

Badanie procesu fizycznego starzenia amorficznego polilaktydu metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej

Agata Drogoń^{1), *}, Marek Pyda¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2019.2.6](https://doi.org/10.14314/polimery.2019.2.6)

Streszczenie: Za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) zbadano proces fizycznego starzenia amorficznego polilaktydu. Przeprowadzono starzenie próbek polilaktydu o różnej zawartości izomeru D w łańcuchu: 8,1 i 16,4 %. Na podstawie wyników badań DSC oszacowano temperaturę zeszklenia, temperaturę fikcyjną relaksacji oraz entalpię relaksacji polilaktydu dla różnych czasów starzenia w temperaturze 40 °C i 50 °C. Stwierdzono, że wartość entalpii relaksacji zwiększa się ze wzrostem zarówno czasu, jak i temperatury starzenia. Doświadczalne wartości entalpii relaksacji w funkcji czasu starzenia dopasowano do równania Kohlrauscha-Williamsa-Wattsa (KWW).

Słowa kluczowe: starzenie fizyczne, entalpia relaksacji, polilaktyd, różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), równanie Kohlrauscha-Williamsa-Wattsa (KWW).

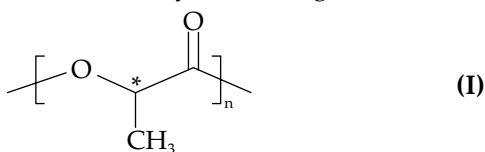
Study on physical aging of amorphous polylactide by differential scanning calorimetry

Abstract: The process of physical aging of amorphous poly(lactic acid) was investigated using differential scanning calorimetry (DSC). The aging experiments of two types of amorphous polylactide with 8.1 % and 16.4 % content of D-isomer in the polymer chain were performed. Based on the DSC results, glass transition temperature, fictive temperature and enthalpy relaxation of unaged and aged polylactide were estimated for various aging times at 40 and 50 °C. It was found that the enthalpy relaxation is increasing with aging time and temperature. The experimental values of enthalpy relaxation as a function of aging time were fitted to the Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) equation.

Keywords: physical aging, enthalpy relaxation, polylactide, differential scanning calorimetry (DSC), Kohlrausch-Williams-Watts equation (KWW).

Polilaktyd (PLA) to biodegradowalny i biokompatybilny polimer kwasu mlekowego, stosowany w wielu dziedzinach przemysłu, m.in. w przemyśle medycznym, farmaceutycznym, spożywczym. Z PLA wytwarza się m.in. nici chirurgiczne, implanty ortopedyczne i dentystyczne, a także folie i opakowania [1, 2]. W przemyśle farmaceutycznym wykorzystuje się go jako nośnik leków w układach kontrolowanego uwalniania substancji czynnej.

Wzór (I) przedstawia strukturę meru PLA, zawierającego centrum stereogeniczne (oznaczone gwiazdką), dzięki któremu może występować w konfiguracji L lub D. Masa molowa meru PLA wynosi 72,06 g/mol.



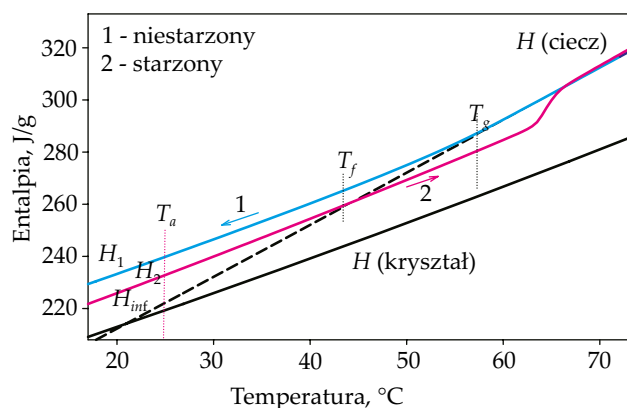
Skład izomeryczny PLA określa stopień krystaliczności i amorficzności materiału, a także czas jego biodegradacji [3–9]. Wyniki badań przedstawione w [10, 11] wskazują, że zwiększenie udziału izomeru D w łańcuchu przyczynia się m.in. do obniżenia temperatury przejścia szklistego (T_g), co w istotny sposób wpływa na proces starzenia fizycznego. Podobnie jak większość polimerów, polilaktyd może być polimerem semikrystalicznym lub całkowicie amorficznym, w zależności od struktury stereochemicznej oraz historii termicznej. Badane polilaktydy wykazują naturę amorficzną, tzn. zarówno w stanie stałym poniżej temperatury zeszklenia (T_g ok. 60 °C), jak i powyżej T_g w stanie ciekłym lub wysokiej elastyczności, zawierają fazę bezpostaciową (amorficzną). Amorficzny polilaktyd przechowywany w temperaturze poniżej wartości T_g znajduje się w stanie nierównowagowym i, jako faza nieuporządkowana, dąży do stanu większego uporządkowania w kierunku równowagi (zmniejsza się jego entalpia, H). Taki proces określa się mianem fizycznego starzenia. Jeżeli materiał amorficzny jest przechowywany w stałej temperaturze niższej niż T_g , mówimy o starzeniu izotermicznym. Natomiast fizyczne starzenie nieizo-

¹⁾ Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Wydział Chemiczny, Zakład Chemii Organicznej, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów.

^{*} Autor do korespondencji; e-mail: agata.drogon@yahoo.pl

termiczne może zachodzić podczas chłodzenia materiału od temperatury wyższej niż T_g do temperatury poniżej temperatury zeszklenia [12–16]. Efektem fizycznego starzenia są zmiany właściwości fizykochemicznych materiałów. W odróżnieniu od starzenia chemicznego lub biologicznego, starzenie fizyczne jest zjawiskiem odwracalnym, polegającym jedynie na porządkowaniu fazy amorficznej, podczas którego nie następuje zrywanie ani tworzenie nowych wiązań chemicznych. Podstawowe wielkości charakteryzujące proces fizycznego starzenia to entalpia relaksacji, nazywana też entalpią odzysku (ΔH_r), oraz temperatura fikcyjna (T_f) [15–19].

