

Łukasz MAJEWSKI^{a)}, Karolina GŁOGOWSKA^{a)}

^{a)}Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, Katedra Technologii i Przetwórstwa Tworzyw Polimerowych
e-mail: l.majewski@pollub.pl

Właściwości mechaniczne polilaktydu modyfikowanego w procesie wytłaczania porującego

Streszczenie: W artykule przedstawiono analizę wybranych cech wytrzymałościowych polilaktydu modyfikowanego chemicznymi środkami porującymi. Proces modyfikacji przeprowadzono w procesie wytłaczania przy zastosowaniu linii technologicznej wyposażonej w wyciągarkę dwuślimakową. Wykorzystane środki porujące to granulaty z grupy Expancel, Hydrocerol, LyCell oraz soda w postaci proszku. Zawartość masowa substancji aktywnych zmieniana była w zakresie od 0,5% do 5%. Wykonano ocenę zmian właściwości wytrzymałościowych, to jest modułu Younga, wytrzymałości na rozciąganie, naprężenia zrywającego oraz wydłużenia przy zerwaniu, w zależności od udziału masowego oraz rodzaju środka porującego. Wartości modułu sprężystości wzdłużnej próbek modyfikowanych środkami porującymi zazwyczaj była mniejsza niż dla czystego polilaktydu oraz zmniejszała się wraz ze wzrostem zawartości środka porującego. Wartość wytrzymałości na rozciąganie ulegała zmniejszeniu wraz ze zwiększaniem udziału masowego wszystkich badanych środków porujących.

Słowa kluczowe: wytłaczanie porujące, polilaktyd, środek porujący, właściwości mechaniczne

MECHANICAL PROPERTIES OF POLYLACTIDE MODIFIED IN THE CELLULAR EXTRUSION PROCESS

Abstract: The article presents an analysis of selected strength characteristics of polylactide modified with five different blowing agents. The modification was performed in an extrusion process on a twin-screw extruder by adding granulates containing chemical active substances. The granulates and active substances which were used are Expancel, Hydrocerol, LyCell and soda. The mass content of the active substances was varied between 0.5 % and 5 %. Changes were made to properties such as Young's modulus, tensile strength, stress at break and elongation at break, depending on the mass fraction and the type of blowing agent. Values of the elastic modulus of the modified samples with the blowing agents were usually less than for pure polylactide and decreased with the increase of the content of the blowing agent, an exception was soda. The value of tensile strength was reduced as the contribution by weight of all tested blowing agents increased.

Keywords: cellular extrusion, polylactide, blowing agent, mechanical properties

1. WPROWADZENIE

Wpływ na właściwości tworzywa, takie jak morfologia, właściwości mechaniczne i fizyczne, ale także użytkowe, ma zastosowana metoda przetwórstwa, rodzaj oraz ilość wprowadzonych modyfikatorów i dokładność ich rozproszczenia w matrycy polimerowej [1, 2]. Współczesny przemysł stawia coraz większe wyzwania przed producentami tworzyw polimerowych oraz elementów z nich wykonanych. Specjalistyczne aplikacje wymagają

stosowania materiałów o coraz lepszych właściwościach mechanicznych, a niejednokrotnie wymagane są właściwości unikatowe. Dlatego poszukiwanie nowych specjalnych właściwości oraz kierunków zastosowań tworzyw polimerowych, sprawiło że modyfikowanie tworzyw stało się obecnie standardem w przemyśle przetwórstwa tworzyw [3, 4]. W ostatnich latach duże zainteresowanie wzbudziły polimery biodegradowalne, ze względu na unikatowe właściwości, coraz większą dostępność oraz bezproblemowe przetwarzanie

