

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

EWA PIÓRKOWSKA^{*)}, ZBIGNIEW KULIŃSKI, KRYSZYNA GADZINOWSKA

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk
ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

Plastyfikacja polilaktydu

Streszczenie — Na podstawie przeglądu literatury omówiono zagadnienia związane z plastyfikacją polilaktydu (PLA) — biodegradowalnego polimeru, który można otrzymywać z surowców naturalnych. Szczegółowo opisano plastyfikację PLA przy użyciu glikoli poli(oksyetylenowych) (PEG) i glikoli poli(oksypropylenowych) (PPG), prowadzącą do obniżenia temperatury zeszklenia (T_g) mieszaniny, zmniejszenia sztywności i zwiększenia ciągliwości materiału. Scharakteryzowano wpływ ciężaru cząsteczkowego i zawartości zastosowanych glikoli na ww. efekty plastyfikacji. Opisano także plastyfikację krystalicznego PLA zależną od rodzaju i zawartości plastyfikatora.

Słowa kluczowe: polilaktyd, plastyfikacja, glikole poli(oksyalikilowe), krystalizacja, temperatura zeszklenia, właściwości mechaniczne przy rozciąganiu.

PLASTICIZATION OF POLYLACTIDE

Summary — The problems concerning plasticization of polylactide (PLA), biodegradable polymer available from natural resources, are reviewed on the basis of literature data. Plasticization of PLA with poly(oxyethylene) glycols (PEG) or poly(oxypropylene) glycols (PPG), leading to decrease in both glass transition temperature (T_g) and stiffness and increasing drawability of material (Fig. 1—4), was described in detail. The effects of molecular weight and content of the glycol used for plasticization results mentioned above were characterized. Plasticization of crystalline PLA, dependent on plasticizer type and content was also described.

Key words: polylactide, plasticization, poly(oxyalkyl) glycols, crystallization, glass transition temperature, tensile properties.

Trwałość i mała gęstość polimerów stanowią cechy, które znacznie utrudniają utylizację odpadów z tworzyw polimerowych. Odpady takie zajmują bowiem dużo miejsca na składowiskach, a okres ich rozkładu w środowisku ocenia się na setki lat. Ponadto, recykling materiałów z tworzyw wielkocząsteczkowych wiąże się z problemami zarówno ekonomicznymi, jak i technicznymi, a zasoby ropy naftowej, będącej podstawowym źródłem surowców, z których wytwarza się większość polimerów, są ograniczone i stale się wyczerpują.

W tej sytuacji coraz więcej uwagi poświęca się polimerom biodegradowalnym, zwłaszcza otrzymywanym z surowców odnawialnych, np. pochodzenia roślinnego, np. [1, 2].

Jeden z takich polimerów stanowi polilaktyd [PLA, wzór (I)] uzyskiwany z produktów zawierających skrobię, np. z kukurydzy, co uniezależnia jego produkcję od ropy naftowej. Postęp w technologii wytwarzania PLA spowodował obniżenie jego ceny, w dalszym ciągu jednak jest on droższy od polimerów otrzymywanych z surowców petrochemicznych na skalę masową, takich jak polietylen, polipropylen i polistyren. Wyczerpujące

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: epiorkow@cbmm.lodz.pl



omówienie metod syntezy i właściwości PLA, a także poli(kwasu mlekowego) polimeryzowanych w różny sposób i mogących się różnić grupami końcowymi przedstawiono w [3—5].

Poli(L-laktyd) i poli(D-laktyd), zbudowane z merów o identycznej chiralności, są zdolne do krystalizacji i osiągają stopień krystaliczności dochodzący do 60 % [3], natomiast obecność w łańcuchu merów o odmiennej chiralności zmniejsza zdolność PLA do krystalizacji, a duża ich zawartość prowadzi nawet do zaniku tej zdolności [6]. Powoli krystalizujący PLA można ochłodzić do stanu szklistego bez krystalizacji, a następnie skryształizować podczas ogrzewania [7].

Amorficzny PLA to polimer o temperaturze zeszklenia (T_g) w przedziale 55—60 °C, w temperaturze pokojowej jest zatem sztywny i kruchy — moduł sprężystości wynosi 3—3,5 GPa. Krystaliczność PLA zwiększa nieco wartość modułu sprężystości, pogarsza natomiast jego, i tak niedużą, zdolność do plastycznej deformacji [8].

W celu zmodyfikowania właściwości PLA miesza się go z innymi polimerami, np. kopolimerem kwasu mlekowego i tlenku etylenu [9], skrobią [10, 11], polikaprolaktonem [12], poli(octanem winylu) [13], poli(metakrylanem metylenu) [14], poli(kwasem 3-hydroksymasłowym) [15] lub poli(tlenkiem etylenu) [16]. Okazuje się jednak, że najskuteczniejszy wzrost zdolności PLA do plastycznej deformacji umożliwiła plastyfikacja, stanowiąca przedmiot niniejszej publikacji.

PROCES PLASTYFIKACJI POLIMERÓW — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA

Plastyfikacji, prowadzącej do obniżenia T_g , poddaje się polimery, które z powodu wysokiej temperatury zeszklenia są zbyt sztywne i kruche w stosunku do przewidywanych zastosowań. Plastyfikatorami (zmiękczacami) w odniesieniu do większości tworzyw winylowych, a także poliestrów i poliamidów, są ciecze o dużej lepkości i wysokiej temperaturze wrzenia. Powinny być przy tym nietoksyczne, bezwonne i bezbarwne a ponadto nie mieć tendencji do migrowania w kierunku powierzchni tworzywa w trakcie jego przetwarzania i użytkowania.

Plastyfikacja obniżając T_g , zmniejsza moduł sprężystości i zwiększa podatność materiału na plastyczną deformację. W przypadku polimerów zdolnych do krystalizacji plastyfikacja wpływa też na proces krystalizacji, a i na strukturę materiału. Warunkiem zmniejszenia wartości T_g jest wzajemna mieszalność polimeru z plastyfikatorem. Jeżeli plastyfikator znajduje się w temperaturze wyższej od własnej T_g , to jego cząsteczki znacznie zwiększają objętość swobodną mieszaniny, umożliwiając tym samym kooperatywne ruchy makrocząsteczek

polimeru w temperaturze niższej niż T_g polimeru nieplastyfikowanego. Określenie „mieszalność” dotyczy przypadku, w którym mieszanina stanowi jedną fazę. Stwierdzenie występowania jednej fazy zależy jednak w dużym stopniu od użytych metod doświadczalnych. Najczęściej stosowanym i ogólnie akceptowanym kryterium mieszalności jest pojedyncze przejście szkliste. Przejście w stan szklisty ma miejsce wówczas, gdy zanikają ruchy ok. 50 segmentów lub powtarzalnych jednostek łańcucha. Pojedyncze przejście w stan szklisty oznacza zatem, że mieszanina jest homogeniczna a jeśli zawiera heterogeniczne domeny, to ich wymiar nie przekracza 10 nm [17]. Oznaką niemieszalności natomiast jest występowanie dwóch przejść, a zatem dwóch wartości T_g , charakterystycznych dla czystego polimeru oraz plastyfikatora. Układ zaś częściowo mieszalny wykazuje dwie wartości T_g , zwykle lokujące się w przedziale pomiędzy T_g czystych składników.

