

Mirosław PLUTA*, Ewa PIÓRKOWSKA

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych, Polska Akademia Nauk w Łodzi

* e-mail: mpluta@cbmm.lodz.pl

Modyfikacja polilaktydu blokowymi kopolimerami na bazie glikolu propylenowego

Streszczenie. Polilaktyd (PLA), biodegradowalny poliester produkowany z odnawialnych surowców naturalnych, ma wiele zalet, lecz i wad, do których należy mała zdolność do deformacji plastycznej. W artykule opisano modyfikację właściwości PLA poprzez zmieszanie w stanie stopionym z trójblokowymi kopolimerami PEG-b-PPG-b-PEG o zbliżonej masie molowej i różnej zawartości grup PEG (10 i 40%). Badano mieszaniny PLA z 10% wag. kopolimeru i, dla porównania czysty PLA, o strukturze amorficznej i krystalicznej. Określono wpływ struktury fazowej i krystaliczności na właściwości termiczne, optyczne, barierowe, a w szczególności na właściwości mechaniczne. Uzyskano znaczny wzrost ciągliwości zarówno dla mieszanin amorficznych, jak i krystalicznych, częściowo mieszalnych z separacją faz, w których, w plastyfikowanej matrycy PLA występowały ciekłe wtrącenia. Krystalizacja modyfikowała zarówno strukturę fazową jak i badane właściwości.

MODIFICATION OF POLYLACTIDE WITH BLOCK COPOLYMERS BASED ON PROPYLENE GLYCOL

Summary. Polylactide (PLA), biodegradable polyester produced from renewable raw materials, has many advantages but also disadvantages like weak ability to the plastic deformation. The article describes modification of the physical properties of polylactide (PLA) by melt blending with triblock copolymers of PEG-b-PPG-b-PEG with similar molecular weight (M) and different PEG contents. Amorphous and crystalline blends of PLA with 10 wt% of copolymer and reference PLA samples were studied. The influence of the phase structure and crystallinity on thermal, optical, barrier, and in particular, mechanical properties was determined. Substantial increase in ductility of both amorphous and crystalline blends was achieved, in partially miscible systems with phase separation, in which liquid inclusions were dispersed in plasticized PLA matrix. Crystallization affected both the phase structure and properties of the materials.

1. WSTĘP

Polilaktyd (PLA) charakteryzuje się obiecującymi właściwościami fizykomechanicznymi i jest przyjazny dla środowiska naturalnego, toteż stanowi poważną alternatywę dla tradycyjnych polimerów produkowanych z ropy naftowej. Niestety, sztywność i kruchość PLA ogranicza istotnie jego zastosowanie w dziedzinach wymagających ciągliwości i odporności mechanicznej. Z tego powodu stosowano różne metody modyfikacji PLA, na przykład kopolimeryzację [1], mieszanie

z polimerami biodegradowalnymi [2,3], jak i niebiodegradowalnymi [4], w tym także metodę reaktywnego mieszania [5], oraz plastyfikację dodatkami o różnej masie molowej (M) [6,7].

W tym komunikacie przedstawiamy sposób modyfikacji właściwości fizycznych PLA (PLA2002D, NatureWorks), w tym mechanicznych, głównie poprawę ciągliwości, poprzez zmieszanie z wybranymi blokowymi kopolimerami glikolu etylenowego (EG) i glikolu propylenowego (PG) o strukturze PEG-b-PPG-b-PEG (nazwa handlowa Pluro-

nic, BASF) [8,9]. Kopolimery te są biodegradowalne, a przy tym niedrogie i szeroko dostępne. Znajdują zastosowanie w produktach farmakologicznych i kosmetykach jako niejonowe środki powierzchniowo czynne [10]. Charakteryzują się niską temperaturą zeszklenia (T_g), znacznie słabszą zdolnością do krystalizacji niż PEG o tej samej M , a ponadto lepszą mieszalnością z PLA w porównaniu z PPG o tej samej masie molowej (M).

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Materiały i przygotowanie mieszanin

Do badań zastosowano polilaktyd (PLA) PLA2002D f-my NatureWorks LLC (Minnetonka, MN), a jako modyfikatory użyto wybrane trójblokowe kopolimery PEG-b-PPG-b-PEG Pluronic PE6100 i Pluronic PE6400 f-my BASF (Ludwigshafen, Germany) o zbliżonej M , odpowiednio, 2000 g/mol i 2900 g/mol, lecz z różną zawartością PEG – 10 i 40% wag. Kopolimery te w temperaturze pokojowej są cieczami, i charakteryzują się niską T_g ok. -76 °C dla P2000-10 i -71 °C dla P2900-40 [8]. Mieszanki wytworzono w mieszalniku Brabender (Duisburg, Germany) poprzez mieszanie w 190 °C przez 15 min, przy 60 obr/min oraz przetworzono czysty PLA w ten sam sposób, dla porównania [8,9]. Składniki uprzednio wysuszono. Do dalszych badań wytworzono płytki grubości 0.5 i 1 mm poprzez prasowanie stopionego materiału w prasie hydraulicznej (180 °C, 3 min), a następnie schłodzenie między metalowymi blokami do temperatury pokojowej. Otrzymane w ten sposób płytki amorficzne [8] skryształizowano podczas ogrzewania do 120 °C z szybkością ok. 8 °C/min [9]. Mieszanki z Pluronic PE6100 oznaczono PLA10P2000-10, a z Pluronic PE6400 jako PLA10P2900-40. Materiały amorficzne i krystaliczne oznaczono literami, odpowiednio, „a” bądź „c” przed symbolem materiału, np. aPLA (amorficzna), cPLA (krystaliczna), i w podobny sposób oznaczono amorficzne i krystaliczne mieszaniny.

