

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 678.8

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10943>

Капсулирование дисперсных частиц оксида меди (I) полилактидом

М. П. Данилаев¹✉, Н. В. Дорогов¹, С. В. Дробышев¹, С. А. Карандашов¹, М. А. Клабуков¹,
В. А. Куклин^{1,2}¹Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева – КАИ,
ул. К. Маркса, 10, Казань 420111, Российская Федерация²Казанский федеральный университет,
ул. Кремлевская 18, Казань 420018, Российская Федерация

Аннотация

Один из подходов к созданию полимерных композиционных материалов, обладающих биоцидным эффектом, основан на использовании в качестве наполнителя дисперсных частиц некоторых оксидов металлов (например, оксида меди или оксида цинка). Такой подход позволяет не только обеспечить биоцидный эффект, но и повысить такие механические характеристики, как модуль упругости, твердость, стойкость к истиранию. Управлять механическими характеристиками таких полимерных композиционных материалов возможно путем формирования оболочки (например, из полилактида) заданной толщины на поверхностях дисперсных частиц. Полилактид – биоразлагаемый полимер, который получил широкое распространение в качестве материала полимерной оболочки для частиц с биоцидными свойствами. Адгезия оболочки из полилактида к поверхностям частиц, диапазон изменения толщины оболочки во многом определяется методом ее формирования. Целью работы является определение параметров процесса формирования полимерной оболочки на поверхностях дисперсных субмикронных частиц оксида меди (I) при коацервации полилактида из раствора.

Капсулирование частиц оксида меди (I) осуществлялось с использованием процесса коацервации, путем вытеснения полилактида из его раствора в бензоле гексаном, при наличии в растворе частиц оксида меди (I). Показано, что этот метод позволяет получать оболочку толщиной не более 250 нм. Определены рекомендуемые параметры процесса формирования оболочки полилактида на частицах: температура раствора 35±38 °С, объем вытесняющего растворителя (гексана) не более 30±2 мл. Оболочка имеет слабую адгезию к поверхностям частиц: адгезия определяется шероховатостью поверхности частиц.

В работе показано, что повышение механических характеристик образцов полимерной композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20, наполненной капсулированными частицами, по сравнению с образцами, наполненными исходными частицами, свидетельствует о повышении адгезии капсулированных частиц к такой полимерной матрице.

Ключевые слова: капсулирование, дисперсные частицы оксида меди (I), полилактид**Источник финансирования:** научные исследования проведены при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант №23-29-00160.**Для цитирования:** Данилаев М. П., Дробышев С. В., Карандашов С. А., Клабуков М. А., Куклин В. А. Капсулирование дисперсных частиц оксида меди (I) полилактидом. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 27–36. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10943>**For citation:** Danilaev M. P., Drobyshev S. V., Karandashov S. A., Klabukov M. A., Kuklin V. A. Dispersed copper (I) oxide particles encapsulated by polylactide. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 27–36. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10943>✉ Данилаев Максим Петрович, e-mail: danilaev@mail.ru

© Данилаев М. П., Дробышев С. В., Карандашов С. А., Клабуков М. А., Куклин В. А., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Одним из основных факторов, сдерживающих широкое применение полимерных композиционных материалов в условиях тропического климата, является их недостаточно высокая стойкость к одновременному воздействию таких внешних факторов, как высокая температура, влажность, интенсивное солнечное и УФ излучение, деструктивное воздействие микроорганизмов [1–4]. Так в работах [5, 6] отмечено монотонное снижение механических характеристик полимерных композитов, армированных натуральными волокнами в результате влагопоглощения и гигрометрического старения композита. В работе [7] показано, что применение эпоксидных композитов, армированных стекловолокном, в качестве изоляторов хотя и перспективно, но ограничено деструкцией этого материала, вызванной одновременным воздействием влаги воздуха, температуры и высокого напряжения. Это вызывает появление и рост трещин, начиная с поверхности материала, что, в свою очередь, приводит к снижению его эксплуатационных характеристик. Причем в качестве одной из основных причин деструкции композита отмечено разрушение на границе наполнитель – полимерная матрица. Деструктивное воздействие микроорганизмов является преобладающим для целого ряда полимерных материалов, в том числе, полимерных композиций на основе эпоксидных смол или полиэтилена [8, 9].

Перспективным подходом к снижению скорости деструкции полимерных композиционных материалов является использование дисперсных функциональных наполнителей. Так, в работе [10], представлены результаты сопоставительного анализа нескольких подходов к повышению стойкости покрытий из циклоалифатической эпоксидной смолы и обоснована целесообразность использования в композиции высокодисперсных наполнителей. Использование высокодисперсных функциональных наполнителей с биоцидным эффектом, например, частиц серебра или оксида меди, позволяет не только повысить стойкость полимерного композита к биодеструкции [11], но и улучшить некоторые его механические характеристики, в том числе, твердость, модуль упругости, повысить стойкость к истиранию [12–16]. Известно, что управлять механическими характеристиками таких полимерных композитов возможно путем создания и изменения толщины полимерной оболочки на поверхностях частиц наполнителя [12, 13].

Широкое распространение получило использование полилактида (ПЛА) в качестве материала полимерной оболочки для частиц с биоцидными свойствами. Например, капсулированные ПЛА частицы получали для создания сенсоров температуры [17, 18], для адресной доставки ферромагнитных частиц при терапии онкологических заболеваний [19] или лекарственных средств после деградации ПЛА [20], для защиты полимерных композитов на основе эпоксидных смол [21, 22] от некоторых видов грибков.

