

Rafał MALINOWSKI, Dariusz ŁUBKOWSKI

e-mail: r.malinowski@impib.pl

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Toruń

## Badania wpływu temperatury i czasu suszenia na wybrane właściwości polilaktydu (PLA)

### Wstęp

Jednym z głównych polimerów biodegradowalnych, dla którego opracowuje się nowe technologie i aplikacje jest polilaktyd (PLA) [1–4]. Nie jest on jednak nowym polimerem, ponieważ znany był już w latach 30. XX wieku, a od lat 50. jest on wykorzystywany m.in. w medycynie oraz inżynierii tkankowej. Postęp technologiczny oraz opracowywanie nowych metod wytwarzania tego polimeru przyczyniły się do wzrostu jego masowej produkcji [5]. Jednocześnie stopniowy spadek jego ceny i coraz łatwiejsza dostępność spowodowały, że polimer ten znalazł również zastosowanie w masowej produkcji wytworów codziennego użytku np. opakowań.

Polimer ten wykazuje wiele zalet, głównie takich, jak: łatwość przetwarzania przy użyciu znanych maszyn, urządzeń i technologii, biodegradowalność oraz szerokie możliwości aplikacyjne. Jego wadami są natomiast sztywność, kruchość oraz łatwość sorpcji wilgoci, przez co, w celu zapobiegnięcia jego degradacji, musi być on przed przetworzeniem suszony. Ilość możliwej do zaabsorbowania wilgoci zależy m.in. od struktury morfologicznej PLA, którego mery mogą wykazywać różną chiralność.

W związku z obecnymi w monomerze PLA tj. w laktydzie (LA) dwoma centrami chiralności, podczas prowadzenia procesu jego polimeryzacji, można otrzymać PLA o różnych właściwościach. Zależą one głównie od mechanizmu, według którego przebiega polimeryzacja oraz od struktury stereochemicznej LA biorącego udział w tej polimeryzacji. Wprowadzenie do łańcucha polimerowego PLA merów o odmiennej chiralności (L i D) zmniejsza jego zdolność do krystalizacji. Powoduje to jednocześnie zwiększenie możliwości sorpcji wilgoci w PLA, co ułatwia również proces degradacji tego polimeru [6].

Enancjomery L(+)-PLA lub D(-)-PLA charakteryzują się dużą wytrzymałością na rozciąganie (60 MPa) i małym wydłużeniem względnym przy zerwaniu (3%). Mają takie same wartości temperatury zeszklenia (65°C) i topnienia (160÷170°C). Ponadto charakteryzują się dużym stopniem krystaliczności (do 60%) oraz gęstością (1,2÷1,3 g/cm<sup>3</sup>). Wraz ze wzrostem stopnia racemizacji PLA następują istotne zmiany we właściwościach tego polimeru. Racemat (L,D PLA) ma gorsze właściwości mechaniczne, mniejszą temperaturę zeszklenia (57°C) od enancjomerów L(+)-PLA i D(-)-PLA, a także jest amorficzny i szybciej ulega procesowi biodegradacji [7].

PLA może być poddawany wielokrotnemu przetwarzaniu, tym bardziej, że jest to tworzywo drogą, a jego światowa zdolność produkcyjna jest stosunkowo niewielka. Jednym z najistotniejszych etapów w procesie jego przetwarzania jest etap suszenia [8, 9]. Dodatkowo recykling materiałowy PLA może być szczególnie korzystny zwłaszcza w produkcji wytworów termoformowanych, gdzie występuje znaczna ilość odpadów.

### Cel i zakres pracy

Celem pracy było zbadanie wpływu temperatury i czasu suszenia PLA na jego wybrane właściwości. Zakres pracy obejmował przeprowadzenie badań suszenia PLA w różnych temperaturach, wykonanie badań krystalizacji izotermicznej i oznaczenia entalpii topnienia próbek po krystalizacji izotermicznej oraz przeprowadzenie badań masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR).

### Materiał badawczy

Jako materiał badawczy zastosowano polilaktyd (L, D PLA) typ 2002D (NatureWorks LLC, USA) o średniej masie cząsteczkowej

$M = 79\,000$ , zawierający 96,5% merów L i 3,5% merów D, przeznaczony do wytwarzania – w procesie termoformowania – sztywnych folii.