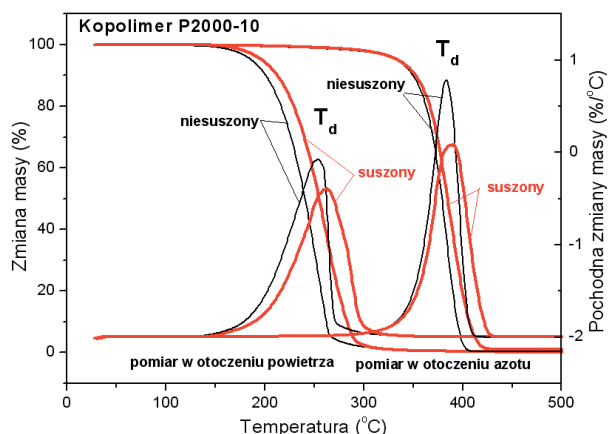
2.2. Metody doświadczalne

W badaniach materiałów zastosowano szereg technik eksperymentalnych: analizę termogravimetryczną, TGA (TA Instruments, New Castle, DE), podczas ogrzewania w atmosferze powietrza i azotu z szybkością 20 °C/min, i różnicową kalorymetrię skaningową, DSC (DSC 2920, TA Instruments), podczas ogrzewania z szybkością 10 °C/min, elektronową mikroskopię skaningową, SEM, z wykorzystaniem mikroskopu Jeol 5500LV (Tokyo, Japan), oraz dynamiczną analizę mechaniczno-termiczną, DMTA (Mk III DMTA, Rheometric Scientific, Epsom, UK), metodą dwustronnego zginania beleczki, 1 Hz, 2 °C/min. Wykonano badania właściwości optycznych (po 5 pomiarów, aparat UV-VIS SPECORD S600) i barierowych dla tlenu i pary wodnej (po 2 pomiary, aparaty Lysy 100-500 i Lyssy 80-500), a także badania właściwości mechanicznych podczas jednoosiowego rozciągania w maszynie Instron (High Wycombe, UK), z szybkością 50%/min w temperaturze pokojowej (próbki wg ISO 527, po 5 pomiarów), jak również zmierzono odporność na udarowe zerwanie przy pomocy młota CEAST (Charlotte, NC) Resil 5.5, o maksymalnej energii 1 J i szybkości 2.9 m/s (próbki wg. ISO 8256, po 8-10 pomiarów). Dalsze szczegóły przygotowania próbek i przeprowadzonych pomiarów są przedstawione w pracach [8,9].

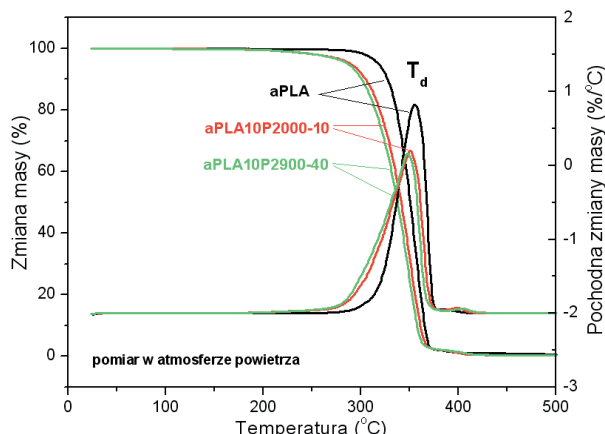
3. WYNIKI I DYSKUSJA

Zbadano amorficzne i krystaliczne mieszaniny PLA z zawartością 10 %wag kopolimerów oraz referencyjne próbki czystego PLA. Krystaliczność PLA w materiałach krystalicznych o różnym składzie była zbliżona i wynosiła 33÷34%wag.

Stabilność termiczna. Termogramy TGA i DTGA (pochodnej masy po temperaturze) zarejestrowane dla kopolimeru P2000-10 przed i po suszeniu w atmosferze powietrza i azotu, przedstawia rysunek 1. Wynika z nich, że po suszeniu kopolimeru charakterystyczne tem-



Rys. 1. Termogramy TGA i DTGA dla kopolimeru P2000-10 przed i po suszeniu, zarejestrowane w atmosferze powietrza i azotu



Rys. 2. Termogramy TGA i DTGA dla aPLA i mieszanin zarejestrowane w powietrzu. Termogramy zarejestrowane w atmosferze azotu są podobne i nie są przedstawione

peratury ubytku masy, wyznaczone z krzywych TGA i DTGA, jak temperatura ubytku 5% masy ($T_{5\%}$) i temperatura pików DTGA, odpowiadająca maksymalnej szybkości utraty masy (T_d), uległy podwyższeniu w powietrzu o ok. 10 °C, a w azocie o ok. 4-8 °C, za wyjątkiem P2900-40, dla którego po suszeniu wartość $T_{5\%}$ wzrosła o ok. 30 °C (Tab. 1). Zaobserwowano, że odporność kopolimerów na degradację w powietrzu jest gorsza ($T_{5\%} \approx 200-210$ °C, $T_d \approx 260-270$ °C), niż w azocie $T_{5\%} \approx 335-357$ °C, $T_d \approx 388-391$ °C). Zatem suszenie komercyjnych kopolimerów w podwyższonej temperaturze i pod obniżonym ciśnieniem okazało się niezbędne w celu podwyższenia ich odpor-

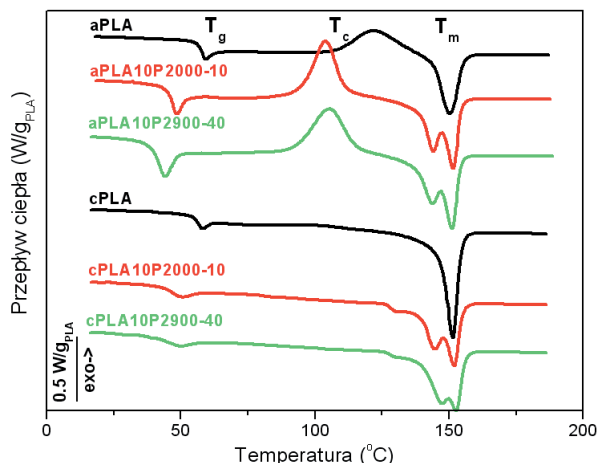
ności na degradację (stabilności), a także eliminacji wody, która przyczynia się do hydrolizy PLA.

Rysunek 2 przedstawia przykładowe termogramy TGA i DTGA zarejestrowane w powietrzu dla aPLA i amorficznych mieszanin PLA z P2000-10 i P2900-40. Materiały krystaliczne nie są tu rozważane, ponieważ ubytek masy następuje w temperaturach wyższych niż temperatura topnienia. Ponadto, materiały amorficzne podczas ogrzewania krystalizują, a potem ulegają topnieniu.