znanymi metodami, takimi jak wyłaczanie wtryskiwanie, termo formowanie itp. [5]. Jednym z ważniejszych przedstawicieli polimerów z grupy biodegradowalnych jest polilaktyd (PLA). Jest to termoplastyczny poliester alifatyczny otrzymywany na drodze polikondensacji kwasu mlekowego lub polimeryzacji z otwarciem pierścienia cyklicznego laktydu [1, 6]. PLA posiada dobre właściwości wytrzymałościowe, wysoki stopień przejrzystości i jest bardzo łatwy w przetwórstwie [1]. PLA, dzięki swojej całkowitej biodegradowalności, jest obecnie powszechnie stosowany w medycynie, a jego potencjał do stosowania na produkty medyczne odkryto już w 1966 roku [5]. Medycyna jest to dziedzina, która wymaga od materiałów bardzo precyzyjnych właściwości, dlatego konieczne jest modyfikowanie PLA. Głównymi przyczynami, które powodują taką konieczność jest wysoka cena, możliwość częściowej degradacji podczas przetwórstwa, konieczność sterowania czasem życia wytworów z PLA lub konieczność stopniowego uwalniania substancji. Właściwości mechaniczne, cieplne, użytkowe oraz przetwórcze PLA mogą być modyfikowane na drodze procesu dodatkowego sieciowania, sporządzania mieszaniny PLA i innych polimerów biodegradowalnych lub poprzez wprowadzenie składników dodatkowych, takich jak napelnicze i nanonapelnicze, włókna lub substancje porujące [5].

Modyfikowanie właściwości polimeru, poprzez nadanie mu struktury porowatej, wiąże się z koniecznością wprowadzenia środków, zwanych porofoarami. Do środków takich należą środki w postaci gazów, cieczy oraz granulki i mikrosfer [7]. Porowanie polimerów ma na celu przede wszystkim obniżenie masy wyrobu, zwiększenie elastyczności, oszczędność kosztów i materiałów, zwiększenie zdolności tłumiących oraz stworzenie nowych obszarów zastosowań, jak np. uwalnianie leków wraz z postępującym procesem degradacji [6]. Środki porujące można podzielić na dwie grupy. Pierwszą stanowią środki fizyczne, które stanowią głównie gazy w postaci płyn-

nej, rzadziej gazowej. Druga grupa to porofory chemiczne aktywowane termicznie, które najczęściej wprowadzane są w postaci granulatu i przetwarzane standardowo w układzie uplastyczniającym razem z tworzywem [6].

Wprowadzenie środków porujących do matrycy polimerowej ma znaczący wpływ na jej właściwości mechaniczne. Tematykę zmian właściwości mechanicznych po wprowadzeniu poroforu do matrycy polimerowej podjęto m.in. w pracach [8, 9, 10]. We wszystkich przypadkach po wykonaniu statycznej próby rozciągania, stwierdzono że właściwości takie jak wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu uległy zmniejszeniu, jednocześnie wskazując na małą powtarzalność otrzymanych wyników, ze względu na spontaniczne powstawanie struktury porowatej.

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań zastosowano polilaktyd (PLA) o nazwie handlowej Ingeo Biopolymer 2002D wyprodukowany przez firmę Nature Works LLC. Wybrane właściwości tworzywa według danych producenta: gęstość 1240 kg/m^3 , MFR (210°C , 2,16kg) 6 g/10min, moduł Younga 3,5 GPa, wytrzymałość na rozciąganie 60 MPa, naprężenie zrywające 53 MPa, wydłużenie przy zerwaniu 6 %. Może być przetwarzany na konwencjonalnej wyłaczarce, ale z uwagi na właściwości higroskopijne przed procesem przetwórstwa zaleca się suszenie.

PLA modyfikowany był pięcioma różnymi środkami porującymi: Expancel 951 MB 120 (E), Hydrocerol 530 (H 530), Hydrocerol ITP 810 (H 810), LyCell F 017 (L), oraz soda (BS – baking soda). Dla każdego poroforu badań różne zawartości masowe. Sodę dodawano w ilości 3 oraz 5 % mas, pozostałe cztery porofory wprowadzano w ilości 0,5/1,5/3 % mas.

Środek porujący o nazwie Expancel, wyprodukowany przez firmę Akzo Nobel, ma postać niewielkich cząstek o kształcie sferycznym, wewnątrz których znajduje się ciekły węglowódor, a powłoka natomiast wykonana jest kopolimeru

z octanem winylu. Zawartość substancji czynnej wynosiła 65 %. Na skutek ogrzewania termoplastyczna mikrosfera ulega uplastycznianiu oraz zwiększa się ciśnienie cieczy wewnątrz sfery co powoduje zwiększanie jej wymiarów. Według zaleceń temperatura przetwórstwa powinna być większa niż 140 °C.