Jako plastyfikatory wykorzystuje się też polimery. Takie plastyfikatory charakteryzują się niską temperaturą zeszklenia a po zmieszaniu z polimerami o wysokiej wartości T_g , tworzą homogeniczne mieszaniny. Polimerowe plastyfikatory oddziałują z makrocząsteczkami plastyfikowanych polimerów w sposób podobny do oddziaływań plastyfikatorów o małym ciężarze cząsteczkowym.

Do przewidywania T_g mieszaniny stosuje się równanie Foxa [18] opisujące także T_g kopolimerów statystycznych:

$$T_g^{-1} = w_1 T_{g1}^{-1} + w_2 T_{g2}^{-1} \quad (1)$$

gdzie: w_1 i w_2 oraz T_{g1} i T_{g2} — odpowiednio, udziały masowe oraz wartości temperatury szklistych przejść składników.

Zarówno równanie (1), jak i również wykorzystywane w tym celu równanie DiMarzio—Gibbsa [19, 20] określają temperaturę zeszklenia w sposób przybliżony. Pełniejszy opis danych doświadczalnych uzyskuje się dzięki zastosowaniu zależności bardziej skomplikowanych, których przykład stanowi półempiryczne równanie wyprowadzone na podstawie modelu sieciowego Flory'ego i Hugginsa, zastosowane pierwotnie do rozтворów polimerów [21] — stałe w tym równaniu trzeba wyznaczyć doświadczalnie, gdyż nie można ich przewidzieć na drodze teoretycznej. Stosowane sposoby opisu temperatury zeszklenia mieszanin polimerów szczegółowo omówiono w [21].

Znane równania przewidują obniżanie T_g plastyfikowanego polimeru od wartości T_g czystego polimeru do T_g plastyfikatora, wraz ze zmianą składu mieszaniny. Badania układów z niewielkim udziałem plastyfikatora potwierdziły tę tendencję. Jednakże, w przypadku licznych mieszanin zaobserwowano różny charakter zależności T_g od składu, w przypadku małych bądź dużych zawartości plastyfikatora. W systemach tego rodzaju, np. w poli(chloroku winylu) plastyfikowanym ftalanem dibutyłu oraz octanem butyłu, w przedziale pośrednich udziałów plastyfikatorów obserwuje się poszerzenie

przedziału temperatury, w którym zachodzi przejście w stan szklisty lub wręcz dwa oddzielne przejścia [22, 24]. W zależności od składu mieszaniny uwidacznia się jedno z przejść, pierwsze lub drugie, natomiast w warunkach zbliżonych udziałów obu składników zauważa się dwa przejścia, niekiedy po części się pokrywające. W przypadku dużych udziałów plastyfikatora polimerowego obserwuje się z reguły poszerzenie przejścia między stanem szklistym a stanem kauczukopodobnym, co przypisuje się powstawaniu lokalnych fluktuacji składu. Zależność T_g od składu mieszaniny często odbiega od oczekiwanego, monotonicznego spadku wartości od T_g czystego polimeru do wartości T_g polimerowego plastyfikatora [25–28].

Plastyfikacja wpływa nie tylko na przejście makrocząstek polimeru w stan szklisty, lecz może również wpływać na przejścia związane z „zamrażaniem” ruchów mniejszych grup atomów. Zjawisko to występuje, gdy plastyfikator oddziałuje z takimi grupami atomów w makrocząsteczce polimeru. Mogą się też pojawić dodatkowe przejścia wywołane obecnością plastyfikatora, a przykładem jest układ poliwęglanu plastyfikowanego ftalanem dibutyli [29]. W przypadku istnienia tego typu oddziaływań, intensywność odpowiednich przejść zmniejsza się w miarę wzrostu zawartości plastyfikatora w mieszaninie, natomiast w wyższej temperaturze pojawiają się nowe przejścia związane z ruchami silnie oddziałujących ze sobą grup atomów polimeru i cząstek plastyfikatora [22].

Obecność plastyfikatora w polimerach zdolnych do krystalizacji wpływa na procesy krystalizacji i topnienia obniżając nie tylko T_g , lecz również (choć w mniejszym stopniu) temperaturę topnienia kryształów polimeru (T_m). Równowagowa temperatura topnienia (T_m^0) w mieszalnych kompozycjach z drugim składnikiem (obecny w fazie amorficznej) ulega obniżeniu [30, 31], tym bardziej im lepsza jest mieszalność obydwu składników.

W konsekwencji przedział temperatury, w którym polimer może krystalizować poszerza się i przesuwają w stronę niższych wartości. Na przykład, w poli(kwasie 3-hydroksymasłowym) plastyfikowanym ftalanem dibutyli, na wykresie zależności szybkości wzrostu sferolitów od temperatury krystalizacji [$G(T_c)$] zaobserwowano przesunięcie wartości szybkości w stronę niższej temperatury, niemal równoległe do osi temperatury [32]. Zmiany G ze wzrostem zawartości plastyfikatora zależały od temperatury, mianowicie w zakresie małych wartości temperatury G zwiększała się, natomiast w przedziale wysokich wartości temperatury zmniejszała się.

PLASTYFIKACJA POLILAKTYDU

Ze względu na wspomnianą już sztywność i kruchość PLA podejmowano liczne próby jego plastyfikacji. Labreque i inni [33] zastosowali jako plastyfikatory estry kwasu cytrynowego, takie jak cytrynian trietylu, tributylu,

acetylotrietylu i acetylotributyli. Substancje te, dodane w ilości 10–30 % mas. powodowały obniżenie T_g , wyznaczonej metodą DSC, od przedziału 55–60 °C do, maksymalnie, ok. 14 °C. Mieszanki podczas ochładzania krystalizowały w różnym stopniu, więc rzeczywisty udział masowy plastyfikatorów w fazie amorficznej był różny od średniego. Zaobserwowano zwiększenie wydłużenia do zerwania materiału, nawet do 600 %, a towarzyszyło temu zmniejszenie naprężenia przy zerwaniu do 7 MPa. Amorficzne mieszaniny PLA z cytrynianem acetylotributyli wytworzone na drodze mieszania w roztworze CH_2Cl_2 wykazywały pojedynczą T_g , aż do zawartości plastyfikatora 45 % mas., przy czym jej wartości były zgodne z równaniem Foxa [34].

