

Fotostabilność kompozytów poli(kwasu mlekowego) z poliakrylanami jako nowych materiałów dla przemysłu opakowaniowego

Irena VUKOVIĆ-KWIATKOWSKA*, Halina KACZMAREK – Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2015, 69, 5, 281–287

Streszczenie

Folie kompozytów poli(kwasu mlekowego) (PLA) z poliakrylanami o różnym składzie i proporcjach składników otrzymano metodą fotochemiczną. Celem pracy było zbadanie fotoodporności kompozytów w warunkach laboratoryjnych z wykorzystaniem komory klimatycznej Suntest, wyposażonej w lampy ksenonowe symulujące promieniowanie słoneczne. Na podstawie analizy spektroskopowej w podczerwieni próbek poddanych fotodegradacji stwierdzono zwiększenie fotostabilności kompozytów zawierających usieciowane poliakrylany w stosunku do czystego PLA.

Wstęp

W ostatnich latach opublikowano wiele prac naukowych przedstawiających właściwości, zastosowania i możliwości modyfikowania poli(kwasu mlekowego) (PLA) [1, 2]. PLA jest to alifatyczny termoplastyczny poliester, biodegradowalny, łatwo przetwarzalny, i jest dostępny handlowo. Właściwości PLA stwarzają jego szerokie potencjalne zastosowanie w branży opakowaniowej, biomedycznej, inżynierii tkankowej oraz farmacji. PLA już dziś z powodzeniem zastępuje tradycyjne polimery syntetyczne, np. polistyren bądź poli(tereftalan etylenu), dzięki dobrym właściwościom mechanicznym, przezroczystości i sztywności. Surowcem do produkcji poli(kwasu mlekowego) są rośliny: kukurydza, ziemniaki, buraki cukrowe itp. Utylizacja zużytych wyrobów PLA nie stanowi problemu, ponieważ poddaje się je rozkładowi w procesie kompostowania w podwyższonej temperaturze. W zależności od potrzeb, właściwości PLA mogą być modyfikowane metodami fizycznymi i chemicznymi, np. przez zmieszanie z innymi polimerami, zmianę stopnia krystaliczności, bądź poprzez kopolimeryzację kwasu mlekowego (lub laktydu) z innymi monomerami. Wadą czystego niemodyfikowanego poli(kwasu mlekowego) jest słaba fotostabilność, w tym niewystarczająca odporność na działanie światła słonecznego i starzenie naturalne.

Celem tej pracy było zmodyfikowanie PLA fotosieciującymi monomerami wielofunkcyjnymi i zwiększenie fotoodporności układu. Użyto trzy monomery akrylanowe: pięciofunkcyjny dipentaerytrytol pentaakrylanu DPEPA, czterofunkcyjny pentaerytrytol pentaakrylanu PETeA oraz trójfunkcyjny pentaerytrytol triakrylanu PETA, które poddano fotopolimeryzacji w matrycy PLA. Otrzymano kompozyty stanowiące wzajemnie przenikające się sieci polimerowe (*Interpenetrating Polymer Network*, IPN). Próbki te poddano procesowi fotostarzenia w aparacie Suntest (ATLAS) przez 700 h. Zmiany strukturalne były kontrolowane przez cały czas trwania eksperymentu techniką spektroskopii FTIR.

Materiały i przygotowanie próbek

Zastosowano następujące materiały:

- polimer – poli(kwas mlekowy) PLA (2002D, Nature-Works, USA), średnia masa molowa ~ 200 000

- monomer pentaerytrytol triakrylanu (PETA, M=298 g/mol) (Polyscience Inc, Warrington, PA, USA)
- monomer pentaerytrytol tetraakrylanu (PETeA, M=352 g/mol) (Polyscience Inc, Warrington, PA, USA)
- monomer dipentaerytrytol pentaakrylanu (DPEPA, M=524 g/mol) (Polyscience Inc, Warrington, PA, USA)
- fotoinicjator 2-hydroksy-2-metylo-2-fenylpropan-1-on (DAROCUR I 173, Ciba, Szwajcaria);
- rozpuszczalnik – chloroform (Polskie Odczynniki Chemiczne, POCH SA, Polska).

