

Rafał MALINOWSKI, Dariusz ŁUBKOWSKI

e-mail: r.malinowski@impib.pl

Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Toruń

Zmiany wybranych właściwości polilaktydu zachodzące pod wpływem jego trzykrotnego przetwarzania

Wstęp

Biodegradowalne tworzywa polimerowe coraz częściej odgrywają istotną rolę już nie tylko w zastosowaniach specjalistycznych takich, jak medycyna i inżynieria tkankowa [Zhang, Chen, 2010; Rao i inni., 2010; Wang i inni, 2010; Gunatillake, Adhikari, 2003], ale także w zastosowaniach masowych np. w produkcji wytworów codziennego użytku (głównie opakowań). Pomimo tego, że ich udział masowy wśród wszystkich tworzyw polimerowych jest niewielki (poniżej 1%), to obserwuje się dynamiczny rozwój ich produkcji światowej. Tworzywa te – poza wieloma cennymi zaletami charakterystycznymi dla klasycznych tworzyw petrochemicznych – są całkowicie biodegradowalne lub kompostowalne, a czas ich rozkładu w tych procesach może być sterowany poprzez modyfikowanie ich właściwości już na etapie otrzymywania polimeru. Jednym z argumentów za opracowywaniem nowych technologii wytwarzania tych tworzyw są wady klasycznych tworzyw petrochemicznych, do których należy m.in. odporność na foto- i biodegradację zapewniająca z jednej strony długą żywotność i użyteczność tych materiałów, a z drugiej powodująca powstawanie problemów związanych z ochroną środowiska naturalnego oraz ich składowaniem i recyklingiem [Dyrektywa 94/62/EC; Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach; Ustawa z dnia 11 maja 2001 r. o opakowaniach i odpadach opakowaniowych; Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 30 czerwca 2001 r.; Brandrup, 1999].

Natomiast w przypadku tworzyw biodegradowalnych ich wadą może być to, że podczas ich biodegradacji np. w warunkach kompostowania przemysłowego nie zyskujemy korzyści, jakie moglibyśmy uzyskać podczas recyklingu materiałowego, recyklingu surowcowego, czy też recyklingu energetycznego. Procesy biodegradacji w tych warunkach uniemożliwiają odzyskanie polimeru i ponowne jego przetworzenie, odzyskanie monomerów i oligomerów do ich ponownego wykorzystania w procesie polimeryzacji oraz wykorzystanie dużej wartości opałowej polimerów w procesie recyklingu energetycznego (Tab. 1).

Tab. 1. Wartości opałowe wybranych materiałów [Unitika – materiały firmowe, 2011]

Materiał	Wartość opałowa [MJ/kg]
Węgiel kamienny	29-30
Węgiel brunatny	19
Drewno	19-21
Papier	11-13
PE, PP	42
PS	40
PVC	18
PLA	19

Wielokrotne przetwarzanie polimerów biodegradowalnych może być więc korzystne ze względu na ich wysoką cenę wynikającą m.in. ze znacznych kosztów wytwarzania tych polimerów. Może być także korzystne ze względu na występowanie dużych ilości odpadów poprodukcyjnych. Jednym z ważniejszych polimerów biodegradowalnych, który może stać się znaczącym polimerem w XXI wieku jest polilaktyd (PLA). Jest on termoplastycznym poliestrem wytwarzanym z surowców odnawialnych ulegającym biodegradacji w warunkach kompostowania przemysłowego. Ma on dobre właściwości fizykochemiczne i może w niedalekiej przyszłości odgrywać kluczową rolę w wielu dziedzinach gospodarki (zarówno w zastosowaniach specjalistycznych, jak i masowych). PLA można przetwarzać za pomocą znanych maszyn, urządzeń i technologii takich, jak: wytłaczanie, wtryskiwanie, wytłaczanie z roz-

dmuchiwaniami lub termoformowanie. W związku z koniecznością pozyskiwania surowców roślinnych do jego wytwarzania, przewiduje się, że będzie on stymulatorem wzrostu produkcji rolnej na świecie. Wskazuje się także na korzystny wpływ PLA na ograniczanie zanieczyszczeń środowiska naturalnego, co jest bezpośrednio związane z jego biodegradowalnością [Gołbiewski i inni, 2008; Malinowski, 2008; Foltynowicz, Jakubiak, 2002; Duda, Penczek, 2003; Auras (Ed), 2010; Żakowska, 2006; Żenkiewicz i inni, 2009; Garlotta, 2001; Okada, 2002; Lim i inni 2008; Piórkowska i inni, 2009; Ljungberg, Wesselen, 2002; Martin, Averous, 2001; Sarasua i inni, 1998].