### Metodyka badań

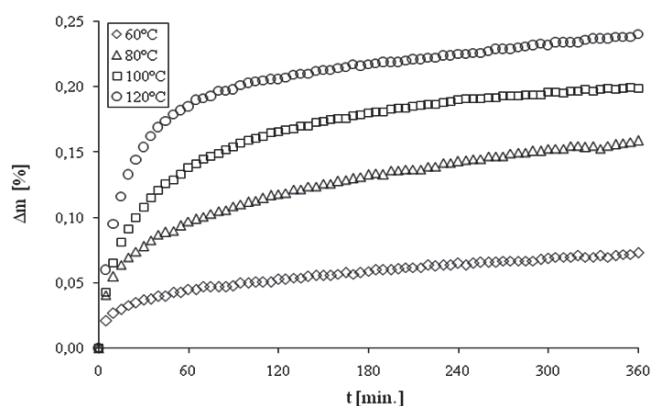
Badania suszenia granulatu PLA wykonano przy użyciu wago-suszarki RADWAG MAX 50/1 (RADWAG, Polska). Badania prowadzono w czasie 6 godzin w następujących temperaturach: 60, 80, 100, 120°C. W czasie suszenia polimeru w danej temperaturze rejestrowano procentowy ubytek wilgoci ( $\Delta m$ ) w odstępach czasowych co 5 minut.

Badania metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) wykonano na aparacie TA 2920 (TA Instruments, USA). Badania krystalizacji izotermicznej prowadzono w temperaturach: 85, 100, 115, 130°C do momentu pojawienia się amplitudy piku – nie dłużej jednak niż w czasie 8 godzin. Połórkowy czas krystalizacji ( $t_{1/2}$ ) został wyznaczony na podstawie pola powierzchni pod krzywą krystalizacji izotermicznej, w oparciu o procedury obliczeniowe firmowego oprogramowania aparatu. Termogramy DSC próbek badawczych po krystalizacji izotermicznej wykonano w atmosferze azotu, w zakresie temperatur od 30 do 190°C, ze stałą prędkością ogrzewania równą 10°C/min.

Badania masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) wykonano zgodnie z normą PN EN ISO 1133:2006 przy użyciu plastomeru kapilarnego typu LMI 4003 (Dynisco, Niemcy). Badania MFR prowadzono dla PLA suszonego w temperaturze 75°C, a próbki do oznaczeń tego wskaźnika pobierano w odstępach czasowych co 15 minut, przy czym ostatnią próbkę pobrano po czasie 6 godzin.

### Wyniki badań i dyskusja

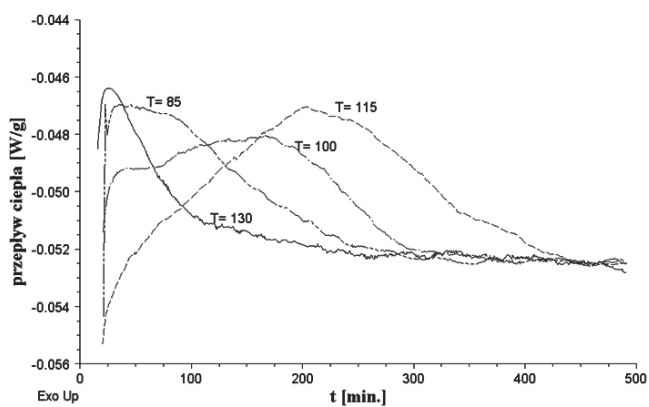
Zmiany procentowego ubytku wilgoci ( $\Delta m$ ) w czasie ( $t$ ) suszenia PLA przedstawiono na rys. 1. Z przeprowadzonych badań wynika, że największe zmiany ubytku wilgoci zachodzą w ciągu pierwszej godziny suszenia PLA. Dalsze suszenie tego polimeru w mniejszym stopniu wpływa na ubytek wilgoci. Może być to związane z zachodzeniem innych procesów prowadzących do zmian w strukturze polimeru, a tym samym do utrudnienia desorpcji wilgoci z PLA. Otrzymane wyniki badań wskazują również, że wraz ze wzrostem temperatury suszenia następuje wzrost ubytku wilgoci. Największy ubytek wilgoci zaobserwowano w przypadku suszenia PLA w temperaturze 120°C oraz przy maksymalnym czasie suszenia równym 6 godzin. Dla tych parametrów maksymalny ubytek wilgoci wyniósł 0,24%.