Plastyfikatorem PLA okazał się również trioctan glicerolu [35], chociaż przekroczenie jego 25-proc. zawartości powodowało separację mieszaniny. Wadą cytrynianów o mniejszym ciężarze cząsteczkowym jest ich ułatwienie się podczas przetwarzania tworzywa, natomiast cytryniany o stosunkowo dużym ciężarze cząsteczkowym niekorzystnie opóźniają enzymatyczną degradację plastyfikowanego PLA [14]. Dodatek wspomnianych plastyfikatorów — zarówno trioctanu glicerolu, jak i cytrynianów — jedynie w niewielkim stopniu podwyższał temperaturę pikową nieizotermicznej krystalizacji podczas ochładzania, wyraźnie zaś, nawet o 30 °C, obniżał temperaturę pikową zimnej krystalizacji (T_{cc}) w toku ogrzewania od stanu szklistego [35]. Składniki homogenicznych mieszanin PLA z cytrynianami i trioctanem glicerolu, w warunkach wygrzewania w temp. 50 °C ulegały separacji, ułatwionej prawdopodobnie krystalizacją PLA.

W publikacji [16] opisano mieszaniny PLA z poli(tlenkiem etylenu), które w porównaniu z czystym PLA również wykazywały obniżoną T_g , zwiększone wydłużenie do zerwania oraz zmniejszone naprężenie przy zerwaniu. Spadek T_g stwierdzono także w mieszaninach PLA z kopolimerem kwas mlekowy/tlenek etylenu [9].

Dużo uwagi w literaturze poświęcono plastyfikacji PLA glikolem poli(oksyetylenowym) [PEG, nazwa zwyczajowa poli(glikol etylenu)] tworzącym z PLA biodegradowalne mieszaniny [11, 34, 36–43]. PEG jest rozpuszczalnym w wodzie polimerem, zdolnym do krystalizacji a wartości T_g i T_m zależą od jego ciężaru cząsteczkowego (M). T_m zwiększa się od temp. 17 °C do 63 °C wraz ze wzrostem M z 600 do 8000 [44], natomiast T_g rośnie od temp. -72 °C do -60 °C gdy M zwiększa się ze 194 do 12 000 [45].

W badaniach nad plastyfikacją PLA za pomocą PEG stosowano gatunki polilaktydu różniące się ciężarem cząsteczkowym i zawartością merów o chiralności D, jakkolwiek ta ostatnia nie przekraczała z reguły kilku procent. Jako plastyfikatory wykorzystywano PEG także o różnych wartościach M .

Mieszalność PLA z PEG zależy od ciężaru cząsteczkowego tego ostatniego. W układach wytworzonych w wyniku mieszania PLA z PEG w roztworze chloroformu, PEG1500 (liczba oznacza wartość M) i PEG3400 ule-

gały separacji w warunkach zawartości ok. 20 % mas., podczas gdy PEG6000 i PEG35 000 — już w przypadku udziału 10 % mas. [38]. PEG i PLA nie ko-krystalizują. Kompozycje o zawartości PEG dostatecznie dużej aby zaszła separacja faz charakteryzowały się dwiema wartościami temperatury topnienia, niższymi jednak niż T_m czystych składników.

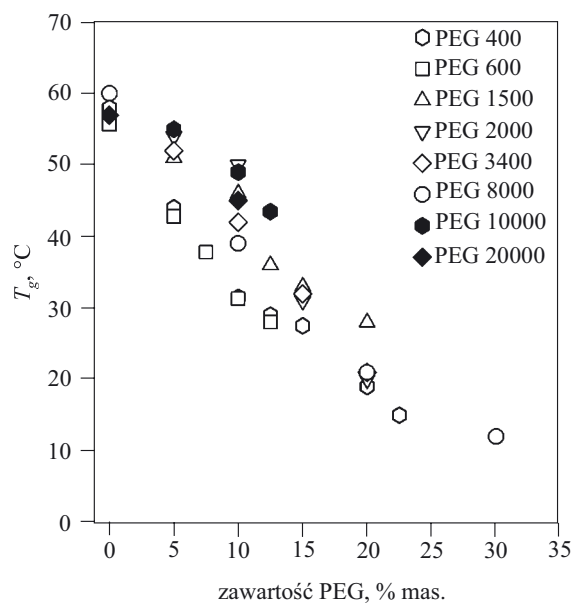
W innych badaniach mieszano PLA i PEG w stanie stopionym [11, 34, 36, 37]. Jacobsen i Fritz [36] wykazali, że plastyfikacja PLA dodatkiem 10 % mas. PEG1500 prowadzi do 2,5-krotnego wzrostu udarności.

Baiardo i inni [34] zbadali mieszaniny PLA z udziałem 5—20 % mas. PEG o M z przedziału 400—10 000. Z wyjątkiem mieszaniny z zawartością 20 % mas. PEG10 000 były to układy homogeniczne i w pełni amorficzne lub o niewielkim stopniu krystaliczności. Wartość T_g , moduł sprężystości oraz naprężenie na granicy plastyczności zmniejszały się ze wzrostem udziału PEG tym bardziej, im większy był jego ciężar cząsteczkowy. Wydłużenie do zerwania rosło wraz z zawartością PEG, jeśli jego $M > 400$. W przypadku mieszaniny z PEG400 maksymalne wydłużenie uzyskano w odniesieniu do 10-proc. udziału. Najlepsze rezultaty osiągnięto gdy plastyfikatorem był PEG1500 — wydłużenie do zerwania przekroczyło 200 %, podczas gdy wartość wydłużenia PLA wyniosła 1,8 %. Właściwości tej mieszaniny były podobne do właściwości PLA plastyfikowanego cytrynianem acetylotributyłu przebadanego dla porównania [34]. Temperatura zimnej krystalizacji (T_{cc}) PLA z dodatkiem PEG również obniżała się w miarę wzrostu zawartości plastyfikatora [34].