Czysty aPLA wykazał $T_{5\%} \approx 317$ °C i $T_d \approx 355$ °C w powietrzu, a w atmosferze azotu temperatury te były nieznacznie wyższe, o ok.

Tabela 1. Parametry termogravimetryczne (TGA) charakteryzujące kopolimery P2000-10 i P2900-40 oraz próbki polimerowe. Wartości oznaczone gwiazdką (*) dotyczą kopolimerów niesuszonych (t.j. „as received”).

Próbka	Pomiar w atmosferze powietrza		Pomiar w atmosferze azotu	
	$T_{5\%}$ (°C)	T_d (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	T_d (°C)
P2000-10	197	262	335	391
P2000-10*	186*	253*	333*	384*
P2900-40	210	272	357	388
P2900-40*	198*	262*	326*	385*
aPLA	317	355	320	360
aPLA10P2000-10	290	350	281	343
aPLA10P2900-40	287	348	286	343



Rys. 3. Termogramy DSC dla próbek amorficznych i krystalicznych (przesunięte w pionie). Dane z publikacji [8,9], za wyjątkiem aPLA10P2900-10.

3-5 °C (Rys. 2, Tab. 1). Obie badane mieszaniny charakteryzowały się zbliżonymi wartościami charakterystycznych temperatur degradacji, tak $T_{5\%} \approx 280-290$ °C, jak i $T_d \approx 343-350$ °C, zarówno w powietrzu jak i azocie, przy czym były one niższe o ok. 5 °C niż dla czystego PLA (Tab. 1). Niemniej jednak materiały te były stabilne w zakresie temperatur, w którym je wytworzono poprzez mieszanie.

Właściwości termiczne. Rysunek 3 przedstawia termogramy DSC materiałów amorficznych

nych i krystalicznych, zarejestrowane w pierwszym cyklu ogrzewania. Zakres temperatur ujemnych pominięto, ponieważ nie zaobserwowano w nim efektów związanych z przejściem szklistym kopolimerów. Termogramy materiałów amorficznych wykazały przejście szkliste fazy bogatej w PLA w zakresie $T_g \approx 57-42$ °C, zimną krystalizację PLA z maksimum egzotermii w $T_c \approx 122-105$ °C i pik topnienia w $T_m \approx 150$ °C dla aPLA, a dla mieszanin dwa piki topnienia w ok. 143 i 151 °C (Tab. 2). Niższe wartości T_g i T_c dla mieszanin są wynikiem plastyfikacji PLA wskutek zmieszania frakcji kopolimeru z PLA na poziomie molekularnym.

W mieszaninach takich zimna krystalizacja zachodziła intensywniej ($\Delta H_c = 34-36$ J/g_{PLA}), niż w czystym PLA ($\Delta H_c = 19$ J/g_{PLA}), gdyż plastyfikacja przyczyniła się do zwiększenia zdolności PLA do krystalizacji. Ponadto, wartości ΔH_c i ΔH_m były zbliżone, co potwierdza amorficzną strukturę materiałów przed ogrzewaniem w DSC.

Termogramy DSC obu mieszanin krystalicznych nie wykazują zimnej krystalizacji. W czystym PLA stwierdzono bardzo słabą zimną krystalizację ($T_c \approx 100$ °C i $\Delta H_c \approx 2$ J/g_{PLA}). W porównaniu z materiałami amorficznymi, w krystalicznych mieszaninach T_g fazy bogatej

Tabela 2. Parametry charakteryzujące materiały amorficzne i krystaliczne, wyznaczone metodami DSC i DMTA. Dane DSC z publikacji [8,9], z wyjątkiem aPLA10P2900-10, uzupełnione o parametry $T_{tg\delta(k)}$ i $T_{tg\delta(PLA)}$

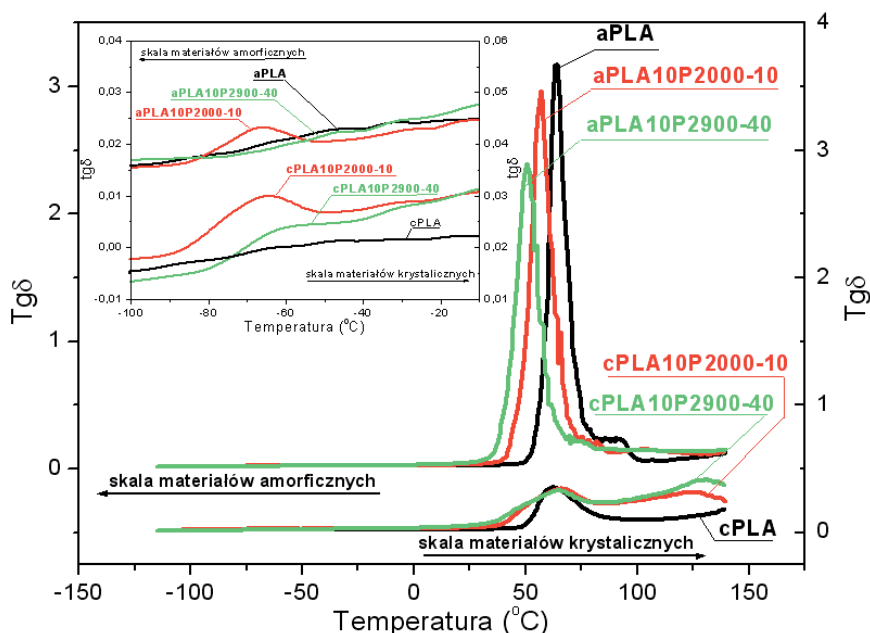
Próbka	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g _{PLA})	T_m (°C)	ΔH_m (J/g _{PLA})	X_c (%)	$T_{tg\delta(k)}$ (°C)	$T_{tg\delta(PLA)}$ (°C)
aPLA	57	122	19	150	21	19.8	-	63
aPLA10P2000-10	45	104	33	144,151	34	31.1	-67	57
aPLA10P2900-40	42	105	34	143,151	36.2	32.0	-50 *	50.5
cPLA	56.5	-	-	151	34	33.5	-	62
cPLA10P2000-10	47.5	-	-	130,144,152	34	32.8	-65	65
cPLA10P2900-40	46	-	-	130,147,152	36	33.8	-60	64.5

T_g, T_c i T_m – temperatura zeszklenia, zimnej krystalizacji i topnienia

$\Delta H_c, \Delta H_m$ – entalpia zimnej krystalizacji i entalpia topnienia

$T_{tg\delta(k)}, T_{tg\delta(PLA)}$ – temperatura maksimum stratności mechanicznej $tg \delta$ dla fazy bogatej w kopolimer i fazy bogatej w PLA.