W celu otrzymania filmów poliakrylanu w matrycy poli(kwasu mlekowego), monomer akrylanowy wprowadzono do roztworu PLA w chloroformie w różnych stosunkach wagowych monomeru do polimeru, z 5% dodatkiem fotoinicjatora względem monomeru. Roztwór mieszaniny wylewano na okienka spektrofotometryczne z KBr. Po odparowaniu rozpuszczalnika w warunkach pokojowych, bez dostępu światła, otrzymane błonki poddano fotopolimeryzacji stosując wysokociśnieniową lampę rtęciową (HPK 125 W, Philips) emitującą polichromatyczne promieniowanie z zakresu 248–578 nm. Czas fotopolimeryzacji wyniósł 5 min.

Badanie fotostabilności

Fotodegradację układów PLA/poliakrylany w warunkach symulowanego światła słonecznego prowadzono w aparacie Suntest XLS (Atlas), który był wyposażony w lampę ksenonową. Zastosowano filtr ze szkła borokrzemowego, co pozwala uzyskać promieniowanie o długości fali > 290 nm. Próbki były umieszczane w aparacie Suntest zawsze w tym samym miejscu oraz w tej samej kolejności. Napromienianie odbywało się w suchym powietrzu, bez zraszania. W eksperymencie zaprogramowano następujące cykle starzenia: 12 godzin ekspozycji na światło, a następnie 12 godzin symulacji nocy (etap ciemny). Natężenie światła wynosiło 250 W/m², temperatura była kontrolowana i wynosiła 35°C. Łączny czas starzenia wyniósł 700 h, co odpowiada dawce promieniowania 290 MJ/m².

Próbki kompozytów na podłożach KBr po każdym cyklu, wynoszącym ok. 80 h napromieniania, były wyjmowane z aparatu Suntest do analizy spektrofotometrycznej FTIR i ponownie umieszczane w aparacie, aby kontynuować proces fotostarzenia.

Analiza spektrofotometryczna

Widma w podczerwieni rejestrowano w zakresie 500–4000 cm⁻¹ w spektrofotometrze Genesis II FTIR (Mattson, USA) (32 skany, rozdzielczość 4 cm⁻¹). W celu opracowania wyników spektroskopowych, w tym m.in. do normalizacji widm i obliczania pola powierzchni pasm absorpcyjnych, zastosowano oprogramowanie WINFIRST 3,57 dostarczone przez firmę Mattson.

Dyskusja wyników

W celu oceny fotostabilności kompozytów poli(kwasu mlekowego) z poliakrylanami, przebadano układy o różnym stosunku kompo-

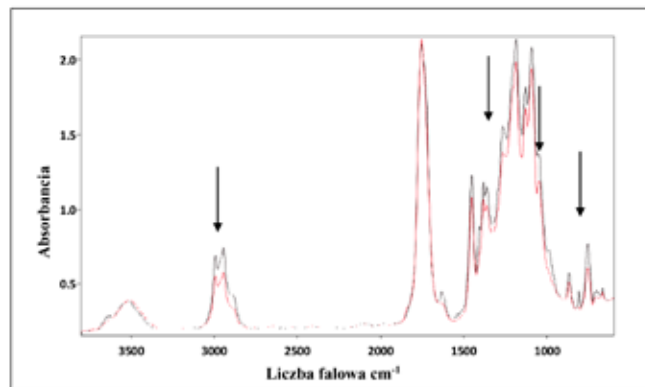
Autor do korespondencji:

Mgr. inż. Irena VUKOVIĆ – KWIATKOWSKA, e-mail: irenvuk@doktorant.umk.pl

mentów, które poddano fotostarzeniu w aparacie Suntest. Krótkie czasy naświetlania nie wywoływały widocznych zmian w widmach FTIR próbek, dlatego fotostarzenie kontynuowano aż do 700 h.

