

Karolina GŁOGOWSKA, Łukasz MAJEWSKI
Politechnika Lubelska, Katedra Technologii i Przetwórstwa Tworzyw Polimerowych
e-mail: k.glogowska@pollub.pl

Wpływ wybranych środków porujących na właściwości polilaktydu

Streszczenie: Powszechnie stosowaną operacją w przetwórstwie tworzyw polimerowych jest proces modyfikacji ich właściwości przetwórczych i użytkowych. Obserwowany obecnie postęp w tej dziedzinie wiąże się z wprowadzaniem nowych sposobów modyfikowania tworzyw, polegających często na zamianie struktury jednorodnej na porowatą. Uzyskana w taki sposób mniejsza gęstość materiału skutkuje jego odmiennymi właściwościami przetwórczymi i użytkowymi. W niniejszej pracy scharakteryzowano proces porowania oraz wybrane właściwości użytkowe tworzyw biodegradowalnych termoplastycznych. Określano temperaturę mięknięcia wg Vicata, udarność oraz gęstość normalną próbek polilaktydu (PLA) wykonanych metodą wtryskiwania z jednoczesnym porowaniem porofoarami o udziale masowym od 0,5 - 3 % w stosunku do osnowy. Na podstawie wyników badań sporządzono stosowne zależności od zawartości masowej różnych rodzajów środków pomocniczych.

Słowa kluczowe: polilaktyd (PLA), tworzywa biodegradowalne, środki porujące

THE EFFECT OF ADDING BLOWING AGENTS ON THE PROPERTIES OF POLYLACTIDE

Abstract: One of commonly applied practices in polymer processing is modifying their processing and performance properties. The currently observed progress in this area involves the introduction of new ways of modifying the materials, which often depends on changing the homogeneous structure into a porous one. The lower density of a material obtained in such a way results in its different processing and performance characteristics. The paper describes the process of porous and selected functional properties of biodegradable thermoplastic polymers. Vicat's softening temperature was determined, as well as toughness and normal density of polylactide samples (PLA) produced by injection molding, with simultaneous foaming with porophores with the mass index from 0.5 to 3% in relation to the matrix. On the basis of the test results we determined appropriate dependencies on the mass content of different types of powder agents.

Keywords: polylactide (PLA), biodegradable polymers, blowing agents

1. WSTĘP

Proces porowania stosuje się w celu nadania tworzywom nowych właściwości użytkowych i technologicznych [1, 2]. Modyfikowanie właściwości tworzywa, poprzez nadanie mu struktury porowatej, wiąże się z potrzebą uzyskania dyspersji tworzywa i gazu. Nowe właściwości użytkowe i technologiczne tworzywa to przede wszystkim: zmniejszenie masy wyrobu, zwiększenie jego elastyczności, oszczędności kosztów i materiałów, polepszenie właściwości tłumiących (ciepło, hałas) i możliwość kreowania nowych obszarów zastosowania tworzywa [2, 3]. Materiały porowate mogą być wytwarzane w autoklawach, w procesie wtrysku lub wytła-

czania. Wytwarzane są za pomocą porofoarów chemicznych (CBA) lub fizycznych (PBA), będących źródłem gazu, który po rozpuszczeniu w polimerze, po dekompresji powoduje nukleację zarodków fazy gazowej oraz wzrost porów w matrycy polimerowej [4]. Proces porowania umożliwia uzyskanie materiałów o strukturze mikrokomórkowej, charakteryzujących się wielkością porów w zakresie 0,1–100 µm i dużą ich ilością w jednostce objętości [5, 6]. Materiały porowate stosowane są jako materiały biomedyczne, opakowania do żywności, części samochodowe i elementy lotnicze o wysokiej wytrzymałości i dobrej izolacji akustycznej, sprzęt sportowy o zmniejszonej masie i z dużą zdolnością pochłaniania energii [7, 8].

Środki nukleujące (zarodkujące) lub kombinacja takich środków stosowane są w celu poprawy struktury komórkowej, regulacji wzrostu komórek oraz zwiększenia wydajności procesu. Ilość stosowanego środka nukleującego zależy od żądanej wielkości komórek, wybranego środka spieniającego oraz żądanej gęstości pianki. Środek zarodkujący jest zwykle dodawany w ilości od około 0,02 do około 2 % wagowych polimeru. Środki takie obejmują krystaliczną krzemionkę, glinokrzemian, talk, mieszaninę kwasu cytrynowego i wodorowęglanu sodu i inne [9].