Mieszając PLA z PEG20 000, jedynie w przypadku najmniejszego udziału plastyfikatora (10 % mas.) uzyskano mieszaninę homogeniczną, o niewielkim stopniu krystaliczności. Jednak obniżenie wartości T_g zaobserwowano w odniesieniu do wszystkich badanych składów, nawet wówczas, gdy zawartość PEG20 000 wynosiła 70 % mas. [37]. Choć naprężenie na granicy plastyczności podczas jednoosiowego rozciągania ulegało zmniejszeniu, to nie następowało istotne zwiększenie wydłużenia do zerwania.

Podczas enzymatycznej degradacji mieszanin PLA/PEG20 000 z udziałem przekraczającym 30 % mas. plastyfikatora istotny wpływ na ubytek masy wywierała rozpuszczalność PEG w wodzie, podczas gdy w układach o mniejszej zawartości PEG przebiegała przede wszystkim degradacja PLA. W degradacji hydrolitycznej układu z udziałem PEG20 000 mniejszym niż 30 % mas., ubytek masy był efektem zarówno degradacji PLA, jak i rozpuszczania plastyfikatora w wodzie.

Wartości T_g mieszanin PLA z PEG o różnych ciężarach cząsteczkowych, wyznaczone przez różnych autorów na podstawie termogramów zarejestrowanych podczas ogrzewania metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), zestawiono na rys. 1. Jak już wspomniano T_g plastyfikowanego PLA obniża się ze wzrostem zawartości PEG, tym bardziej im jego ciężar cząsteczkowy



Rys. 1. Zależność wartości T_g mieszanin PLA/PEG od zawartości PEG o różnych ciężarach cząsteczkowych (metoda DSC, ogrzewanie) [34, 37, 40, 48]

Fig. 1. Dependence of T_g value of PLA/PEG blends on the content of PEGs differing in molecular weights (DSC, heating mode) [34, 37, 40, 48]

jest mniejszy. Widoczne rozbieżności są wywołane odmienną historią termiczną próbek, różnymi szybkościami ogrzewania w DSC oraz przyjętymi do określania T_g kryteriami.

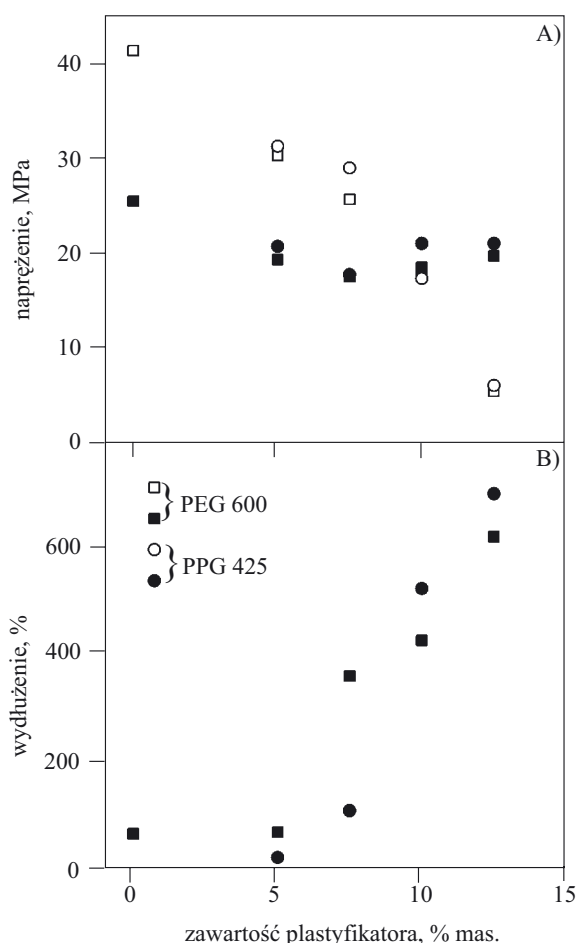
Ponadto, zwłaszcza w przedziale dużych zawartości plastyfikatora, podczas ochładzania próbek do stanu szklстого zachodzi w pewnym stopniu krystalizacja, zwiększająca zawartość plastyfikatora w fazie amorficznej.

Porównanie właściwości mechanicznych plastyfikowanego PLA wyznaczonych przez różnych autorów jest trudne ze względu na odmienną strukturę i charakterystykę geometryczną próbek oraz niejednakowe warunki pomiarów. Z publikacji [18] wypływa ważny wniosek, że plastyfikowany PLA staje się ciągliwy, gdy jego T_g zbliża się do wartości temp. 35 °C. Zależność naprężenia na granicy plastyczności, naprężenia przy zerwaniu oraz wydłużenia do zerwania dla w pełni amorficznych mieszanin PLA z PEG600, zarejestrowanych podczas rozciągania w 25 °C z szybkością 50 %/min przedstawia rys. 2. Moduł sprężystości czystego PLA i mieszaniny z 10 % mas. PEG600 wynosił, odpowiednio, 3,7 i 2,2 GPa [46].

Starzenie się plastyfikowanego PLA jest zjawiskiem skomplikowanym, zależnym od stereoregularności jego łańcuchów i zawartości plastyfikatora, a także od temperatury i czasu trwania procesu starzenia. W badaniach starzenia wykorzystano dwa gatunki PLA różniące się stereoregularnością, plastyfikatorem był PEG8000, którego zawartość wynosiła 10—30 % mas. [47, 48]. W wyniku mieszania składników w stanie stopionym uzyski-

wano układy, które początkowo były homogeniczne, a ich wartość T_g zmniejszała się ze wzrostem zawartości PEG8000 zgodnie z równaniem Foxa (1); w miarę upływu czasu, w mieszaninie PLA o mniejszej stereoregularności z udziałem 30 % mas. PEG8000, starzonej w temperaturze pokojowej, zachodziła krystalizacja plastyfikatora oraz niezbyt intensywna krystalizacja PLA, zarodkowana na kryształach PEG8000 [47]. Procesy te spowodowały zwiększenie sztywności, wzrost naprężenia na granicy plastyczności i naprężenia przy zerwaniu a także zmniejszenie wydłużenia do zerwania, najintensywniejsze w ciągu pierwszej doby. W kompozycjach z mniejszą zawartością PEG8000 zjawiska takie przebiegały mniej intensywnie, ze względu na wyższą T_g plastyfikowanego PLA [47].