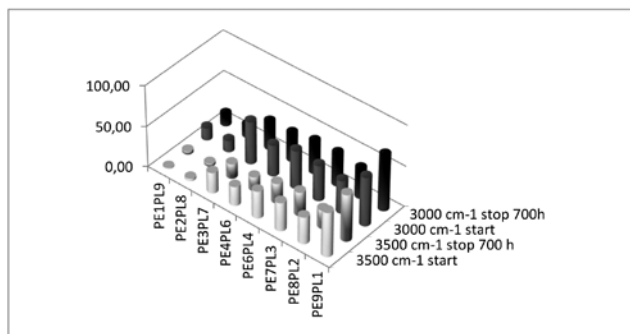
Kompozyty PETA/PLA

Analizę widm wykonano dla kompozytu złożonego z trójfunkcyjnego monomeru PETA spolimeryzowanego w matrycy PLA (próbki posiadały oznaczenia PExPLy, gdzie: PE to monomer pentaerytrytol triakrylanu PETA; PL to poli(kwas mlekowy); x i y to ich udziały w kompozycie. Widma FTIR dla tego kompozytu o wybranym składzie (przed i po fotostarzeniu) przedstawia Rysunek 1.

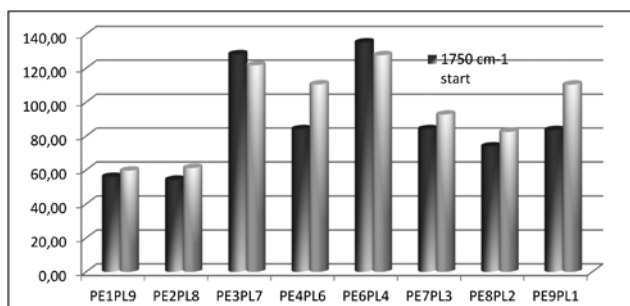


Rys. 1. Widma FTIR początkowe i po 700 h fotodegradacji kompozytu PT3PL7. Strzałki pokazują kierunek zmian pasm absorpcyjnych

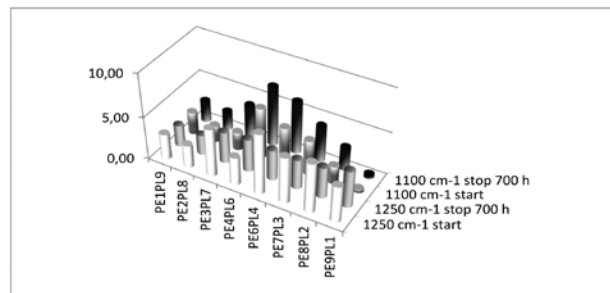
W przypadku kompozytów złożonych z PETA i PLA obserwowano mało wyraźne zmiany w widmach, nawet po czasie 700 h (Rys. 2–4). Stabilność kompozytów wynika z wyjściowej struktury trójfunkcyjnego monomeru i dużego stopnia usieciowania w matrycy poli(kwasu mlekowego) [3]. Brak wyraźnych zmian dla próbek PE1PL9 oraz PE2PL8 wskazuje na ich dużą fotostabilność.



Rys. 2. Zmiany w pasmach absorpcyjnych przy 3500 oraz 3000 cm^{-1} w widmach kompozytów PETA z PLA o różnym składzie na skutek napromieniania w komorze Suntest („start” oznacza wartości uzyskane dla próbki wyjściowej, „stop” – po 700 h fotostarzenia)



Rys. 3. Zmiany w pasmach absorpcyjnych przy 1750 cm^{-1} w widmach kompozytów PETA z PLA o różnym składzie na skutek napromieniania w komorze Suntest („start” oznacza wartości uzyskane dla próbki wyjściowej, „stop” – po 700 h fotostarzenia)

