

WPŁYW BIODEGRADOWALNEJ OSNOWY POLIMEROWEJ NA BAZIE TERMOPLASTYCZNEJ SKROBI I PLA NA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE I DEGRADACJĘ KOMPOZYTÓW Z WŁÓKNEM WĘGLOWYM

STANISŁAW KUCIEL, ANETA LIBER-KNEĆ

POLITECHNIKA KRAKOWSKA,
KATEDRA MECHANIKI DOŚWIADCZALNEJ I BIOMECHANIKI

Streszczenie

W pracy zbadano wpływ stopnia plastyfikacji polimerowej osnowy na zmiany podstawowych właściwości mechanicznych kompozytów polimerowych napełnianych włóknem węglowym. Osnowę biokompozytów stanowiły dwa rodzaje termoplastycznej skrobi modyfikowanej polilaktydem lub kopoliestrami. Dodatkowo oceniono wpływ stopnia plastyfikacji polimerowej osnowy na szybkość biodegradacji w roztworze soli fizjologicznej oraz w przymie kompostowej.

Słowa kluczowe: kompozyty, termoplastyczna skrobia, polilaktyd, włókna węglowe, degradacja, właściwości mechaniczne

[Inżynieria Biomateriałów, 88, (2009), 16-19]

Wprowadzenie

Wykorzystanie w służbie zdrowia produkowanych z roślin polimerów biodegradowalnych (których światowa produkcja ciągle wzrasta, a ceny zmniejszają się i osiągnęły poziom 2-3 € za kilogram) pozwoli na otrzymywanie biodegradowalnych artykułów medycznych bezpiecznych toksykologicznie i ulegających naturalnemu rozkładowi w okresie do 6 miesięcy, co jest istotne z punktu widzenia ochrony naturalnego środowiska człowieka [1]. Dodatkowym argumentem jest ich wysoka barierowość, uniemożliwiająca szybkie przenikanie tlenu przez opakowanie i znacznie niższa skłonność do wywoływania alergii kontaktowych [2,3]. Nienapełniane biopolimery, wykorzystywane dotychczas głównie na opakowania posiadają stosunkowo dobre właściwości mechaniczne, jednak dla zwiększenia ich wytrzymałości i sztywności korzystne jest wytworzenie odpowiednich kompozytów. Rozwiązaniem tego problemu mogą stać się biokompozyty na polimerowej osnowie modyfikowane fazą ceramiczną w postaci cząstek lub włókien [4,5]. Dobór odpowiednich modyfikatorów pozwala na projektowanie materiałów o określonych właściwościach mechanicznych i o określonym zachowaniu biologicznym [6].

Materiały i metody

Badania wykonano dla dwóch naturalnych polimerów: mieszaniny polilaktydu ze skrobią ziemniaczaną oraz kopoliestru ze skrobią ziemniaczaną (o okresie degradacji ok. 6 miesięcy) produkcji niemieckiej firmy BIOTEC Biologische Naturverpackungen GmbH & Co. [7] oraz ich kompozytów z włóknem węglowym:

- Bioplast GS2189 (PLA + skrobia ziemniaczana), BGS,

INFLUENCE OF BIODEGRADABLE POLYMER MATRIX ON THE BASE OF THERMOPLASTIC STARCH AND PLA ON MECHANICAL PROPERTIES AND DEGRADABILITY OF COMPOSITES WITH CARBON FIBER

STANISŁAW KUCIEL, ANETA LIBER-KNEĆ

KRAKOW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,
DIVISION OF EXPERIMENTAL MECHANICS AND BIOMECHANICS

Summary

In the work, the influence of polymer matrix plasticization degree on changes of basic mechanical properties of the composites filled with carbon fiber, was tested. As a matrix two types of thermoplastic starch modified with polylactide and copolyesters were used. Additionally the influence of plasticization grade of polymer matrix on biodegradation rate in physiological saline and compost were estimated.