Создание оболочки из ПЛА на поверхностях частиц является нетривиальной задачей. Так, например, при формировании оболочки ПЛА путем полимеризации лактида на поверхностях дисперсных частиц [21] остается открытым вопрос определения механических свойств оболочки. Это связано со сложностью определения параметров формируемого полимера (молекулярная масса, модуль упругости и т. д.), которые необходимы для оценки механических свойств композита. Кроме того, кислоты, присутствующие в растворе в процессе формирования оболочки способствуют разрушению некоторых видов частиц. Так, при взаимодействии частиц оксида меди с кислотами образуются соли меди. Использование методов испарения, эмульгирования испарителя или процесса коацервации позволяет устранить этот недостаток. Механические свойства оболочки в этом случае будут близки к механическим свойствам исходного полимера ПЛА. Однако остаются открытыми вопросы адгезии оболочки к поверхностям частиц и определение возможного диапазона изменения толщины оболочки. Эти вопросы возможно разрешить только экспериментальным путем: подбором параметров технологического процесса формирования такой оболочки [20].

Целью данной работы является определение параметров процесса формирования полимерной оболочки на поверхностях дисперсных частиц оксида меди (I) при коацервации полилактида из раствора.

2. Экспериментальная часть

2.1. Формирование оболочки полилактида на поверхностях частиц оксида меди (I)

Полимерную оболочку полилактида (производства Natural Works LLC марки PLA 4043D) получали на дисперсных частицах оксида меди (I) (ТУ 6-09-765-76 с квалификацией «ч.д.а.»). Формирование этой полимерной оболочки проводили на поверхностях дисперсных частиц Cu_2O

в дисперсной среде с использованием процесса коацервации в растворе ПЛА. Для этого получали раствор ПЛА в бензоле (ГОСТ 5955-75 с квалификацией чистоты «х.ч.»): навеску ПЛА массой 0.75 ± 0.05 г растворяли в 60 ± 2 мл бензола при нагревании до $(40 \pm 1)^\circ\text{C}$ и медленном перемешивании на магнитной мешалке с подогревом (производства фирмы Экрос, модель ES-6120) в течение 5-6 часов. После растворения ПЛА в бензоле получали вязкий прозрачный раствор. Гомогенизацию дисперсных частиц оксида меди (I) массой ($m_{\text{Cu}_2\text{O}}$) 1 ± 0.05 г, проводили в 27 ± 2 мл бензола с использованием ультразвуковой ванны (Daihan WUC-A01H, мощность 50 Вт) в течение 60 ± 10 с. После гомогенизации в полученную суспензию при постоянном перемешивании при температуре $40 \pm 1^\circ\text{C}$ добавляли раствор ПЛА в бензоле до нужной концентрации (C_{PLA}) ПЛА, которую изменяли в ходе проведения экспериментов. Процесс коацервации инициировали добавлением вытесняющего растворителя в полученный таким образом раствор. В качестве вытесняющего растворителя использовали гексан (ТУ 2631-158-44493179-13 с квалификацией чистоты «х.ч.») объемом 15 ± 0.5 мл, добавляя его в раствор через капельную воронку со скоростью ω_{hex} . После введения вытесняющего растворителя полученный раствор перемешали в течение 20 мин. Капсулированные частицы отфильтровывали с использованием многослойной фильтровальной бумаги с последующей промывкой в гексане.

2.2. Методы исследования

Толщину оболочки ПЛА на поверхностях дисперсных частиц оксида меди (I) (Cu_2O) определяли по различию в размерах капсулированных и не капсулированных частиц. Оценку толщины оболочки проводили путем статистической обработки изображений (рис.1) в программной среде ImageJ [23]. Изображения частиц, как капсулированных (рис.1), так и не капсулированных, получали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Carl Zeiss AURIGA Cross Beam с ЭДВ Inca X-Max 80 мм². Исследование адгезии оболочки ПЛА к дисперсным частицам осуществлялось турбодиметрическим методом [24, 25] по анализу кривых осаждения дисперсных частиц в растворе. Оценка адгезии оболочки ПЛА к полимерной матрице проводилось путем исследования механических характеристик образцов полимерного композиционного материала

на основе эпоксидной смолы ЭД-20. Подготовка образцов проводилась по методике, описанной в работе [26]. Измерение твердости по Мартенсу производилось на ультрамикротестере DUN-211S Shimadzu по ISO 14577-1 с использованием индентора Берковича (треугольный индентор с углом при вершине 115°). Проводилось 25 независимых измерений в разных областях исследуемого образца с последующим усреднением полученных значений [12]. Измерение модуля упругости и максимальной деформации производилось по ГОСТ 11262-80 на универсальной настольной испытательной машине для физико-механических испытаний различных материалов Shimadzu AG-X 50 kN. Параметры испытания: скорость нагружения на изгиб – 7мм/мин; температура окружающей среды – $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

3. Результаты и их обсуждения

На рис. 1 приведены типовые микрофотографии капсулированных частиц Cu_2O при различном разрешении электронного микроскопа Carl Zeiss AURIGA Cross Beam. Капсулированные частицы, приведенные на рис. 1, были получены при следующих условиях: $m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1 \pm 0.05$ г, $C_{\text{PLA}} = (4.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ г на 100 мл бензола, $\omega_{\text{hex}} = 15 \pm 1$ капель/мин, объем V гексана 15 ± 0.5 мл, время перемешивания раствора 20 мин. Статистика проводилась не менее чем по 3 микрофотографиям, использовалась выборка в 800–1200 частиц. Примеры статистической обработки микроскопических исследований приведены на рис. 2, где показаны огибающие гистограмм распределения по размерам исходных и капсулированных (рис. 1) частиц Cu_2O . На рис. 2 приняты следующие обозначения: N – число частиц с определенным размером, N_0 – число частиц, соответствующее максимуму в распределении. Распределение числа капсулированных частиц по размерам (рис.2б) приведено для частиц, полученных при следующих условиях: $m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1 \pm 0.05$ г, $C_{\text{PLA}} = (4.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ г на 100 мл бензола, $\omega_{\text{hex}} = 27 \pm 2$ капель/мин, объем V гексана 27 ± 1 мл, время перемешивания раствора 20 мин. Для исходных и капсулированных частиц N_0 составило $\sim 500 \pm 20$.

