

Agnieszka RICHERT¹⁾, Ewa OLEWNIK-KRUSZKOWSKA²⁾, Iwona TARACH²⁾

¹⁾ Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Przetwórstwa Materiałów Polimerowych w Toruniu, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 87-100 Toruń, e-mail: a.richert@impib.pl

²⁾ Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Chemii Fizycznej i Fizykochemii Polimerów, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

Wpływ stearynianu wapnia na zmiany wybranych właściwości kompozytów polilaktydowych

Streszczenie: W pracy przedstawiono wpływ stearynianu wapnia o zawartości 0,2; 0,6 i 1,0 % mas. na zmianę wybranych właściwości fizykochemiczne polilaktydu. Badanymi parametrami były: wytrzymałość na rozciąganie i naprężenie przy zerwaniu, masowy wskaźnik szybkości płynięcia, połysk, transmitancja światła i zamglenie folii oraz przenikalność pary wodnej. Uzyskane wyniki świadczą o uzyskaniu interesującego materiału polimerowego, zwłaszcza pod kątem właściwości barierowych.

Słowa kluczowe: polilaktyd, dodatek do żywności, przenikalność pary wodnej

THE IMPACT OF CALCIUM STEARATE TO CHANGE SELECTED PROPERTIES OF POLYLACTIDE COMPOSITES

Abstract: The influence of calcium stearate at concentration of 0,2; 0,6 and 1,0 % by mass. on selected physicochemical properties of polylactide has been presented in this work. The test parameters were: tensile strength (1) and tensile stress at break, melt flow rate, gloss, light transmittance and haze of a film and water vapor permeability. The results testify to get the interested polymer material, especially in regard to the barrier properties.

Keywords: polylactide, food additive, water vapour permeability

1. WPROWADZENIE

W rozwijającej się gospodarce światowej biodegradowalne materiały polimerowe są bardzo istotne. Podstawową właściwością tych materiałów jest to, iż ulegają biodegradacji pod wpływem mikroorganizmów i ich enzymów w ciągu od kilku miesięcy do kilku lat.

Polilaktyd jest komercyjnym materiałem biodegradowalnym. Z powodzeniem jest stosowany do pakowania towarów, z powodu dobrej przezroczystości, wysokiej wytrzymałości i umiarkowanych właściwości barierowych. Bardzo często jest badany pod kątem różnego rodzaju degradacji m.in. fotodegradacji, degradacji enzymatycznej, czy też biodegradacji [1÷7]. W celu zmniejszenia ceny oraz poprawy wybranych właściwości polilaktyd jest poddawany procesom modyfikowania za pomocą różnych

substancji dodatkowych, zarówno organicznych jak i nieorganicznych. Jedną z takich substancji może być stearynian wapnia [8÷11].

Stearynian wapnia jest solą wapniową kwasu stearynowego. Stearynian wapnia nie rozpuszcza się w wodzie i nie pieni się. Jest znany również jako dodatek stosowany do żywności, oznaczony symbolem E470. Należy zatem do grupy emulgatorów, środków spulchniających i żelujących (Dz. U. z 2011r. Nr 91, poz. 525; Dz. U. z 2010 r. Nr 232, poz. 1525.).

Celem niniejszej publikacji jest zaprezentowanie wpływu stearynianu wapnia (0,2; 0,6 i 1,0 % mas.) na właściwości mechaniczne podczas statycznego rozciągania oraz reologiczne polilaktydu. Ponadto celem jest również określenie wpływu tego dodatku na przenikalność pary wodnej, a także na połysk oraz transmitancję światła i zamglenie folii polilaktydowych.

W pracy przedstawiono wpływ zawartości stearynianu wapnia (0,2; 0,6 i 1,0 % mas.) na zmianę wybranych właściwości fizykochemicznych biodegradowalnych materiałów polimerowych o podstawie polilaktydu. Artykuł stanowi kontynuację prac na materiałach polilaktydowych zawierających stearynian, jednakże wcześniejsze dotyczyły stearynianu PHMG (poliheksametylenoguanidyny), czyli substancji potencjalnie bakterioobójczej w foliach opakowaniowych [12÷13].