Keywords: composites, thermoplastic starch, polylactide, carbon fiber, degradation, mechanical properties

[Engineering of Biomaterials, 88, (2009), 16-19]

Introduction

Application in medicine of biodegradable polymers produced from plants (world production of which is still growing and prices are decreasing being on the level of 2-3 € per kilogram) will allow to produce non-toxic biodegradable medical articles, undergoing degradation time of six months; it is important from the point of view of the protection of the natural environment [1]. Additional argument is their high barrier properties, preventing quick penetration of oxygen through the packaging and considerably low possibility of causing contact allergies [2,3]. Not-filled biopolymers, used mainly for packaging, have good mechanical properties, however, for increasing their strength and stiffness it is beneficial to use fillers and make composites on their base. The solution for this problem may be biocomposites on the base of polymer matrix modified with ceramic phase in the form of particles or fibers [4,5]. The selection of suitable modifiers enables to design materials with defined mechanical properties and defined biological behavior [6].

Materials and methods

The research has been done for two natural polymers: polylactide with potato starch and copolyester with potato starch (period of degradation about 6 months) produced by German company BIOTEC Biologische Naturverpackungen GmbH & Co. [7] and their composites with carbon fibers:

- Bioplast GS2189 (PLA + potato starch), BGS,
- Bioplast GS2189 + 25% carbon fiber (PLA + potato starch + 25% carbon fiber), BGS 25C,
- Bioplast GF106/02 (copolyesters + potato starch), BGF,

- Bioplast GS2189 + 25% włókna węglowego (PLA + skrobia ziemniaczana + 25% włókna węglowego), BGS 25C,
- Bioplast GF106/02 (kopoliestry + skrobia ziemniaczana), BGF,
- Bioplast GF106/02 + 25% włókna węglowego (kopoliestry + skrobia ziemniaczana + 25% włókna węglowego), BGF 25C.

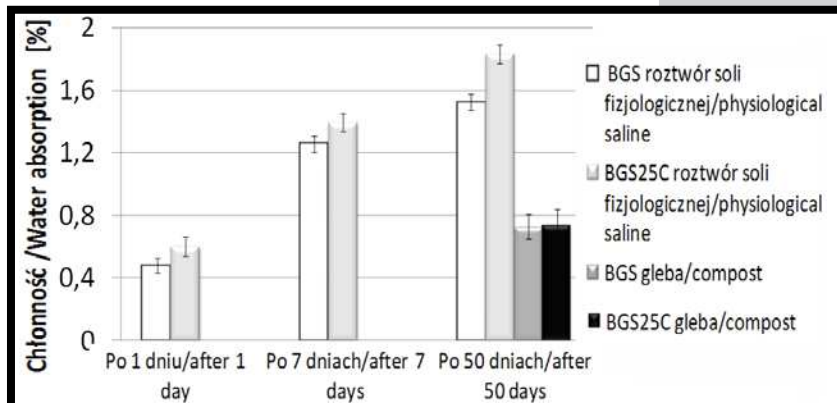
Standardowe próbki do badań w kształcie wiosełek zostały wytworzone metodą wtrysku w Zakładach Azotowych S.A w Tarnowie na maszynie Engel ES 200/40 HSL. W przypadku kompozytów granulatu otrzymano przez zmieszanie biopolimeru z włóknem węglowym na laboratoryjnej linii do compoundingu TM 30 VI o L/D=40 z odgazowaniem próżniowym i wydajnością od 5-35 kg/h i obrotach ślimaków 50-500 RPM. Parametry procesu wtrysku dla biopolimeru Bioplast GF 106/02 wyniosły: temperatura wtrysku 150°C, temperatura formy 50°C, ciśnienie wtrysku 80 MPa, czas cyklu 25 s, czas chłodzenia 15 s. Dla biopolimeru Bioplast GS 2189 parametry procesu były takie same jak dla Bioplast z wyjątkiem temperatury wtrysku, która wyniosła 155°C.

W celu oceny wpływu procesu biodegradacji na właściwości badanych materiałów, próbki umieszczono na okres 50 dni w roztworze soli fizjologicznej o temperaturze 40°C oraz w kompoście ogrodowym (od marca do maja przez 50 dni). Następnie przeprowadzono próby rozciągania przy użyciu maszyny wytrzymałościowej firmy Instron wg PN-EN ISO 527-1 dla próbek przed i po inkubacji w roztworze soli fizjologicznej i kompoście. Oznaczono wytrzymałość na rozciąganie, moduł sprężystości i odkształcenie przy zerwaniu. Badanie chłonności wody wykonano zgodnie z PN-81/C-89032 na podstawie pomiaru masy, stosując próbki w postaci wtryskiwanych wiosełek o wymiarach 4x10x130 mm. Analizowano po 5 próbek z każdego przypadku, obliczano wartość średnią i odchylenie standardowe, które nie przekraczało 5% wartości średniej.