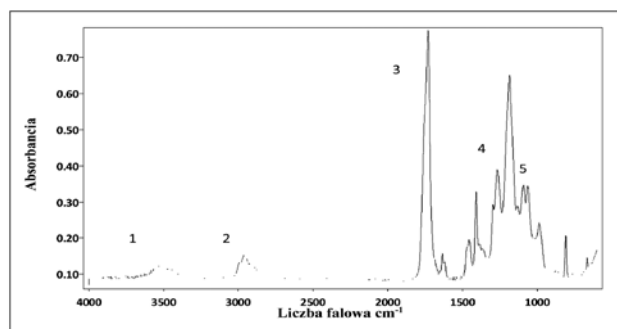


Rys. 4. Zmiany w pasmach absorpcyjnych przy 1250 oraz 1100 cm^{-1} w widmach kompozytów PETA z PLA o różnym składzie na skutek napromieniania w komorze Suntest („start” oznacza wartości uzyskane dla próbki wyjściowej, „stop” – po 700 h fotostarzenia)

Kompozyty PETeA/PLA

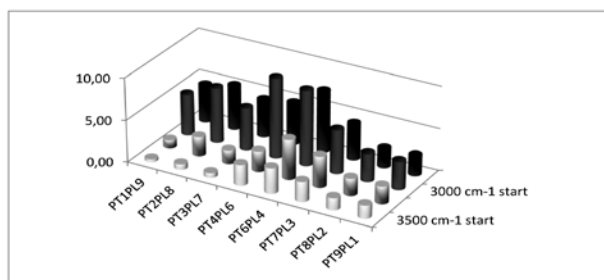
Wyraźniejsze zmiany, w porównaniu z kompozytami PETA z PLA, widać w widmach FTIR dla układu PETeA z PLA, co świadczy o mniejszej fotostabilności tego kompozytu. Przyczyną są różnice w strukturze chemicznej wyjściowego monomeru akrylanowego, który jest czterofunkcyjny. Próbki oznaczono PTxPLY, gdzie: PT to monomer pentaerytrytol tetraakrylanu PETeA; pozostałe oznaczenia jak wcześniej.

Widmo FTIR dla przykładowej próbki PT7PL3 z zaznaczonymi monitorowanymi pasmami pokazano na Rysunku. 5.

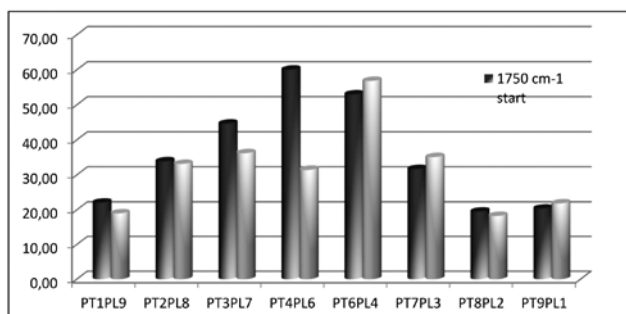


Rys. 5. Widmo FTIR wyjściowego, nienapromienianego kompozytu PETeA z PLA zmieszanego w proporcji 7 do 3 (PT7PL3). Zaznaczono wybrane pasma, które były analizowane podczas fotostarzenia próbek (pasma 1 pochodzi od drgań rozciągających grupy –OH, 2 – odpowiada drganiom rozciągającym –CH, 3 pochodzi od grupy C=O, 4 i 5 – od drgań rozciągających grupy eterowej C-O-C)

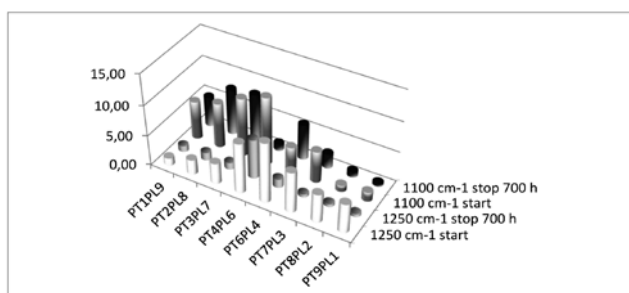
Układy PLA z czterofunkcyjnym pentaerytrytolem tetraakrylanu PETeA, niezależnie od składu, po 700 h napromieniania wykazują wyraźny przyrost grup –OH (wyjątek stanowi PT4PL6). Z Rysunków. 6 i 7 wynika, że układy z przeważającą zawartością poliakrylanu wykazują większą odporność na fotoutlenianie, co obserwowano na podstawie nieznacznej zmiany intensywności pasm przy 3000 oraz 1750 cm^{-1} . Odwrotną tendencję można obserwować dla pasm 1250 oraz 1100 cm^{-1} , gdzie większe zmiany po naświetlaniu wykazały układy z przewagą poli(kwasu mlekowego) (Rys. 8). Świadczy to o mniejszej odporności tych próbek na fotodegradację (tj. pękanie łańcucha i wydzielanie małych cząsteczkowych produktów rozkładu) w porównaniu do pozostałych kompozytów z PETeA.



