

ANDRZEJ GAŁĘSKI, EWA PIÓRKOWSKA, MIROSLAW PLUTA,
ZBIGNIEW KULIŃSKI, ROBERT MASIREK

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
Polska Akademia Nauk
ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

Modyfikacja fizycznych właściwości polilaktydu^{*)}

MODIFICATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF POLYLACTIDE

Summary — In the article the results of studies on modification of poly(L-lactide) (PLA) *via* influencing its thermal history, artificial nucleation of crystallization, plasticization or filling with montmorillonite were summarized. It was found that PLA heated from the glassy state and isothermally cooled from the molten state, crystallized in the form of spherulites (Fig. 1 b and c). Size of spherulites increases with temperature of isothermal crystallization and simultaneously strength at break deteriorates (Fig. 2). Effectiveness of various agents nucleating the crystallization has been compared and effect of the agent content on the size of spherulites has been shown on the example of talc (Fig. 4, 5, Table 1). It was demonstrated that PLA plasticization with poly(oxyethylene glycol) (PEG) lowered glass transition temperature T_g , as well as temperature of non-isothermal crystallization during heating from the glassy state (Fig. 6). Plasticized PLA shows bigger ability to plastic deformation especially in case of amorphous samples (Fig. 7 and 8). Filling of PLA with montmorillonite causes increase in modulus of elasticity (Fig. 11a). Plasticization of both non-filled and filled PLA accelerates crystallization but presence of montmorillonite decreases crystallinity degree (Fig. 9). Investigations by WAXS method allowed to state that nanocomposites with montmorillonite showed intercalated structures (Fig. 10).

Key words: poly(L-lactide), plasticization, nucleation of crystallization, montmorillonite, mechanical properties.

Do istotnych zalet tworzyw sztucznych należy lekkość i trwałość. Te cechy stają się jednakże wadami w odniesieniu do powstających z nich odpadów, których składowanie wymaga dużo miejsca, a ich rozkład zachodzi bardzo wolno. Rozwiązaniem tego problemu jest z jednej strony recykling, a z drugiej zwiększanie produkcji polimerów biodegradowalnych, które ulegają rozkładowi nie zanieczyszczając środowiska. Z tych względów szerokie zainteresowanie budzi w ostatnich latach polilaktyd (PLA) [1] i jest on już produkowany w skali wielkotonażowej zarówno w Stanach Zjednoczonych jak i w Europie. Niewątpliwą zaletą tego tworzywa jest możliwość jego wytwarzania z surowców odnawialnych, zarówno produktów rolnych jak i odpadów powstających przy ich przetwarzaniu. Potencjalne zastosowania polilaktydu to wszelkiego rodzaju opakowania foliowe, orientowane wyroby foliowe włókniste (włókna foliowe), wyroby wtryskowe i wytłaczane.

Polilaktyd ze względu na temperaturę zeszklenia 55—60 °C jest sztywny i kruchy w zakresie w temperatury, w którym zwykle stosuje się polimery pochodzenia

petrochemicznego, co ogranicza jego zastosowanie jako zamiennika tych tworzyw. Aby wyeliminować te ograniczenia należy osiągnąć zasadniczą poprawę udarności, wytrzymałości (zdolności do przenoszenia obciążeń) i odporności mechanicznej (odporności na pękanie i rozdarcie) PLA.

PLA jest polimerem zdolnym do krystalizacji, aczkolwiek przebiegającej wolniej, niż w przypadku krystalizujących polimerów pochodzenia petrochemicznego. Pozwala to na wytworzenie kształtek wtryskowych o nieznacznej krystaliczności [2]. Modyfikacja struktury chemicznej PLA poprzez wprowadzenie do łańcucha merów o odmiennej chiralności zmniejsza zdolność tego polimeru do krystalizacji [3]. Zakres temperatury, w którym można stosować polimer amorficzny jest limitowany przez jego temperaturę zeszklenia. Krystalizacja termiczna umożliwia stosowanie PLA w wyższych tempe-

^{*)} Artykuł zawiera materiał przedstawiony w ramach XLVII Zjazdu PTChem, Wrocław, 12—17 września 2004 r.

raturach, to jednak pogarsza i tak niewielką zdolność tego polimeru do plastycznej deformacji.