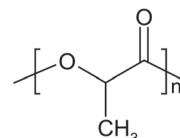
Celem pracy było zbadanie wpływu trzykrotnego przetworzenia PLA na jego wybrane właściwości oraz na możliwość wykorzystania jego regranulatów. Należy także zwrócić uwagę na fakt, że proces wielokrotnego przetwarzania wiąże się ze zmianami strukturalnymi polimeru. Zmiany te wywołane są wpływem naprężeń ścinających, ciśnienia, temperatury, atmosfery i innych czynników, przez co właściwości tworzyw przetworzonych są inne niż właściwości tworzyw wyjściowych [Kozłowski, 1999].

Część eksperymentalna

Materiały badawcze

W pracy wykorzystano następujący materiał:

- Polilaktyd (PLA), typ 2002D (NatureWorks®, USA), przeznaczony do wytwarzania sztywnych folii do termoformowania, zawierający 3,5% merów *D* i 96,5% merów *L*, którego strukturę przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Wzór strukturalny PLA

Aparatura badawcza

W pracy wykorzystano następującą aparaturę badawczą:

- laboratoryjną wtryskarkę hydrauliczną typ *Battenfeld Plus 35/75* (*Battenfeld GmbH*, Niemcy) o średnicy ślimaka $D = 22$ mm i długości $L/D = 17$, wyposażoną w dyszę zamykaną igłowo,
- młynek nożowy (*WANNER*, Niemcy) o wymiarze wirnika nożowego 130×150 mm, maksymalnej prędkości obrotowej noży wynoszącej 224 obr/min, o liczbie noży stałych = 2 i liczbie noży ruchomych = 9 oraz o średnicy oczek sita wynoszącej 6 mm,
- wytłaczarkę dwuślimakową współbieżną typ *BTSK 20/40D* (*Bühler*, Niemcy) o segmentowej budowie układu uplastyczniającego, średnicy ślimaków $D = 20$ mm i stosunku $L/D = 40$,
- plastometr kapilarny typu *LMI 4003* (*Dynisco*, Niemcy),
- laboratoryjną maszynę wytrzymałościową *TIRAtest 27025* (*TIRA Maschinenbau GmbH*, Niemcy),
- *Spherical Hazemerer BS 2782* (*Diffusion Systems LTD*, Anglia),
- spektrometr *Spectro-Guide Sphere Gloss* (*BYK Gardner GmbH*, Niemcy),
- skaningowy kalorymetr różnicowy *DSC 822e/700* (*Mettler Toledo*, Szawajcaria).

Metodyka badań

W pracy zastosowano następującą metodykę badawczą:

- W pierwszym etapie pracy wykonano badania fizykochemiczne granulatu wyjściowego PLA (oznaczonego symbolem P0) oraz wtry-

śnięto z tego granulatu kształtki (wioselka), które również oznaczono symbolem P0. Wtryskiwanie prowadzono przy następujących temperaturach poszczególnych stref cylindra wtryskarki: 190°C, 200°C i głowicy: 200°C oraz przy stałej prędkości obrotowej ślimaków wynoszącej 150 min⁻¹.