Толщина полимерной оболочки на поверхностях дисперсных частиц при ее формировании с использованием процесса коацервации определяется частотой (ν) соударений дисперсных частиц с молекулами ПЛА, вытесненными из раствора с бензолом, а также сечением (σ) неупругих столкновений [12, 27]. Для отработки техно-

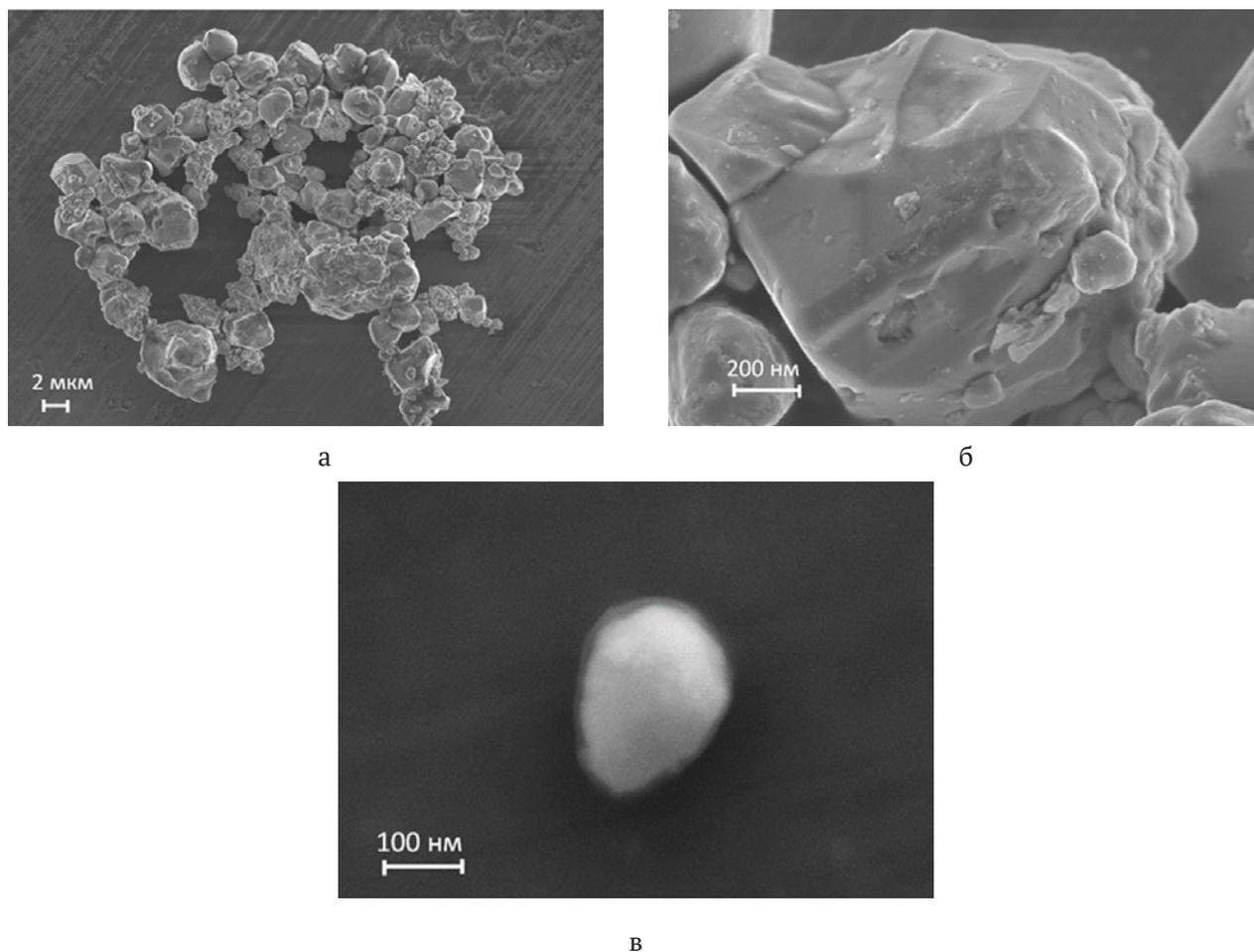


Рис. 1. Типовые микрофотографии капсулированных частиц, сделанные при различном разрешении электронного микроскопа. Капсулированные частицы были получены при следующих условиях: $m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1 \pm 0.05$ г, $C_{\text{PLA}} = (4.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ г на 100 мл бензола, $\omega_{\text{hex}} = 15 \pm 1$ капле/мин, время перемешивания раствора 20 мин, объем добавляемого гексана 15 ± 0.5 мл