Celem opisanych badań będących szerszego programu badawczego, było określenie wpływu rodzaju i zawartości środków porujących w polilaktydzie (PLA) na temperaturę mięknięcia wg Vicata, udarność oraz gęstość normalną.

2. METODYKA BADAŃ

2.1. MATERIAŁY

W badaniach procesu wtryskiwania porującego wykorzystano tworzywo termoplastyczne polilaktyd (PLA) o nazwie handlowej NatureWorks Ingeo 2002D.

Podstawowe właściwości tworzywa polimerowego stosowanego w badaniach to:

- masowy wskaźnik szybkości płynięcia (210 °C; 2,16kg): 5 – 7 g/10 min;
- wytrzymałość na rozciąganie: 7,7 MPa;
- granica plastyczności przy rozciąganiu: 8,7 MPa;
- współczynnik sprężystości wzdłużnej: 500 MPa;
- odkształcenie względne przy największym rozciąganiu: 6.0 %;
- udarność według Izoda: 0.24 J/m;
- barwa: transparentny (dane producenta).

Na podstawie założonego programu badań wykonano modyfikację polilaktydu przeznaczonego do wtryskiwania poprzez wprowadzenie do niego, podczas procesu wtryskiwania, środków pomocniczych. Były to środki porujące o nazwie handlowej Expancel 930 MB 120, Hydrocerol 810 i 530 oraz Adcol Blow UP-0Xb+X1020.

Porofory wykorzystane w badaniach procesu wtryskiwania porującego, w ilości 0,5 %, 1,5 % oraz 3% (w stosunku do osnowy) mieszano mechanicznie w tworzywie polimerowym. W celu osiągnięcia dobrej wydajności procesu porowania przy użyciu wybranych środków, zastosowano temperaturę przetwórstwa z zakresu 160 – 185 °C, stosując się do zasady, aby temperatura rozkładu poroforu była wyższa niż temperatura uplastycznienia tworzywa, ale niższa niż temperatura jego topnienia.

2.2. STANOWISKA BADAWCZE

Do otrzymania próbek wykorzystano wtryskarkę ślimakową firmy Arburg model Allrounder 320C z formą wtryskową dwugniazdową do wytwarzania próbek w kształcie wiosełek znajdującą się na Wydziale Mechanicznym Politechniki Lubelskiej na wyposażeniu laboratorium Katedry Technologii i Przetwórstwa Tworzyw Polimerowych (rys. 1). Zastosowana forma miała układ przepływowy z zimnymi kanałami.

W prowadzonych badaniach ustalono temperaturę tworzywa w układzie uplastyczniającym: w I strefie – 170 °C, II strefie 190 °C, III - 180 °C, IV – 185 °C. Całkowity czas procesu wynosił 34-35 s, w tym, czas chłodzenia wypraski - 25 s.

Wytworzone wypraski wtryskowe poddano badaniom: gęstości normalnej, udarności oraz temperatury mięknięcia wg Vicata. Kształt i wymiar próbek do badań były zgodne z normami, grubość próbek odpowiadała grubości wyprasek wtryskowych i bezpośrednio każdorazowo przed wykonaniem badań była mierzona wraz z szerokością odcinka pomiarowego.

Badania udarności przeprowadzono przy użyciu młota Charpy'ego. Młot posiada początkową energię 5 J, w stanie spoczynku jest podniesiony i zablokowany, tworzy z pionem kąt 160° (rys. 2). Badania udarności wykonano zgodnie z normą ISO 179-1:2010.

Do badań cieplnych stosowano urządzenie firmy Instron Ceast HV3 HDT i Vicat wyposa-

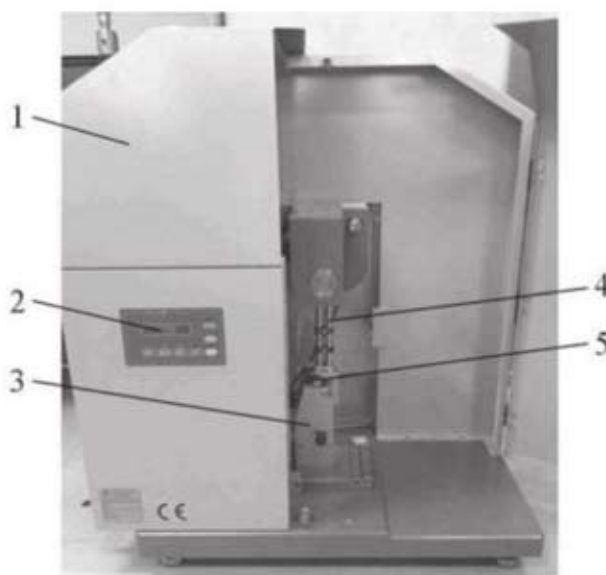
żone w trzy stacje robocze. Wykorzystywane do określenia temperatury przy których próbki ulegają odkształceniu w wyznaczonych warunkach obciążenia. Badanie przebiega z zastosowaniem odpowiedniej szybkości nagrzewania w łaźni olejowej w temperaturze do 300°C. Komora testowa jest podzielona na dwie części: łaźnia

