

ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІЛАКТИДНИХ МАТЕРІАЛІВ

Андрій Масюк, Христина Кисіль, Володимир Скорохода, Діана Катрук,
Володимир Левицький

*Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна
E-mail: masyukas@gmail.com*

The influence of talc as filler and additional heat treatment on the thermophysical properties of polylactide are determined. In particular, was noted an increase in Vick heat resistance and a change in the thermomechanical characteristics of heat treated filled materials.

Вступ

Полімери та композити на їхній основі є найпоширенішими матеріалами. Завдяки наявності великої кількості базових марок полімерів із найрізноманітнішими властивостями вони використовуються у всіх сферах життєдіяльності людини. Проте, основною проблемою, яка пов'язана з використанням полімерних матеріалів є їх значне екологічне навантаження на навколишнє середовище, як після використання у вигляді сміття, яке не утилізується, так і під час синтезу внаслідок використання не відновлювальних природних ресурсів. Тому, в хімії і технології полімерних і композиційних матеріалів все більшого значення набуває розвиток біодеградабельних і біосумісних полімерів, які отримані з відновлювальної сировини. Перспективним у цьому напрямку є полілактид (ПЛА). ПЛА – продукт поліконденсації молочної кислоти, який є лінійним аліфатичним біодеградабельним поліестером одержаним з відновлювальної сировини (картопляного або кукурудзяного крохмалю тощо). ПЛА – термопластичний полімер з температурою плавлення в діапазоні 170-180 °С, що дозволяє його переробляти традиційними промисловими методами: литтям під тиском, екструзією, термовакуумформуванням, 3D друком тощо.

Поряд з цим, є ряд проблем, які пов'язані з переробкою і використанням ПЛА: відносно висока ціна порівняно з традиційними полімерами; труднощі переробки у виробі на стандартному обладнанні зі збереженням необхідних експлуатаційних показників і біодеградабельності; незадовільність експлуатаційних характеристик для деяких галузей використання. Зокрема, одним із суттєвих недоліків ПЛА є низька теплостійкість матеріалу і виробів на його основі. Під час нагрівання вище температури склування (55-60 °C) матеріал легко піддається деформації, що суттєво обмежує можливості його використання [1].

Матеріали і методи досліджень

Для модифікування ПЛА (компанії NatureWorks марки Ingeo 2500 HP і Ingeo 4032 D та компанії Corbion марки Luminy LX175) було використано метод впливу на морфологію матеріалу (додаткова термообробка після формування виробу) та введення в полімерний матеріал дрібнодисперсного наповнювача-нуклеатора - тальку (Algol Chemicals Finntalc M05).

Теплостійкість за Віка полілактидних матеріалів визначали згідно ISO 306:2013B, навантаження становило 50 Н.

Термомеханічні дослідження проводилися за визначенням деформації зразка у вигляді таблетки товщиною 5 мм зі зміною температури під дією на шток площею 23,7 мм² навантаження 5,0 кг. Дослідження проводили відповідно до ISO 11359-1:1999.

Результати досліджень та їх обговорення

Серед методів модифікування полілактиду перспективним вбачається додаткова термообробка, яка сприяє зміні надмолекулярної структури ПЛА і, як наслідок, зміні експлуатаційних характеристик.

Встановлено вплив умов додаткової термообробки та введення нуклеатора - тальку на теплофізичні властивості ПЛА. Залежність теплостійкості за Віка (T_V) від тривалості термообробки за 120 °C (оптимальна температура кристалізації ПЛА) матеріалів на основі ПЛА наведені у таблиці.

Таблиця - Значення теплостійкості за Віка матеріалів на основі ПЛА марки Ingeo 2500 HP після термообробки

Тривалість термообробки τ , хв	Теплостійкість за Віка T_V , °C	
	Без наповнювача	Тальк, 2% мас.
0	68,3	64,7
3,5	68,0	97,0
5	84,9	116,0
10	120,5	120,0
20	125,0	121,1
120	126,6	118,8

Як бачимо, додаткова термообробка після 10 хв витримки сприяє значному зростанню значень T_V (зростання на 80-85 %), що очевидно, пов'язано із значними надмолекулярними перебудовами в полілактиді, зокрема суттєвим збільшенням ступеня кристалічності, що також підтверджено рентгеноструктурним аналізом та ІЧ спектроскопічними дослідженнями ПЛА матеріалів. Слід відзначити, що введення незначної кількості тальку сприяє зменшенню часу термооброблення, який необхідний для досягнення високих значень T_V . Очевидно, тальк виступає нуклеатором процесу кристалізації та сприяє зменшенню часу напівкристалізації полілактиду.