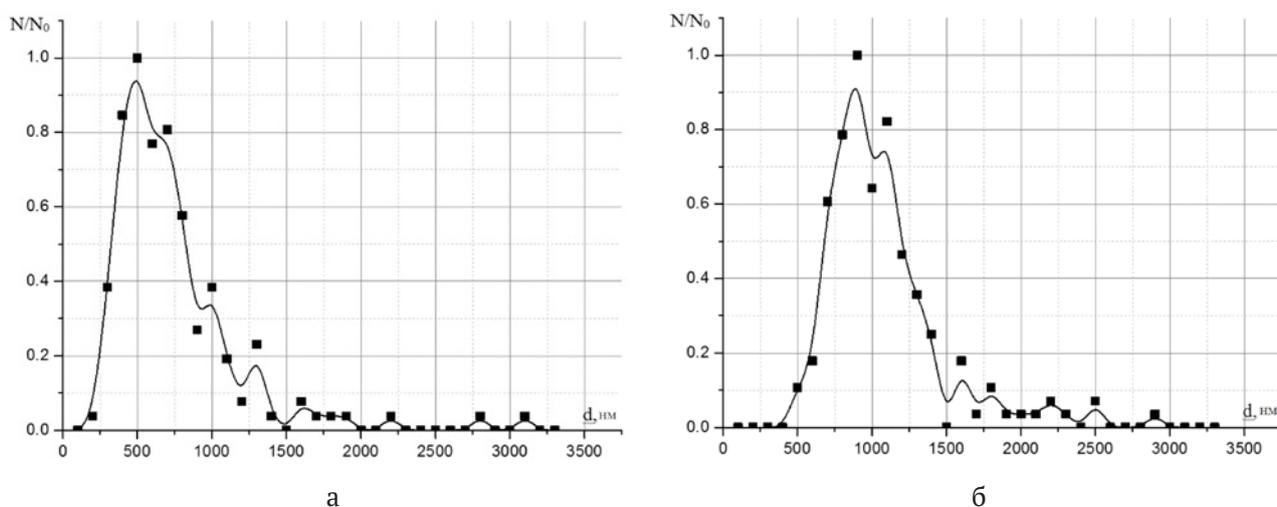


Рис. 2. Распределение числа частиц по размерам: а – исходные частицы; б – капсулированные частицы оксида меди (I); N – число частиц с определенным размером, N_0 – число частиц, соответствующее максимуму в распределении

логических режимов формирования оболочки ПЛА рассматривались следующие параметры: время (t) перемешивания суспензии дисперсных частиц Cu_2O с раствором ПЛА в процессе коацервации; отношение объемов раствора ПЛА в бензоле к объему вытесняющего растворителя (гексана); температуры раствора в процессе формирования оболочки ПЛА. В работе проводилось три серии экспериментов, в которых исследовалось влияние каждого из этих параметров на толщину полимерной оболочки ПЛА.

В первой серии экспериментов изменяли время (t) перемешивания раствора ПЛА с дисперсными частицами при равномерном добавлении вытесняющего растворителя: $C_{\text{PLA}} = (4.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ г на 100 мл бензола, $m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1 \pm 0.05$ г, $\omega_{\text{hex}} = 15 \pm 1$ капель/мин, $T = 40 \pm 2$ °С. Время перемешивания варьировали от 20 до 110 мин. Зависимость среднего значения толщины ($2h$) оболочки ПЛА от времени t представлена на рис. 3.

Снижение скорости ($v = \Delta h / \Delta t$) роста толщины оболочки обусловлено, по всей видимости, уменьшением со временем числа молекул ПЛА (соответственно, частоты v столкновения), вытесненных из раствора гексаном вследствие их осаждения на поверхности дисперсных частиц. Контролировать снижение скорости v возможно путем изменения числа молекул ПЛА, вытесняемых из раствора ПЛА, за счет изменения количества гексана, добавляемого в раствор.

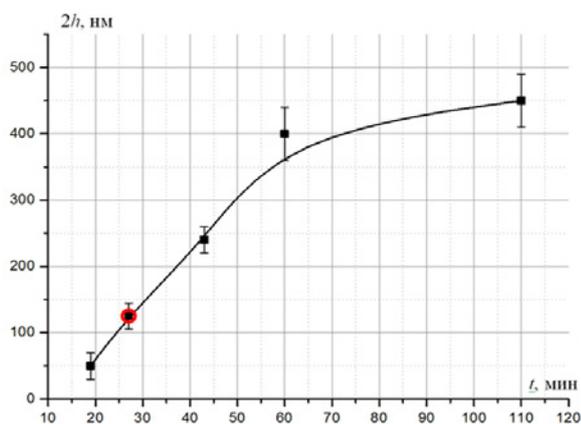


Рис. 3. Зависимость среднего значения толщины оболочки полилактида от времени перемешивания раствора. Капсулированные частицы были получены при следующих условиях: $m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1 \pm 0.05$ г, $C_{\text{PLA}} = (4.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ г на 100 мл бензола, $\omega_{\text{hex}} = 15 \pm 1$ капель/мин, $T = 40 \pm 2$ °С, объем добавляемого гексана 15 ± 0.5 мл, время перемешивания варьировали от 20 до 110 мин

Во второй серии экспериментов для исследования изменения отношения объемов раствора ПЛА в бензоле к объему вытесняющего растворителя (гексана), изменяли объем гексана, добавляемого в раствор, за счет чего добивались изменения концентрации молекул ПЛА: $C_{\text{PLA}} = (4.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ г на 100 мл бензола, $m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1 \pm 0.05$ г, $\omega_{\text{hex}} = 27 \pm 2$ капель/мин, $T = 40 \pm 2$ °С, объем V гексана изменяли в диапазоне $(5 \div 27) \pm 1$ мл. Зависимость среднего значения толщины ($2h$) оболочки ПЛА от объема V гексана представлена на рис. 4.

Следует отметить, что в случае, когда объем гексана, добавляемого в раствор, превышает 30 ± 2 мл, скорость процесса коацервации резко возрастает. В экспериментах наблюдалось образование агломератов капсулированных частиц, которые выпадали в осадок. Использование агломерированных частиц в качестве наполнителя дисперсно-армированных полимерных материалов не позволяет получать воспроизводимые механические свойства композитов [28, 29]. Это накладывает ограничение как на максимальный объем гексана, добавляемого в раствор ($V < 30$ мл), так и на толщину ($2h < 500$ нм) оболочки, которую возможно получить на дисперсных частицах наполнителя при варьировании этого параметра при капсулировании данным методом.