Wyniki i dyskusja

Polimery na bazie skrobi i kopoliestrów (BGF) charakteryzują się znacznie większą chłonnością wody niż polimery modyfikowane polilaktydem (BGS) – RYS. 1 i 2. Wyraźny wzrost chłonności wody obserwowany jest już po 1 dniu przebywania w roztworze soli fizjologicznej o temperaturze 40°C. W warunkach kompostowania w glebie chłonność wody polimeru i jego kompozytu jest porównywalna - RYS. 2.

Na wartość modułu Younga badanych biokompozytów, większy wpływ wywarło środowisko naturalne niż płyn fizjologiczny. Najmniej odporny na działanie środowiska naturalnego okazał się biopolimer wzmocniony włóknem węglowym BGF25C. Wartość modułu Younga tego kompozytu uległa obniżeniu o około 75% (RYS. 3).



RYS. 1. Chłonność wody dla skrobi ziemniaczanej z polilaktydem (BGS) i ich kompozytów przed i po inkubacji w soli fizjologicznej i kompoście.
FIG. 1. Water absorption of starch and poly(lactide) (BGS) and their composites before and after incubation in physiological saline and compost.

- Bioplast GF106/02 + 25% carbon fiber (copolyesters + potato starch + 25% carbon fiber), BGF 25C.

Standard samples in the form of paddles were produced by injection molding in Zakłady Azotowe in Tarnow using Engel ES 200/40 HSL. Granulate in the case of composites was obtained by mixing biopolymer and carbon fiber in laboratory compounding line TM 30 VI with L/D=40, vacuum circulation degassing, capacity from 5 – 35 kg/h and screw rotation 50-500 RPM. The parameters of the injection process for biopolymer Bioplast GF 106/02 were the following: the temperature of injection 150°C, temperature of form 50°C, the pressure of injection 80 MPa, time of cycle 40 s (time of cooling 15 s). For biopolymer Bioplast GS 2189 parameters of the process were the same as for Bioplast GF106/02 with except of temperature of injection which was 155°C.

To estimate the influence of biodegradation process on the properties of tested materials, the samples were placed in physiological saline for 50 days at 40°C as well as in the garden compost - (since March till May, for 50 days). Then tensile tests with the use of the Instron tensile machine according to PN - EN ISO 527-1 for the samples before and after incubation in physiological saline and compost were made. Tensile strength, modulus of elasticity and strain at break were calculated. The absorption of water was tested according to PN-81/C-89032 by measuring the weight using samples in the form of paddles with dimension 4x10x130 mm. Five samples for each composite were analyzed; mean value and standard deviation (lower than 5 %) were calculated.

Results and discussion

Polymers on the base of starch and copolyesters (BGS) have higher water absorption than polymers modified with polylactide (BGS) – FIG. 1 and 2. Significant increase of absorption can be observed even after one day of incubation in physiological saline at 40°C. In conditions of composting, the absorption of water for this polymer and their composite is comparable – FIG. 2.

Natural environment influenced more the value of Young's modulus than physiological saline. The least resistant was the polymer reinforced with carbon fibers BGF25C. Young's modulus of this composite decreased of about 75% (FIG. 3).

Similarly like in the case of Young's modulus, the larger influence on tensile strength of both biopolymers, had the process of degradation during composting in soil. The smallest changes of tensile strength (decrease up to 8%) of the biocomposite BGS25C were observed. The largest decrease of tensile strength (about 45%) we can observe for biopolymers BGF and BGF25C (FIG. 4).

The noticeable decrease of elongation at break for all tested materials submitted to degradation can be observed. Particularly high fall is visible in the case of pure biopolymers. The addition of carbon fibers causes increase of elongation at break of the samples submitted to degradation (FIG. 5).

The thermoplastic matrix on the base of potato starch and copolyesters BGF shows better ability to be reinforced with carbon fibers. Young's modulus for the composite with 25% of carbon fiber BGF25C increases more than 800%, about two times more than for the matrix on the base of starch and PLA BGS25C (more than 400%) (FIG. 7). Lower influence of the type of applied matrix on tensile strength of material is observed, for both types of biopolymers it is similar - about 40% (FIG. 6).