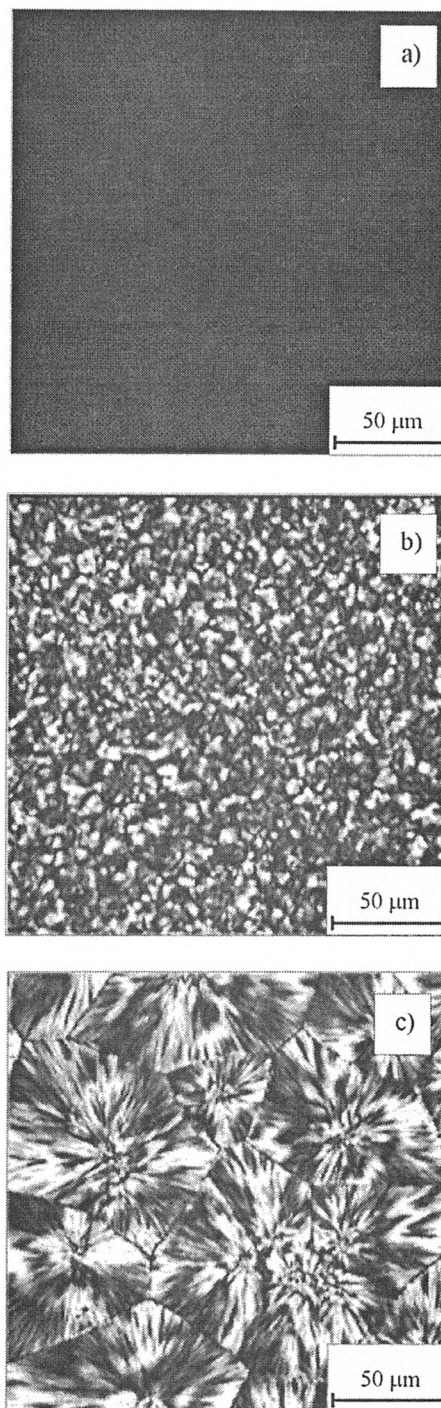
W pracy podsumowano rezultaty prac nad modyfikacją struktury i właściwości polilaktydu przez wpływ na proces jego krystalizacji oraz plastyfikację w celu zwiększenia zdolności do plastycznej deformacji, a także przez napelnianie PLA rozwarstwowanymi glinokrzemianami.

MODYFIKACJA STRUKTURY NADCZĄSTECZKOWEJ

Omawiane dalej wyniki badań dotyczą tego samego polimeru, którym był poli(L-laktyd) (PLA, o masie cząsteczkowej $M_w = 166$ kg/mol, $M_w/M_n = 2$, zawierający 4,1 % merów D-laktydu, produkcji firmy Cargill-Dow Inc., Stany Zjednoczone). PLA o takiej strukturze chemicznej można skryształizować ochładzając stopioną próbkę z małą szybkością (1 K/min). Zwiększenie szybkości ochładzania prowadzi natomiast do otrzymania materiału szklistego, który może krystalizować dopiero podczas ogrzewania. PLA ogrzewany ze stanu szklistego również krystalizuje, a następnie w wyższej temperaturze ulega stopieniu. Temperatura, w której następuje ta „zimna” krystalizacja w wyniku ogrzewania próbki zeszkłonej zależy od szybkości ogrzewania. Zbyt szybkie ogrzewanie podwyższa temperaturę krystalizacji i jednocześnie skraca czas pozostały do osiągnięcia temperatury topnienia uniemożliwiając tym samym zakończenie procesu krystalizacji [4].

PLA można także skryształizować izotermicznie, osiągając temperaturę krystalizacji zarówno przez ochłodzenie próbki stopionej jak i przez ogrzewanie próbki zeszkłonej.