Rys. 6. Zmiany pasm przy 3500 oraz 3000 cm^{-1} obserwowane w widmach kompozytów PETeA/PLA poddanych promieniowaniu w komorze Suntest („start” oznacza wartości uzyskane dla próbki wyjściowej, „stop” – po 700 h fotostarzenia)



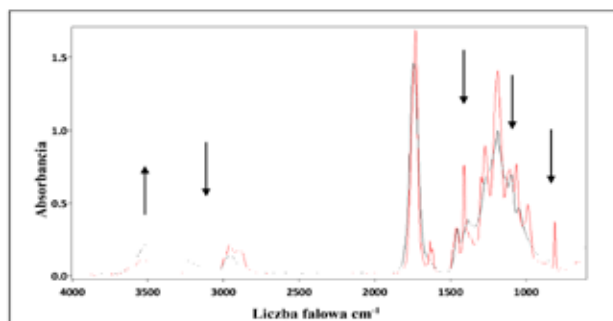
Rys. 7. Zmiana zawartości grup karbonylowych (na podstawie wartości pól powierzchni pasma przy 1750 cm⁻¹) w kompozytach PETeA/PLA o różnym składzie przed („start”) i po 700 h fotodegradacji („stop”)



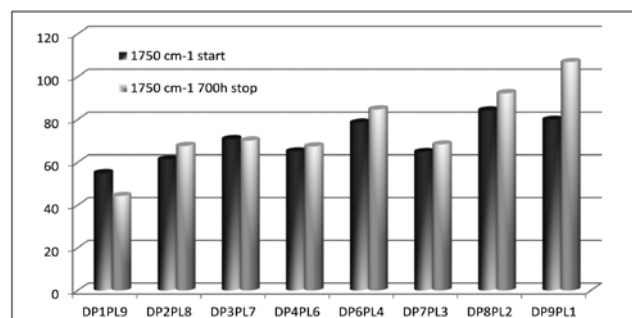
Rys. 8. Zestawienie wartości pól powierzchni pasm absorpcyjnych przy 1250 oraz 1100 cm⁻¹ dla kompozytów PETeA/PLA o różnym składzie. Wartość początkowa („start”) oraz po 700 h fotodegradacji („stop”)

Kompozyty DPEPA/PLA

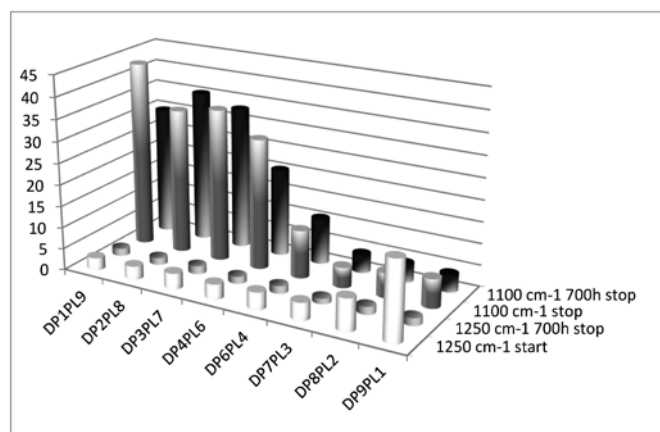
W przypadku dipentaerytrytolu pentaakrylanu próbki nosiły oznaczenia DPxPLY, gdzie; DP to monomer; pozostałe oznaczenia jak wcześniej. Rysunki 10–12 przedstawiają wyniki uzyskane metodą spektroskopii FTIR dla trzeciego badanego układu: PLA zawierającego usieciowany pięciofunkcyjny poliakrylan: dipentaerytrytol pentaakrylanu, DPEPA.