Rysunek 1 przedstawia przykładowy wykres entalpii całkowitej w funkcji temperatury starzonego i niestarzonego polilaktydu (próbka oznaczona symbolem PLA-H) na podstawie wyników prezentowanych w pracy [17]. Całkowitą entalpię niestarzonego polilaktydu amorficznego (PLA-H o zawartości 16,4 % izomeru D, krzywa 1) wyznaczono podczas chłodzenia ze stanu cieczy do stanu stałego amorficznego, a entalpię materiału starzonego (krzywa 2) podczas podgrzania, po uprzednim schłodzeniu, ze stanu cieczy do temperatury T_a (w tym przypadku temperatury pokojowej, tj. ok. 25 °C) i przechowywania tego materiału przez okres ok. trzech lat. Entalpie równowagowe ciała stałego krystalicznego oraz cieczy oznaczono, odpowiednio, H (kryształ) oraz H (ciecz) i zastosowano jako linie odniesienia w zaawansowanej analizie termicznej badanego materiału. Linia przerywana na rys. 1 oznaczono przedłużenie entalpii cieczy [H (ciecz)] do niskiej temperatury poniżej T_g . Miara fizycznego sta-



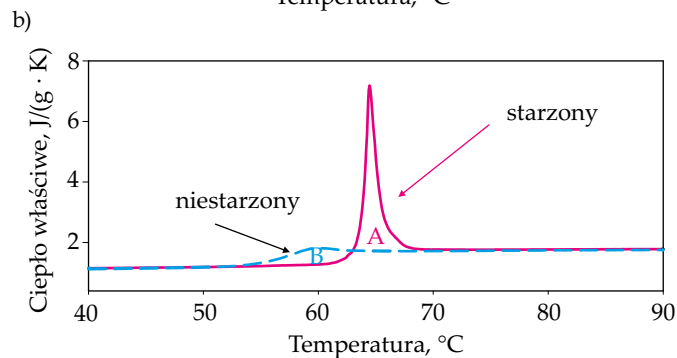
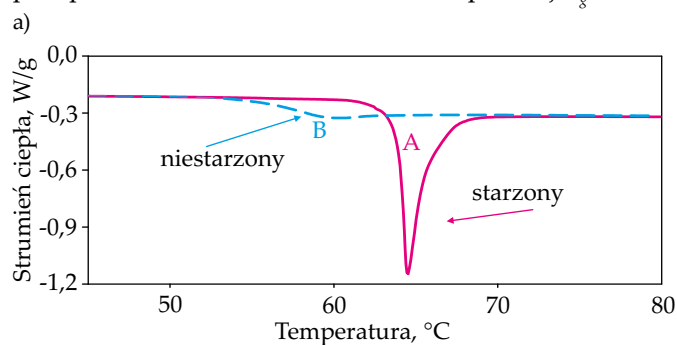
Rys. 1. Zmiany całkowitej entalpii w funkcji temperatury amorficznego polilaktydu (PLA-H, 16,4 % izomeru D) starzonego (krzywa 2) i niestarzonego (krzywa 1) w obszarze przejścia szklistego; linia przerywana jest ekstrapolacją entalpii cieczy, a H (kryształ) jest entalpią ciała stałego krystalicznego; ponadto $H_1 - H_2 = \Delta H_r$ oraz $H_1 - H_{inf} = \Delta H_r^{inf}$ (dane do rys. 1 zaczerpnięto z literatury [17])

Fig. 1. Changes of total enthalpy vs. temperature for amorphous polylactide (PLA-H, with 16.4 % D-isomer) aged (curve 2) and unaged (curve 1) in glass transition region; dashed line is the extrapolation of the enthalpy of liquid state and H (kryształ) is the total enthalpy of crystalline state; also $H_1 - H_2 = \Delta H_r$ and $H_1 - H_{inf} = \Delta H_r^{inf}$ (data for Fig. 1 were taken from literature [17])

żenia PLA-H po trzech latach jest entalpia relaksacji (ΔH_r), której wartość jest równa różnicy wartości entalpii H_1 (krzywa 1) i H_2 (krzywa 2) na rys. 1 w temperaturze starzenia T_a . Różnica wartości entalpii polilaktydu PLA-H niestarzonego (H_1) i wartości na linii przedłużenia entalpii cieczy w temperaturze starzenia (T_a) określa tzw. równowagową entalpię relaksacji (ΔH_r^{inf}). Temperaturę fikcyjną T_f materiału starzonego wyznaczono jako punkt przecięcia przedłużenia entalpii cieczy H (ciecz) i entalpii materiału starzonego (krzywa 2, rys. 1). Parametrami charakteryzującymi materiał amorficzny niestarzony są parametry przejścia szklistego, czyli temperatura zeszklenia (T_g) (na rys. 1, krzywa 1 zmienia nachylenie w punkcie odpowiadającym wartości T_g) oraz zmiana ciepła właściwego (ΔC_p) w punkcie T_g .

Punktem wyjścia do badań procesu fizycznego starzenia materiałów metodami analizy termicznej są pomiary metodą standardowej różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Bezpośrednio otrzymywanym wynikiem jest wykres zależności strumienia cieplnego od temperatury lub czasu dla zadanego przedziału wartości temperatury.

Rysunek 2 ilustruje wyznaczoną metodą DSC przykładową zmianę strumienia ciepła (Φ) w funkcji temperatury w obszarze przejścia szklistego starzonego i niestarzonego, całkowicie amorficznego PLA. Wykres zależności strumienia ciepła w funkcji temperatury lub czasu w odniesieniu do niestarzonego PLA można otrzymać podczas chłodzenia ze stanu cieczy do stanu stałego amorficznego do temperatury poniżej T_g lub podczas podgrzewania po uprzednim schłodzeniu, również poniżej T_g . W ob-



Rys. 2. Wyznaczanie entalpii relaksacji z zależności: a) strumienia ciepła, b) ciepła właściwego w funkcji temperatury w odniesieniu do PLA starzonego i niestarzonego; $\Delta H_r = A - B$