Hydrocerol 530 to środek porujący w postaci granulatu wyprodukowany przez firmę Clariant Masterbatches GmbH. Cechuje się egzotermiczną charakterystyką rozkładu w temperaturze 170°C. Ilość substancji czynnej w granulacie wynosi 50 %.

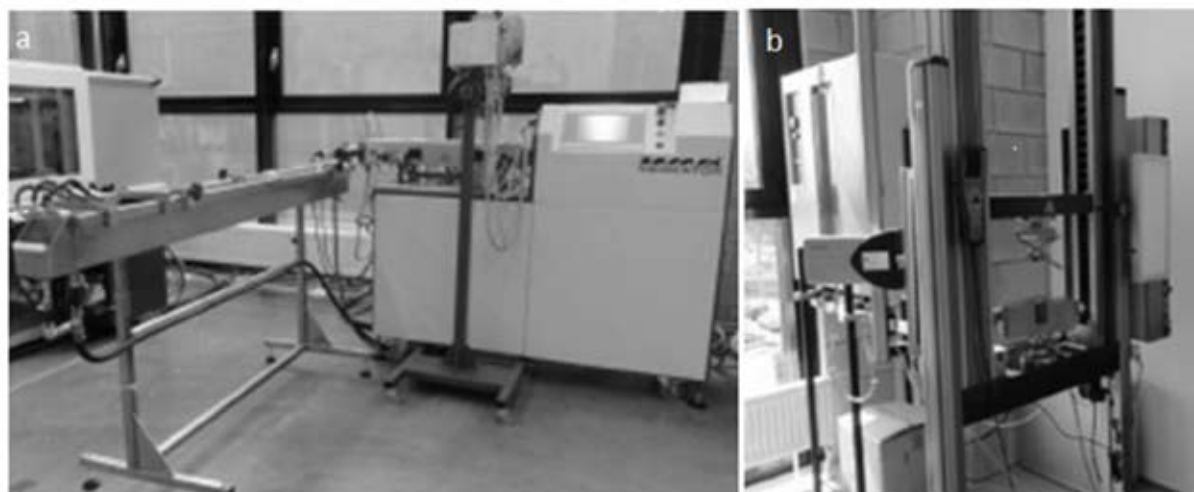
Porofor o nazwie handlowej Hydrocerol ITP 810 to preparat w postaci granulatu zawierający endotermiczny chemiczny środek spieniający, wytwarzany również przez firmę Clariant Masterbatches GmbH. Temperatura rozkładu granulatu wynosi 160°C. Zawartość substancji czynnej w granulacie wynosi 50 %.

LyCell F 017 to preparat w postaci granulatu zawierający środek chemiczny przeznaczony do spieniania o endotermicznej charakterystyce rozkładu, został wyprodukowany przez firmę Ly-TeC GmbH. Zawartość substancji aktywnej w granulacie wynosi 70 %, a jej roz-

kład następuje w temperaturze 155°C. Podczas przeliczania zawartości masowych poszczególnych poroforów należało wziąć pod uwagę zawartość substancji aktywnej w granulacie.

Do badań wykorzystano próbki w kształcie taśm o szerokości 18 mm i grubości 1,2 mm. Wykonane zostały w procesie wytłaczania porującego na współbieżnej wytłaczarce dwuślimakowej produkcji Zamak-Mercator (rys. 1a). Temperatura układu uplastyczniającego w strefie zasypu wynosiła 60°C, a w poszczególnych strefach odpowiednio: I-125 °C, II-140 °C, III-150 °C, IV-150 °C, V-160, VI-165 °C, VII-175 °C, VIII-180 °C, IX-195 °C. Temperatura wzdłuż głowicy wytłaczarskiej zmieniała się następująco: I-190 °C, II-175 °C, III-165 °C. Temperatura czynnika chłodzącego (woda) wynosiła 19 °C.