Rys. 9. Nałożone widma początkowe i po 700 h fotodegradacji kompozytu DPEPA z PLA o składzie 9:1 DP9PL1. Pokazano kierunek najbardziej wyraźnych zmian zachodzących w próbkach podczas napromieniania w komorze Suntest



Rys. 10. Zmiany intensywności integralnej pasma karbonylowego (1750 cm⁻¹) w widmach FTIR kompozytów DPEPA/PLA na skutek napromieniania w komorze Suntest („start”) oznacza wartości uzyskane dla próbki wyjściowej, „stop” – po 700 h fotostarzenia



Rys. 11. Zmiany intensywności integralnej pasm absorpcyjnych przy 1100 oraz 1250 cm⁻¹ w widmach FTIR kompozytów DPEPA/PLA na skutek napromieniania w komorze Suntest („start”) oznacza wartości uzyskane dla próbki wyjściowej, „stop” – po 700 h fotostarzenia

Analizując wybrane pasma absorpcyjne z widm FTIR można stwierdzić, że również próbki tego kompozytu charakteryzują się dobrą fotostabilnością. Przykładem może być pasmo grup C-O-C przy 1250 cm⁻¹, które wykazuje nieznaczne zmiany intensywności integralnej (Rys. 11). Natomiast drugie z analizowanych pasm (1100 cm⁻¹) zmienia się bardziej w widmach próbek fotodegradowanych, szczególnie w układach z przeważającą zawartością poliakrylanu (DP8PL2 oraz DP9PL1).

Trend zmian w zakresie pasm odpowiadających grupom hydroksylowym (wzrost) i metylenowym (spadek) jest w przypadku tych kompozytów podobny do poprzednich próbek.

Podsumowanie i wnioski

Badania z wykorzystaniem komory klimatycznej Suntest wykazały, że uzyskane kompozyty poliakrylanów z poli(kwasem mlekowym) charakteryzują się dobrą fotostabilnością, o czym świadczą niewielkie zmiany w widmach w podczerwieni. Dopiero długotrwałe czas naświetlania lampą ksenonową w aparacie Suntest pozwolił stwierdzić zachodzące w niewielkim stopniu reakcje fotochemiczne: utlenianie (o czym świadczy wzrost zawartości grup hydroksylowych) oraz degradację (obserwowaną na podstawie rozkładu grup karbonylowych, eterowych i metylenowych). Pewne różnice w przebiegu fotodegradacji utleniającej próbek o zmiennym składzie spowodowane są odmienną strukturą chemiczną wyjściowych monomerów poddanych fotopolimeryzacji w matrycy PLA. Wyjściowe monomery zawierają od trzech do pięciu grup funkcyjnych, co sprzyja gwałtownej fotopolimeryzacji, lecz przereagowanie nie jest całkowite. Spowodowane jest to uwięzieniem reaktywnych grup akrylanowych w PLA.

Szczególnie dobrą odpornością na reakcje fotoutleniania charakteryzują się próbki PLA z dodatkiem trójfunkcyjnego PETA (w całym zakresie składu), które mogą być rekomendowane do zastosowań praktycznych. Stosunkowo najmniejszą fotoodporność, ale i tak wyraźnie lepszą niż czysty PLA [4], wykazuje kompozyt z dodatkiem pięciofunkcyjnego monomeru akrylanowego DPEPA.

Usieciowana struktura kompozytu sprzyja powstawaniu materiału o dobrych właściwościach barierowych [4], zatem mogą one stanowić cenny, fotoodporny materiał opakowaniowy, o potencjalnym zastosowaniu również w przemyśle spożywczym. Modyfikacja poli(kwasu mlekowego) poprzez zastosowanie fotosieciujących wielofunkcyjnych monomerów akrylanowych poprawia właściwości użytkowego wyjściowego biopolimeru.

