

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЛАКТИДА В ПРИСУТСТВИИ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ CLOISITE Na И CLOISITE 30B*

Е. В. Коверзанова¹, Н. Г. Шилкина², С. В. Усачев³, С. М. Ломакин⁴

Аннотация: Проведено исследование влияния минеральных наполнителей, обладающих наноструктурой, на механизм термической деструкции полилактида (ПЛА). Использованы слоистые силикаты Cloisite Na и Cloisite 30B, отличающиеся содержанием в межслоевом пространстве катионом: неорганическим — Na^+ и органическим — четвертичная аммонийная соль. Для исследования влияния наполнителей приготовлены композиции с тремя различными концентрациями для каждого наполнителя. Композиции ПЛА/наноглина получены высушиванием растворов компонентов в хлористом метиле. Пиролиз твердых композитов проводился в проточном трубчатом реакторе, а летучие продукты разложения конденсировались в хлористом метиле. Анализ методом газовой хроматографии (ГХ) с масс-спектрометрическим (МС) детектированием показал существенное влияние каждого из наполнителей на механизм термической деструкции ПЛА. На основании полученных результатов предложен механизм термических превращений ПЛА в присутствии наноглин.

Ключевые слова: полилактид; наноглины; термическая деструкция; пиролиз; газовая хроматография — масс-спектрометрия

DOI: 10.30826/CE25180210

EDN: KHXYLN

Литература

1. Dana R., Ebrahimi F. Synthesis, properties, and applications of polylactic acid-based polymers // *Polym. Eng. Sci.*, 2023. Vol. 63. No. 1. P. 22–43. doi: 0.1002/pen.26193.
2. Farah S., Anderson D.G., Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — a comprehensive review // *Adv. Drug Deliver. Rev.*, 2016. Vol. 107. P. 367–392. doi: 10.1016/j.addr.2016.06.012.
3. Naser A.Z., Deiaiba I., Darras B.M. Poly(lactic acid) (PLA) and polyhydroxyalkanoates (PHAs), green alternatives to petroleum-based plastics: A review // *RSC Adv.*, 2021. Vol. 11. P. 17151–17196. doi: 10.1039/D1RA02390J.
4. DeStefano V., Khan S., Tabada A. Applications of PLA in modern medicine // *Engineered Regeneration*, 2020. Vol. 1. P. 76–87. doi: 0.1016/j.engreg.2020.08.002.
5. Shao L., Xi Y., Weng Y. 2022. Recent advances in PLA-based antibacterial food packaging and its applications // *Molecules*, 2020. Vol. 27. No. 18. P. 5953. doi: 10.3390/molecules27185953.
6. Standau T., Zhao C., Castellón S.M., Bonten C., Altstädt V. Chemical modification and foam processing of polylactide (PLA) // *Polymers — Basel*, 2019. Vol. 11. No. 2, P. 306. doi: 10.3390/polym11020306.
7. Wang C., Ren Z., Li S., Yi X. Effect of ramie fabric chemical treatments on the physical properties of thermoset polylactic acid (PLA) composites // *Aerospace*, 2018. Vol. 5. No. 3. P. 93. doi: 10.3390/aerospace5030093.
8. Trivedi A.K., Gupta M.K., Singh H. PLA based biocomposites for sustainable products: A review // *Advanced Industrial Engineering Polymer Research*, 2023. Vol. 6. No. 4. P. 382–395. doi: 10.1016/j.aiepr.2023.02.002.
9. Horváth T., Szabó T.J., Marossy K. Polylactic acid as a potential alternatives of traditional plastic packagings in food industry // *Int. J. Management Science Engineering Management*, 2020. Vol. 5. No. 2. P. 123–129. doi: 10.21791/IJEMS.2020.2.16.
10. Réti C., Casetta M., Duquesne S., Bourbigot S., Delobel R. 2008. Flammability properties of intumescent PLA starch and lignin // *Polym. Advan. Technol.*, 2008. Vol. 19. P. 628–635. doi: 10.1002/pat.1130.
11. Li S., Yuana H., Yua T., Yuana W., Rena J. Flame-retardancy and anti-dripping effects of intumescent flame retardant incorporating montmorillonite on poly(lactic acid) // *Polym. Advan. Technol.*, 2009. 20:1114–1120. doi: 10.1002/pat.1372.
12. Zhan J., Liu X., Yang T., Cao C. Flammability properties of intumescent flame retardant polylactic acid/layered silicate nanocomposites // *IOP C. Ser. Earth Env.*, 2019. 332:032046. doi: 10.1088/1755-1315/332/3/032046.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (контракты № 122041300207-2 и № АААА-А19-119041090087-4).