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. MATERIAŁY UŻYTE DO BADAŃ

Polilaktyd Polilaktyd (PLA), typu 2002D (NatureWorks®, USA), przeznaczony do wytwarzania sztywnych folii, zawierający 3,5 % merów D i 96,5 % merów L.

Stearynian wapnia ($C_{36}H_{70}CaO_4$), o temperaturze topnienia 147 – 149 °C i gęstości 1,065 g/cm³ (Avantor Performance Materials Poland S.A. Gliwice (POCH)).

Próbki zawierające stearynian wapnia oznaczono symbolem „A”. Próbkę odniesienia, tj. czysty, niemodyfikowany polilaktyd oznaczono symbolem „L”. Oznaczenia symboli oraz skład poszczególnych próbek przedstawiono w Tab. 1.

Przed wytlóceniem granulatu, z PLA usunięto wilgoć poprzez umieszczenie go w próżniowej komorze cieplnej (Piovan), w temperaturze 75 °C na 4 godziny. Granulowanie materiałów polimerowych przeprowadzono, z chłodzeniem wytlóczyzny w powietrzu o temperaturze 25±3 °C. Z uprzednio przygotowanego granulatu wytlóczono folię płaską o średniej grubości 75 µm za pomocą wytlóczarki jednoślindakowej typu Plasti-Corder PLV 151 (Brabender), o średnicy ślimaka 19,5 mm i L/D=25, wyposażonej w głowicę płaską o szerokości dyszy 170 mm, z regulowaną wielkością szczeliny i współpracującą z gładziarką trójwalcową o średnicy walców 110 mm, których temperatura była stabilizowana przy pomocy termostatu. Próbki wytlóczonej folii oznaczono takimi samymi symbolami jak granulaty.

Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu wykonano przy użyciu stanowiska badawczego typ: TIRAtest 27025 postępując według normy PN-EN ISO 527-1:1998 pt.: „Oznaczenie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Część 1: Zasady ogólne” oraz PN-EN ISO 527-3:1998 pt.: „Oznaczenie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Część 3: Warunki badań folii i płyt”.

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) wyznaczono na stanowisku badawczym Plasto-

Tab. 1. Oznaczenia oraz skład poszczególnych próbek badawczych

Tab. 1. Symbols and composition of test samples

Lp.	Symbol próbki	Skład poszczególnych próbek [% mas.]	
		Polilaktyd	Stearynian wapnia
1.	L	100	0,0
2.	LA2	99,8	0,2
3.	LA6	99,4	0,6
4.	LA10	99,0	1,0

2.2. OPIS BADAŃ

Do wytlóczenia granulatu w układzie PLA/stearynian wapnia wykorzystano wytlóczarkę dwuślindakową współbieżną BTKS 20/40 (Bühler).

metr kapilarny typ: DYNISCO LMI 4003, postępując według normy PN-EN ISO 1133:2006 pt.: „Tworzywa sztuczne. Oznaczenie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MVR) tworzyw termoplastycznych”.

Przenikalność (Pv) pary wodnej przez folie określono na aparacie typ: LYSSY L80-5000, postępując zgodnie z normą PN-EN ISO 15106-1:2007 pt.: „Tworzywa sztuczne. Folie i płyty. Oznaczanie szybkości przenikania pary wodnej. Część 1: Metoda czujnika wilgotności.”

Pomiary połysku folii wykonano według normy ASTM D2457 pt.: „Standardowa metoda badania zwierciadlanego połysku folii tworzywowych i tworzyw stałych”, przy użyciu Micro-Gloss 45 °; spectro-guide sphere gloss CD-6834, typ: BYK-Gardner. Badania przeprowadzono w warunkach temperaturowych 23 ± 2 °C i wilgotności 50 % oraz geometrii optycznej 45 °.