Podziękowania

Niniejszy artykuł oraz badania do niego powstały dzięki wsparciu finansowemu Narodowego Centrum Nauki w postaci grantu Preludium dla doktorantów („Nowe materiały na bazie poli(kwasu mlekowego) modyfikowanego usieciowanymi poliakrylanami” nr 2013/09/N/ST8/01787, 2014 rok).

Literatura

1. Endres H.-J., Siebert-Raths A.: „Engineering Biopolymers—Markets, Manufacturing, Properties, and Applications”. Hanser Munich 2011.
2. Ganster J. Erdmann J. Fink H.-P.: *Biobased Composites*. Polimery 2013, 58.
3. Kaczmarek H. Vuković-Kwiatkowska I.: *Preparation and characterization of interpenetrating networks based on polyacrylates and poly(lactic acid)*. Express Polymer Letters, 2011, 6, 78–94.
4. Vuković-Kwiatkowska I., Kaczmarek H., Dzwonkowski J.: *Innovative composites of poly (lactic acid) for the production of packaging foils*. Chemik 2014, 48, 645-647.

* Mgr. inż. Irena VUKOVIĆ-KWIATKOWSKA ukończyła Politechnikę Poznańską na Wydziale Technologii Chemicznej, specjalność Polimery (2001). Od 2009 r. kontynuuje naukę na studiach doktoranckich Wydziału Chemii UMK w Toruniu. Współautorka 5 publikacji z dziedziny fotopolimeryzacji i fotostabilności.
e-mail: irenvuk@doktorant.umk.pl, tel. +48 56 61 14505

Prof. dr hab. Halina KACZMAREK jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu (1977). Od 2000 r. pełni funkcję kierownika Katedry Chemii i Fotochemii Polimerów, a od 2009 r. jest kierownikiem Doktoranckich Studiów Chemii UMK. Specjalizuje się w fizykochemii polimerów. Jest autorką przeszło 110 artykułów naukowych w czasopiśmie z listy filadelfijskiej.
e-mail: halina@chem.umk.pl, tel. +48 56 61 14312

Aktualności z firm

News from the Companies

Dokończenie ze strony 280

NOWE PRODUKTY

BASF na targach UTECH Europe 2015

Firma BASF pojawiła się, wraz ze swoimi ekspertami od poliuretanów, na Międzynarodowej Wystawie i Konferencji dotyczącej Poliuretanów UTECH 2015 w Maastricht (Holandia). Po raz pierwszy firma zaprezentowała nowy moduł dachowy na bazie pianki poliuretanowej Elastoflex® E. Ponadto pokazane zostały nakładki Airbumps® wykonane z poliuretanu termoplastycznego Elastollan® firmy BASF, a opracowane na potrzeby nadwozia modelu Citroën C4 Cactus. Na stoisku I390 w kompleksie MECC w Maastricht firma BASF prezentowany był nie tylko nowy materiał izolacyjny wysokiej klasy SLENTITE®, ale także różne produkty do zastosowań przemysłowych wykorzystujące poliuretany Elastocoat® C, Elastolit® D i Elasturan®. Były to m.in. elementy turbin wiatrowych, obudowy i sita górnicze. (kk)

(<http://www.basf.pl>, 9.04.2015)

Oxoviflex™ – plastyfikator przyszłości

Grupa Azoty Zakłady Azotowe Kędzierzyn SA rozszerzyła swoje portfolio o pierwszy polski plastyfikator nieftalanowy Oxoviflex™. Dzięki najnowocześniejszej w tej części Europy instalacji do produkcji plastyfikatorów, kędzierzyńska spółka będzie mogła produkować 50 tys. t Oxoviflexu™ rocznie. 29 kwietnia br. Grupa Azoty ZAK SA oficjalnie oddała do użytku nową instalację plastyfikatorów nieftalanowych o docelowym budżecie ponad 40 mln PLN. Gościem uroczystości był Minister Skarbu Państwa Włodzimierz Karpiński.