В третьей серии экспериментов исследовали влияние изменения температуры рас-

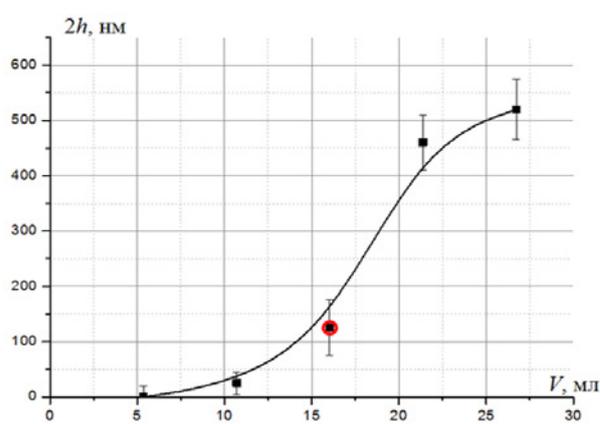


Рис. 4. Зависимость среднего значения толщины оболочки полилактида от объема добавляемого в раствор. Капсулированные частицы были получены при следующих условиях: $m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1 \pm 0.05$ г, $C_{\text{PLA}} = (4.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ г на 100 мл бензола, $\omega_{\text{hex}} = 27 \pm 2$ капель/мин, $T = 40 \pm 2$ °С, объем V гексана изменяли в диапазоне $(5 \div 27) \pm 1$ мл, время перемешивания раствора 20 мин

твора ПЛА в бензоле при формировании оболочки на поверхностях частиц. Эти эксперименты проводили при следующих условиях: $C_{\text{PLA}} = (4.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ г на 100 мл бензола, $m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1 \pm 0.05$ г, $\omega_{\text{hex}} = 27 \pm 2$ капель/мин, объем V гексана 15 ± 1 мл, температуру раствора при формировании оболочки изменяли в пределах $[25 \div 45] \pm 2$ °С. Верхней предел температуры ограничивали температурой (~ 50 °С) размягчения ПЛА [30]. При такой температуре раствора велика вероятность агломерации капсулированных частиц за счет их слипания при соударениях [31]. Зависимость среднего значения толщины ($2h$) оболочки ПЛА от температуры раствора представлена на рис. 5.

Наличие экстремума кривой на рис. 5 возможно объяснить тем, что растворимость ПЛА в бензоле повышается с ростом температуры начиная с ~ 35 °С. За счет этого снижается количество ПЛА, вытесняемого гексаном из раствора, и, как следствие, уменьшается толщина полимерной оболочки. Рост толщины оболочки при изменении температуры от 25 °С до 35 °С связан с повышением частоты (ν) соударений дисперсных частиц с молекулами ПЛА, вытесненными из раствора с бензолом. Таким образом, температура ~ 35 °С является наиболее целесообразной с точки зрения достижения максимальной толщины оболочки. Точками на графиках (рис. 3–5), выделенными окружностью, отмечены резуль-

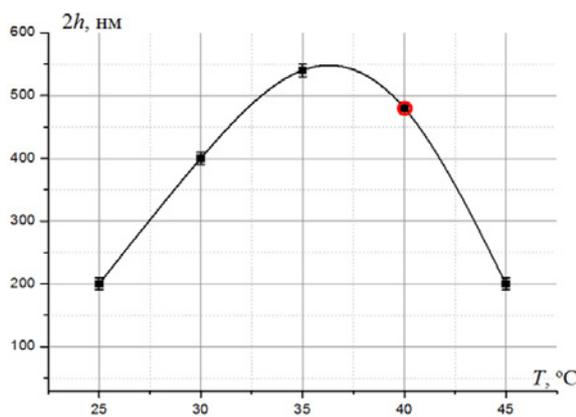


Рис. 5. Зависимость среднего значения толщины оболочки полилактида от температуры раствора. Капсулированные частицы были получены при следующих условиях: $m_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1 \pm 0.05$ г, $C_{\text{PLA}} = (4.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$ г на 100 мл бензола, $\omega_{\text{hex}} = 27 \pm 2$ капель/мин, объем V гексана 15 ± 1 мл, температуру раствора при формировании оболочки изменяли в пределах $(25 \div 45) \pm 2$ °С, время перемешивания раствора 20 мин

таты, полученные при одинаковых условиях процесса капсулирования. Высокая корреляция толщины оболочки для этих условий свидетельствует о хорошей воспроизводимости процесса капсулирования. Следует отметить, что изменение массы ПЛА в диапазоне $(2.25 \div 4.5) \cdot 10^{-4}$ г на 100 мл бензола, а также массы дисперсных частиц Cu_2O в диапазоне $(0.2 \div 2)$ г, добавляемых в раствор, фактически не влияет на толщину h оболочки ПЛА при рассматриваемых условиях ее формирования. Таким образом, основными параметрами, позволяющими контролировать толщину h , являются: время перемешивания раствора ПЛА после добавления вытесняющего растворителя, соотношение объемов раствора ПЛА в бензоле к объему вытесняющего растворителя (гексана), а также температура раствора при перемешивании.

На механические характеристики полимера, армированного капсулированными дисперсными частицами, влияет, в том числе, адгезия полимерной оболочки, как к дисперсным частицам, так и к полимерной матрице [12, 13]. Исследование адгезии оболочки ПЛА к дисперсным частицам осуществлялось турбодиметрическим методом [25, 24] по анализу кривых осаждения дисперсных частиц в растворе (рис. 6). Пунктирами на рис. 6 отмечены равновесные уровни оптической плотности (D): 0.232 – соответствует кривой 4; 0.135 – кривой 3. Под равновесным уровнем оптической плотности будем понимать экспериментальное значение оптической плотности при $t = 15000$ с. Исследования седиментации проводились для типов дисперсных частиц, представленных в табл. 1.