Transmitancję światła oraz zamglenie oznaczono według normy PN-EN ISO 13468-1:2003 pt.: „Tworzywa sztuczne. Oznaczanie całkowitej transmitancji światła tworzyw przezroczystych. Część 1: Aparat jednowiązkowy” oraz według normy ASTM D 1003-11 pt.: „Standardowa metoda badania zamglenia i przepuszczalności światła tworzyw przezroczystych, załącznik X2 Alternatywna procedura wyznaczania zamglenia”. Badanie wykonano przy użyciu stanowiska badawczego Hazemeter M 57 Diffusion Systems Ltd – Wielka Brytania. Wartość zamglenia określono przepuszczając światło przez próbkę, wprowadzając wartość przepuszczalności na układzie pomiarowym na 100, a następnie skierowując światło przechodzące w pułapkę świetlną. Układ optyczny mierzył wówczas wartość światła rozproszonego.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

3.1. WYNIKI BADAŃ WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH PODCZAS STATYCZNEGO ROZCIĄGANIA

Analizę wyników badań wytrzymałości (σ_M) na rozciąganie i naprężenia (σ_B) przy zerwaniu przedstawiono na Rys.1. Wynika z niego, że zarówno wytrzymałość na rozciąganie i naprężenie przy zerwaniu uległa obniżeniu. Przy czym największe zmiany obserwuje się dla próbki zawierającej największy udział tego dodatku. Najmniej-

sze zmiany w σ_M i σ_B odnotowuje się dla folii LA2. Różnice procentowe względem folii kontrolnej wynoszą dla tej próbki odpowiednio: -17,0 i -6,6 %.

3.2. WYNIKI BADAŃ OZNACZANIA MASOWEGO WSKAŹNIKA SZYBKOŚCI PŁYNIĘCIA

Na Rys. 2 przedstawiono wyniki badań masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) materiałów polimerowych: polilaktyd/stearynian wapnia. Wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia rosły wraz ze wzrostem stężenia stearynianu wapnia w osnowie polimerowej. Największe wartości MFR uzyskała próbka LA10 (19,9 g/10 min). Wzrost wartości MFR w całym badanym zakresie wynosił dla próbek: LA2, LA6 i LA10 odpowiednio: 46,2; 182,5 i 275,3 %.

3.3. WYNIKI BADAŃ OZNACZANIA PRZENIKALNOŚCI PARY WODNEJ

Na Rys. 3 przedstawiono wyniki badań przenikalności (Pv) przez folie zawierające polilaktyd i stearynian wapnia w trzech różnych udziałach procentowych. Na podstawie zaprezentowanych wyników można stwierdzić, że przenikalność (Pv) pary wodnej rośnie wraz ze wzrostem stężenia stearynianu wapnia w osnowie polilaktydowej. Wzrost przenikalności pary wodnej dla poszczególnych próbek badawczych: LA2, LA6 i LA10 wynosi odpowiednio: 2,3; 4,0 i 8,2 %. Przedstawione wyniki nie różnią się istotnie między sobą, co oznacza, że zastosowany stearynian nie ma wpływu na barierowość osnowy polilaktydowej.

3.4. WYNIKI BADAŃ OZNACZANIA POŁYSKU ORAZ TRANSMITANCJI I ZAMGLENIA

Wyniki badań z oznaczania połysku poszczególnych próbek folii przedstawiono w (Tab. 2).

Z tych zaprezentowanych danych wynika, że wszystkie próbki posiadały wysoką wartość połysku przekraczającą 89 gU. Transmitancja światła badanych folii była również wysoka.