- Część kształtek P0 przeznaczono do badań, a część zmielono przy użyciu młynka nożowego, po czym przemiał przetworzono za pomocą wylączarki dwuślimakowej współbieżnej otrzymując PLA przetworzony jednokrotnie (oznaczony symbolem P1).
- Proces wytłaczania regranulatu P1 prowadzono przy następujących temperaturach poszczególnych stref cylindra wylączarki dwuślimakowej współbieżnej: 180°C, 190°C, 190°C, 190°C i głowicy: 190°C, przy stałej prędkości obrotowej ślimaków wynoszącej 250 min⁻¹ oraz z odgazowaniem swobodnym (przy ciśnieniu atmosferycznym) i wymuszonym (przy ciśnieniu – 0,8 atm). Do wytłaczania zastosowano specjalną konfigurację ślimaków składających się z elementów ugniatających o różnych:
 - kącie między osiami symetrii krzywek,
 - liczbie elementów krzywkowych,
 - długości elementów,
 - kierunku pochylenia pozornej linii śrubowej elementów krzywkowych.
- Część otrzymanego regranulatu P1 przeznaczono do badań, a z części wtrysnięto kształtki (oznaczone symbolem P1) w takich samych warunkach, jak kształtki P0. Następnie część kształtek P1 zmielono, po czym przemiał przetworzono za pomocą wylączarki dwuślimakowej współbieżnej otrzymując PLA przetworzony dwukrotnie (oznaczony symbolem P2), z którego również otrzymano kształtki oznaczone tym samym symbolem.
- W analogiczny sposób otrzymano granulaty i kształtki PLA przetworzonego trzykrotnie (oznaczone symbolem P3).
- Badania MFR przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 1133:2006 przy użyciu plastometru kapilarnego. Badania prowadzono w temperaturze 190°C i pod obciążeniem tłoka 2,16 kg.
- Badania wytrzymałości na rozciąganie wykonano zgodnie z normami PN-EN ISO 527-1:1998 i PN-EN ISO 527-2:1998, przy prędkości rozciągania 50 mm/min.
- Badania kolorymetryczne wykonano przy użyciu spektrometru. Urządzenie kalibrowano na standardach bieli i czerni, a za wynik badania przyjmowano średnią arytmetyczną z dziesięciu pomiarów.
- Badania współczynnika przepuszczalności światła wykonano zgodnie z normą ASTM D1003-92.
- Badania metodą DSC wykonano w zakresie temperatur od 25 do 200°C ze stałą szybkością ogrzewania 20°C/min. w atmosferze powietrza. Do wyznaczenia stopnia krystaliczności przyjęto jako entalpię topnienia 100% krystalicznego PLA wartość równą 95 J/g [Sosnowski, 2001].

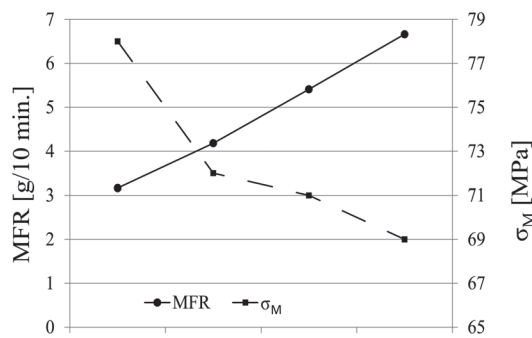
Wyniki badań

Wyniki badań masowego wskaźnika (MFR) szybkości płynięcia oraz wytrzymałości (σ_M) na rozciąganie przedstawiono na rys. 2. Z badań wynika, że wartość MFR trzykrotnego przetworzenia PLA zwiększa się, co świadczy o degradacji PLA. Wzrost ten jest niemal prostoliniowy, a wartość MFR trzykrotnie przetworzonego PLA jest ponad dwukrotnie większa niż PLA nieprzetworzonego.

Z danych przedstawionych na rys. 2 wynika również, że wraz ze wzrostem krotności przetworzenia PLA następuje spadek σ_M tego polimeru. Poza tym można zauważyć, że największe zmiany w σ_M zachodzą po pierwszym przetworzeniu, po którym następuje spadek σ_M o około 8%. Kolejne przetworzenia PLA powodują mniejsze spadki σ_M . Świadczy o tym wartość σ_M próbki P3, która jest mniejsza o około 4% niż wartość σ_M próbki P1.