Кривая седиментации частиц (1) подтверждает неравномерность функции распределения по размерам исходных частиц (рис. 2а). Следует отметить, что без предварительной ультразвуковой обработки наблюдалась существенная агломерация исходных частиц. Поэтому необходимость такой обработки обязательна при проведении капсулирования. Кривая седиментации 2 подтверждает формирование на поверхностях частиц оболочки ПЛА. Формирование полимерной оболочки приводит к сглаживанию функции распределения частиц по размерам (рис. 2б), что, по всей видимости, вызвано выравниванием формы частиц за счет формирующейся на их поверхностях оболочки. При этом толщина оболочки на поверхностях частиц оксида меди (I) не одинакова. Полимерная оболочка формируется на поверхности всех исходных частиц с

Таблица 1. Описание седиментированных частиц

Номер кривой	Описание типа частиц	Раствор, в котором осуществлялась седиментация	Обработка частиц в растворе перед проведением эксперимента
1	Исходные частицы оксида меди (I)	Раствор ПЛА в смеси бензола и гексана в соотношении, соответствующем процессу капсулирования	Ультразвуковая обработка (мощность 50 Вт) в течение 60 ± 10 с. Перемешивание на магнитной мешалке в течение 10 мин.
2	Капсулированные ПЛА частицы оксида меди (I): $h \sim 125$ нм	Раствор ПЛА в смеси бензола и гексана в соотношении, соответствующем процессу капсулирования	Перемешивание на магнитной мешалке в течение 10 мин.
3	Капсулированные ПЛА частицы оксида меди (I): $h \sim 125$ нм	Раствор ПЛА в смеси бензола и гексана в соотношении, соответствующем процессу капсулирования	Ультразвуковая обработка раствора частиц (мощность 50 Вт, время обработки 10 мин) для удаления оболочки с поверхностей частиц
4	Капсулированные ПЛА частицы оксида меди (I): $h \sim 125$ нм	Бензол	Перемешивание на магнитной мешалке (12 ч) с последующей ультразвуковой обработкой (50 Вт, время обработки 5 мин) для удаления оболочки с поверхностей частиц

равной вероятностью: кривая осаждения 2 во всем временном промежутке лежит ниже кривой осаждения 1.

Ход кривых седиментации 3 и 4 свидетельствует о том, что после обработки в ультразвуке, а также в растворителе, для ПЛА оболочка с поверхности частиц сходит. Так, для кривой 3 характерно существенное уменьшение размеров осаждаемых частиц и рост равновесного уровня (указано пунктиром на рис. 6) оптической плотности (D). Увеличение равновесного уровня оптической плотности свидетельствует о том, что после ультразвукового воздействия оболочка ПЛА разрушается, а ее части, плотность которых существенно меньше плотности дисперсных частиц, приводят к дополнительному увеличению равновесного уровня оптической плотности раствора. Это обуславливает отличие хода кривых седиментации 1 и 3. Ход кривой седиментации 4 свидетельствует о полном растворении оболочки ПЛА. При этом происходит увеличение вязкости жидкой фазы раствора (учтено на рис. 6) и повышение времени седиментации дисперсных частиц. Увеличение вязкости жидкой фазы раствора учитывали по методике, приведенной в работе [32].

Полученные результаты показывают, что рассматриваемый метод капсулирования дисперсных частиц позволяет обеспечить равновероятное формирование полимерной оболочки на частицах оксида меди (I) всех размеров. При этом толщина (h) полимерной оболочки не-

равномерна на каждой из частиц. Неравномерность h определяется, по всей видимости, габитусом исходных частиц. Адгезия оболочки ПЛА к поверхности частиц оксида меди (I) слабая и определяется шероховатостью поверхности частиц оксида меди (I).

Исследование адгезии оболочки ПЛА к полимерной матрице проводилось по сравнению механических характеристик полимерных ком-

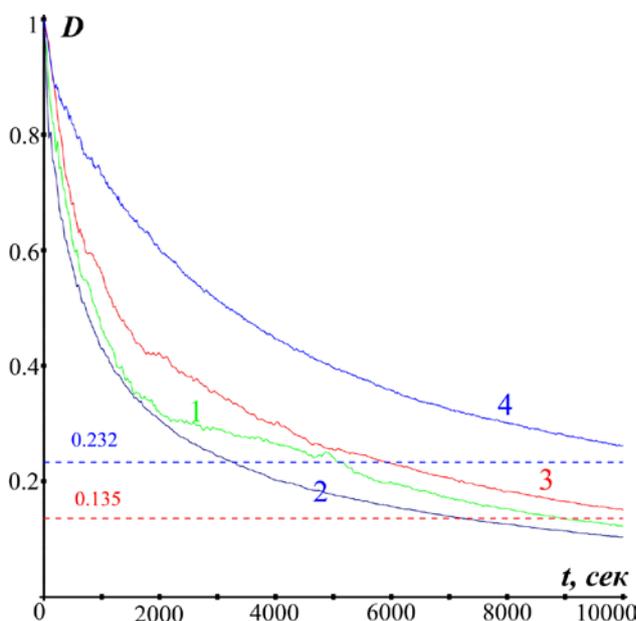


Рис. 6. Изменение оптической плотности растворов во времени в фотометрических измерениях. Пояснение нумерации кривых приведено в табл. 1

позитов на основе эпоксидной смолы ЭД-20, наполненных капсулированными и не капсулированными частицами. Механические характеристики исследовались для следующих трех образцов: Образец 1 – без наполнителя, образец 2 – наполнен не капсулированными частицами оксида меди (I), образец 3 – наполнен капсулированными частицами оксида меди (I). Концентрация частиц в образцах 2 и 3 составляла $\sim 0.92 \pm 0.02$ % по массе. Толщина оболочки на поверхностях капсулированных частиц составляла $\sim 25 \pm 5$ нм. Механические характеристики (твердость по Мартенсу НМс, Н/мм²; максимальное напряжение σ , Н/мм²; предельная деформация ϵ , %) образцов представлены в табл. 2. Количество образцов каждого типа составляло 10 шт. Полученные значения механических характеристик усреднялись. Погрешность измеренных значений механических характеристик составила не более 15 %.

Таблица 2. Значения механических характеристик образцов

Тип образца	НМс, Н/мм ²	σ , Н/мм ²	ϵ , %
Образец 1	83.03	73.92	1.53
Образец 2	118.5	80.5	1.43
Образец 3	158.6	86.5	1.01

Повышение средних значений твердости и максимального напряжения, и снижение максимальной деформации для образцов 3 связано со снижением подвижности макромолекул матричного полимера. Это возможно при повышении адгезии капсулированных частиц к матричному полимеру, в отличие от частиц не капсулированных [12, 13]. Следует отметить, что толщина оболочки существенно влияет на механические свойства композиционного полимерного материала. При выборе толщины оболочки полилактида, в данном случае, руководствовались результатами, полученными в работе [12].