temperaturowa w centralnej części komory oraz platforma ze stacjami badawczymi (rys. 3). Każda stacja wyposażona jest w uniwersalny zestaw odważników pozwalający otrzymać wszystkie kombinacje obciążeń używanych do testów HDT i VICAT. Badanie temperatury mięknięcia określono wg PN-EN ISO 306:2014-02.



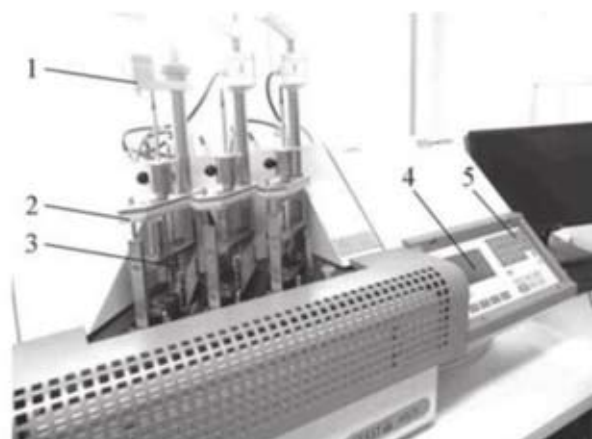
Rys. 1. Wygląd a) wtryskarki ślimakowej Arburg Allrounder 320C b) gniazda formy wtryskowej do wytwarzania próbek w kształcie wiosełek

Fig. 1. Exterior a) Arburg injection molding screw Allrounder 320C b) of the housing of the injection mold for the manufacture of dumbbell shaped samples



Rys. 2. Młot Charpy'ego: 1 – obudowa, 2 – panel sterujący, 3 – uchwyt próbki, 4 – wahadło, 5 – głowica uderowa

Fig. 2. Impact tester for Charpy: 1 – body, 2 – control panel, 3 – sample holder, 4 – pendulum, 5 – head impact



Rys. 3. Urządzenie Ceast HV3 firmy Instron do pomiaru temperatury ugięcia (HDT) i mięknięcia (Vicata): 1 – czujnik pomiaru ugięcia, 2 – stacje pomiarowe, 3 – czujnik pomiaru temperatury, 4 – wyświetlacz, 5 – panel sterujący

Fig. 3. HV3 Ceast device made by Instron for measuring heat deflection temperature (HDT) and a softening point (Vicac): 1 – sensor for measuring the deflection, 2 – workstations, 3 – temperature sensor, 4 – display, 5 – control panel

Gęstość normalną metodą piknometryczną wyznaczono zgodnie z normą ISO 3923-1:2010. Pomiar gęstości za pomocą piknometru pozwala uzyskać dokładność pomiaru kilkugramowej próbki w granicach 0,01%. Dokładność tej metody zależy od stabilizacji temperatury i dokładności jej wyznaczenia w czasie pomiaru. Metoda pomiaru gęstości badanego materiału metodą piknometryczną polega na porównaniu masy cieczy wypełniającej piknometr przed i po umieszczeniu w niej próbki.

2.3. CZYNNIKI BADAWCZE

Na potrzeby badań opracowano zbiór ważniejszych czynników badawczych charakteryzujących proces badawczy. W badaniach przyjęto ważniejsze następujące czynniki badawcze:

Czynniki wynikowe:

- temperatura mięknięcia próbki wg Vicat'a, °C;
- udarność U , kJ/m²;
- gęstość normalna ρ_n , kg/m³

Czynniki zmienne:

- rodzaj środka porującego, 4 rodzaje;
- masowy udział procentowy środków pomocniczych w próbce: 0,5; 1,5 oraz 3%;
- energia zużyta na złamanie próbki E , kJ;
- pole przekroju poprzecznego próbki A , mm².

Czynniki stałe:

- obciążenie w metodzie Vicat 10 N;
- szybkość nagrzewania 120 K/h (metoda A).