Fig. 2. Scheme for determination of enthalpy relaxation from plots of: a) heat flow, b) heat capacity vs. temperature for aged and unaged PLA; $\Delta H_r = A - B$

szarze przejścia szklistego materiału niestarszonego obserwuje się tylko zmiany strumienia ciepła związane ze zmianą ciepła właściwego w T_g , natomiast w wypadku próbki PLA starzonej na zmiany ciepła właściwego w T_g dodatkowo nakłada się endotermiczny pik entalpii relaksacji, będący efektem tego starzenia. Rysunek 2b przedstawia zmiany (określone na podstawie danych z rys. 2a) pozornego ciepła właściwego (C_p^*) w funkcji temperatury, w obszarze przejścia szklistego starzonego i niestarszonego całkowicie amorficznego PLA. Entalpię relaksacji (ΔH_r), będącej wynikiem procesu fizycznego starzenia, można oszacować bezpośrednio z pomiarów strumienia ciepła (Φ) lub ciepła właściwego (C_p), z różnicy pól powierzchni utworzonych między krzywymi strumienia ciepła (rys. 2a) lub ciepła właściwego (rys. 2b) próbki starzonego i niestarszonego PLA ($\Delta H_r = A - B$), matematycznie można ją opisać równaniem [19]:

$$\Delta H_r = \frac{1}{q} \int_{T_1}^{T_2} (\Phi_{\text{starz}} - \Phi_{\text{niest}}) dT = \int_{T_1}^{T_2} (C_p^{\text{starz}} - C_p^{\text{niest}}) dT \quad (1)$$

gdzie: q – szybkość ogrzewania, T_1 , T_2 – graniczne wartości temperatury zakresu całkowania (przy czym $T_1 < T_g < T_2$), Φ_{starz} , Φ_{niest} – strumienie ciepła pochodzące, odpowiednio, od próbki starzonej i niestarszonej, C_p^{starz} , C_p^{niest} – zmiany ciepła właściwego, odpowiednio, próbki starzonej i niestarszonej, dT – zmiana temperatury.

Jak już wspomniano w celu scharakteryzowania procesu fizycznego starzenia wyznacza się również tzw. równowagową entalpię relaksacji (ΔH_r^{inf}), odpowiadającą nieskończonemu czasowi starzenia ($t_a \rightarrow \infty$) [16, 18–20]. Jej wartość określa się na podstawie zmiany ciepła właściwego, zgodnie z równaniem [16, 19]:

$$\Delta H_r^{\text{inf}} = \int_{T_a}^{T_g} \Delta C_p dT \quad (2)$$

gdzie: ΔC_p – różnica wartości ciepła właściwego stanu stałego i cieczy w temperaturze zeszklenia, T_g , T_a – temperatura, odpowiednio, przejścia szklistego i starzenia wyrażona w stopniach Kelwina.

W literaturze można znaleźć kilka empirycznych modeli opisujących kinetykę procesu starzenia fizycznego [19–24]. Przykładem takiego modelu jest model Kohlrauscha-Williamsa-Wattsa (KWW) [22–24] wyrażony równaniem:

$$\Delta H_r = \Delta H_r^{\text{inf}} [1 - \exp\{-(t/\tau^{\text{KWW}})^\beta\}] \quad (3)$$

gdzie: ΔH_r , ΔH_r^{inf} – odpowiednio, entalpia relaksacji i równowagowa entalpia relaksacji, t – czas starzenia, τ^{KWW} – czas relaksacji, β – stały parametr równania opisujący rozkład czasów relaksacji [19, 20].

Równanie (3) zapisane w postaci (4) przedstawia wyrażenie na tzw. parametr odzysku (φ):

$$\varphi = \exp[-(t/\tau^{\text{KWW}})^\beta] = 1 - \Delta H_r / \Delta H_r^{\text{inf}} \quad (4)$$

Celem pracy było zbadanie procesu fizycznego starzenia amorficznego polilaktydu o różnej stereochemii (o zawartości izomeru D 8,1 % i 16,4 %) obejmujące wyznaczenie entalpii relaksacji dla wybranych wartości temperatury i różnych czasów starzenia. Otrzymane wartości entalpii relaksacji dopasowano następnie do równania KWW, co pozwoliło na wyznaczenie parametrów kinetycznych procesu starzenia, tj. czasu relaksacji τ^{KWW} i współczynnika β .

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

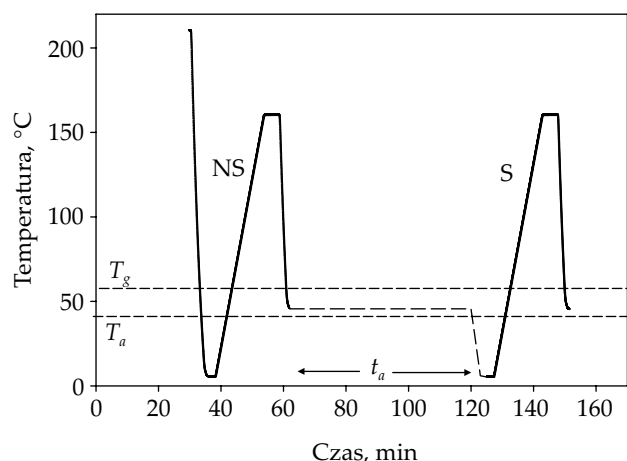
Badanym materiałem był polilaktyd wyprodukowany przez firmę Cargill Dow, Nature Works LLC. Procesowi starzenia fizycznego poddano próbki polimeru różniące się zawartością izomeru D w łańcuchu, oznaczone jako PLA-M (8,1 % izomeru D) oraz PLA-H (16,4 % izomeru D). Ciężary cząsteczkowe $\bar{M}_w$ materiałów PLA-M i PLA-H, oszacowane metodą SEC (*size exclusion chromatography*) i opisane w pracy Malmgren i współpr. [25], wynosiły, odpowiednio, $\bar{M}_w = 226 \cdot 10^3$ i $207 \cdot 10^3$, stopnie dyspersji $DI = \bar{M}_w / \bar{M}_n$: 1,71 i 1,77.