– Instalacja, która powstała przy zastosowaniu polskiej myśli technologicznej jest doskonałym przykładem udanej współpracy między polskim biznesem, a nauką i dowodem na to, że kędzierzyńskie Azoty do realizacji planów inwestycyjnych wykorzystują nasz największy kapitał – kapitał ludzki. Cieszę się, że jedyna taka instalacja w naszej części Europy powstanie właśnie na Opolszczyźnie, przyczyniając się do dalszego rozwoju nowoczesnego przemysłu w regionie – powiedział Włodzimierz Karpiński, Minister Skarbu Państwa.

– Segment OXO jest dla nas bardzo ważny. Nowa strategia handlowa tego biznesu to przykład na to, że chcemy być innowacyjni nie tylko technologicznie, ale także pod względem konkurencyjności na rynku europejskim. Dzięki temu wspólnie – my jako Grupa Azoty oraz nasi partnerzy – osiągniemy sukces – powiedział Paweł Jarczewski, Prezes Zarządu Grupy Azoty SA

Produkt nie podlega ograniczeniom prawnym ani aplikacyjnym – jest bezpieczny. Wśród plastyfikatorów ogólnego zastosowania Oxo-

viflex™ jest jednym z najnowocześniejszych. Wyróżnia go nie tylko doskonała jakość, ale też konkurencyjność cenowa pośród obecnych na rynku produktów tego typu.

– Oxoviflex™ to wymierny efekt współpracy naszych technologów z naukowcami z Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia”. To innowacyjny produkt o wysokim potencjale rynkowym. Jest nowoczesny, bezpieczny i konkurencyjny – podkreślił Adam Leszkiewicz, Prezes Zarządu Grupy Azoty ZAK SA

Plastyfikatory stosowane są wszędzie tam, gdzie od PCW i produktów z niego wytwarzanych wymagana jest elastyczność i giętkość. Bez nich obróbka tworzywa byłaby praktycznie niemożliwa. Najnowszy produkt z portfolio kędzierzyńskich zakładów azotowych może być z powodzeniem stosowany do produkcji całej gamy wyrobów z PCW, tj. wykładzin, tapet winylowych, giętkich rur, izolacji i otulin kablowych, sztucznych skór czy folii i opakowań. W odróżnieniu od plastyfikatorów ftalanowych, może być również stosowany przy produkcji wyrobów mających kontakt z żywnością czy zabawek dla dzieci.

Oxoviflex™ otrzymał tytuł Polskiego Produktu Przyszłości nadany w 2014 r. przez Polską Agencję Rozwoju Przedsiębiorczości. (abc)
(<http://zak.grupaazoty.com/pl/wydarzenia/c/10/666,0>, 4 maja 2015 r.)

BADANIA I ROZWÓJ

Politechnika Gdańska w najdroższym projekcie badawczym

Politechnika Gdańska bierze udział w budowie akceleratora jonów i antyprotonów w Ośrodku Badań Jądrowych w Darmstadt w Niemczech. W projekcie FAIR (Facility for Antiproton and Ion Research), który dotyczy budowy tej instalacji, uczestniczy 45 państw, które po uruchomieniu akceleratora będą mogły realizować tu swoje badania. Wstępny koszt projektu oszacowano na 1,2 mld EUR – jest to aktualnie najdroższy realizowany projekt badawczy na świecie.

Zespół z Wydziału Elektrotechniki i Automatyki Politechniki Gdańskiej pod kierownictwem prof. Leona Swędrowskiego opracuje i zbuduje systemy diagnostyczne dla magnesów nadprzewodzących, które są sercem systemu – rozpędzają strumień cząstek do wysokich energii. Naukowcy z Politechniki Gdańskiej rozpoczęli prace na początku marca br. W zamierzeniach koncepcyjnych FAIR jest prowadzenie badań, na najwyższym poziomie światowym, dotyczących poznania struktury materii. Faza wstępna projektu FAIR rozpoczęła się ok. 2006 r. Finał tego gigantycznego przedsięwzięcia prognozowany jest na 2025 r. (kk)

(<http://pg.edu.pl/>, 22.04.2015)

Dokończenie na stronie 296