Na wartość wytrzymałości na rozciąganie obu biopolimerów, podobnie jak w przypadku modułu Younga, większy wpływ wywarł proces degradacji podczas kompostowania w glebie w porównaniu z inkubacją w płynie fizjologicznym. Najmniejsze zmiany wytrzymałości obserwuje się dla biopolimeru BGS25C, którego wytrzymałość na rozciąganie zmniejszyła się o 8%. Największy spadek wytrzymałości na rozciąganie obserwuje się dla biopolimerów na osnowie skrobi i poliesterów BGF i BGF25C (RYS. 4).

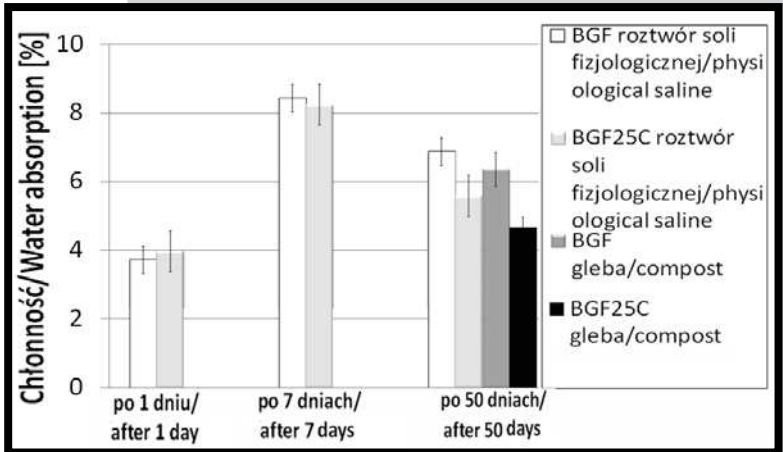
Wszystkie badane biokompozyty charakteryzują się wyraźnym spadkiem odkształcenia przy zerwaniu w obu analizowanych środowiskach biodegradacji. Szczególnie wysoki spadek widoczny jest dla samych biopolimerów. Dodatek włókna węglowego powoduje wzrost odkształceń przy zerwaniu w wyniku procesu degradacji (RYS. 5).

Termoplastyczna osnowa na bazie skrobi ziemniaczanej i kopoliesterów, czyli biopolimer BGF wykazuje dużo większą zdolność do wzmocnienia włóknem węglowym. Wzrost wartości modułu Younga dla kompozytu z 25% wzmocnieniem włóknem węglowym BGF25C wyniósł ponad 800%, o dwa razy więcej niż dla osnowy na bazie skrobi i PLA BGS25C – ponad 400% (RYS. 7). Mniejszy wpływ rodzaju zastosowanej osnowy obserwuje się w przypadku wytrzymałości na rozciąganie, która dla obu rodzajów biopolimerów jest podobna i wynosi około 40% (RYS. 6).

Wnioski

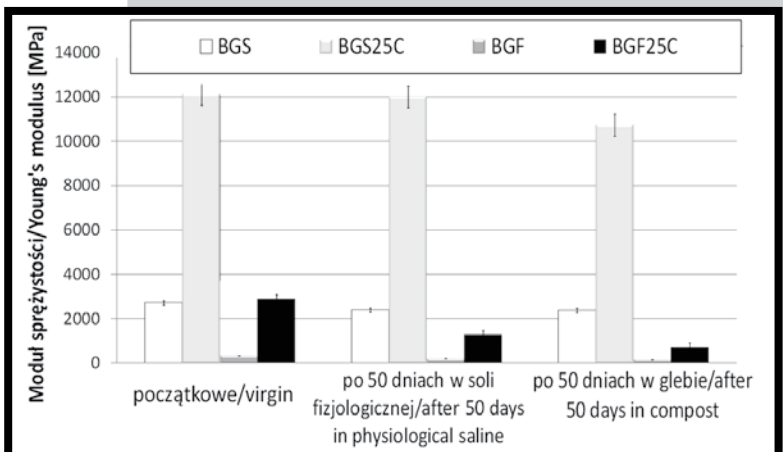
Plastyfikowane biopolimery na osnowie termoplastycznej skrobi i kopoliesterów (BGF) dają większą możliwość wzmocniania włóknami przy zachowaniu znacznej zdolności do odkształceń. Mogą być one wykorzystane np. jako materiały na płytki zespalające, śruby, wkręty wykorzystywane w miejscach gdzie wprowadzony implant spełnia rolę kosmetyczną lub jako podłoża regenerującej się tkanki.