Слід відзначити, що термообробка суттєво впливає на значення теплостійкості за Віка полілактидних матеріалів вже за її тривалості до 5 хв.

Як бачимо, введення тальку зменшує час термообробки, який необхідний для досягнення високих значень теплостійкості за Віка, що дозволить скоротити технологічний цикл одержання полілактидних виробів з високими значеннями теплостійкості. Також досліджено, що збільшення вмісту тальку до 7% майже не впливає на значення T_V термооброблених матеріалів, що, очевидно свідчить про взаємодію його частинок між собою та зменшення рухливості сегментів макромолекул полілактиду.

Для вивчення молекулярної рухливості та релаксаційних процесів в полімерах найчастіше використовують термомеханічний метод. Термомеханічні властивості полімерів та композиційних матеріалів на їхній основі тісно пов'язані з експлуатаційними і технологічними властивостями та дають можливість оцінити як температурні межі експлуатації матеріалу, так і температурні інтервали фізичних станів полімерів, що необхідні для вибору раціональних параметрів їхньої переробки та експлуатації [2].

Слід відзначити, що характер термомеханічних кривих залежить від надмолекулярної структури полімеру. Оскільки мономер ПЛА - молочна кислота існує у вигляді двох оптичних ізомерів – D і L, під час полімеризації можуть утворюватись різні типи ПЛА: полі-D-ПЛЛ - кристалічний полімер; полі-L-ПЛА - напівкристалічний з регулярною структурою ланцюга; полі-D, L-ПЛА з аморфною структурою [3]. Тому було досліджено вплив природи ПЛА на характер термомеханічних залежностей.

На рис. 1. наведені термомеханічні криві для полілактидів матеріалів різних марок: Ingeo 4032D, Ingeo 2500 HP і Luminy LX175.

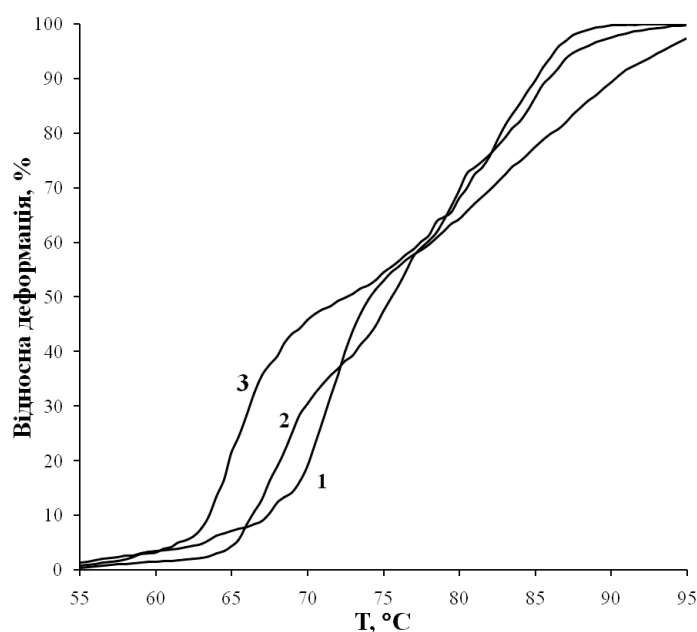


Рисунок 1 - Термомеханічні криві полілактидів різної природи:

1 - Ingeo 2500 HP; 2 - Luminy LX175; 3 - Ingeo 4032D.

Ці полілактиди відрізняються між собою наявністю в них різних ізомерних ланок: Ingeo 4032 D і Luminy LX175 містять в своїй будові не менше 5% ланок полі-D-лактиду, в той час як Ingeo 2500 HP є майже чистим полі-L-лактидом [3]. При цьому, незалежно від природи полілактиду термомеханічні криві є характерними для аморфних полімерів, що свідчить про низький вплив D ізомеру на надмолекулярну будову ПЛА без додаткового процесу кристалізації. Найвища температура склування спостерігається для Ingeo 2500 HP, а найнижча – для Ingeo 4032 D.

На характер термомеханічних кривих полілактидів також має вплив природа і вміст наповнювачів. Слід відзначити, що введення тальку призводить до зміни кута нахилу термомеханічної кривої під час переходу матеріалу у в'язкотекучий стан (рис. 2.), зокрема сприяє зменшенню цього кута та деякого зміщення температури топлення в область нижчих температур, що, очевидно, обумовлено його активною участю у перерозподілі міжмолекулярних взаємодій між компонентами системи.