Wartość $T_{tg\delta(k)}$ z gwiazdką oznacza mały i rozmyty pik.



Rys. 4. Zależność tangensa kąta stratności mechanicznej, $tg\delta$, w funkcji temperatury dla materiałów amorficznych i krystalicznych (oś dla materiałów krystalicznych przesunięta pionowo dla przejrzystości).

w PLA uległo nieznacznemu podwyższeniu, o 2.5 °C dla cPLA10P2000-10 i o 4 °C dla cPLA10P2900-40. Jednakże, te wartości są nadal niższe, niż T_g czystego cPLA ($T_g \approx 56.5$ °C), co wskazuje na plastyfikację fazy amorficznej w mieszaninach. Stopień krystaliczności PLA (X_c), wyznaczony z entalpii topnienia, dla mieszanin krystalicznych i w mieszaninach amorficznych po zimnej krystalizacji w aparacie DSC, był zbliżony i wyniósł 33-34 %. Obliczenia oparto na założeniu, że entalpia topnienia całkowicie krystalicznego PLA wynosi 106 J/g [12]. Podobną wartość X_c wykazał cPLA, podczas gdy aPLA po zimnej krystalizacji w aparacie DSC wykazał wartość niższą, ok. 20%, gdyż zimna krystalizacja nie została zakończona przed rozpoczęciem topnienia.

Właściwości lepkosprężyste. Rysunek 4 przedstawia zależności tangensa kąta stratności mechanicznej, $tg\delta$, badanych materiałów od temperatury w szerokim zakresie obejmującym również temperaturę zeszklenia składnika kopolimerowego. $Tg\delta$ jest bezwymiarowym parametrem stratności mechanicznej definiowanym jako iloraz E''/E' , gdzie E'' jest modulem stratności, a E' modulem zachowaw-

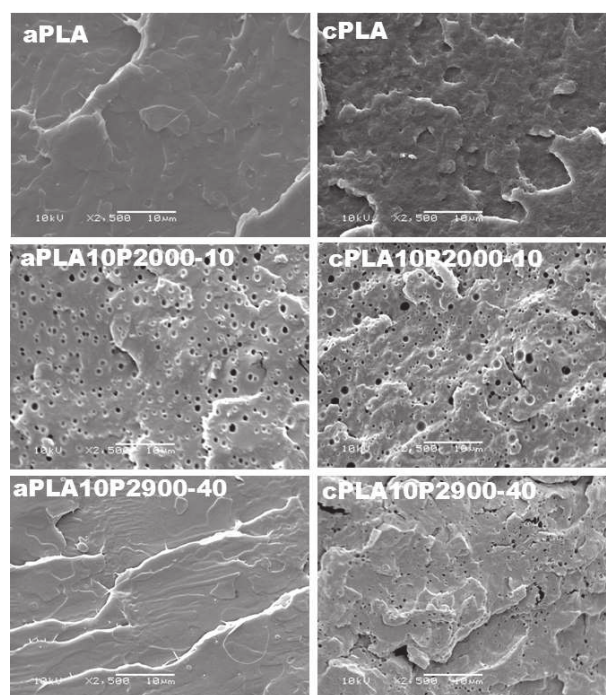
czym. Wielkość ta może być również wykorzystana do wyznaczania T_g i oceny mieszalności pomiędzy dwoma polimerami [13]. Materiały amorficzne charakteryzuje intensywny pik $tg\delta$ związany z przemianą zeszklenia fazy bogatej w PLA ($T_{tg\delta(PLA)}$). Położenie tego piku przesuwa się do niższych temperatur z 63 °C dla aPLA, do 57 °C dla aPLA10P2000-10 i do 50.5 °C dla aPLA10P2900-40 (i taki trend jest zgodny z obserwacjami z DSC, Tab. 2). Potwierdza to plastyfikację PLA, silniejszą z kopolimerem P2900-40, o większym udziale grup PEG. Należy przy tym wspomnieć, że wartości T_g wyznaczone na podstawie termogramów DSC i z maksimów $tg\delta$ zwykle nieco się różnią, ze względu na różną metodykę pomiaru.

W porównaniu z amorficznymi, materiały krystaliczne wykazują znacznie mniejsze piki $tg\delta$ fazy bogatej w PLA ze względu na mniejszą zawartość fazy amorficznej. Piki te dla mieszanin krystalicznych są wyraźnie poszerzone w porównaniu z czystym cPLA, a ich maksima ($T_{tg\delta(PLA)}$, Tab. 2) przesunięte do wyższych temperatur o ok. 2 °C, w stosunku do położenia pików dla odpowiednich mieszanin o strukturze amorficznej (trend zgodny z obserwacjami

DSC). Efekt ten może wynikać ze zmiany zawartości modyfikatorów w fazie amorficznej wywołanej krystalizacją PLA skutkującą redystrybucją plastyfikatora i nasileniem separacji fazowej, ale także z ograniczenia ruchliwości segmentów łańcuchów fazy amorficznej sąsiadujących z fazą krystaliczną [14,15]. Analiza $tg\delta$ w zakresie niskich temperatur dostarcza uzupełniających informacji o strukturze fazowej badanych mieszanin, bowiem wystąpienie tam maksimum jest związane przejściem szklistym fazy bogatej w kopolimer ($T_{tg\delta(k)}$) i odzwierciedla separację faz w mieszaninie. W wypadku mieszanin amorficznych tylko dla aPLA10P2000-10 zaobserwowano wyraźny pik $tg\delta$ z maksimum w $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$, natomiast dla aPLA10P2900-40 znacznie słabszy i rozmyty pik z maksimum $tg\delta$ w ok. $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, co jest zgodne z lepszą mieszalnością P2900-40 z PLA. Natomiast obie mieszaniny krystaliczne wykazały powiększone piki $tg\delta$, w temperaturach $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, odpowiednio, dla cPLA10P2000-10 i cPLA10P2900-40 (Tab. 2). Jest to skutek nasilonej separacji fazowej wywołanej krystalizacją PLA w mieszaninach. Do podobnych wniosków doprowadziła również analiza modułu stratności E'' [8,9].