Badania właściwości mechanicznych w statycznej próbie rozciągania przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej Zwick Roel Z010 (rys. 1b), zgodnie z normą PN-EN ISO 527. Parametry przeprowadzonego badania: siła wstępna 0,1 MPa, prędkość modułu rozciągania 1 mm/min, prędkość badania 50 mm/min. Dla każdej serii próbek wykonano co najmniej 10 pomiarów.



Rys. 1. Wygląd stanowisk badawczych: a – wytłaczarka dwuślimakowa, b – maszyna wytrzymałościowa

Fig. 1. Appearance of test stands: a – twin-screw extruder, b – tensile testing machine

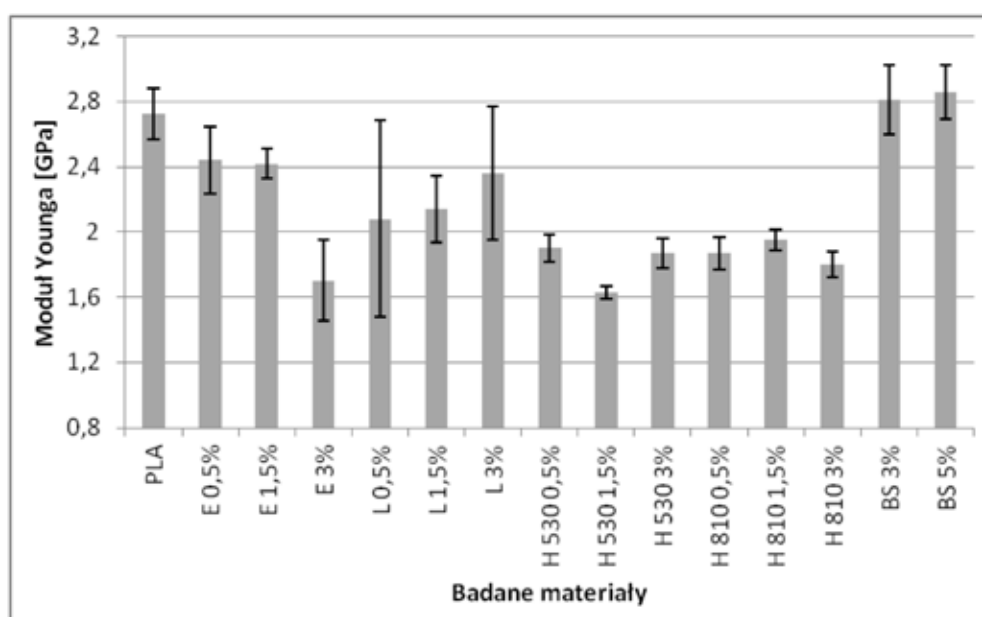
3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w formie graficznej na rysunkach 2÷5. Oznaczenia badanych materiałów są zgodne z oznaczeniami zawartymi w rozdziale „Materiały i metodyka badań” i dodatkowo uzupełniono je o zawartość procentową.

Na rysunku 2. przedstawiono wartości modułu Younga dla czystego PLA oraz PLA z dodatkiem poroforów o różnej zawartości procentowej. Wprowadzenie do PLA 0,5 % mas Expancel'u spowodowało obniżenie sztywności materiału, której miarą może być wartość modułu Younga, o około 11 %. Przy dalszym zwiększaniu zawartości tego poroforu obniżanie sztywności postępuje i osiąga 68 % wartości początkowej dla zawartości 3 % mas. Zastosowanie LyCell'u również powoduje obniżenie wartości modułu Younga, jednak dla badanego zakresu – im większa zawartość, tym większa