Rys. 1. Zależność ubytku wilgoci ( $\Delta m$ ) od czasu ( $t$ ) suszenia PLA

Temperatura suszenia PLA – szczególnie w zakresie od 100 do 120°C – może istotnie wpływać na strukturę morfologiczną tego polimeru. Z uwagi na ten fakt, wykonano także badania procesu krystalizacji PLA w warunkach izotermicznych.

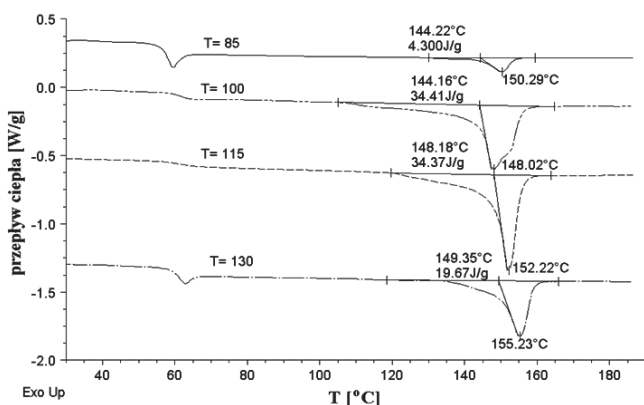
Na podstawie otrzymanych wyników badań pokazanych na rys. 2 można stwierdzić, że największą szybkość krystalizacji PLA wykazuje w temperaturach 100 oraz 115°C. Krótszy połowkowy czas krystalizacji ( $t_{1/2} = 156$  min.) próbki krystalizowanej w temperaturze 100°C wskazuje na to, iż proces ten zachodzi szybciej, niż w przypadku próbki krystalizowanej w temperaturze 115°C, dla której połowkowy czas krystalizacji jest znacznie dłuższy ( $t_{1/2} = 227$  min).



Rys. 2. Zmiana ciepła w czasie izotermicznej krystalizacji próbek w różnych temperaturach

Różne wartości połowkowego czasu krystalizacji próbek, krystalizowanych izotermicznie w temperaturach 100 i 115°C (dla których występują zbliżone wartości entalpii topnienia), mogą wynikać z różnych szybkości wzrostu kryształitów oraz z różnej wielkości tych kryształitów. W temperaturze 100°C, w związku z większą szybkością nukleacji powstaje prawdopodobnie większa ilość drobnych kryształitów. W temperaturze 115°C, w związku z mniejszą szybkością nukleacji, powstaje prawdopodobnie mniejsza ilość kryształitów, ale za to o większych rozmiarach. Możliwość utworzenia struktury grubokryształicznej jest mniej korzystna ze względu na zmniejszoną przenikalność światła i zwiększony stopień zamglenia [10].

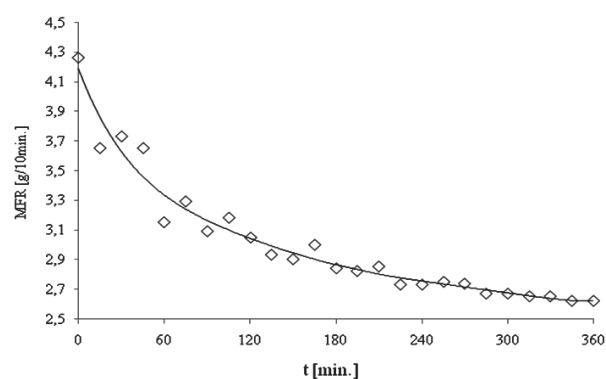
Na rys. 3 przedstawiono wyniki badań zmian entalpii topnienia próbek krystalizowanych izotermicznie w różnych temperaturach. Mniejsze wartości entalpii topnienia próbek krystalizowanych w temperaturach 85 i 130°C wskazują na mały stopień ich krystaliczności, co oznacza że procesy krystalizacji w tych temperaturach zachodzą wolniej niż w temperaturach 100 i 115°C. Dla obu temperatur, w których procesy krystalizacji zachodzą najszybciej, wartości entalpii topnienia są największe i wynoszą w obu przypadkach około 34 J/g. Na tej podstawie można oszacować maksymalny stopień krystaliczności badanej odmiany PLA. Przy założeniu, że entalpia topnienia 100% krystalicznego PLA wynosi około 110 J/g [11–14], to maksymalny stopień krystaliczności badanej próbki wynosi około 31%.