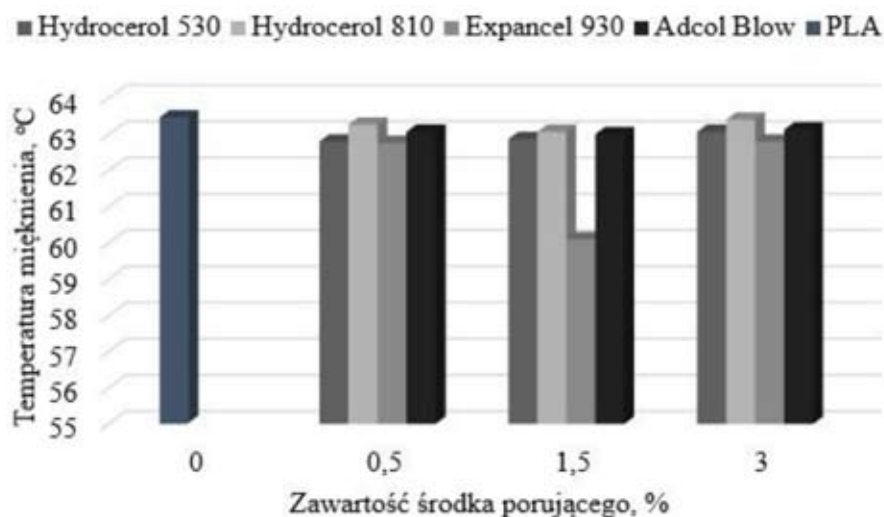
3. WYNIKI BADAŃ

W oparciu o otrzymane wyniki pomiarów i obliczeń sporządzono wykresy zależności wartości średnich temperatury mięknięcia wg Vicata (VST), udarności oraz gęstości normalnej od rodzaju środka porującego i jego udziału masowego. Interpretację graficzną wyników badań przedstawiono na rysunkach 4-6.

Na wykresie 4 przedstawiono zależność temperatury mięknięcia wg Vicata od rodzaju i udziału masowego środków porujących. Dodatek środków pomocniczych powoduje nieznaczne zmniejszenie temperatury mięknięcia w całym badanym zakresie udziału procentowego poroforów w porównaniu do litego tworzywa polimerowego. Oceniając wpływ badanych poroforów najmniejszą wartość temperatury mięknięcia otrzymanych wyprasek wtryskowych obserwuje się przy udziale 3% Hydrocerolu 530. Wartość badanego parametru wynosi 61,67°C, co odpowiada procentowemu spadkowi wynoszącemu 2,72% od wartości początkowej. Najmniejszą różnicę

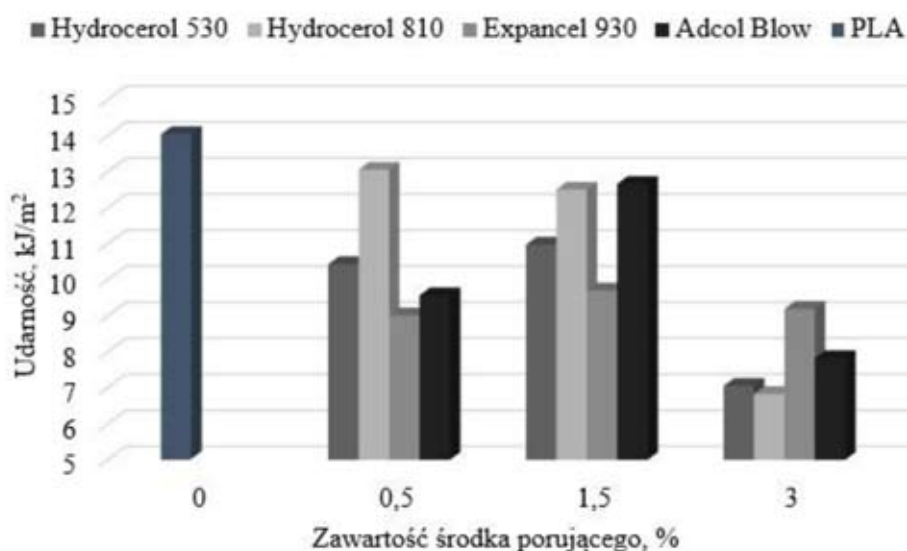
temperatury użytkowania w całym zakresie badanego czynnika zmiennego zaobserwowano podczas badania próbek z Hydrocerolem 810, w których nastąpił spadek VST z 63,40°C (PLA) do 63,27°C przy najmniejszym udziale środka porującego, a więc 0,20%. Zaobserwo-

wane różnice są jednak niewielkie (do 2,72%) i mieszczą się w granicach błędów, co upoważnia do stwierdzenia, że ani rodzaj poroforu ani dodanie go w badanym zakresie udziału masowego, nie wpływa znacząco na wartość temperatury mięknięcia wg Vicata.