Struktura. Strukturę badanych materiałów opisano szczegółowo w pracach [8,9]. Rysunek 5 przedstawia mikrofotografie SEM powierzchni przełomów. Powierzchnia przełomu aPLA jest stosunkowo gładka bez zauważalnych niejednorodności, typowa dla kruchej pęknięcia w polimerach szklistych.

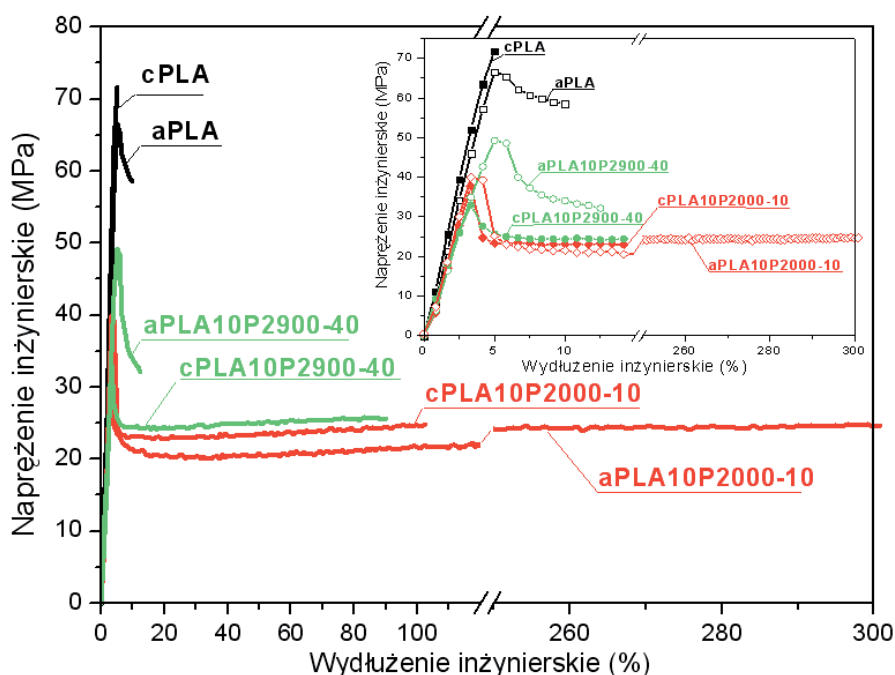
Podobnie powierzchnia cPLA wykazuje cechy kruchej pęknięcia, także bez zauważalnych niejednorodności, przy czym jest bardziej rozwinięta ze względu na obecność obszarów krystalicznych w fazie amorficznej. Natomiast mieszaniny ujawniają separację fazową – widać wtrącenia lub miejsca po wtrąceniach kopolimerowych, które są większe w próbkach krystalicznych, z powodu nasilenia separacji fazowej wskutek krystalizacji PLA. Nie zaobserwowano wyraźnych wtrąceń w aPLA10P2900-40 przy stosowanych powiększeniach, natomiast przy większych powięk-



Rys. 5. Mikrofotografie SEM powierzchni próbek amorficznych i krystalicznych przełamanych w temperaturze ciekłego azotu.

szeniach powierzchnia tej próbki ulegała zniszczeniu. Widoczne wtrącenia mają różne rozmiary: $0.35\text{--}0.9\text{ }\mu\text{m}$ w aPLA10P2000-10, większe w zakresie $0.35\text{--}1.2\text{ }\mu\text{m}$ w krystalicznej mieszaninie cPLA10P2000-10 oraz w zakresie $0.25\text{--}0.45\text{ }\mu\text{m}$ w krystalicznej mieszaninie cPLA10P2900-40. Zróżnicowanie rozmiarów wtrąceń w rozważanych mieszaninach jest wynikiem częściowej i różnej mieszalności kopolimerów z PLA, zależnej od budowy kopolimeru (M i %PEG w kopolimerze) oraz od krystaliczności PLA w mieszaninie.

Właściwości mechaniczne. Rysunek 6 przedstawia typowe zależności inżynierskie naprężenie – inżynierskie wydłużenie zarejestrowane dla badanych materiałów podczas jednoosiowego rozciągania do zerwania, natomiast średnie wartości parametrów mechanicznych wraz z odchyleniem standardowym podano w tabeli 3. Należy dodać, że jakkolwiek pomiary modułu sprężystości należy wykonywać przy użyciu ekstensometru, to wartości wyznaczone z zależności naprężenie–od-



Rys. 6. Krzywe naprężenie-wydłużenie dla materiałów amorficznych i krystalicznych. Dane z publikacji [8,9], z wyjątkiem aPLA10P2900-10.

kształcenie takich jak na rysunku 6, umieszczone w tabeli 3, jakkolwiek dużo niższe niż rzeczywiste, umożliwiają porównanie sztywności materiałów.

aPLA osiągał granicę plastyczności przy naprężeniu $\sigma_p \approx 67$ MPa i wydłużeniu $\varepsilon_p \approx 4\%$, wykazując małą zdolność do deformacji plastycznej: zerwanie następowało przy wydłużeniu $\varepsilon_z \approx 8\%$ i naprężeniu $\sigma_z \approx 60$ MPa. W analogicznych warunkach cPLA nie osiągnął granicy plastyczności, zrywał się przy nieco mniej-

szym ε_z ok. 5 %, lecz nieznacznie wyższym σ_z ok. 68 MPa.

Obecność fazy krystalicznej w czystym PLA przyczynia się do pewnego podwyższenia modułu sprężystości, E , do 1.55 GPa (1.45 GPa dla aPLA), natomiast istotnego zmniejszenia wartości odporności na udarowe zrywanie, U , do 34.5 kJ/m² w porównaniu z 65.0 kJ/m² dla aPLA.