Degradację PLA zaobserwowano również podczas jego wytłaczania, gdzie następował spadek wartości niektórych parametrów tego procesu (tab. 2), głównie takich, jak:

- pobór mocy,
- moment obrotowy silnika wylączarki,
- temperatura tworzywa w głowicy,
- ciśnienie tworzywa w głowicy.



Rys. 2. Wyniki badań masowego wskaźnika (MFR) szybkości płynięcia i wytrzymałości (σ_M) na rozciąganie

Tab.2. Zmiany niektórych parametrów wielokrotnie wytłaczanego PLA

Rodzaj próbki	P0	P1	P2	P3
Pobór prądu [kW]	1,22	1,13	0,96	0,92
Moment obrotowy [Nm]	25	22	19	17
Temperatura w głowicy [°C]	210	208	204	200
Ciśnienie w głowicy [bar]	26	23	18	15

W wyniku trzykrotnego przetworzenia PLA zaobserwowano także zmianę barwy poszczególnych próbek, która została skwantyfikowana, a poszczególne parametry (L , a , b) charakteryzujące tę barwę zostały przedstawione w tab. 3.

Tab. 3. Wyniki badań kolorymetrycznych trzykrotnie przetworzonego PLA

Próbka	L	a	b
P0	88,03	0,73	6,90
P1	86,25	0,08	9,55
P2	84,78	-0,35	11,50
P3	81,60	-0,13	13,00

Parametr L określa jasność danego materiału, która zmienia się od barwy czarnej ($L = 0$) do barwy białej ($L = 100$). Parametry „ a ” i „ b ” określają barwę materiału. Parametr „ a ” przedstawia udział barwy zielonej lub czerwonej, przy czym odcienie koloru zielonego mają wartość ujemną, a odcienie koloru czerwonego wartość dodatnią. Parametr „ b ” przedstawia udział barwy niebieskiej lub żółtej, przy czym odcienie koloru niebieskiego mają wartość ujemną, a odcienie koloru żółtego wartość dodatnią.

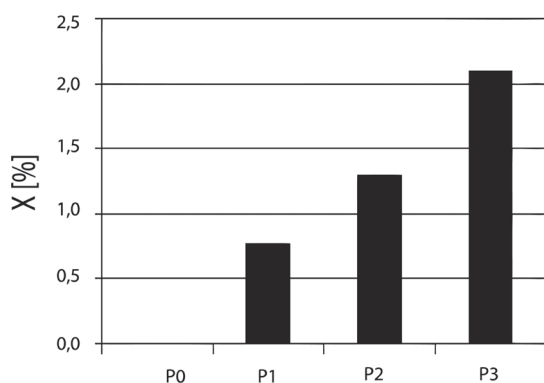
Z badań przedstawionych w tab. 3 wynika, że na skutek trzykrotnego przetworzenia PLA następuje zmiana barwy tego tworzywa z jaśniejszej (próbka P0, $L = 88,03$) na ciemniejszą (próbka P3, $L = 81,60$). Nieznacznie zmienia się parametr „ a ”, natomiast istotnie zmienia się parametr „ b ”, co świadczy o zmianie odcienia barwy na bardziej żółtą. Na podstawie badań można stwierdzić, że w wyniku wielokrotnego przetwarzania PLA materiał staje się coraz bardziej ciemny i żółty. Zmiana barwy na ciemniejszą może być związana z wtórzeniami do osnowy PLA zanieczyszczeń będących wynikiem wielokrotnego powtarzania kilku operacji technologicznych lub może świadczyć o zachodzeniu procesu degradacji i tworzeniu się nowych grup absorbujących promieniowanie o innej długości fali. Na podstawie wykonanych wcześniej badań (Rys. 2) można stwierdzić, że zmiana barwy wynika raczej z degradacji PLA, niż z obecności zanieczyszczeń.

Wielokrotnie przetworzony PLA charakteryzuje się również gorszymi właściwościami optycznymi tzn. wraz ze wzrostem krotności przetworzenia zmniejsza się współczynnik przepuszczalności światła przez próbki z PLA. Wyniki badań tego współczynnika pokazano w tab. 4.