4. Заключение

Рассмотренный метод формирования оболочки из полилактида на поверхностях частиц оксида меди (I), основанный на иницировании процесса коацервации полилактида из раствора, позволяет получать оболочку толщиной не более ~ 250 нм. Причиной этого ограничения являются, на наш взгляд, следующие факторы: процесс агломерации и последующей седиментации агрегатов при увеличении концентрации вытесняющего растворителя (гексана) бо-

лее чем на 30 % по объему; уменьшение числа молекул ПЛА в растворе после добавления вытесняющего растворителя в процессе перемешивания. Следует отметить наличие экстремума в зависимости толщины оболочки от температуры раствора, который наблюдается при $T = 35 \div 38$ °С. Оболочка ПЛА имеет слабую адгезию к поверхностям частицам оксида меди (I) и определяется шероховатостью поверхностей дисперсных частиц. Повышение механических характеристик образцов полимерной композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20, наполненной капсулированными частицами, по сравнению с образцами, наполненными исходными частицами, свидетельствует о повышении адгезии капсулированных частиц к такой полимерной матрице. Таким образом, использование в качестве наполнителя эпоксидной смолы ЭД-20 дисперсных частиц оксида меди (I), капсулированных полилактидом, может позволить не только обеспечить повышенную стойкость к биодеградации таких композитов [33, 34], но и повысить их механические характеристики.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Razavi M., Ogunbode E. B., Nyakuma B. B., Razavi M., Yatim J. M., Lawal T. A. Fabrication, characterisation and durability performance of kenaf fibre reinforced epoxy, vinyl and polyester-based polymer composites. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2021; (in press): 1–16. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01832-z>
2. Mohammed M., Chai Y. Y., Doh S. I., Lim K. S. Degradation of glass fiber reinforced polymer (GFRP) material exposed to tropical atmospheric condition. *Key Engineering Materials*. 2021;879: 265–274. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.879.265>
3. Zhang G., Gong C., Gu J., Katayama Y., Someya T., Gu J. D. Biochemical reactions and mechanisms involved in the biodeterioration of stone world cultural heritage under the tropical climate conditions. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2019;143(9): 104723. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2019.104723>

4. Omazic A., Oreski G., Halwachs M., ... Erceg M. Relation between degradation of polymeric components in crystalline silicon PV module and climatic conditions: A literature review. *Solar energy materials and solar cells*. 2019;192(4): 123–133. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.12.027>
5. Oliveira M. S., Luz F. S., Monteiro S. N. Research progress of aging effects on fiber-reinforced polymer composites: A brief review. *Characterization of Minerals, Metals, and Materials*. 2021;2021: 505–515. https://doi.org/10.1007/978-3-030-65493-1_51
6. Mulenga T. K., Ude A. U., Vivekanandhan C. Techniques for modelling and optimizing the mechanical properties of natural fiber composites: a review. *Fibers*. 2021;9(1): 6. <https://doi.org/10.3390/fib9010006>
7. Ogbonna V. E., Popoola A. P., Popoola O. M., Adeosun S. O. A review on corrosion, mechanical, and electrical properties of glass fiber-reinforced epoxy composites for high-voltage insulator core rod applications: challenges and recommendations. *Polymer Bulletin*. 2021;8(8): 1–28. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03846-z>
8. Murthy N., Wilson S., Sy J. C. Biodegradation of polymers. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. 2012;9: 547–560. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00240-5>
9. Lim B. K. H., Thian E. S. Biodegradation of polymers in managing plastic waste – A review. *Science of The Total Environment*. 2021;813(3): 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151880>
10. Кондратенко Ю. А., Голубева Н. К., Иванова А. Г., ... Шилова О. А. Улучшение физико-механических свойств покрытий на основе циклоолифатической эпоксидной матрицы. *Журнал прикладной химии*. 2021;94(10-11): 1309–1319. <https://doi.org/10.31857/S0044461821100066>
11. Tang S, Zheng J. Antibacterial activity of silver nanoparticles: structural effects. *Advanced healthcare materials*. 2018;7(13): 1701503(1-10). <https://doi.org/10.1002/adhm.201701503>
12. Akhmadeev A. A., Bogoslov E. A., Danilaev M. P., Klabukov M. A., Kuklin V. A. Influence of the thickness of a polymer shell applied to surfaces of submicron filler particles on the properties of polymer compositions. *Mechanics of Composite Materials*. 2020;56(2): 241–248. <https://doi.org/10.1007/s11029-020-09876-4>
13. Липатов Ю. С. *Физическая химия наполненных полимеров*. М.: Химия; 1977. 304 с.
14. Ахметханов Р. М., Садритдинов А. Р., Захаров В. П., Шуршина А. С., Кулиш Е. И. Изучение вязкоупругих характеристик вторичного полимерного сырья в присутствии природных наполнителей растительного происхождения. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(1): 11–17. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2471>
15. Козлов Г. В., Долбин И. В. Перенос механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю в дисперсно-наполненных нанокompозитах. *Материаловедение*. 2018;8: 23–27. <https://doi.org/10.31044/1684-579X-2018-0-8-23-27>
16. Лавров Н. А., Киемов Ш. Н., Крыжановский В. К. Триботехнические свойства композиционных материалов на основе эпоксидных полимеров. *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2018;10: 14–18. <https://doi.org/10.31044/1994-6260-2018-0-10-14-18>
17. Bernard A., Chisholm M. H. Synthesis of core-shell (nano) particles involving TiO₂, SiO₂, Al₂O₃ and polylactide. *Polyhedron*. 2012;46(1): 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.07.017>
18. Pfister A., Zhang G., Zareno J., Horwitz A. F., Fraser C. L. Boron polylactide nanoparticles exhibiting fluorescence and phosphorescence in aqueous medium. *ACS nano*. 2008;2(6): 1252–1258. <https://doi.org/10.1021/nl7003525>
19. Chen F., Gao Q., Hong G., Ni J. Synthesis of magnetite core-shell nanoparticles by surface-initiated ring-opening polymerization of L-lactide. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2008;320(13): 1921–1927. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.02.132>
20. Pitukmanorom P., Yong T. H., Ying J. Y. Tunable release of proteins with polymer-inorganic nanocomposite microspheres. *Advanced Materials*. 2008;20(18): 3504–3509. <https://doi.org/10.1002/adma.200800930>
21. Lu X., Lv X., Sun Z., Zheng Y. Nanocomposites of poly (L-lactide) and surface-grafted TiO₂ nanoparticles: Synthesis and characterization. *European Polymer Journal*. 2008;44(8): 2476–2481. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.06.002>
22. Chee S. S., Jawaid M., Sultan M. T. H., Alothman O. Y., Abdullah L. C. Accelerated weathering and soil burial effects on colour, biodegradability and thermal properties of bamboo/kenaf/epoxy hybrid composites. *Polymer Testing*. 2019;79: 106054. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106054>
23. Jagadeesh P., Puttegowda M., Mavinkere Rangappa S., Siengchin S. Influence of nanofillers on biodegradable composites: A comprehensive review. *Polymer Composites*. 2021;42(11): 5691–5711. <https://doi.org/10.1002/pc.26291>
24. Hussien S. M. R. H., Sakhabutdinov A., Anfingentov V., Danilaev M., Kuklin V., Morozov O. Mathematical model for measuring the concentration of nanoparticles in a liquid during sedimentation. *Karbala International Journal of Modern Science*. 2021;7(2): 160–167. <https://doi.org/10.33640/2405-609X.2973>
25. Danilaev M. P., Drobyshev S. V., Klabukov M. A., Kuklin V. A., Mironova D. A. Formation of a polymer shell of a given thickness on surfaces of submicronic particles. *Nanobiotechnology Reports*. 2021;16(2):