Ze względu na plastyfikację, wartości E , σ_p i σ_z mieszanin amorficznych uległy obniżeniu

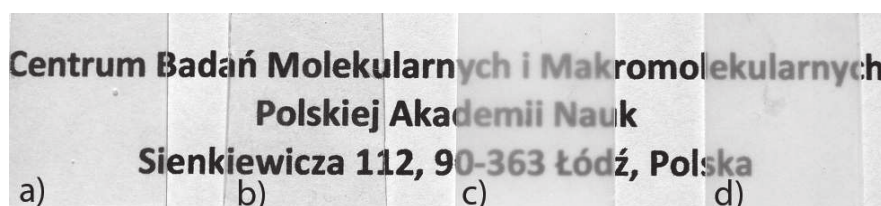
Tabela 3. Właściwości mechaniczne: E – moduł Younga, σ_p i ε_p – naprężenie i wydłużenie na granicy plastyczności, σ_z i ε_z – naprężenie i wydłużenie przy zerwaniu, U – odporność na udarowe zerwanie. Dane z publikacji [8,9], z wyjątkiem aPLA10P2900-40.

Próbka	E (MPa)	σ_p (MPa)	ε_p (%)	σ_z (MPa)	ε_z (%)	U kJ·m ⁻²
aPLA	1450±26	67±1.7	4.2±0.2	60±0.15	8±0.15	65±18
aPLA10P2000-10	1200±18	38±2.0	2.9±0.2	24±0.4	302±25	64.5±14
aPLA10P2900-40	1100±50	44±0.4	5.2±0.1	39±4.0	12±3.0	93.5±16
cPLA	1550±40	-	-	68.5±2.8	5±0.1	34.5±7
cPLA10P2000-10	1270±19	37±1.2	3.2±0.1	25±0.7	102±11	64±13
cPLA10P2900-40	1000±48	31±1.1	3.2±0.1	25±0.7	90±14	58.7±16

odpowiednio do 1.1-1.2 GPa (do 76-83 %), 38-44 MPa (do 57-66 %) i 24-39 MPa (do 40-65 %), natomiast zwiększyło się istotnie ε_z i osiągnęło 300 % dla aPLA10P2000-10 i 12 % dla aPLA10P2900-40 (Tab.3). Jednocześnie U nie uległa zmianie w przypadku aPLA10P2000-10, natomiast dla aPLA10P2900-40 zwiększyła się o ok. 50% w porównaniu z aPLA. Krystalizacja dodatkowo modyfikuje właściwości mechaniczne mieszanin, szczególnie pod względem zdolności do deformacji plastycznej i odporności na udarowe zerwanie. Mianowicie, w przeciwieństwie do cPLA mieszaniny krystaliczne wykazały zdolność do plastycznej deformacji z granicą plastyczności przy $\varepsilon_p \approx 3.2$ % i $\sigma_p \approx 31-37$ MPa, a ε_z bardzo wzrosło, do 90-100 %. Także U mieszanin krystalicznych uległa prawie dwu-

limer) rozproszonych w fazie bogatej w PLA, która miała korzystny wpływ na zdolność do deformacji plastycznej. Pełne poznanie mechanizmu plastycznej deformacji w omawianych mieszaninach z ciekłymi wtrąceniami i zróżnicowanych morfologicznie wymaga jednak dalszych szczegółowych badań.

Właściwości optyczne. Właściwości optyczne, jak absorpcja światła i transmisja światła przez materiały polilaktydowe mają istotne znaczenie w wypadku opakowań i wyrobów włóknistych [17]. Jak stwierdzono, średnia wartość przezroczystości folii opakowaniowych stosowanych do żywności wynosi około 95% [18]. Rys. 7 ilustruje przezroczystość wybranych materiałów amorficznych i krystalicznych o grubości 0.5 mm: aPLA i cPLA oraz mieszanin aPLA10P2000-10 i cPLA10P2000-10



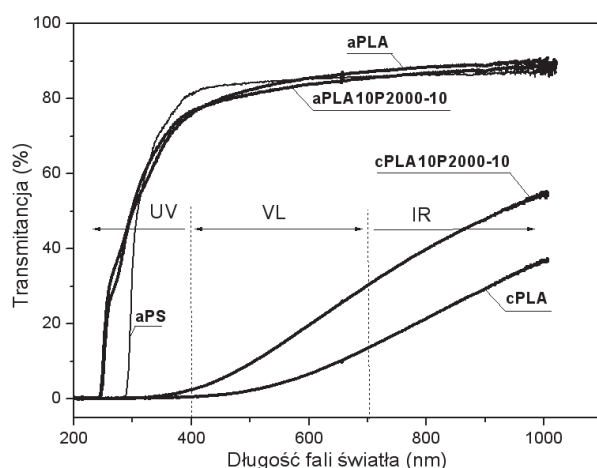
Rys. 7. Ilustracja przezroczystości materiałów amorficznych aPLA (a) i aPLA10P2000-10 (b) oraz krystalicznych cPLA (c) i cPLA10P2000-10 (d).

krotnemu zwiększeniu w porównaniu z cPLA, osiągając poziom charakterystyczny dla aPLA. W porównaniu z amorficznymi materiałami, moduł E wzrósł tylko dla cPLA do 1.55 GPa (o ok. 7 %), natomiast w przypadku krystalicznych mieszanin nie osiągnął wyższych wartości, gdyż skutek obecności sztywnej fazy krystalicznej został skompensowany zwiększeniem zawartości modyfikatorów w fazie amorficznej mieszanin. Należy tu podkreślić istotną rolę dyspersji kopolimeru w matrycy PLA w mechanizmie deformacji mieszanin. Aby plastyfikacja PLA była skuteczna T_g mieszaniny PLA z plastyfikatorem musi ulec obniżeniu przynajmniej do 35 °C [16]. Zatem dobra ciągliwość mieszaniny aPLA10P2000-10 i mieszanin krystalicznych jest związana z obecnością ciekłych wtrąceń kopolimeru (lub fazy bogatej w kopo-

[8,9]. Widać, że aPLA i aPLA10P2000-10 są przezroczyste i bezbarwne (podobnie aPLA10P2900-40). Materiały krystaliczne cPLA i cPLA10P2000-10 są mniej przezroczyste.