Przygotowanie próbek do badań

Polilaktyd PLA-M oraz PLA-H w formie granulatu sprasowano termicznie w celu uzyskania próbek w postaci płaskich, gładkich dysków. Temperatura prasowania nie przekraczała 200 °C (temperatura degradacji PLA wynosi ok. 307 °C), proces ten nie miał wpływu na właściwe pomiary, gdyż każdy pomiar metodą DSC był poprzedzony usunięciem historii termicznej próbki na drodze podgrzania polilaktydu powyżej równowagowej temperatury topnienia (207 °C). Z otrzymanych płaskich dysków PLA przygotowano próbki o masie z zakresu 5–10 mg, które następnie umieszczano we wcześniej zważonych aluminiowych tyglach. Po umieszczeniu w nich próbek tygla zamykano za pomocą prasy. Próbkę odniesienia każdorazowo stanowił pusty aluminiowy tygiel o masie zbliżonej do masy tygla, w którym znajdowała się badana próbka.

Metodyka badań

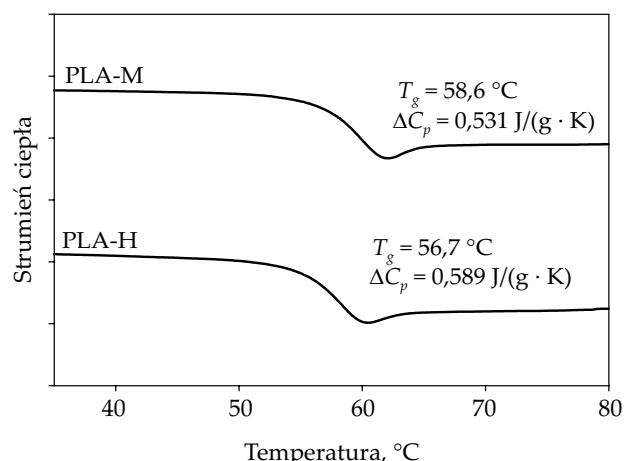
Badania prowadzono z wykorzystaniem różnicowego kalorymetru skaningowego typu DSC 2920 firmy TA Instrument USA. Wzorcem do kalibracji temperatury topnienia i ciepła topnienia był ind ($T_m = 156,6$ °C, $\Delta H_f = 28,45$ J/g), a do kalibracji ciepła właściwego użyto szafiru (Al_2O_3). W poniższej pracy przedstawiono wyniki badań izotermicznego procesu starzenia PLA. Proces fizycznego starzenia najszybciej przebiega w temperaturze niedużo niższej (ok. 10–15 °C) niż temperatura przejścia szklistego, w wypadku polilaktydu w zakresie $T_g = 55$ –60 °C. Badania procesu fizycznego starzenia próbek PLA-M i PLA-H prowadzono w temp. $T_a = 40$ °C



Rys. 3. Program zmian temperatury w czasie, wykorzystany do badania procesu izotermicznego fizycznego starzenia PLA (NS – podgrzewanie próbki niestarzanej, S – podgrzewanie próbki starzonej)

Fig. 3. Program of temperature changes with time used for examination of isothermal physical aging of PLA (NS – heating of unaged sample, S – heating of aged sample)

i $T_a = 50\text{ °C}$ w atmosferze azotu (przepływ $50\text{ cm}^3/\text{min}$). Historię termiczną próbek usunięto w wyniku podgrzania ich do temp. 210 °C i następnie jak najszybszego ich schłodzenia do temp. starzenia (T_a). Próbki poddano starzeniu izotermicznemu. Po upływie zadanego czasu starzenia (t_a) próbki chłodzono do temp. 5 °C i ponownie podgrzewano do 210 °C z szybkością $10\text{ °C}/\text{min}$. W trakcie ostatniego podgrzewania (podgrzewanie S, rys. 3) wyznaczono zależność strumienia ciepłego od temperatury próbki starzonej. W celu uzyskania termogramu próbki niestarzanej, po usunięciu historii termicznej schłodzono ją do 5 °C i ponownie podgrzano do 210 °C z szybkością $10\text{ °C}/\text{min}$ (podgrzewanie NS, rys. 3). Schemat programu zmian temperatury w czasie dla badań niestarzanej i starzonej próbki PLA przedstawiono na rys. 3.

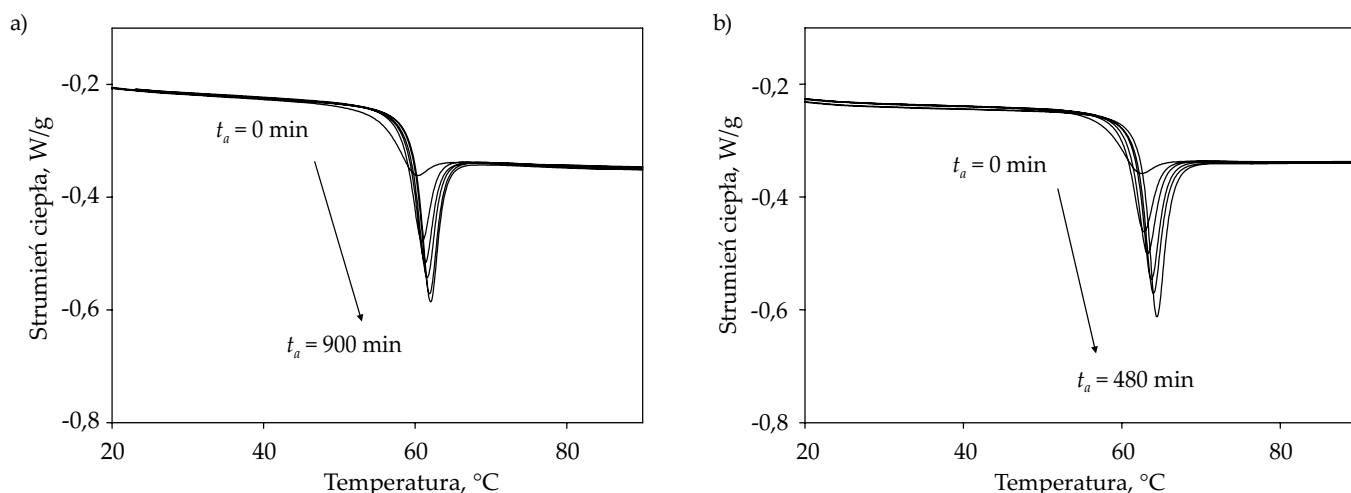


Rys. 4. Obszar przejścia szklonego na krzywej strumienia ciepła w funkcji temperatury, otrzymanej w standardowym badaniu DSC podczas ogrzewania niestarczonych próbek PLA (PLA-M i PLA-H) z szybkością $10\text{ °C}/\text{min}$ (krzywe przesunięto w celu przejrzystej prezentacji)