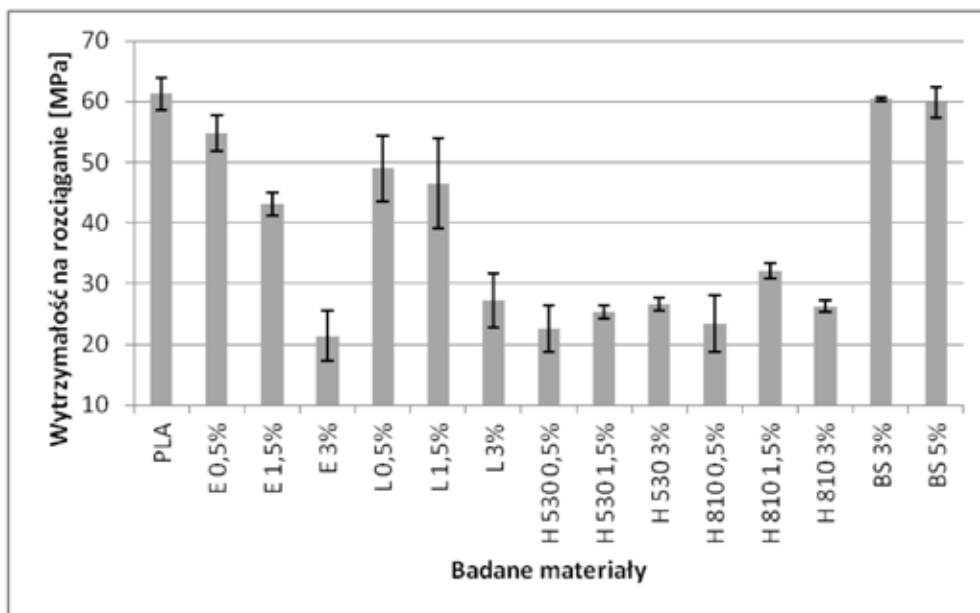
wartość modułu Younga, ale dla największej zawartości zanotowano spadek o 12 % względem czystego PLA. Ponadto próbki porównane za pomocą LyCell'a cechował bardzo duży rozrzut wyników. Zwiększanie zawartości Hydrocerol'u 530 oraz Hydrocerolu ITP 810 nie wykazało żadnej tendencji, jeśli chodzi o wartości modułu Younga, w obu przypadkach utrzymywał się on na poziomie 1,6-1,9 GPa. Wprowadzenie do matrycy PLA sody zanotowano wzrost modułu Younga rzędu 5 %.

Zależności wytrzymałości na rozciąganie dla wszystkich badanych materiałów pokazano na rysunku 3. Wprowadzenie do PLA wszystkich pięciu poroforów spowodowało obniżenie wartości wytrzymałości na rozciąganie. Jedynie w przypadku sody spadek był pomijalnie mały, dla 5 % mas zawartości wynosił niecałe 3%. Największy spadek zanotowano dla największej badanej zawartości Expancel'u, który wyniósł 66 %. W przypadku



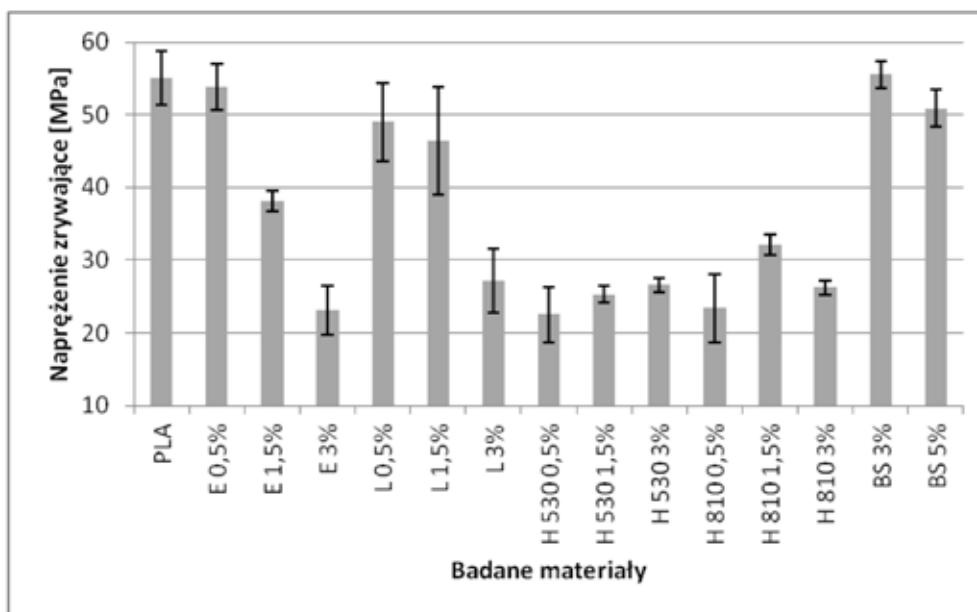
Rys. 2. Wartości modułu Younga dla czystego PLA oraz PLA z zawartością środków porujących