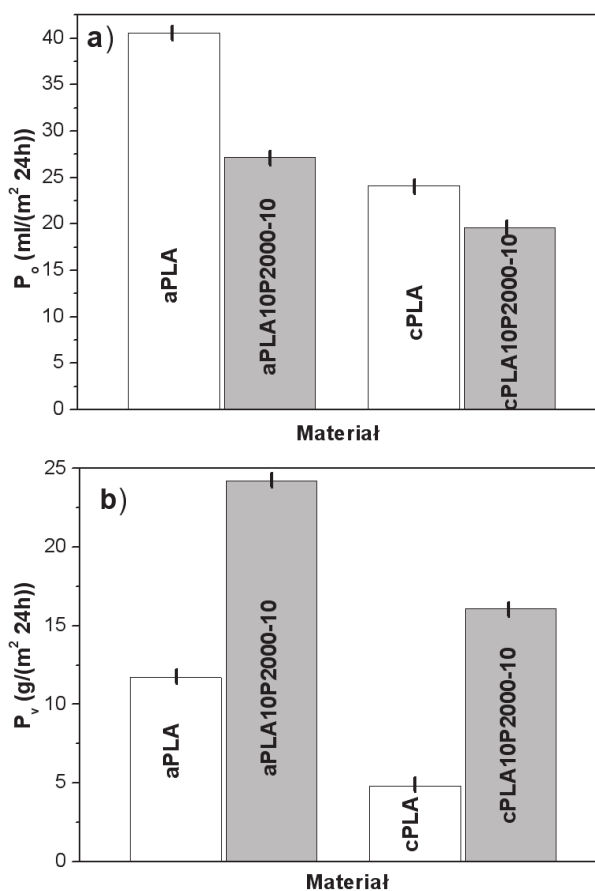
Rysunek 8 przedstawia zależność bezpośredniej transmitancji światła (T_d) przez wybrane materiały od długości fali (λ) w szerokim zakresie od 200 do 1000 nm, obejmującym promieniowanie nadfioletowe (UV), widzialne (VL) i bliską podczerwień (IR). Porównawczo, w podobnych warunkach scharakteryzowano płytkę ataktycznego polistyrenu (aPS,) o tej samej grubości (0.5 mm). Wartości T_d wzrastają w zakresie UV w różny sposób i zależnie od rodzaju materiału: silnie dla aPLA i amorficznej mieszaniny powyżej 245 nm, dla aPS powyżej 290 nm, natomiast dla cPLA i krystalicznej mie-

szaniny słabo i dopiero przy $\lambda \approx 370$ nm, tj. w pobliżu dolnej granicy λ zakresu promieniowania widzialnego. Wartości Td dla materiałów amorficznych (zarówno polilaktydowych, jak i aPS) osiągnęły porównywalny poziom 78-85 % w zakresie widzialnym (VL), i poziom 85-90 % w bliskiej podczerwieni (IR). Przyпуска się, że wysoka przezroczystość amorficznych mieszanin wynika z względnie małego udziału wtrąceń i zbliżonych wartości współczynników załamania składników: dla PLA $n_D^{25} = 1.44-1.46$ [19], podczas gdy dla blokowych kopolimerów glikolu etylenowego i glikolu propylenowego $n_D^{20} = 1.45-1.47$ (wg danych producenta). Natomiast przezroczystość próbek krystalicznych jest znacznie gorsza i zależna od wartości λ (Rys. 8): wartość Td systematycznie wzrasta ze wzrostem λ w zakresie



Rys. 8. Bezpośrednia transmitancja światła w funkcji długości fali dla wybranych materiałów amorficznych i krystalicznych oraz aPS dla porównania w zakresie 200-1000 nm. Dane z publikacji [8,9].

VL od 0.3-2 % do 13-30 %, a w zakresie IR do 37-54 %. Wskazuje to, że obecność agregatów polikrystalicznych rozpraszających światło ma znacznie większy wpływ na przezroczystość, niż obecność dodatku kopolimerowego. Zauważono, że obecność kopolimeru w materiale krystalicznym przyczynia się do zwiększenia transmitancji światła w stosunku do cPLA. Należy dodać, że zastosowana technika pomiaru



Rys. 9. Szybkość przenikania tlenu, P_o (a), i pary wodnej, P_v (b) dla wybranych materiałów o strukturze amorficznej i krystalicznej. Grubość próbek 0.5 mm. Dane z [8,9].

nie pozwala na ocenę takich efektów jak odbicie, absorpcja i rozpraszanie światła.

Właściwości barierowe. Rysunek 9a i 9b przedstawia właściwości barierowe dla tlenu i pary wodnej dla PLA i mieszanin z kopolimerem P2000-10, zarówno o strukturze amorficznej i krystalicznej. Szybkość przenikania tlenu (P_o) przez aPLA wynosiła 40.6 ml/(m²·24h), i zmniejszyła się po wprowadzeniu kopolimeru (mieszanina aPLA10P2000-10) do 27.2 ml/(m²·24h) (Rys. 9a), co może mieć związek ze zmianą T_g [8].

Natomiast szybkość przenikania pary wodnej (P_v) przez aPLA wyniosła 11.7 g/(m²·24h), i zwiększyła się dla amorficznej mieszaniny do 24.2 g/(m²·24h) (rys.9b): prawdopodobnie wzrost ten spowodowany był hydrofilową

naturą bloków grup PEG w kopolimerze. Należy dodać, że wzrost szybkości przenikania pary wodnej przez mieszaninę PLA z homopolimerem PEG (udział 10 i 20 %wag) był również obserwowany w pracy [20]. Krystaliczność poprawia wyraźnie właściwości barierowe. Szybkość przenikania tlenu i pary wodnej jest obniżona do 24.1 ml/(m² 24h) dla cPLA, i 19.6 ml/(m² 24h) dla cPLA10P2000-10. Różnice te są spowodowane obecnością nieprzepuszczalnej fazy krystalicznej.