Fig. 4. Glass transition region of the plot of heat flow as a function of temperature obtained from standard DSC measurement during heating two different samples of PLA (PLA-M and PLA-H) with heating rate $10\text{ °C}/\text{min}$ (the curves are shifted by an arbitrary amount for clarity)

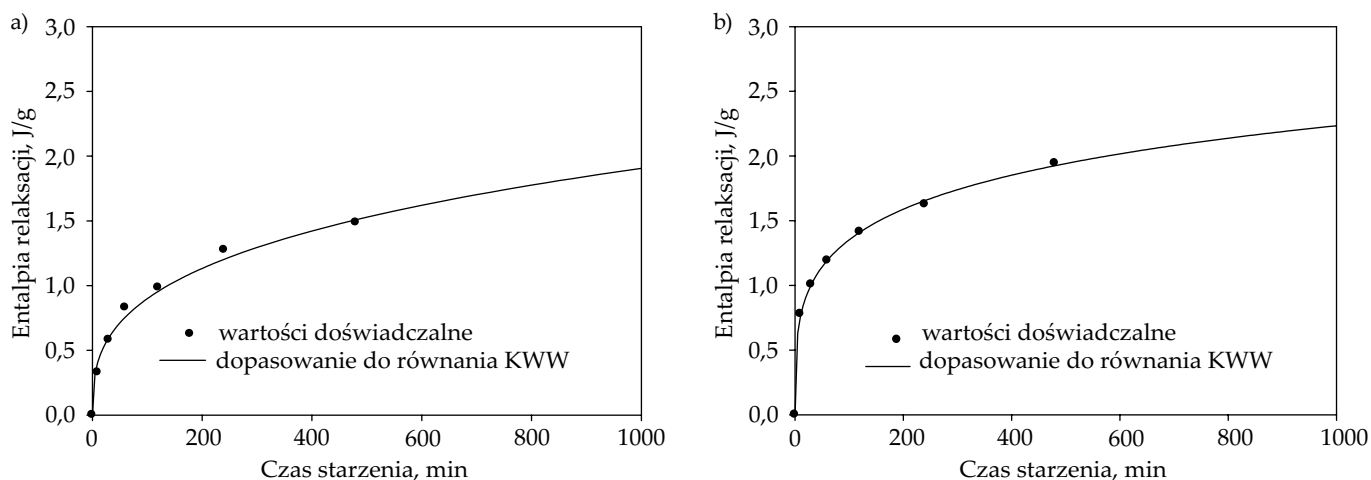
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Rysunek 4 przedstawia zależność strumienia ciepła od temperatury w obszarze przejścia szklonego otrzymaną w standardowym badaniu DSC dwóch niestarczonych próbek PLA (PLA-M i PLA-H) podczas ogrzewania z szybkością $10\text{ °C}/\text{min}$. W obu wypadkach na krzywych można zauważyć małe piki odpowiadające entalpii relaksacji, wynikające z nieznacznego dodatkowego porządkowania się amorficznej fazy próbki podczas pomiaru w temperaturze poniżej T_g .



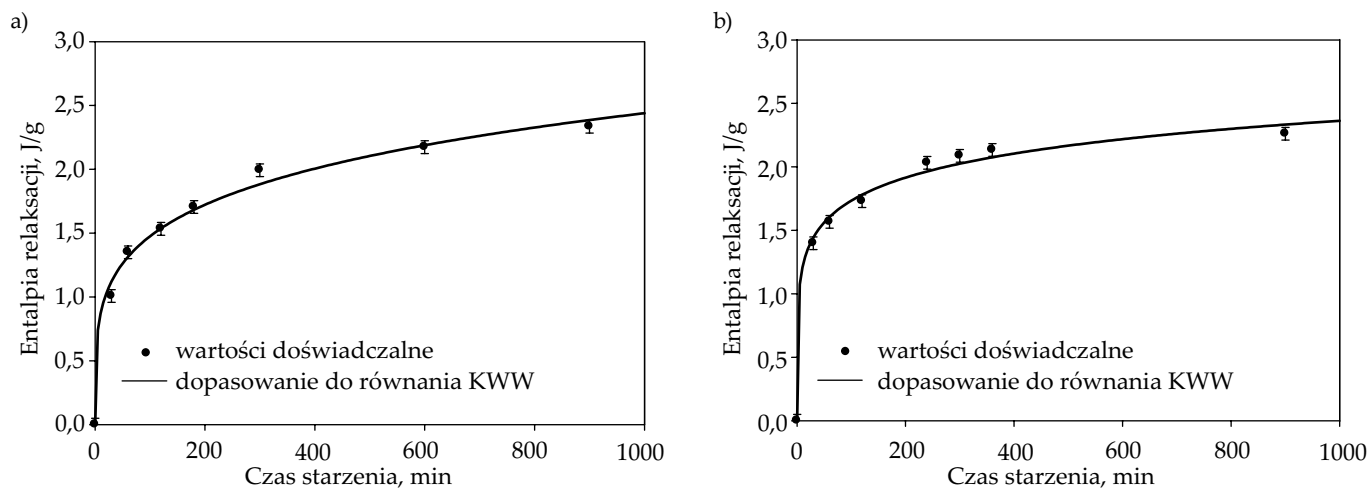
Rys. 5. Krzywe strumienia ciepła otrzymane z pomiaru metodą DSC podczas ogrzewania z szybkością $10\text{ °C}/\text{min}$ próbek: a) PLA-H, b) PLA-M, starzonych w różnym czasie w 50 °C