Właściwości mechaniczne mieszaniny PLA o większej stereoregularności z udziałem 30 % mas. PEG8000

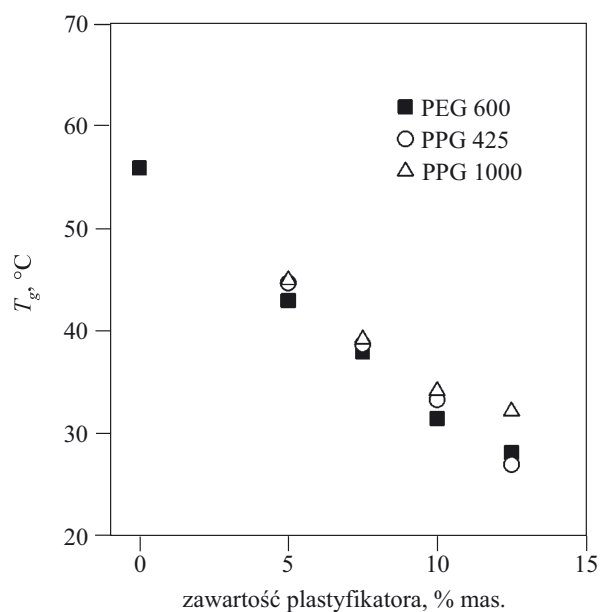


Rys. 2. Wpływ zawartości plastyfikatora w mieszaninach PLA/PEG600 i PLA/PPG425 na: A — naprężenie na granicy plastyczności (symbole puste) i naprężenie przy zerwaniu (symbole zaczernione), B — wydłużenie do zerwania. Rozciąganie jednoosiowe w temp. 25 °C z szybkością 5 %/min [41]
Fig. 2. Effects of the plasticizer content in PLA/PEG600 and PLA/PPG425 blends on: A — yield stress (empty symbols) and stress at break (filled symbols), B — elongation at break. Uniaxial drawing at temp. 25 °C and rate of 5 %/min [41]

również pogarszały się z upływem czasu [48]. Separacja faz, najintensywniejsza w ciągu pierwszych 10 h prowadziła do powstania submikronowych domen wzbogaconych o plastyfikator i rozproszonych w matrycy ze zmniejszoną wówczas zawartością plastyfikatora, a w późniejszym okresie nastąpiła krystalizacja PEG8000. Mieszaniny z mniejszym udziałem tego plastyfikatora były w temperaturze pokojowej stabilniejsze. Krystalizacja PEG8000 zachodziła w nich w niewielkim stopniu, natomiast nie obserwowano powstawania domen o zwiększonej zawartości plastyfikatora.

Niezależnie od stereoregularności PLA, mieszaniny o T_g wyższej niż temperatura starzenia były stabilne, w mieszaninach natomiast o T_g niższej od temperatury starzenia procesy separacji fazowej ustawały, gdy, na skutek separacji, temperatura zeszklenia matrycy rosła do temperatury starzenia [47, 48]. Ciagliwość mieszanin zmniejszała się w toku starzenia ale i tak była zdecydowanie większa niż ciagliwość czystego PLA. W mieszaninie PLA o większej stereoregularności z PEG8000 powoli ochładzanej ze stanu stopionego, zachodziła sferulityczna krystalizacja PLA [49]. Jeżeli między sferulitami PLA pozostała faza amorficzna o T_g niższej od temperatury otoczenia, to następowała w niej dalsza separacja faz. Polegała ona na epitaksjalnej krystalizacji PEG8000 na kryształach PLA znajdujących się na powierzchni sferulitów oraz tworzeniu się, w większych odległościach od sferulitów, domen wzbogaconych w PEG8000.

Sformułowano wniosek, że mieszaniny PLA z PEG wykazują górną krytyczną temperaturę rozpuszczania



Rys. 3. Zależność T_g PLA plastyfikowanego PPG425, PPG1000 albo PEG600 od zawartości plastyfikatora (metoda DSC, ogrzewanie) [41]

Fig. 3. Dependence of T_g value of PLA plasticized with PPG425, PPG1000 or PEG600 on plasticizer content (DSC, heating mode) [41]

(UCST), przy czym separacja faz zachodzi jedynie w temperaturze wyższej niż T_g mieszaniny [48].

Z kolei Pluta i inni [50] stwierdzili, że starzenie PLA plastyfikowanego PEG1000 jest związane z migracją plastyfikatora do powierzchni materiału i jakkolwiek jest to proces powolny, to skutkuje zauważalnym po latach wzrostem T_g .

Ostatnio wykazano [41, 42], że plastyfikatorami PLA mogą być również ataktyczne glikole poli(oksypropylene) [PPG, nazwa zwyczajowa poli(glikole propylene)] — ciecze niezdolne do krystalizacji, o niskiej T_g [51], np. w przypadku PPG425 i PPG1000, odpowiednio, $-72\text{ }^\circ\text{C}$ i $-70\text{ }^\circ\text{C}$ [41]. Rysunek 3 przedstawia zależność T_g PLA od zawartości plastyfikatorów: PPG425 i PPG1000, oraz w celach porównawczych, PEG600. Nominalne wartości M PPG425 i PEG600 różnią się, jednak ciężary cząsteczkowe wyznaczone metodą MALDI TOF są zbliżone [41, 50]. Obniżenie T_g w mieszaninach PLA z PPG425 jest takie samo jak w mieszaninach PLA z PEG600, podobnie jak i właściwości mechaniczne przedstawione na rys. 2. W badanym zakresie udziału plastyfikatorów (5—12,5 % mas.) kompozycja PLA z PPG425 była homogeniczna, w przypadku PPG1000 zaobserwowano natomiast separację fazową plastyfikatora gdy jego stężenie wynosi 12,5 % mas. Separacja fazowa zapobiegła dalszemu spadkowi T_g , nie wpłynęła jednak na pogorszenie ciągliwości mieszaniny, ponieważ wytrącenia miały ciekły, niekrystaliczny charakter. Plastyfikacja PLA przy użyciu PPG również nasila zimną krystalizację PLA, ale mniej efektywnie niż zastosowanie PEG o zbliżonym ciężarze cząsteczkowym.

W badaniach nad plastyfikacją PLA początkowo koncentrowano się na polepszaniu ciągliwości materiału. Zatem krystalizacja, jeśli zachodziła, była traktowana jako niekorzystne zjawisko uboczne prowadzące do pogorszenia właściwości mieszaniny. Obecność fazy krystalicznej PLA w materiale z jednej strony pogarsza jego właściwości mechaniczne oraz przedłuża okres degradacji w środowisku [3], z drugiej strony jednak poszerza przedział temperatury, w którym może być zastosowany, co jest istotne w przypadku plastyfikowanego PLA o niskiej T_g ; stąd zainteresowanie krystalizacją tego produktu i jego właściwościami. Obecność kryształów powinna ponadto ograniczać migrację plastyfikatora do powierzchni materiału. Należy nadmienić, że wymiar i doskonałość kryształów, zależne od temperatury krystalizacji, wpływają również na degradację hydrolytyczną PLA. Szybszej degradacji ulegają mianowicie kryształy mniejsze i mniej doskonałe [52].