4. WNIOSKI

Osiągnięto modyfikację właściwości fizycznych PLA poprzez zmieszanie z kopolimerami trójblokowymi PEG-b-PPG-b-PEG, przy ich niewielkiej zawartości, 10% wag. Stwierdzono częściową mieszalność kopolimerów z PLA, zależną od budowy chemicznej kopolimeru: mieszalność pogorszyła się ze wzrostem M i zmniejszaniem zawartości PEG w kopolimerach, prowadząc do tworzenia ciekłych wtrąceń w mieszaninie. Budowa chemiczna kopolimeru miała wpływ na strukturę fazową mieszanin, a w konsekwencji na właściwości fizyczne: termiczne, optyczne, barierowe i mechaniczne. Separacja fazowa była silniejsza w mieszaninach krystalicznych niż w amorficznych, ze względu na wzrost zawartości kopolimeru w fazie amorficznej wskutek zimnej krystalizacji. W szczególności stwierdzono korzystną rolę ciekłych wtrąceń rozproszonych w plastyfikowanej matrycy PLA w poprawie zdolności do plastycznej deformacji. Uzyskano wzrost wartości wydłużenia do zerwania 37-krotny dla mieszaniny amorficznej, i 20-krotny dla mieszaniny krystalicznej w porównaniu, odpowiednio, do aPLA i cPLA. Mieszaniny amorficzne były przezroczyste, podobnie jak aPLA, natomiast materiały krystaliczne charakteryzowało pogorszenie przezroczystości i znaczne zmniejszenie bezpośredniej transmitancji światła. Stwierdzono ponadto, że modyfikacja kopolimerem prowadziła do wzrostu barierowości mieszaniny dla tlenu, lecz również zwiększyła szybkość przenikania

pary wodnej w porównaniu z czystym PLA. Z kolei, krystaliczność w badanych materiałach przyczyniła się do poprawy właściwości barierowych wobec tlenu, jak i pary wodnej.

Podziękowanie. Badania wykonano w ramach projektu „Materiały opakowaniowe nowej generacji z tworzywa polimerowego ulegającego recyklingowi organicznemu” – MARGEN POIG.01.03.01-00-018/08-00. Publikację przygotowano na podstawie ustnej prezentacji na XV Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej, Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne Gliwice – Istebna 12-15 maj 2015. Autorzy dziękują firmie BASF za dostarczenie kopolimerów Pluronic® PE.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Odent J., Leclère P., Raquez J.-M., Dubois P., *Toughening of polylactide by tailoring phase-morphology with P[CL-co-LA] random copolyesters as biodegradable impact modifiers*, European Polymer Journal 2013, 49, 914-922.
- [2] Kowalczyk M., Piorkowska E., *Mechanisms of Plastic Deformation in Biodegradable Polylactide/Poly(1,4-cis-isoprene) Blends*, Journal of Applied Polymer Science 2012, 124, 4579-4589.
- [3] Bartczak Z., Galeski A., Kowalczuk M., Sobota M., Malinowski M., *Tough blends of poly(lactide) and amorphous poly([R,S]-3-hydroxy butyrate) – morphology and properties*, European Polymer Journal 2013, 49, 3630-3641.
- [4] Anderson K.S., Lim S.H., Hillmyer M.A., *Toughening of polylactide by melt blending with linear low-density polyethylene*, Journal of Applied Polymer Science 2003, 89, 3757-3768.
- [5] Oyama H.T., *Super-tough poly(lactic acid) materials. Reactive blending with ethylene*. Polymer 2009, 50, 747-751.
- [6] Piorkowska E., Kulinski Z., Galeski A., Masirek R., *Plasticization of semicrystalline poly(L-lactide) with poly(propylene glycol)*. Polymer 2006, 47(20), 7178-7188.
- [7] Pluta M., Piorkowska E., Morawiec J., *Modyfikowana kompozycja polimeru laktynu zawierająca biodegradowalne kopolimery blokowe oraz sposób jej wytwarzania*. Zgłoszenie patentowe do UP RP Nr P-398869.

- [8] Pluta M., Piorkowska E., *Tough and transparent blends of polylactide with block copolymers of ethylene glycol and propylene glycol*, *Polymer Testing* 2015, 41, 209-218.
- [9] Pluta M., Piorkowska E., *Tough of crystalline blends of polylactide with block copolymers of ethylene glycol and propylene glycol*, *Polymer Testing* 2015, 46, 79-87.
- [10] Lundsted L.G., Schmolka I.R. W.: *Block and Graft Copolymerization* 1976, Vol. 2. pod redakcją R.J. Ceresa, New York, NY. John Wiley and Sons, str 113-272.
- [11] Kowalczyk M., Pluta M., Piorkowska E., Krasnikova N., *Plasticization of polylactide with block copolymers of ethylene glycol and propylene glycol*, *Journal of Applied Polymer Science* 2012, 125(6), 4292-4301.
- [12] Sarasua J.R., Prud'homme R.E., Wisniewski M., Le Borgne A., Spassky N., *Crystallization and Melting Behavior of Poly lactides*, *Macromolecules* 1998; 31:3895-3905.
- [13] *Measurement of the Glass Transition Temperature Using Dynamic Mechanical Analysis*, Thermal Instruments, <http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TS64.pdf>
- [14] Pluta M., Galeski A., *Crystalline and supermolecular structure of polylactide in relation to the crystallization method*, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86, 1386-1395.
- [15] Sarasua J.-R., Zuza E., Imaz N., Meaurio E., *Crystallinity and Crystalline Confinement of the Amorphous Phase in Poly lactides*, *Macromol. Symp.* 2008, 272, 81-86.
- [16] Baiardo M., Frisoni G., Scandola M., Rimelen M., Lips D., Ruffieux K., Wintermantel E., *Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactic acid)*, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90, 1731-738.
- [17] Ho K.L.G., Pometto A.L., *Effects of electron beam irradiation and ultraviolet light (365 nm) on polylactic acid plastic films*, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1999, 7, 93-100.
- [18] Gonçalves C.M.B., Coutinho J.A.P., Marrucho I.M., *Optical properties*, str. 97-112, rozdział 8 w *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, Red.: Auras R., Lim L.-T., Selke S.E.M., Tsuji H., Wiley&Sons, 2010.
- [19] Garlotta D., *A literature review of poly(lactic acid)*, *Journal of Polymers and Environment*, 2001, 9, 63-84.
- [20] Żenkiewicz M, Richert J., *Permeability of polylactide nanocomposite films for water vapour, oxygen and carbon dioxide*; *Polymer Testing*, 2008, 27, 835-840.