Fig. 5. Heat-flow rate plots as a function of temperature obtained from DSC measurement during heating samples of: a) PLA-H, b) PLA-M aged for various aging times at 50 °C with heating rate $10\text{ °C}/\text{min}$



Rys. 6. Wyznaczone doświadczalnie wartości entalpii relaksacji w funkcji czasu starzenia PLA-M w temp.: a) 40 °C, b) 50 °C i ich dopasowanie do równania KWW

Fig. 6. Experimental enthalpy relaxation as a function of aging time for aged PLA-M at: a) 40 °C, b) 50 °C and their fit to KWW equation



Rys. 7. Wyznaczone doświadczalnie wartości entalpii relaksacji PLA-H w funkcji czasu starzenia w temp.: a) 40 °C, b) 50 °C i ich dopasowanie do równania KWW

Fig. 7. Experimental enthalpy relaxation as a function of aging time for aged PLA-H at: a) 40 °C, b) 50 °C and their fit to KWW equation

W wyniku analizy przejść szklistych określono wartości temperatury T_g równe 58,6 °C i 56,7 °C oraz zmiany ciepła właściwego (ΔC_p) w obszarze T_g równe 0,531 J/(g · K) i 0,589 J/(g · K), odpowiednio, dla PLA-M i PLA-H. Wyniki te są zgodne z uzyskanymi przez autorów prac [10, 11]. Uzyskane wartości T_g i ΔC_p wykorzystano do obliczenia równowagowych entalpii odzysku ΔH_r^{inf} badanych PLA.

Rysunek 5 przedstawia zależności strumienia ciepła od temperatury otrzymane z pomiarów DSC fizycznego starzenia próbek PLA-M i PLA-H prowadzonego w różnym czasie starzenia w temp. $T_a = 50$ °C. Można zauważyć, że wraz z wydłużeniem czasu starzenia pik odpowiadający entalpii relaksacji zwiększa się i przesuną w stronę większych wartości temperatury. Z różnicy pól powierzchni powstałych między krzywymi strumienia ciepła próbki starzonej i niestarzonej, zgodnie z rys. 2a, wyznaczono entalpię relaksacji. Zależność entalpii od czasu starzenia próbek polilaktydu PLA-M i PLA-H starzonych w temp. 40 i 50 °C przedstawiono na rys. 6 i 7, wartości liczbowe zestawiono w tabelach 1 i 2.

Jak zauważono, zwiększenie zawartości izomeru D w łańcuchu PLA powoduje obniżenie wartości T_g , badane materiały różnią się więc kinetyką procesu fizycznego starzenia. Wartości entalpii relaksacji uzyskane z pomiarów w takich samych warunkach starzenia są większe w wypadku próbki PLA-H. Można także zaobserwować, że podczas starzenia fizycznego badanych polilaktydów w odniesieniu do krótkich czasów starzenia wartości entalpii relaksacji zmieniają się stosunkowo szybko. Wraz z wydłużaniem się czasu starzenia różnice wartości entalpii relaksacji następujących po sobie są coraz mniejsze, aż osiągają wartość równowagowej entalpii relaksacji. W celu pełnej charakterystyki procesu dla każdej temperatury starzenia (T_a) należy wyznaczyć równowagową entalpię relaksacji (ΔH_r^{inf}), tj. wartość odpowiadającą nieskończonemu czasowi starzenia, po którym amorficzny PLA osiągnie stan równowagi termodynamicznej.

Wartość ΔH_r^{inf} można wyznaczyć z ogólnego równania (2), a przyjmując założenie (na podstawie obserwacji),

T a b e l a 1. Entalpia relaksacji polilaktydu PLA-M starzonego izotermicznie w temp. 40 i 50 °C w różnym czasie

T a b l e 1. Enthalpy relaxation for poly(lactic acid) PLA-M aged isothermally at 40 and 50 °C for various aging time

Czas starzenia t_a , min	Entalpia relaksacji ΔH_r , J/g	
	$T_a = 40\text{ °C}$	$T_a = 50\text{ °C}$
0	0	0
10	0,328	0,778
30	0,580	1,005
60	0,828	1,191
120	0,983	1,413
240	1,273	1,624
480	1,485	1,943

T a b e l a 2. Entalpia relaksacji polilaktydu PLA-H starzonego izotermicznie w temp. 40 i 50 °C w różnym czasie

T a b l e 2. Enthalpy relaxation for poly(lactic acid) PLA-H aged isothermally at 40 and 50 °C for various aging time

Czas starzenia t_a , min	Entalpia relaksacji ΔH_r , J/g	
	$T_a = 40\text{ °C}$	$T_a = 50\text{ °C}$
0	0	0
30	1,007	1,398
60	1,350	1,566
120	1,534	1,730
180	1,705	–
240	–	2,031
300	1,993	2,087
360	–	2,134
600	2,173	–
900	2,334	2,261

że ΔC_p nie zmienia się w istotnym stopniu wraz ze zmianą temperatury, równowagową entalpię relaksacji można w przybliżeniu obliczyć z uproszczonego równania:

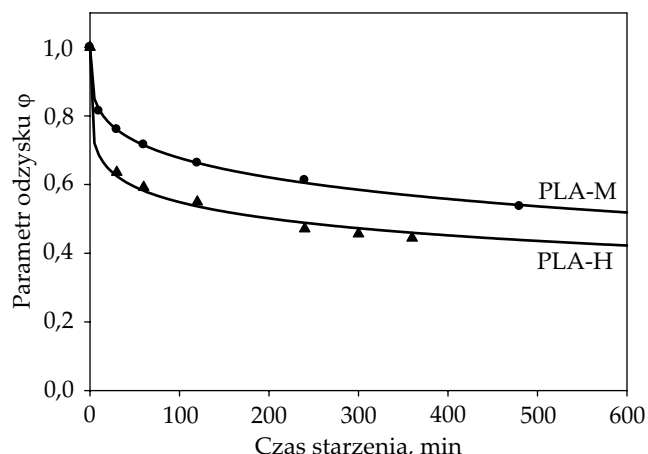
$$\Delta H_r^{inf} = \int_{T_a}^{T_g} \Delta C_p dT \approx \Delta C_p (T_g - T_a) \quad (5)$$

gdzie: ΔC_p – zmiana ciepła właściwego w temperaturze zeszklenia (T_g), T_a – temperatura starzenia.