162–166. <https://doi.org/10.1134/S263516762102004X>

26. Bogomolova O. Y., Biktagirova I. R., Danilaev M. P., Klabukov M. A., Polsky Y. E., Pillai S., Tsentsevitsky A. A. Effect of adhesion between submicron filler particles and a polymeric matrix on the structure and mechanical properties of epoxy-resin-based compositions. *Mechanics of Composite Materials*. 2017;53(1): 117–122. <https://doi.org/10.1007/s11029-017-9645-0>

27. Данилаев Д. П., Данилаев М. П., Дорогов Н. В. Эффективность процесса капсулирования в многофазных газовых потоках. *Научно-технический вестник Поволжья*. 2015;(3): 34–37. Режим доступа: https://elibrary.ru/download/elibrary_23930402_24136330.pdf

28. Pinto D., Bernardo L., Amaro A., Lopes S. Mechanical properties of epoxy nanocomposites using titanium dioxide as reinforcement—a review. *Construction and Building Materials*. 2015;95: 506–524. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.124>

29. Goyat M. S., Hooda A., Gupta T. K., Kumar K., Halder S., Ghosh P. K., Dehiya B. S. Role of non-functionalized oxide nanoparticles on mechanical properties and toughening mechanisms of epoxy nanocomposites. *Ceramics International*. 2021;47(16): 22316–22344. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.083>

30. Nampoothiri K. M., Nair N. R., John R. P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*. 2010;101(22): 8493–8501. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>

31. Журавлев Р. А., Тамова М. Ю., Агафонова Е. В. Устройство для производства капсулированных продуктов. Патент РФ: 2665487. Опубл. 30.08.2018, бюл. № 25.

32. Wang C., Sun C. Liu Q. Formation, breakage, and re-growth of quartz flocs generated by non-ionic high molecular weight polyacrylamide. *Minerals Engineering*. 2020;157: 106546(1–12). <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106546>

33. Kumar A. P., Depan D., Tomer N. S., Singh R. P. Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—trends and future perspectives. *Progress in polymer science*. 2009;34(6): 479–515. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.01.002>

34. Allsopp D., Seal K., Gaylarde J. Ch. *Introduction to biodeterioration*. 2nd edn. Cambridge University Press; 2006. p. 252.

Информация об авторах

Данилаев Максим Петрович, д. т. н., профессор кафедры электронных и квантовых средств передачи информации, заведующий межвузовской междисциплинарной лабораторией, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева–КАИ (Казань, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7733-9200>
danilaev@mail.ru

Дорогов Николай Васильевич, старший преподаватель кафедры радиотехники и мультимедийных технологий, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева–КАИ (Казань, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6750-6629>
NVDorogov@kai.ru

Дробышев Сергей Викторович, ведущий инженер центра коллективного пользования «Прикладные нанотехнологии», Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева – КАИ (Казань, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1655-4492>
warlordik_009@mail.ru

Карандашов Сергей Алексеевич, ведущий инженер межвузовской междисциплинарной лаборатории, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева – КАИ (Казань, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7608-6531>
seregak2005@yandex.ru

Клабуков Михаил Александрович, заведующий лабораторией материаловедения и сварки, кафедры материаловедения, сварки и производственной безопасности, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева–КАИ (Казань, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9812-7725>
klabukov.misha@mail.ru

Куклин Владимир Александрович, к. ф.-м. н., ведущий инженер, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева–КАИ, Казанский федеральный университет, институт физики (Казань, Российская Федерация).

<http://orcid.org/0000-0003-4254-5837>
iamkvova@gmail.com

Поступила в редакцию 08.06.2022; одобрена после рецензирования 22.09.2022; принята к публикации 15.11.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.