Plastyfikacja, jak już wspomniano, intensyfikuje krystalizację PLA, obniżając jego T_{cc} . Wyznaczone przez różnych autorów wartości T_{cc} trudno porównywać, gdyż oprócz zawartości plastyfikatora, w znacznym stopniu, wpływa na nie historia termiczna próbek i stereoregularność PLA. Wskutek plastyfikacji ulega również zmniejszeniu temperatura topnienia kryształów PLA oraz może się zmieniać stopień krystaliczności.

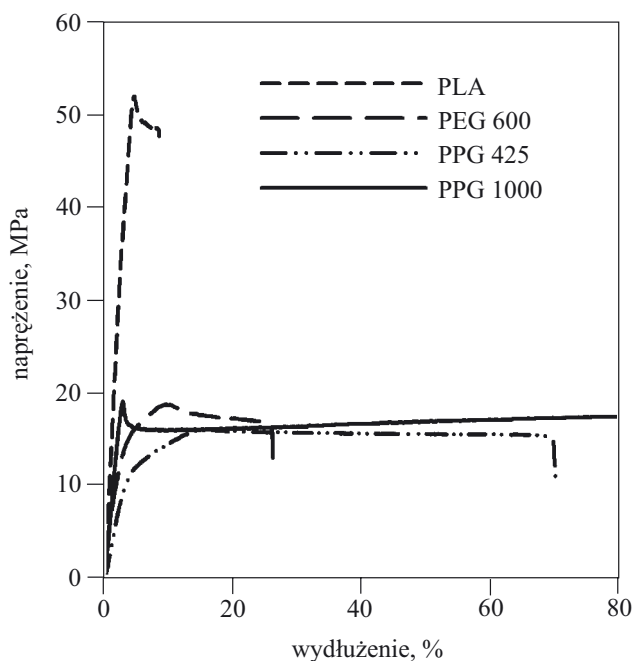
Obie te właściwości zależą jednak także od temperatury krystalizacji, która — w przypadku krystalizacji nieizotermicznej — zmienia się pod wpływem plastyfikacji.

Czysty PLA oraz jego mieszaniny z udziałem 5—12,5 % mas. PEG600, PPG425 lub PPG1000 skryształizowane izotermicznie w temp. $90\text{ }^\circ\text{C}$, charakteryzowały się zbliżonym stopniem krystaliczności wynoszącym ok. 30 % [42]. Kryształy PLA obecne w plastyfikowanym PLA wykazywały natomiast gorszą stabilność termiczną i większą tendencję do reorganizacji podczas ogrzewania niż kryształy nieplastyfikowanego PLA [40, 41], co mogło prowadzić do wystąpienia dwóch ekstremów na endotermach topnienia.

Lai i inni [39] przebadali krystalizację mieszanin PLA z zawartością 10—70 % mas. PEG2000. Mieszaniny w stanie stopionym były ochładzane do temperatury krystalizacji. Oprócz PEG, którego łańcuchy są zakończone grupami hydroksylowymi, w badaniach wykorzystano również etery metylowe identycznego PEG o łańcuchach zakończonych z jednej lub z obydwu stron grupami metylowymi $-\text{CH}_3$. PLA oraz określony plastyfikator mieszano w roztworze chloroformu. Układy homogeniczne uzyskano w przypadku udziału plastyfikatora równego 10 % mas., podczas gdy w mieszaninach o zawartości PEG 30 % mas. lub więcej, obserwowano odrębne topnienie kryształów plastyfikatora oraz kryształów PLA, wskazujące na separację faz. Mieszalność plastyfikatorów z PLA oceniano na podstawie wartości T_m^0 PLA wyznaczonej metodą Hoffmana-Weeksa. Obniżenie T_m^0 w przypadku zawartości plastyfikatorów 70 % mas. wynosiło od $15\text{ }^\circ\text{C}$ do $40\text{ }^\circ\text{C}$, w zależności od rodzaju grup końcowych w łańcuchu plastyfikatora. Grupy $-\text{CH}_3$ sprzyjały mieszalności plastyfikatorów z PLA, co zdaniem autorów, wynikało z eliminacji wiązań wodorowych, tworzących się między ugrupowaniami końcowymi $-\text{OH}$ i grupą $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ w łańcuchu PEG [53]. W miarę wzrostu zawartości plastyfikatora w mieszaninie było widoczne również zmniejszenie gęstości zarodkowania pierwotnego i zwiększenie szybkości wzrostu sferolitów PLA; najmniejsze wartości obydwu wykazywała kompozycja z plastyfikatorami o makrocząsteczkach zakończonych grupami metylowymi $-\text{CH}_3$ co skorelowano z większym obniżeniem T_m^0 wskazującym na lepszą mieszalność. Plastyfikacja spowodowała ponadto zmniejszenie energii powierzchni kryształów PLA zawierających sfałdowania łańcucha, czemu sprzyjała obecność końcowych grup metylowych $-\text{CH}_3$.

Kuliński i Piorkowska [40] stwierdzili, że podczas krystalizacji izotermicznej mieszanin PLA z udziałem 10 % mas. PEG lub eteru metylowego PEG, o nominalnym ciężarze cząsteczkowym nie większym niż 750, następuje przyspieszenie wzrostu sferolitów wskazujące na gromadzenie się plastyfikatorów przed frontem krystalizacji, a w konsekwencji w granicach międzysferolitycznych.