T a b e l a 3. Wartości temperatury zeszklenia T_g i zmiany ciepła właściwego ΔC_p w temp. zeszklenia polilaktydu PLA-M i PLA-H, wyznaczone w standardowym badaniu DSC przy szybkości ogrzewania 10 °C/min oraz obliczone wartości równowagowej entalpii relaksacji (ΔH_r^{inf}), w odniesieniu do temperatury starzenia 40 i 50 °C

T a b l e 3. Glass transition temperature T_g and change of heat capacity ΔC_p at T_g for polylactide PLA-M and PLA-H obtained from standard DSC measurements with heating rate 10 °C/min and calculated values of equilibrium enthalpy relaxation (ΔH_r^{inf}) for aging temperature 40 and 50 °C

Polilaktyd	Temperatura zeszklenia T_g , °C	Zmiana ciepła właściwego w T_g , ΔC_p , J/(g · K)	Temperatura starzenia T_a , °C	Równowagowa entalpia relaksacji ΔH_r^{inf} , J/g
PLA-M	58,6	0,53	40	9,88
			50	4,57
PLA-H	56,7	0,59	40	9,84
			50	3,95



Rys. 8. Krzywe zależności parametru odzysku ϕ od czasu starzenia próbek PLA-H i PLA-M w temp. 50 °C [wartości wyznaczone doświadczalnie – punkty, wartości obliczone z równania (4) – linie ciągłe]

Fig. 8. Plot of the recovery parameter ϕ as a function of aging time for PLA-H and PLA-M samples aged at 50 °C [experimental data – symbols, data calculated from equation (4) – solid lines]

W tabeli 3 zestawiono obliczone wartości równowagowej entalpii relaksacji (ΔH_r^{inf}) polilaktydów PLA-M i PLA-H, starzonych temp. 40 °C i 50 °C, a także parametry konieczne do ich oszacowania (ΔC_p , T_g , T_a) zgodnie z równaniem (5).

Aby określić szybkość osiągania stanu równowagi procesu fizycznego starzenia badanych polilaktydów wykreślono zależność parametru odzysku (ϕ) w funkcji czasu starzenia, zgodnie z równaniem (4). Parametr ϕ opisuje względną różnicę wartości równowagowej entalpii relaksacji i entalpii relaksacji materiału starzonego w danym czasie. Przybiera wartości od 1 dla materiału niestarzonego do 0 – dla materiału, który osiąga stan równowagi termodynamicznej ($\Delta H_r = \Delta H_r^{inf}$).

Rysunek 8 przedstawia porównanie wartości doświadczalnych (punkty) i obliczonych (linie ciągłe) parametru odzysku (ϕ) polilaktydów PLA-M i PLA-H starzonych w różnym czasie w temp. 50 °C. Obliczone wartości ϕ otrzymano z dopasowania z równana (4) zgodnie z modelem KWW. Obliczone parametry modelu KWW procesu starzenia fizycznego badanych polilaktydów zesta-

T a b e l a 4. Parametry charakteryzujące proces fizycznego starzenia badanych próbek PLA, wyznaczone na drodze dopasowania danych doświadczalnych do równania KWW

T a b l e 4. Parameters describing the physical aging of the investigated PLA samples determined by fitting the experimental data to KWW equation

Polilaktyd	ΔH_r^{inf} , J/g	β	τ^{KWW} , h	ΔH_r^{inf} , J/g	β	τ^{KWW} , h
	$T_a = 40\text{ }^\circ\text{C}$			$T_a = 50\text{ }^\circ\text{C}$		
PLA-M	9,88	0,355	1205	4,57	0,291	42,5
PLA-H	9,57	0,245	2462	3,84	0,202	20,88

wiono w tabeli 4. Stwierdzono, że parametr φ polilaktydu o większej zawartości izomeru D (PLA-H) szybciej zbliża się do wartości równej 0, a w wypadku PLA o mniejszej zawartości izomeru D (PLA-M) osiągnięcie wartości φ bliskich 0 wymaga dłuższego czasu. Wartość parametru φ w odniesieniu do PLA-M po czasie 600 min wynosiła 0,519, a PLA-H – 0,422. Wraz ze wzrostem temperatury starzenia równowagowa entalpia relaksacji maleje, co wynika z przebiegów całkowitej entalpii polilaktydu PLA-H niestarszonego i entalpii cieczy (linia przerywana) w funkcji temperatury (rys. 1). Wartości czasów relaksacji (τ^{KWW}) i parametrów β procesu starzenia polilaktydu PLA-H także maleją w wyższej temperaturze starzenia (tabela 4).

Skład izomeryczny polilaktydu przypuszczalnie wpływa na szybkość odzyskiwania stanu równowagi, wartość parametru odzysku φ zmniejsza się w dużo większym stopniu w wypadku polilaktydu o większej zawartości izomeru D.

PODSUMOWANIE

Metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) przeprowadzono badanie procesu fizycznego starzenia dwóch rodzajów całkowicie amorficznego polilaktydu (PLA-M i PLA-H), zawierających, odpowiednio, 8,1 i 16,4 % izomeru D. Wykazano, że proces fizycznego starzenia prowadzony w temp. T_a równej 40 lub 50 °C w różnym czasie starzenia można w pełni scharakteryzować za pomocą entalpii relaksacji, jako miary uporządkowania materiału amorficznego. Im dłuższy był czas starzenia, tym wartość entalpii odzysku (relaksacji) była większa, a w czasie starzenia dążącym do nieskończoności osiągała wartość maksymalną, zwaną równowagową entalpią relaksacji. Stwierdzono, że polilaktyd o większej zawartości izomeru D (PLA-H) w badanych warunkach szybciej odzyskuje stan równowagi niż polilaktyd o mniejszej zawartości izomeru D (PLA-M). Z zależności entalpii relaksacji od czasu starzenia z zastosowaniem modelu KWW (Kohlrauscha-Williamsa-Wattsa) opisano kinetykę procesu fizycznego starzenia badanego PLA przy użyciu charakterystycznych parametrów: czasu relaksacji (τ^{KWW}) i współczynnika (β) określającego rozkład czasów relaksacji. Na podstawie znanych zależności i parametrów za pomocą danych uzyskanych z pomiarów kalorymetrycznych można oszacować en-

talpię relaksacji materiału o nieznanej historii starzenia, a także czas jego przechowywania w danej temperaturze. Do pełnego opisu procesu fizycznego starzenia badanych materiałów PLA jest wymagana analiza absolutnych wartości całkowitej entalpii dla wszystkich czasów i wartości temperatury w sposób analogiczny, jak przedstawiony na rys. 1.