Fig. 2. Values of Young modulus for pure PLA and PLA with different types of blowing agents



Rys. 3. Wartości wytrzymałości na rozciąganie dla czystego PLA oraz PLA zawartością środków porujących

Fig. 3. Values of tensile strength for pure PLA and PLA with different types of blowing agents



Rys. 4. Wartości napężenia zrywającego dla czystego PLA oraz PLA z zawartością środków porujących

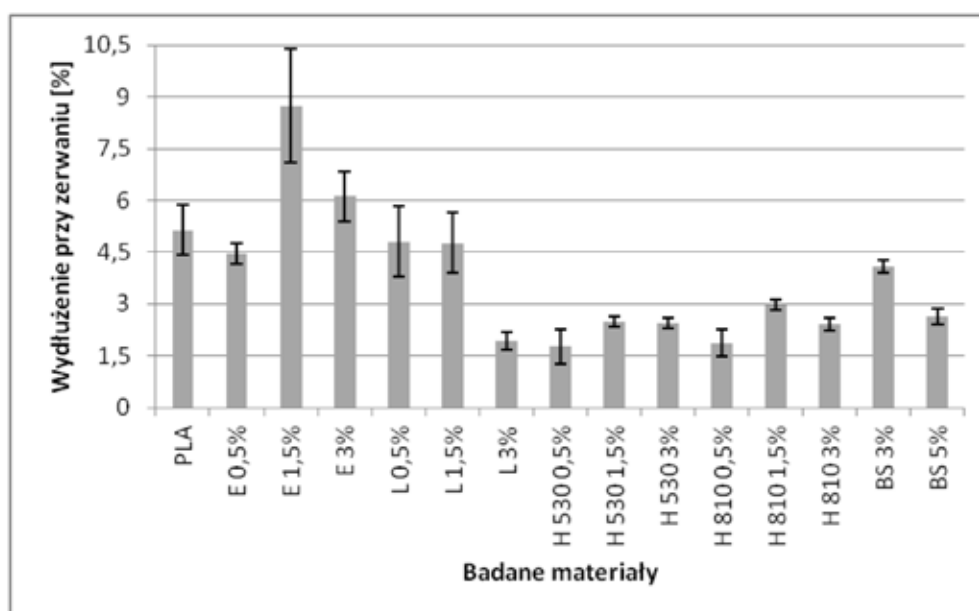
Fig. 4. Values of stress at break for pure PLA and PLA with different types of blowing agents

LyCell'u zaobserwowany spadek wytrzymałości na rozciąganie, dla 3 % mas, zawartości wynosił 56 %. Tak jak poprzednio próbki porwane LyCell'em cechował duży rozrzut wyników. Hydrocerol 530 oraz Hydrocerol ITP 810 powodują znaczne pogorszenie wytrzymałości na rozciąganie już przy zawartości 0,5 % mas, z 61,3 MPa dla czystego PLA do 22,5 MPa (H 530) i 23,4 MPa (H 810).

Otrzymane wartości naprężenia zrywającego zostały zestawione w formie graficznej na rysunku 4. Przebieg zmian wartości wytrzymałości na rozciąganie wraz ze zwiększaniem udziałów masowych poszczególnych środków porujących jest podobny do przebiegu zmian wytrzymałości na rozciąganie. Zwiększanie zawartości Expandel'u oraz LyCell'u w badanym zakresie powoduje zmniejszanie się analizowanego parametru z 55,1 MPa do odpowiednio 23,1 MPa (E) oraz 27,2 MPa (L). W przypadku czynników porujących typu Hydrocerol znów nie zaobserwowano żadnej

wyraźnej tendencji, a jedynie wyraźne obniżenie naprężenia zrywającego oraz ich oscylację przy wartości 25 MPa dla poszczególnych zawartości. W przypadku sody dopiero zawartość 5 % mas. spowodowała obniżenie naprężenia zrywającego o 8 %.