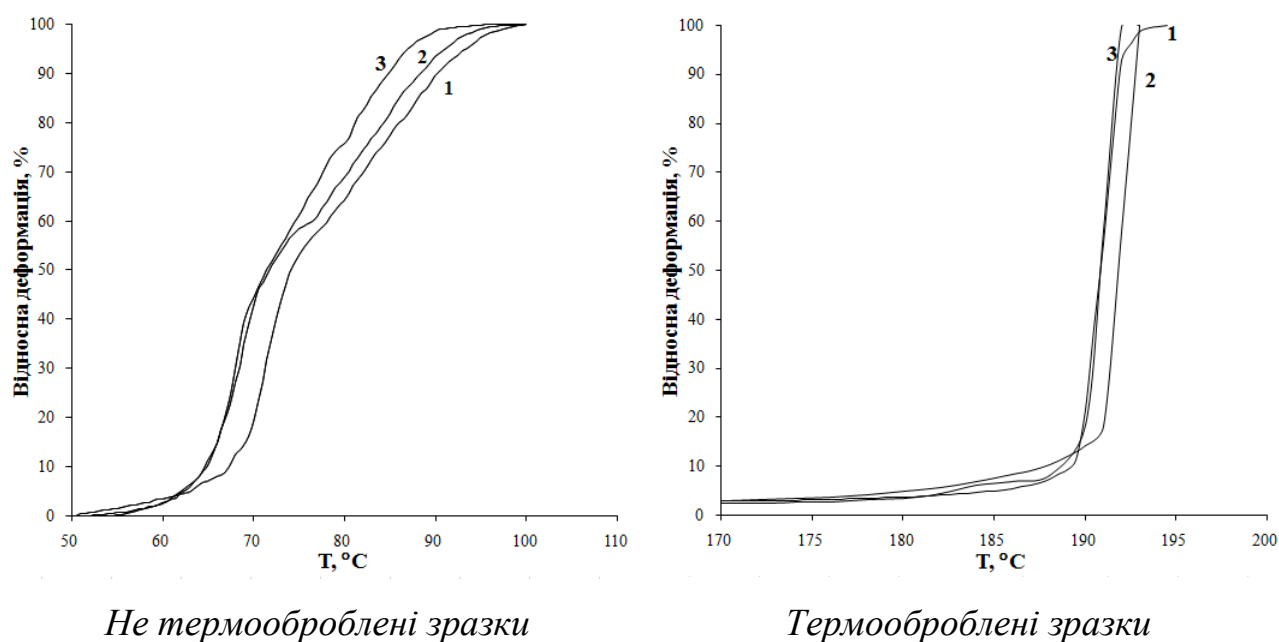


Рисунок 2 - Термомеханічні криві полілактиду Ingeo 2500 HP:

1- ПЛА без наповнювача, 2 - ПЛА з 2% мас. тальку, 3 - ПЛА з 7 % мас. тальку

Проведення термічної обробки полілактидних зразків суттєво впливає на характер термомеханічних кривих. У випадку термообробленого полілактиду

вигляд термомеханічної кривої є характерним для частково кристалічних полімерів, що, на нашу думку, пояснюється значною зміною надмолекулярної структури полілактиду, зокрема зростанням ступеня кристалічності і зміною усередненого розміру кристалітів.

Висновки

Встановлено, що додаткова термообробка сприяє суттєвому зростанню значень теплостійкості за Віка полілактидних матеріалів. При цьому введення 2% мас. тальку дозволяє скоротити необхідний час термообробки для досягнення високих значень теплостійкості.

На підставі результатів термомеханічного аналізу виявлено, що природа ПЛА і додавання дрібнодисперсного тальку майже не впливають на характер термоомеханічних кривих. У цей же час, термообробка сприяє суттєвому зростанню ступеня кристалічності ПЛА і, відповідно, зміщення його температури топлення у область вищих температур.

Додаткова термообробка полілактидних матеріалів і введення дрібнодисперсного тальку дозволить суттєво підвищити їх деформаційну стійкість до теплової дії та розшири сфери їх використання.

References

1. Michael Niaounakis *Biopolymers: Applications and Trends*; Oxford:William Andrew, 2015.
2. V. Levyts'kyi, A. Masyuk, T. Bialopiotrowicz, L. Bilyi, and T. Humenets'kyi Morphology and properties of thermoplastic composites with modified silicate fillers. *Materials Science*. 2018, 54, no 1, 48-54.
3. Lee Tin Sin, Bee Soo Tueen *Polylactic Acid 2nd Edition. A Practical Guide for the Processing, Manufacturing, and Applications of PLA*; Oxford:William Andrew, 2019.