Tab. 4. Wyniki badań współczynnika przepuszczalności światła

Rodzaj próbki	Współczynnik przepuszczalności światła τ [%]
P0	88,2
P1	85,3
P2	83,1
P3	80,4

Trzykrotnie przetworzony PLA wykazuje ponadto zmiany w strukturze krystalicznej, tzn. charakteryzuje się większym stopniem krystaliczności niż PLA nieprzetworzony (Rys. 3).



Rys. 3. Zmiany stopnia (X) krystaliczności trzykrotnie przetworzonego PLA

Z rys. 3 wynika, że na skutek trzykrotnego przetworzenia PLA zwiększa się wartość stopnia (X) krystaliczności, a tym samym zwiększa się entalpia topnienia poszczególnych regranulatów. Zmiana ta może wynikać z obecności w przetwarzanym materiale śladowych ilości zanieczyszczeń, mogących pełnić rolę środków nukleujących. O obecności tych zanieczyszczeń może świadczyć zmiana barwy PLA na ciemniejszą w wyniku jego wielokrotnego przetwarzania (Tab. 3). Bardziej prawdopodobna może być jednak hipoteza mówiąca o tym, że wzrost stopnia krystaliczności wynika z degradacji PLA i tworzenia się krótszych makrocząsteczek mogących łatwiej orientować się i tworzyć struktury uporządkowane. Poza tym większy stopień krystaliczności może być związany z utrudnioną przepuszczalnością światła, co byłoby zgodne z wynikami badań zestawionymi w tab. 4.

Badania metodą DSC nie wykazały natomiast istotnych różnic w położeniu temperatur zeszklenia i topnienia poszczególnych próbek.

Wnioski

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że PLA ulega degradacji w wyniku jego trzykrotnego przetworzenia. Zwiększa się jego masowy wskaźnik szybkości płynięcia oraz zmniejsza się wytrzymałość na rozciąganie – szczególnie po pierwszym przetworzeniu. Pogarszają się także właściwości optyczne PLA, tj. obniża się jego współczynnik przepuszczalności światła oraz zmienia się barwa na ciemniejszą i bardziej żółtą. Z uzyskanych wyników badań DSC stwierdzono, że wielokrotne przetwarzanie PLA powoduje wzrost stopnia jego krystaliczności, co wynika prawdopodobnie z tworzenia się krótszych makrocząsteczek PLA, które mogą łatwiej tworzyć struktury krystaliczne. Pogorszone właściwości mechaniczne, reologiczne oraz optyczne – w wyniku trzykrotnego przetworzenia PLA – nie wykluczają jednak całkowicie tego tworzywa do wykorzystania go w celu wytwarzania przynajmniej niektórych wytworów lub jako recyklat dodawany w niewielkiej ilości do PLA pierwotnego. Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że PLA może być trzykrotnie przetwarzany, tym bardziej, że proces technologiczny związany z wielokrotnym przetwarzaniem tego polimeru nie jest utrudniony.

LITERATURA

Auras R.A. (Ed), Lim L.T., Selke S.E.M., Tsuji H., 2010. *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, Wiley
 Brandrup J., 1999. Ecology and economy of plastic recycling. *Macromolecular Symposia* **144**, 439-463. DOI: 10.1002/masy.19991440141
 Duda A., Penczek S., 2003. Polilaktyd [poli(kwas mlekowy)]: synteza, właściwości i zastosowania. *Polimery* **48**, nr 1, 16-27
 Dyrektywa 94/62/EC Rady i Parlamentu Europejskiego z 15 grudnia 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych [OJ L365 31/12/1994];