Przebieg zmian wydłużenia przy zerwaniu w zależności od rodzaju i udziału masowego środka porującego zobrazowano na rysunku 5. Jedynym poroforem, dla którego zaobserwowano wzrost wartości wydłużenia przy zerwaniu był Expandel, a największą wartość zaobserwowano dla zawartości 1,5 % mas, ale wystąpił tu również dość duży rozrzut wyników. Obecność wszystkich pozostałych poroforów powodowała obniżenie wydłużenia przy zerwaniu, którego wartość zależna jest od zawartości poszczególnych czynników porujących. Najmniejszą wartość wydłużenia zanotowano dla Hydrocerol'u 530 0,5 % mas, która wyniosła 1,77 % i stanowi wartość prawie trzykrotnie mniejszą niż dla czystego PLA.



Rys. 5. Wartości wydłużenia przy zerwaniu dla czystego PLA oraz PLA z zawartością środków porujących

Fig. 5. Values of elongation at break for pure PLA and PLA with different types of blowing agents

4. PODSUMOWANIE

Zarówno przeprowadzone badania, jak i dane literaturowe, potwierdzają, że wprowadzanie do matrycy polimerowej środków porujących zmieniających ich strukturę, powoduje pogorszenie cech wytrzymałościowych przy rozciąganiu. Wartości poszczególnych parametrów zależne są od rodzaju środka porującego oraz jego zawartości masowej. W przypadku środków z grupy Hydrocerol zaobserwowano znaczące pogorszenie właściwości mechanicznych już po wprowadzeniu 0,5 % mas do polilaktynu. Należy jednak mieć na uwadze, że porowanie tworzyw polimerowych, nie ma na celu poprawy wytrzymałości, ale obniżenie kosztów, redukcje masy lub zwiększenie barierowości. Proces porowania nie może jednak obniżyć wytrzymałości poniżej poziomu wymaganego dla konkretnych aplikacji.

Przedstawiona w artykule praca była zrealizowana w ramach polsko-czeskiego projektu naukowego: „Novel processing techniques of Biodegradable polymers for biomedical applications”, (No. 7AMB16PL070).

BIBLIOGRAFIA

1. Rabek J. F.: *Współczesna wiedza o polimerach*. Wydawnictwo PWN, Warszawa 2008.
2. Tor-Świątek A., Sikora J. W.: *Analiza wpływu modyfikacji Poli(chloroku winylu) mikrosferami na strukturę geometryczną wytłoczyny*. Przemysł Chemiczny 2013, 92, 4, s. 538-541.
3. Praca zbiorowa pod red. K. Wilczyńskiego *Wybrane zagadnienia przetwórstwa tworzyw sztucznych*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2011.
4. Stasiak J.: *Wytłaczanie tworzyw polimerowych. Zagadnienia wybrane*. Bydgoszcz 2007.
5. Malinowski R.: *Wybrane metody modyfikacji niektórych właściwości PLA*. W: Praca zbiorowa pod red. J. Leszczyńskiego *Polimery biodegradowalne. Zagadnienia wybrane*. Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Toruń 2011, s. 43-54.
6. Stasiak A.: *Przegląd literatury dotyczącej procesu porowania PLA*. W: Praca zbiorowa pod red. J. Leszczyńskiego *Polimery biodegradowalne. Zagadnienia wybrane*. Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Toruń 2011, s. 55-64.
7. Tor-Świątek A.: *Characteristic of physical structure of poly(vinyl chloride) extrudate modified with microspheres*. Polimery 2012, 57, 7-8, s. 577-541.
8. Garbacz T., Tor A.: *Wpływ zawartości środka porującego na właściwości użytkowe zewnętrznych powłok kabli wytwarzanych metodą wytłaczania porującego*. Polimery 2007, 52, 4, s. 286-293.
9. Żach P.: *Badania porowatych tworzyw sztucznych wykorzystywanych do produkcji foteli samochodowych*. Tworzywa Sztuczne i Chemia 2006, 6, s. 12-19.
10. Tor-Świątek A.: *Właściwości fizyko-mechaniczne wytłaczanego PVC modyfikowanego mikrosferami polimerowymi z czynnikiem porującym*. Przetwórstwo Tworzyw 2016, 172, 4, s. 372-377.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 28-06-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 24-07-2017