Rys. 3. Termogram DSC próbek PLA po izotermicznej krystalizacji

Otrzymana wartość stopnia krystaliczności badanej próbki jest o połowę mniejsza od największego stopnia krystaliczności, jaki można uzyskać dla PLA. Jest to związane z tym, że badana odmiana PLA zawiera 3,5% merów D, które zaburzają regularną budowę makrocząsteczki. Skutkiem tego są ograniczone możliwości rotacji łańcuchów polimerowych lub ich segmentów, a tym samym utrudniona jest orientacja tych łańcuchów.

Wykonane badania krystalizacji izotermicznej wskazują na to, że podczas suszenia PLA w zakresie temperatur od 100 do 115°C mogą zachodzić istotne zmiany w strukturze polimeru. W celu zapobiegnięcia lub ograniczenia zmian strukturalnych w PLA należy go suszyć w temperaturze poniżej 85°C. Czas suszenia PLA określono na podstawie otrzymanych wyników badań MFR próbek suszonych w różnym czasie (Rys. 4).



Rys. 4. Zależność masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) od czasu ( $t$ ) suszenia PLA

Stwierdzono, że wskaźnik ten nie ulega istotnym zmianom po czasie suszenia, który wynosi co najmniej 4 godziny. Otrzymane wyniki badań MFR wskazują na to, że największe zmiany w wartości tego wskaźnika zachodzą w ciągu pierwszej godziny. Zmiany te korelują również z wynikami badań przedstawionymi na rys. 1.

## Wnioski

Na podstawie przedstawionych wyżej wyników badań można stwierdzić, że przed procesem przetwórstwa PLA powinien być suszony. Obecność wilgoci w polimerze prowadzi do wzrostu wartości MFR, co może świadczyć o degradacji tego polimeru. Ponadto w temperaturze suszenia PLA powyżej 85°C mogą zachodzić zmiany strukturalne związane z krystalizacją polimeru. Obecność w makrocząsteczkach PLA merów o odmiennej chiralności prowadzi do obniżenia jego stopnia krystaliczności, co może zwiększać podatność tego polimeru na częściową degradację. W celu zapobiegnięcia lub ograniczenia procesu degradacji PLA, korzystnie jest go suszyć w czasie co najmniej 4 godzin i w temperaturze 75°C.

## LITERATURA

- [1] D. Garlotta: J. Polym. Environ., **2**, (2001).
- [2] O. Martin, L. Averous: Polymer, **42**, (2001).
- [3] Pat. USA, 2 668 162 (1954).
- [4] J. Gołębiwski, E. Gibas, R. Malinowski: Polimery, **53**, nr 11/12 (2008).
- [5] <http://www.european-bioplastics.org>
- [6] A. Duda, S. Penczek: Polimery **48**, nr 1 (2003).
- [7] A. Duda: Przemysł Chemiczny, **82**, nr 8/9 (2003).
- [8] K. Pepliński: Plastics Review, **67**, nr 3 (2007).
- [9] A. Gałęski, E. Piórkowska, M. Pluta, Z. Kuliński, R. Masirek: Polimery, **50**, nr 7/8 (2005).
- [10] T. Sterzyński: Polimery, **45**, nr 11/12 (2000).
- [11] X. Yuan, A. T. Mak, K. W. Kwok, B. K. O. Yung, K. Yao: J. Appl. Polym. Scie. **81**, (2001).
- [12] E. Mauro, N. Lopez-Rodriguez, J. R. Sarasua: Macromolecules, **39**, (2006).
- [13] N. Ninomiya, K. Kato, A. Fujimori, T. Masuko: Polymer, **48**, (2007).
- [14] J. R. Sarasua, R. E. Prud'home, M. Wisniewski, A. Le Borgne, N. Spassky: Macromolecules, **31**, (1998).