LITERATURA

- [1] Auras R., Lim L.T., Selke S.E.M., Tsuji H.: "Poly(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and application", John Wiley & Sons, 2010.
<http://dx.doi.org/10.1002/9780470649848>
- [2] Garlotta D.: *Journal of Polymers and the Environment* **2001**, 9 (2), 63.
<http://dx.doi.org/10.1023/A:1020200822435>
- [3] Pyda M., Bopp R.C., Wunderlich B.: *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2004**, 36, 731.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2004.05.003>
- [4] Magoń A., Pyda M.: *Polymer* **2009**, 50, 3967.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.06.052>
- [5] Pyda M.: "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 2014, 1–30.
<https://doi.org/10.1002/0471440264.pst623>
- [6] Witzke D.R.: "Introduction to Properties, Engineering, and Prospects of Polylactide Polymers", PhD Thesis, Michigan State University, 1997.
- [7] Xiong Z., Li C., Ma S. i in.: *Carbohydrate Polymers* **2013**, 95 (1), 77. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.054>
- [8] Monnier X., Saiter A., Dargent E.: *Thermochimica Acta* **2017**, 648, 13.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2016.12.006>
- [9] Cai H., Dave V., Gross R.A., McCarthy S.P.: *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **1996**, 34, 2701.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19961130\)34:16<2701::AID-POLB2>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19961130)34:16<2701::AID-POLB2>3.0.CO;2-S)
- [10] Kwon M., Lee S.C., Jeong Y.G.: *Macromolecular Research* **2010**, 18 (4), 346.
<https://doi.org/10.1007/s13233-010-0410-7>
- [11] Aou K., Hsu S.L., Kleiner L.W., Tang F.W.: *Journal of Physics and Chemistry B* **2007**, 111 (42), 12 322.
<http://dx.doi.org/10.1021/jp074509t>
- [12] Wunderlich B.: "Thermal Analysis of Polymeric Materials", Springer, Verlag, Berlin 2005.
<https://doi.org/10.1007/b137476>

- [13] Struik L.C.E.: "Physical aging in amorphous polymers and other materials", Elsevier Science, 1980.
- [14] Černošek Z., Holubová J., Černošková E., Liška M.: *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **2002**, 4 (3), 489.
- [15] Hutchinson J.M.: *Progress in Polymer Science* **1995**, 20, 703. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(94\)00001-I](https://doi.org/10.1016/0079-6700(94)00001-I)
- [16] Hodge I.M.: *Journal of Non-Crystalline Solids* **1994**, 169, 211. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90321-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90321-2)
- [17] Pyda M., Czerniecka A.: "Synthesis, Structure and Properties of Poly(lactic acid)", Springer, 2017. https://doi.org/10.1007/12_2017_19
- [18] Hay J.N.: *Pure and Applied Chemistry* **1995**, 67, 1855. <https://doi.org/10.1002/masy.19991430112>
- [19] Koh Y.P., Simon S.L.: *Macromolecules* **2013**, 46, 5815. <https://doi.org/10.1021/ma4011236>
- [20] Kohlrausch R.: *Annalen der Physik* **1847**, 12, 393.
- [21] Williams G., Watts D.C.: *Transactions of the Faraday Society* **1970**, 66. <https://doi.org/10.1039/tf9706600080>
- [22] Moynihan C.T., Macedo P.B., Montrose C.J. i in.: *Annals of the New York Academy of Sciences* **1976**, 279 (1), 15. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1976.tb39688.x>
- [23] Kovacs A.J., Aklonis J.J., Hutchinson J.M., Ramos A.R.: *Journal of Polymer Science Polymer Physics Edition* **1979**, 17, 1097. <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1979.180170701>
- [24] Morris C., Taylor A.J., Farhat I.A., MacNoughtan W.: *Carbohydrate Research* **2011**, 346, 1122. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2011.04.009>
- [25] Malmgren T., Mays J., Pyda M.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2006**, 83 (1), 35. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-7066-0>

Otrzymano 18 IV 2018 r.

Politechnika Krakowska i Firma FAMPUR w Bydgoszczy

zapraszają do udziału

w Konferencji Naukowo-Technicznej

„Poliuretany 2019”

Ustroń, 13–16 października 2019 r.

Tematyka konferencji:

- nowe surowce polioliowe i izocyjanianowe
- substancje spieniające nowej generacji
- katalizatory i inne substancje pomocnicze
- nowoczesne rozwiązania technologiczne
- poliuretany wytwarzane metodami bezizocyjanianowymi
- modyfikacja kompozycji PUR
- struktura, właściwości, zastosowanie różnych materiałów PUR
- zagospodarowanie odpadów
- maszyny i urządzenia do wytwarzania i przetwórstwa PUR
- zagadnienia prawne dotyczące przetwórstwa PUR

Patronat medialny: Czasopismo „Polimery”

Miejsce Konferencji: Hotel „DIAMENT”, 43-450 Ustroń, ul. Zdrojowa 3.

Terminy: Zgłoszenie udziału w konferencji z prezentacją oraz przesłanie streszczenia (maks. 100 słów) – 31 marca 2019 r.

Zgłoszenie udziału w konferencji bez prezentacji – 31 lipca 2019 r.

Przesłanie pełnego tekstu wystąpienia do materiałów konferencyjnych – 31 sierpnia 2019 r.

Zgłoszenia oraz teksty i prezentacje do materiałów konferencyjnych należy kierować na adres: poliuretany2019@gmail.com