Badania właściwości mechanicznych mieszanin PLA z zawartością 5—12,5 % PEG400 lub PEG600, po zimnej



Rys. 4. Zależności naprężenie—wydłużenie charakteryzujące PLA oraz mieszaniny PLA zawierające 10 % mas. PEG600, PPG425 lub PPG1000 po zimnej krystalizacji (rozciąganie jednoosiowe z szybkością 5 %/min w temp. 25°C) [42]

Fig. 4. Stress-strain dependencies for cold-crystallized, PLA and PLA blends containing 10 wt. % of PEG600, PPG425 or PPG1000 (uniaxial drawing at temp. 25 °C and rate 5 %/min) [42]

krystalizacji PLA [40, 43] dowodzą, że podczas rozciągania jednoosiowego z szybkością 5 %/min w temp. 25 °C naprężenie na granicy plastyczności kompozycji z udziałem PEG 10—12,5 % mas. nie przekracza 20 MPa. Mimo to nie udało się jednak uzyskać średnich wydłużeń do zerwania większych niż ok. 25 % (rys. 4), co stanowi znacznie mniejszą wartość od 500—600 % — osiągniętych w przypadku mieszanin nie poddawanych krystalizacji (por. rys. 2) [40, 41, 42]. W badaniach układów PLA z PEG, o makrocząsteczkach zakończonych jednostronnie grupami metylowymi $-CH_3$, nie wykazano wpływu obecności tych grup na wspomniane właściwości przy rozciąganiu mieszanin zarówno przed, jak i po krystalizacji [40].

Krystalizacja plastyfikowanego PLA powodująca zwiększenie zawartości plastyfikatora w fazie amorficznej układu powinna skutkować obniżeniem T_g . Tymczasem obszar przejścia między stanem szklistym a kauczukopodobnym poszerza się, a temperatura maksimum E'' (modułu stratności) zmierzonego metodą DMTA obniża się w mniejszym stopniu niż przewidywany (na podstawie oceny zwiększonej koncentracji plastyfikatora w fazie amorficznej) lub nawet ulega zwiększeniu [40—42]. W przypadku PLA wymagającego długiego czasu krystalizacji, występuje ponadto separacja fazowa odzwierciedlająca się dodatkowym, niskotemperaturowym przejściem [42].

Badania krystalizacji oraz struktury skryształizowanych mieszanin PLA z PEG400 bądź z PEG600 a także z eterami metylowymi PEG o zbliżonych ciężarach cząsteczkowych doprowadziły do wniosku, że zaobserwowane przedwczesne pęknięcie materiału jest spowodowane najprawdopodobniej słabością granic międzysferolitycznych, gdzie gromadzi się plastyfikator. Nierównomierne rozmieszczenie plastyfikatora przypuszczalnie przyczynia się również do poszerzenia przedziału temperatury przejścia między stanem szklistym i kauczukopodobnym oraz do separacji fazowej.

Należy zaznaczyć, że o ile krystalizacja czystego PLA powoduje wzrost modułu sprężystości, to w przypadku plastyfikowanego PLA wartość modułu się zmniejsza, co wynika ze zwiększonej zawartości plastyfikatora w fazie amorficznej. Moduł sprężystości czystego PLA o stopniu krystaliczności 40 % wynosił 4,25 GPa, podczas gdy moduł sprężystości takiego samego PLA z dodatkiem 10 % mas. PEG600, o stopniu krystaliczności 33 % zmniejszył się po krystalizacji do 1,7 GPa, czyli do wartości mniejszej niż moduł takiej samej mieszaniny przed krystalizacją, równy 2,2 GPa [40, 46].

Właściwości próbek wtryskowych kompozycji PLA z 1 % mas. talku oraz z 2—10 % mas. plastyfikatorów (PEG3350 lub cytrynianu trietylu) opisali Li i Huneault [54]. Zarodkujący krystalizację PLA talk, powodował zwiększenie krystaliczności próbek, a ponadto zwiększenie wydłużenia do zerwania. W przypadku mieszaniny PLA z 10 % mas. cytrynianu trietylu uzyskano zwiększenie wydłużenia do zerwania od 5 do 70%. Wzrost ciągliwości przypisano zwiększeniu zawartości plastyfikatora w fazie amorficznej. Zaobserwowano, że temperatura krystalizacji podczas ochładzania kompozycji PLA z talkiem, plastyfikowanych PEG3350 rosła, natomiast temperatura krystalizacji takich kompozycji plastyfikowanych cytrynianem trietylowym malała ze wzrostem zawartości plastyfikatora.

Dobrą ciągliwością charakteryzuje się PLA plastyfikowany PPG [42] (por. rys. 4). Mieszaniny PLA z 10 % mas. zawartością PPG425 lub PPG1000 wykazują naprężenie na granicy plastyczności nieprzekraczające 20 MPa i średnie wydłużenie do zerwania równe, odpowiednio, 65 i 90 % (podczas jednoosiowego odkształcania w temp. 25 °C, z szybkością 5 %/min). Stwierdzono, że podczas izotermicznej krystalizacji tych mieszanin zarówno szybkość wzrostu sferolitów, jak i gęstość ich zarodkowania są mniejsze niż w mieszaninach PLA z PEG o zbliżonej wartości M . Wzrost szybkości krystalizacji sferolitów również jest mniejszy, co świadczy o bardziej równomiernym rozkładzie koncentracji PPG w fazie amorficznej plastyfikowanego PLA. Podczas izotermicznej krystalizacji wolno krystalizującego PLA (w układzie z PPG1000) dochodzi do separacji fazowej, w wyniku której tworzą się wytrącenia plastyfikatora o wymiarach mikronowych, nie pogarszające jednak właściwości mieszaniny ze względu na ciekły stan skupienia PPG1000.

PODSUMOWANIE

Plastyfikacja jest skuteczną metodą poprawy ciągliwości PLA. Jej skuteczność zależy od rodzaju użytego plastyfikatora, a w przypadku PEG i PPG od ich ciężaru cząsteczkowego. Wartość M PEG i PPG wpływa na ich mieszalność z PLA oraz na obniżenie T_g mieszaniny. W wyniku plastyfikacji następuje zmniejszenie modułu sprężystości, naprężenia na granicy plastyczności oraz zwiększenie wydłużenia do zerwania. W układach PLA z PEG8000 o T_g niższej niż temperatura otoczenia zachodzą procesy separacji fazowej i/lub krystalizacji jednego bądź obu składników, w stopniu zależnym od zawartości PEG i stereoregularności PLA.

W przypadku PLA zdolnego do krystalizacji, plastyfikacja wpływa na ten proces zarówno podczas ochładzania ze stanu stopionego, jak i podczas ogrzewania od stanu szklistego. Krystalizacja zwiększając stężenie plastyfikatora w fazie amorficznej powoduje dalsze zmniejszenie modułu sprężystości i naprężenia na granicy plastyczności; może się również przyczynić do nierównomiernego rozkładu i separacji plastyfikatora. Gromadzenie się plastyfikatora przed frontem krystalizacji prowadzi do osłabienia materiału i przedwczesnego pęknięcia. Zjawisko to zależy od użytego plastyfikatora i od szybkości krystalizacji, na którą wpływają stereoregularność PLA, warunki krystalizacji oraz zarodkowanie krystalizacji, przy czym to ostatnie można zintensyfikować poprzez odpowiednią historię termiczną lub na drodze sztucznego zarodkowania. W wyniku właściwego doboru tych czynników uzyskuje się plastyfikowany krystaliczny PLA o dobrej ciągliwości.