4. PODSUMOWANIE

Na podstawie uzyskanych rezultatów prac badawczych stwierdzono, że udział stosowanego dodatku w postaci stearynianu wapnia ma wpływ na zmiany badanych właściwości. Stearynian obniżał wartości wytrzymałości na rozciąganie i naprężenie przy zerwaniu oraz podwyższał wartości masowego wskaźnika szybkości płynięcia, co nie zawsze jest korzystne z punktu widzenia przetwórstwa materiałów polimerowych. Z kolei uzyskane wartości z pomiaru połysku oraz transmitancji światła i zamglenia, a także przenikalności pary wodnej są bardzo zadawalające. W przemyśle opakowaniowym poszukuje się materiałów o zarówno wysokim połysku jak i względnie niskiej przenikalności pary wodnej.

BIBLIOGRAFIA

1. Olewnik-Kruszkowska E.: *Wpływ kompatybilizatora na właściwości termiczne kompozytów na bazie polilaktydu naświetlanych promieniowaniem UV-C*. Przetwórstwo Tworzyw 2016, vol. 22, nr 2, s. 84-90.
2. Olewnik-Kruszkowska E.: *Influence of the type of buffer solution on thermal and structural properties of polylactide-based composites*. Polymer Degradation and Stability 2016, vol. 129, s. 87-95.
3. Olewnik-Kruszkowska E., Koter I., Skopińska-Wiśniewska J., Richert J.: *Degradation of polylactide composites under UV irradiation at 254 nm*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2015, vol. 311, s. 144-153.
4. Adamus G., Dacko P., Musioł M., Sikorska W., Sobota M., Biczak R., Herman B., Rychter P., Krasowska K., Rutkowska M., Kowalczyk M.: *Degradacja wybranych syntetycznych poliestrów w warunkach naturalnych*, Polimery 2006, nr 7-8, s. 539-546.
5. Jamshidian M., Tehrani E.A., Cleymand F., Leconte S., Falher T., Desobry S.: *Effects of synthetic phenolic antioxidants on physical, structural, mechanical and barrier properties of poly lactic acid film*, Carbohydrate Polymer 2012, vol. 87, nr 2, s. 1763-1773.
6. Sorrentino A., Gorrasi G., Vittoria V.: *Potential prospective of bio-nanocomposites for food packaging applications*, Trends Food Science & Technology 2007, vol. 18, nr 2, s. 84-95.
7. Li H., Huneault M.A.: *Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid)*. Polymer 2007, vol. 48, nr 11, s. 6855-6866.
8. Murariu M., Ferreira A., Bonnaud L., Dubois P.: *Calcium Sulfate as High-Performance Filler for Polylactide (PLA) or How to Recycle Gypsum as By-product of Lactic Acid Fermentation Process*. Composites Interfaces 2012, vol. 16, nr 2-3, s. 65-84.
9. Panin C.V., Kornienko L.A., Nguyen Suan T., Ivanova L.R., Poltaranin M.A.: *The effect of adding calcium stearate on wear-resistance of ultra-high molecular weight polyethylene*. Procedia Engineering 2015, nr 113, s. 490-498.
10. Yu T., Luo F., Zhao Y., Wang D., Wang F.: *Improving the Processability of Biodegradable Polymer by Stearate Additive*. Journal of Applied Polymer Science 2011, vol. 120, nr 2, s. 692-700.
11. Trongtorsak K., Supaphol P., Tantayanon S.: *Effect of calcium stearate and pimelic acid addition on mechanical properties of heterophasic isotactic polypropylene/ethylene-propylene rubber blend*. Polymer Testing 2004, vol. 23, nr 5, s. 533-539.
12. Walczak M., Świontek Brzezińska M., Richert A., Kalwasińska A.: *The effect of polyhexamethylene guanidine hydrochloride on biofilm formation on polylactide and polyhydroxybutyrate composites*. International Biodeterioration & Biodegradation 2015, vol. 98, s. 1-5.
13. Walczak M., Richert A., Burkowska-But A.: *The effect of PHMG (polyhexamethylene guanidine) derivatives introduced into polylactide (PLA) on the activity of bacterial enzymes*. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology 2014, vol. 41, nr 11, s. 1719-1724.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 24-04-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 29-05-2017