Rys. 4. Zależność temperatury mięknięcia wg Vicata od rodzaju i udziału masowego środków porujących

Fig. 4. Vicat softening temperature dependence on the type and mass share of the blowing agents



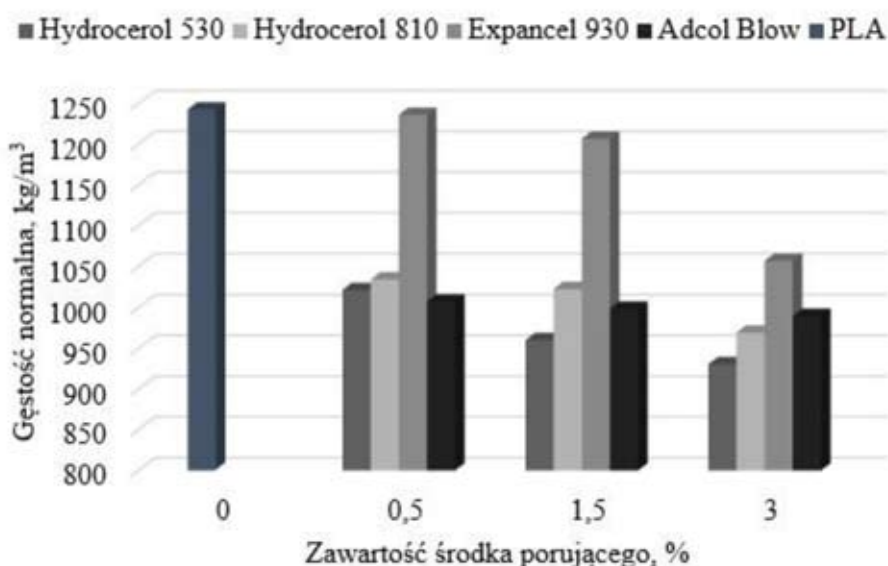
Rys. 5. Zależność udarności od rodzaju i udziału masowego środków porujących

Fig. 5. Impact dependence on type and mass share of blowing agents

Na wykresie 5 zaprezentowano zależność udarności od rodzaju i udziału masowego środków porujących. Dodanie do PLA środków porujących, niezależnie od ich ilości, powoduje spadek udarności. Największy dla Hydrocerolu 810, natomiast najmniejszy dla Expancelu 930. Dodatek Hydrocerolu 810 w ilości 3% powoduje spadek udarności o prawie 51,35%, natomiast dodatek takiej samej ilości Expancelu 930 skutkuje spadkiem udarności otrzymanych wyprasek o 34,54% w stosunku do wartości początkowej. Podsumowując najmniejsze wartości udarności odnoszą się do wyprasek o dużej zawartości poroforu. Wyższa temperatura formy i wyższa temperatura wtryskiwania wpływają również niekorzystnie na udarność. Można to tłumaczyć tym, że w takich warunkach uzyskuje się wypraski z porami o dużej średnicy, co przyczynia się do pogorszenia udarności wytworu [3].

Wartości gęstości normalnej w zależności od udziału masowego oraz rodzaju środka pomocniczego zostały przedstawione w postaci graficznej na rysunku 6. Dodanie poroforów do poliaktydu skutkuje gęstości normalnej w całym badanym zakresie udziału procentowego mody-

fikatora. Największy spadek badanej własności w całym zakresie badanego czynnika zmienego zaobserwowano podczas badania próbek z Hydrocerolem 530, w których nastąpił spadek gęstości z 1242 kg/m^3 (PLA) do 930 kg/m^3 przy największym udziale poroforu, a więc o 25,11% w stosunku do osnowy. Modyfikacja poliaktydu Expancelem 930 (1,5% mas.) wywołała najmniejszy spadek gęstości normalnej do $1235,9 \text{ kg/m}^3$, co daje spadek o 0,54% w porównaniu do wartości początkowej. Spadek gęstości badanych próbek jest spowodowany wzrostem zawartości środka oporującego, co potwierdzają informacje zawarte w literaturze [10, 11, 12]. O gęstości tworzyw porowatych decyduje stosunek objętości fazy stałej do fazy gazowej, a także rozmiar i kształt porów. Powoduje to zwiększenie objętości poliaktydu, a więc i zmniejszenie gęstości otrzymanego wytworu. Zmniejszanie się gęstości otrzymywanych próbek świadczy o efektywnym działaniu zastosowanych środków porujących. Z analizy stanu wiedzy i techniki wynika, że gęstość jest jednym z ważniejszych kryteriów doboru materiałowych cech konstrukcyjnych wytworów z tworzyw.