zmieniona dyrektywa 2004/12/WE [OJ L047, 18/02/2004]; zmieniona dyrektywa 2005/20/WE [OJ L070, 16/03/2005]
 Foltynowicz Z., Jakubiak P., 2002. Poli(kwas mlekowy) - biodegradowalny polimer otrzymywany z surowców roślinnych *Polimery* **47**, nr 11-12, 769-774
 Garlotta D., 2001. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *J. Polym. Environ.* **9**, nr 2, 63-84
 Gołębiewski J., Gibas E., Malinowski R., 2008. Wybrane polimery biodegradowalne – otrzymywanie, właściwości, zastosowanie. *Polimery* **53**, nr 11-12, 799-807
 Gunatillake P.A., Adhikari R., 2003. Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering *Eur. Cells Mater.* **5**, 1-16
 Kozłowski M., 1999. Przetwórstwo wielokrotne a właściwości tworzyw sztucznych, Konferencja „Recykling tworzyw sztucznych”, Ustroń
 Lim L.T., Auras R., Rubino M., 2008. Processing technologies for poly(lactic acid). *Prog. Polym. Sci.* **33**, nr 8, 820-852. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004
 Ljungberg N., Wesselen B., 2002. The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) *J. Appl. Polym. Sci.* **86**, nr 9, 1227-1234. DOI: 10.1002/app.11077
 Malinowski R., 2008. Polimery biodegradowalne, *TEKA Komisji Budowy i Eksploatacji Maszyn, Elektrotechniki, Budownictwa PAN* Oddział w Lublinie, Tom II, Wyd. Uniwersytetu Przyrodniczego, Lublin, 103
 Martin O., Averous L., 2001. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems *Polymer* **42**, 6209-6219. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00086-6
 Okada M., 2002. Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Prog. Polym. Sci.* **27**, nr 1, 87-133. DOI: 10.1016/S0079-6700(01)00039-9
 Piórkowska E., Kuliński Z., Gadzinowska K., 2009. Plastyfikacja polilaktidu. *Polimery* **54**, nr 2, 83-90
 Rao U., Kumar R., Balaji S., Sehgal P.K., 2010. A Novel Biocompatible Poly (3-hydroxy-co-4-hydroxybutyrate) Blend as a Potential Biomaterial for Tissue Engineering. *J. Bioact. Compat. Polym.* **25**, nr 5, 419-436. DOI: 10.1177/0883911510369037
 Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 14 czerwca 2007 r. w sprawie rocznych poziomów odzysku i recyklingu odpadów opakowaniowych i użytkowych, Dz.U. 2007, Nr 109, poz. 752
 Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 30 czerwca 2001 r. w sprawie rocznych poziomów odzysku i recyklingu odpadów opakowaniowych i użytkowych, Dz.U. 2001, Nr 69, poz. 719
 Sarasua J.R., Prud'homme R.E., Wisniewski M., Borgne A.L., Spassky N., 1998. Crystallization and Melting Behavior of Poly(lactides) *Macromolecules* **31**, nr 12, 3895-3905. DOI: 10.1021/ma971545p
 Sosnowski S., 2001. Poly(l-lactide) microspheres with controlled crystallinity. *Polymer* **42**, 637-643. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00362-1
 Unitika – materiały firmowe, 2011: <http://www.unitika.co.jp/terramac/e/how/index.html>
 Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach, Dz.U. 2001, Nr 62, poz. 628 z późniejszymi zmianami
 Ustawa z dnia 11 maja 2001 r. o opakowaniach i odpadach opakowaniowych, Dz.U. 2001, Nr 63, poz. 638 z późniejszymi zmianami
 Wang X., Sui S., Yan Y., Zhang R., 2010. Design and Fabrication of PLGA Sandwiched Cell/Fibrin Constructs for Complex Organ Regeneration. *J. Bioact. Compat. Polym.* **25**, nr 3, 229-240. DOI: 10.1177/0883911510365661
 Zhang H., Chen Z., 2010. Fabrication and Characterization of Electrospun PLGA/MWNTs/ Hydroxyapatite Biocomposite Scaffolds for Bone Tissue Engineering. *J. Bioact. Compat. Polym.* **25**, nr 3, 241-259. DOI: 10.1177/0883911509359486
 Żakowska H., 2006. Polilaktyd – uniwersalny biodegradowalny polimer do produkcji opakowań. *Chemical Review* nr 7, 54
 Żenkiewicz M., Richert J., Rytlewski P., Moraczewski K., Stepczyńska M., Karasiewicz T., 2009. Characterisation of multi-extruded poly(lactic acid) *Polym. Test.* **28**, nr 4, 412-418