Większe bezwzględne wartości zarówno wytrzymałości na rozciąganie jak i modułu sprężystości (pomimo mniejszej efektywności wzmocnienia), ale przy mniejszej zdolności do odkształceń - wykazują kompozyty na osnowie termoplastycznej skrobi i PLA. Mogą one być wykorzystane, jako materiały na małe stabilizatory lub elementy sprzętu medycznego. Dla zastosowania badanych biokompozytów jako bioresorbowalnych implantów i innych elementów wspomagających funkcje organizmu ludzkiego, konieczne jest przeprowadzenie dodatkowych specjalistycznych badań, mających na celu sprawdzenie odpowiedzi środowiska biologicznie czynnego na reakcje wywoływane przez zaaplikowany implant.



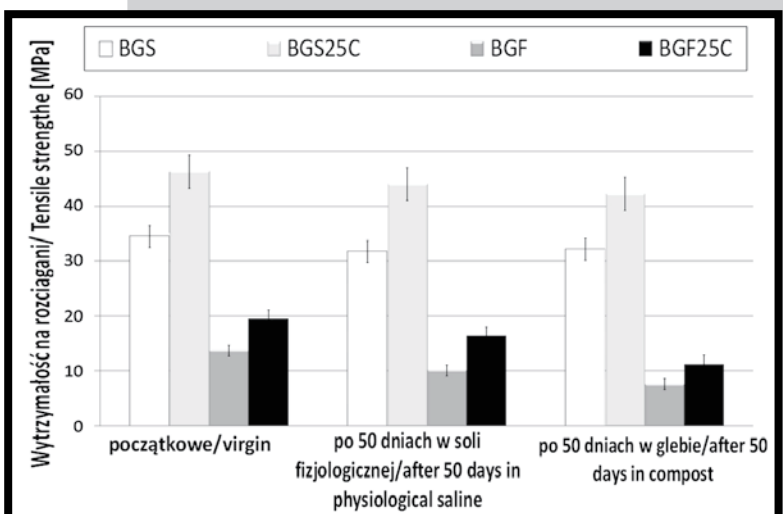
RYS. 2. Chłonność wody dla badanych skrobi ziemniaczanej z kopoliestrem (BGF) i ich kompozytów przed i po inkubacji w soli fizjologicznej i kompoście.

FIG. 2. Water absorption of starch and copolyester (BGF) and their composites before and after incubation in physiological saline and compost.



RYS. 3. Moduł sprężystości badanych materiałów dla próbek wyjściowych i po inkubacji w soli fizjologicznej i kompoście.

FIG. 3. Young's modulus of investigated materials before and after incubation in physiological saline and compost.



RYS. 4. Wytrzymałość na rozciąganie badanych materiałów dla próbek wyjściowych i po inkubacji w soli fizjologicznej i kompoście.

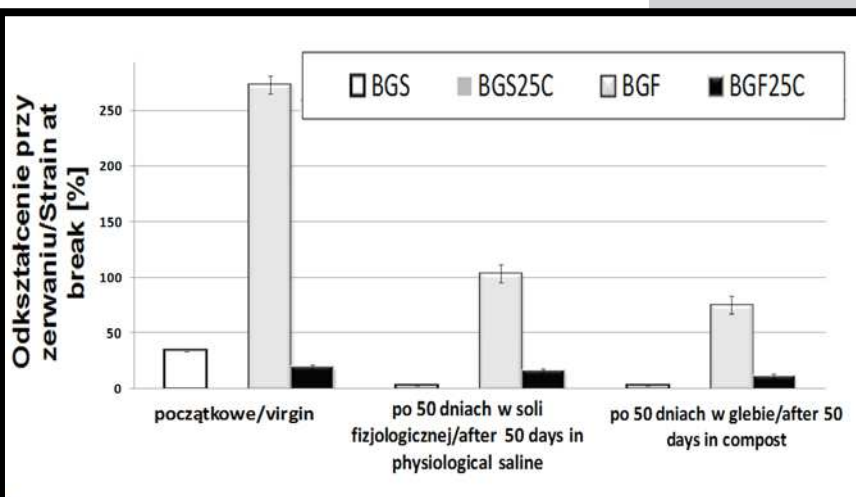
FIG. 4. Tensile strength of investigated materials before and after incubation in physiological saline and compost.