Rys. 6. Zależność gęstości normalnej od rodzaju i udziału masowego środków porujących

Fig. 6. Normal density dependence on the type and mass share of the blowing agents

4. PODSUMOWANIE

Modyfikacja tworzyw polimerowych środkami pomocniczymi, jakimi są porofory, powoduje zmianę struktury z litej na porowatą lub mikro-porowatą. Właściwości otrzymanych wytworów ściśle zależą od rodzaju i ilości dodanych składników oraz ich mieszalności. Istotny wpływ ma także zastosowany proces przetwórstwa, w tym sposób chłodzenia wytworu znacząco wpływa na charakter struktury, kształt porów i ich koncentrację oraz na inne właściwości fizyczne, jak obniżenie gęstości.

Modyfikowanie tworzyw polimerowych w procesach przetwórstwa umożliwia otrzymywanie wyrobów o nowych właściwościach fizycznych, mechanicznych i użytkowych. Stawia to możliwość poszukiwania nowych kierunków zastosowań takich materiałów. Przeprowadzona modyfikacja polilaktydu środkami porującymi skutkowałą zmianami wszystkich badanych właściwości: cieplnych, mechanicznych i fizycznych. O ile zmniejszenie gęstości wytworu jest korzystnym zjawiskiem to pogorszenie właściwości mechanicznych o 51,35% jest zjawiskiem niepożądanym i ogranicza możliwości aplikacyjne wytworów porowatych.

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

LITERATURA

1. Bieliński M.: *Techniki porowania tworzyw termoplastycznych*, Wydawnictwo Uczelniane Akademii Techniczno-Rolniczej w Bydgoszczy, 2004, 67 – 78.
2. Matuana L. M., Faruk O., Diaz C.: *A. Cell morphology of extrusion foamed poly (lactic acid) using endothermic chemical foaming agent*. *Bioresource technology*, 2009, 100, 23, 5947 - 5954.
3. Bociąga E., Palutkiewicz P.: *Wpływ zawartości poroforu i warunków wtryskiwania na strukturę wyprasek z polipropylenu*. *Polimery*, 2011, 56, 10, 749 – 757.
4. Baldwin D. F., Park C. B., Suh N.P.: *An extrusion system for the processing of microcellular polymer sheets: Shaping and cell growth control*. *Polymer Engineering & Science* 1996, 36, 10, 1425–1435.
5. Palutkiewicz P., Garbacz T.: *Ocena efektywności wybranych środków porujących w procesie wtryskiwania wyprasek z tworzyw termoplastycznych*. *Polimery* 2017, 62, 6, 447 – 456.
6. Kozłowski M., Kozłowska A., Frąckowiak S.: *Materiały polimerowe o strukturze komórkowej*. *Polimery* 2010, 55, 10, 726 – 739.
7. Park C. B., Suh N. P.: *Filamentary extrusion of microcellular polymers using a rapid decompressive element*. *Polymer Engineering & Science*. 1996, 36, 1, 34 – 48.
8. Bociąga E.: *Specjalne metody wtryskiwania tworzyw polimerowych*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne 2008.
9. Corre Y. M., Maazouz A., Duchet J., Reignier J.: *Batch foaming of chain extended PLA with supercritical CO₂: Influence of the rheological properties and the process parameters on the cellular structure*. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2011; 58(1):177 – 188.
10. Bieliński M., Piszczek K.: *Wpływ stopnia dozowania poroforów na wybrane właściwości polietylenu wytłaczanego*, VIII Seminarium Tworzywa Sztuczne w Budowie Maszyn, Kraków 1997, 29-33.
11. Garbacz T., Tor A.: *Wpływ zawartości środka porującego na właściwości użytkowe zewnętrznych powłok kabli*, *Polimery* 2007, 4, 286 – 294.
12. Sikora R., Tor A., Garbacz T.: *Selected issues of cellular extrusion process of polyvinyl chloride coatings*, *Polymer Processing Society Europe/Africa Regional Meeting*, Gothenburg, Sweden 2007.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 02-07-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 24-07-2017