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, koverlena@list.ru

²Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, tashi05@list.ru

³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, usachevsv@inbox.ru

⁴Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук, lomakin@sky.chph.ras.ru

13. *Maqsood M., Seide G.* Biodegradable flame retardants for biodegradable polymer // *Biomolecules*, 2020. Vol. 10. P. 1038. doi: 10.3390/biom10071038.
14. *Gilman J.W.* Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites // *Appl. Clay Sci.*, 1999. Vol. 15. No. 1-2. P. 31–49. doi: 10.1016/S0169-1317(99)00019-8.
15. *Ломакин С. М., Заиков Г. Е.* Полимерные нанокомпозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*, 2005. Т. 47. № 1. С. 104–120. EDN: HSAFNV.
16. *Kalendova A., Smotek J., Stloukal P., Kracalik K. M., Slouf M., Laske S.* Transport properties of PLA/clay nanocomposites // *Polym. Eng. Sci.*, 2019. 59:2498–2501. doi: 10.1002/pen.25251.
17. *Singha S., Hedenqvist M.S.* 2020. A review on barrier properties of poly(lactic acid)/clay nanocomposites // *Polymers*, 2020. Vol. 12. No. 5. P. 1095. doi: 10.3390/polym12051095
18. *Lai S.-M., Wub S.-H., Lin G.-G., Don T.-M.* Unusual mechanical properties of melt-blended poly(lactic acid) (PLA)/clay nanocomposites // *Eur. Polym. J.*, 2014. Vol. 52. P. 193–206. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2013.12.012.
19. *Ibrahim N., Jollands M., Parthasarathy R.* Mechanical and thermal properties of melt processed PLA/organoclay nanocomposites // *IOP Conf. Ser. — Mat. Sci.*, 2017. Vol. 191. No. 1. P. 012005. doi: 10.1088/1757-899X/191/1/012005.
20. *Krishnamachari P., Zhang J., Lou J., Yan J., Uitenham L.* Biodegradable poly(lactic acid)/clay nanocomposites by melt intercalation: A study of morphological, thermal, and mechanical properties // *Int. J. Polym. Anal. Ch.*, 2009. Vol. 14. No. 4. P. 336–350. doi: 10.1080/10236660902871843.
21. *Bourbigot S., Fontaine G.* Flame retardancy of polylactide: An overview // *Polym. Chem. — U.K.*, 2010. Vol. 1. P. 1413–1422. doi: 10.1088/1757-899X/191/1/012005.
22. *Бревнов П. Н., Новокшионова Л. А., Крашенинников В. Г., Гудков М. В., Ковержанова Е. В., Усачев С. В., Шилкина Н. Г., Ломакин С. М.* Влияние химической природы и структурных особенностей наноразмерных наполнителей на механизм пиролиза полиэтилена // *Хим. физика*, 2019. Т. 38. № 9. С. 54–59.
23. *McNeill I. C., Leiper H. A.* Degradation studies of some polyesters and polycarbonates-2. Polylactide: Degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer // *Polym. Degrad. Stabil.*, 1985. Vol. 11. P. 309–326. doi: 10.1016/0141-3910(85)90035-7.
24. *Kopinke F. D., Mackenzie K.* 1997. Mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(lactic acid) and poly(β -hydroxybutyric acid) // *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 1997. Vol. 40-41. P. 43–53. doi: 10.1016/S0165-2370(97)00022-3.
25. *Usachev S. V., Lomakin S. M., Koverzanova E. V., Shilkina N. G., Prut E. V., Rogovina S. Z., Berlin A. A., Levina I. I.* Thermal degradation of various types of polylactides research. The effect of reduced graphite oxide on the composition of the PLA4042D pyrolysis products // *Thermochim. Acta*, 2022. Vol. 712. P. 179227. doi: 10.1016/j.tca.2022.179227.
26. *Lomakin S., Brevnov P., Koverzanova E., Usachev S., Shilkina N., Novokshonova L., Krashennnikov V., Berezhkina N., Gajlewicz I., Lenartowicz-Klik M.* The effect of graphite nanoplates on the thermal degradation and combustion of polyethylene // *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2017. Vol. 128. P. 275–280. doi: 10.1016/j.jaap.2017.09.023.

Поступила в редакцию 14.01.2025

После доработки 04.02.2025

Принята к публикации 18.02.2025