Conclusions

The plasticized biopolymers on the base of thermoplastic starch and copolyesters (BGF) provide better possibility to be reinforced with carbon fibers, still maintaining considerable ability to deformations. They can be used for example as materials for plates and screws, screws used in the places where implant fulfils cosmetic role or acts as scaffold for regenerating tissue.

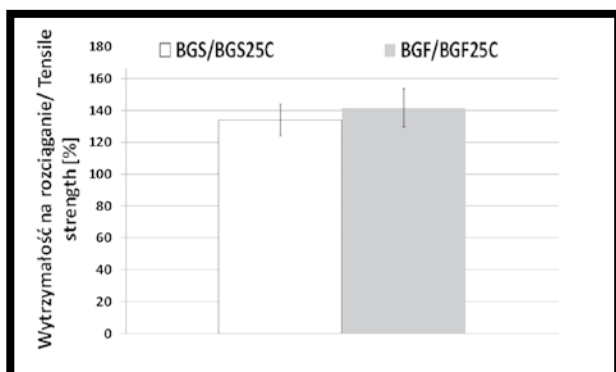
Higher absolute values of both the tensile strength and the modulus of elasticity (in spite of smaller efficiency of the reinforcement), but lower ability to deformations – show composites on the base of thermoplastic starch and PLA. They can be used as materials for small stabilizers or elements of medical equipment. For applying tested composites as bioresorbable implants and other elements supporting the functions of human

organism, it is necessary to carry on additional specialized investigations, aiming at evaluation of biological environment on the reactions caused by applied implant.



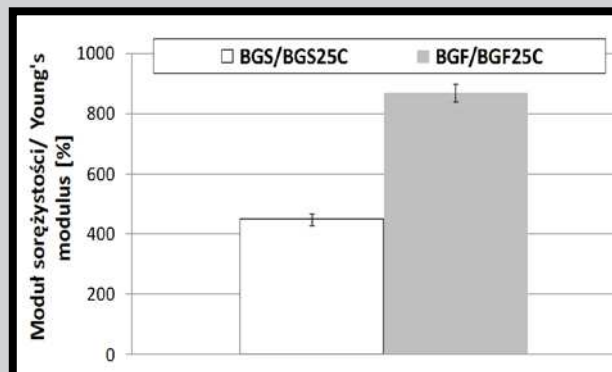
RYS. 5. Odkształcenie przy zerwaniu badanych materiałów dla próbek wyjściowych i po inkubacji w soli fizjologicznej i kompoście.

FIG. 5. Elongation at break of investigated materials before and after incubation in physiological saline and compost.



RYS. 6. Procentowy wzrost wytrzymałości na rozciąganie dla kompozytów na bazie biopolimerów w stosunku do czystych biopolimerów.

FIG. 6. Percentage increase of tensile strength of biopolymers/carbon fibers composites related to raw biopolymers.



RYS. 7. Procentowy wzrost modułu sprężystości dla kompozytów na bazie biopolimerów w stosunku do czystych biopolimerów.

FIG. 7. Percentage increase of Young's modulus of biopolymers/carbon fibers composites related to raw biopolymers.

Piśmiennictwo

- [1] S. Cavallo, Les emballages biodegradables en NatureWorks PLA, Avignon 2007.
- [2] L. T. Drzal, Natural Fibers Biopolymers and Biocomposites, Taylor&Francis Group USA 2005.
- [3] H. Kaczmarek, K. Bajer, Metody badania biodegradacji materiałów polimerowych, Polimery 51 nr 10 (2006).

References

- [4] M. Nałęcz, Biomateriały tom 4, Wydawnictwo Exit, Warszawa 2003.
- [5] P. Rosół, Określenie trwałości implantów z kompozytów polimerowych, Praca doktorska, Kraków AGH 2006.
- [6] www.fao.org/ag/magazine/pdf/starches.pdf
- [7] www.biotec-distribution.eu/EN/bioplast_products.html