LITERATURA

- [1] Sztuka K., Kołodziejska J.: *Polimery* 2008, 53, 627. [2] Turečková J., Prokopová J., Niklová P., Šimek J., Šmejkalová P., Keclík F.: *Polimery*, 2008, nr 639. [3] Duda A., Penczek S.: *Polimery* 2002, 48, 16. [4] Sodergard A., Stolt M.: *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27, 1123. [5] Gupta A. P., Kumar V.: *European Polym. J.* 2007, 43, 4053. [6] Brochu S., Prud'homme R. E., Barakat I., Jerome P.: *Macromolecules* 1995, 28, 5230. [7] Pluta M., Galeski A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 86, 1386. [8] Perego G., Cella G. D., Bastioli C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 59, 37. [9] Bechtold K., Hillmyer M. A., Tolman W. B.: *Macromolecules* 2001, 34, 8641. [10] Park J. W., Im S. S.: *Polym. Eng. Sci.* 2000, 40, 2539. [11] Martin O., Averous L.: *Polymer* 2001, 42, 6209. [12] Cohen D., Younes H. J.: *Biomed. Mater. Res.* 1988, 22, 993. [13] Gajria A., Dave V., Gross R. A., McCarthy S. P.: *Polymer* 1996, 37, 437. [14] Eguiburu J. L., Iruin J. J., Fernandez-Berridi M. J., Roman J. S.: *Polymer* 1998, 39, 6891. [15] Focarete M. L., Ceccorulli G., Scandola M., Kowalczyk M.: *Macromolecules* 1998, 31, 8485. [16] Nijenhuis A. J., Colstee E., Grijpma D. W., Pennings A. J.: *Polymer* 1996, 37, 5849. [17] Lewis E.: w pracy zbiorowej „Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Supplement Volume” (red. Kroschwitz J. I.), John Wiley & Sons, New York, 1989, str. 455—492. [18] Fox T. G.: *Am. Phys. Soc.* 1965, 1, 123. [19] DiMarzio E. A.: *Polymer* 1990, 31, 2294. [20] Brekner M. J., Schneider H. A., Cantow H. J.: *Polymer* 1988, 29, 78. [21] Schneider H. A.: w pracy zbiorowej „Polymeric Materials Encyclopedia” (red. Salamone J. C.), CRC Press, Boca Raton, New York 1996, t. 4. str. 2777—2789. [22] Pizzoli M., Scandola M.: w [20], t. 7. str. 5301—5308. [23] Ceccorulli G., Pizzoli M., Scandola M.: *Polymer* 1987, 28, 2077. [24] Scandola M., Ceccorulli G., Pizzoli M.: *Polymer* 1987, 28, 2081. [25] Aubin M., Pru'dhomme R. E.: *Macromolecules* 1988, 21, 2945. [26] Pedrosa P., Pomposo J. A., Calahorra E., Cortazar M.: *Macromolecules* 1994, 27, 102. [27] Clark J. N., Higgins J. S., Kim C. K., Paul D. R.: *Polymer* 1992, 33, 3137. [28] Scandola M., Ceccorulli G., Pizzoli M.: *Macromolecules* 1992, 25, 6441. [29] Belfiore L. A., Henrichs P. M., Cooper S. L.: *Polymer* 1984, 25, 452. [30] Flory P. J.: „Principles of Polymer Chemistry”; Cornell University: Ithaca, New York 1953. [31] Nishi T., Wang T. T.: *Macromolecules* 1975, 8, 909. [32] Boon J., Azcue J. M.: *J. Polym. Sci. A-2* 1968, 6, 885. [33] Labrecque L. V., Kumar R. A., Dave V., Gross R. A., McCarthy S. P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 66, 1507. [34] Baiardo M., Frisoni G., Scandola M., Rimelen M., Lips D., Ruffieux K., Wintermantel E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 90, 1731. [35] Ljungberg N., Wesselen B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 86, 1227. [36] Jacobsen S., Fritz H. G.: *Polym. Eng. Sci.* 1999, 39, 1303. [37] Sheth M., Kumar R. A., Dave V., Gross R. A., McCarthy S. P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 66, 1495. [38] Younes H., Cohn D.: *Eur. Polym. J.* 1988, 24, 765. [39] Lai W. Ch., Liao W. B., Lin T. T.: *Polymer* 2004, 45, 3073. [40] Kulinski Z., Piorkowska E.: *Polymer* 2005, 46, 10 290. [41] Kulinski Z., Piorkowska E., Gadzinowska K., Stasiak M.: *Biomacromolecules* 2006, 7, 2128. [42] Piorkowska E., Kulinski Z., Galeski A., Masirek R.: *Polymer* 2006, 47, 7178. [43] Gałęski A., Piorkowska E., Pluta M., Kuliński Z., Masirek R.: *Polimery* 2005, 50, 562. [44] Graham N. B., McNeill M. E.: w [20], t. 8. str. 6042. [45] Bailey Jr. F. E., Koleske J. V.: „Poly(ethylene oxide)”, Academic Press, New York, 1976, str. 136—138. [46] Masirek R., Kulinski Z., Chionna D., Piorkowska E., Pracella M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 105, 255. [47] Hu Y., Rogunova M., Topolkaev V., Hiltner A., Baer E.: *Polymer* 2003, 44, 5701. [48] Hu Y., Hu Y. S., Topolkaev V., Hiltner A., Baer E.: *Polymer* 2003, 44, 5711. [49] Hu Y., Hu Y. S., Topolkaev V., Hiltner A., Baer E.: *Polymer* 2003, 44, 5681. [50] Pluta M., Paul M. A., Alexandre M., Dubois Ph.: *J. Polym. Sci. B* 2006, 44, 312. [51] Kuran W.: w pracy zbiorowej „Concise Polymeric Materials Encyclopedia” (red. Salamone J. C.), CRC Press, Boca Raton 1999, str.1278—1279. [52] Iannace S., Maffezzoli A., Leo G., Nicolais L.: *Polymer* 2001, 42, 3799. [53] Rozenberg M., Loewenschuss A., Marcus Y.: *Spectrochimica Acta Part A* 1998, 54, 1819. [54] Li Ho., Huneault MA., *Polymer* 2007, 48, 6855.