідниковими даними $\delta D=18,88$ за даними досліду $\delta D=16,9$. Найменша розбіжність була у водневого компонента за даними довідника воно становить $\delta H=7,61$ за даними експерименту воно становить $\delta H= 6,5$ [4].

Значення R_a для суміші PLA та розчинника є відстанню між центром сфери полімеру та точкою для розчинника і є показником сумісності для даної системи. Якщо R_0 для полімеру більше ніж R_a , то речовина є сумісною з полімером і розчиняє його.

Використовуючи дані параметри було підібрано сумісні речовини для досліджуваного PLA (Таблиця 1).

Таблиця 1 – Речовини, які сумісні з PLA

Назва	Ra
Дибутилфталат	3,4
Дихлорметан	4,7
Епіхлоргідрин	4,8
Диметилформамід	6,0
Тетрагідрофуран	4,7
Етилацетат	5,4

ВИСНОВКИ

В процесі виконання роботи було визначено параметри розчинності Хансена для полілактиду, що становлять: $\delta D = 16,9$, $\delta P = 10,2$, $\delta H = 6,5$, $R_0 = 6,1$. У результаті підібрано сумісні речовини для PLA. Визначено, що найкращими розчинниками для PLA є дихлорметан та тетрагідрофуран. Отримані значення параметрів Хансена дозволяють прогнозувати взаємодію досліджуваної речовини з різними розчинниками, що може бути корисним при розробці нових матеріалів, включаючи біополімерні плівки, пакувальні матеріали, медичні матеріали та інші.

Список літератури:

1. Esmaeili, M., Pircheraghi, G., Bagheri, R., & Altstädt, V. (2018). Poly(lactic acid)/coplasticized thermoplastic starch blend: Effect of plasticizer migration on rheological and mechanical properties. *Polymers for Advanced Technologies (Print)*, 30(4), 839–851. <https://doi.org/10.1002/pat.4517>

2. Gavgani, J. N., Hasani, A., Nouri, M., Mahyari, M., & Salehi, A. (2016). Highly sensitive and flexible ammonia sensor based on S and N co-doped graphene quantum dots/polyaniline hybrid at room temperature. *Sensors and Actuators. B, Chemical*, 229, 239–248. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.086>

3. Nisticò, R. (2020). Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. *Polymer Testing*, 90, 106707. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106707>

4. Esmaeili, M., Pircheraghi, G., Bagheri, R., & Altstädt, V. (2018). Poly(lactic acid)/coplasticized thermoplastic starch blend: Effect of plasticizer migration on rheological and mechanical properties. *Polymers for Advanced Technologies*, 30(4), 839–851. <https://doi.org/10.1002/pat.4517>