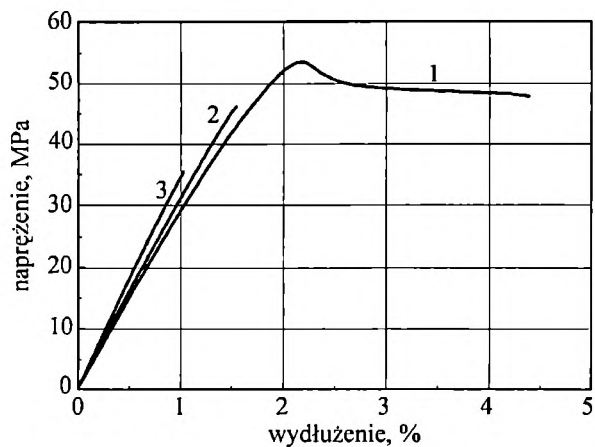
Porównanie struktur próbek otrzymanych tymi dwoma sposobami podczas izotermicznej krystalizacji w temperaturze T_c z zakresu 70—130 °C szczegółowo zbadano i opisano w pracy [5]. Przykładowe obrazy charakterystycznych struktur nadcząsteczkowych PLA otrzymane za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego przedstawiają rysunki 1a—c. PLA ogrzewany ze stanu szklistego krystalizuje w postaci sferolitów (rys. 1b) o średnich wymiarach od około 2,6 do 4,0 μm , gdy T_c wzrasta odpowiednio od 70 do 130 °C. Porównywalne struktury drobnosferolityczne powstają także gdy PLA jest ochładzany ze stanu stopionego do T_c zawierającej się w przedziale 70—100 °C. Rozmiary sferolitów wzrastają w miarę zwiększania T_c i powyżej 100 °C przekraczają 100 μm (rys. 1c). Zróznicowanie rozmiarów sferolitów wynika z różnej gęstości zarodkowania PLA, w zależności od historii termicznej próbki. Nie ulega natomiast zmianie struktura wewnętrzna sferolitów co wykazano na podstawie badań metodami rentgenograficznymi przedstawionych w cytowanej tu pracy [5]. W próbkach, niezależnie od metody krystalizacji, tworzy się ta sama odmiana krystalograficzna α klasyfikowana jako forma pseudo-rombowa, oraz nie ulega zmianom długi okres.



Rys. 1. Mikrofotografie, w świetle spolaryzowanym między skrzyżowanymi polaryzatorami, cienkich próbek PLA: a) amorficzna, otrzymana wskutek przechłodzenia stopionego polimeru; b) izotermicznie krystalizowana w temp. 120 °C po ogrzaniu próbki zeszkłonej; c) izotermicznie krystalizowana w temp. 120 °C po ochłodzeniu stopionej próbki [5]

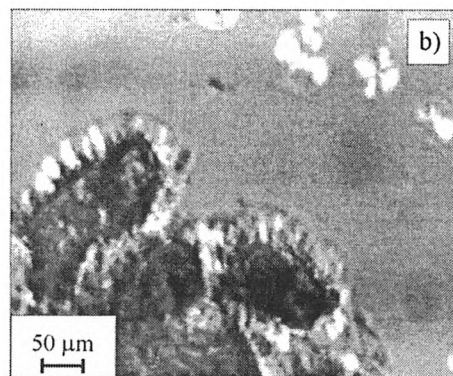
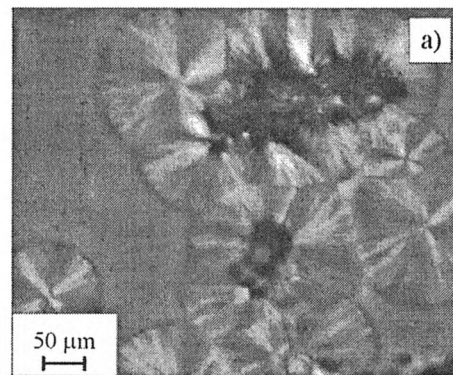
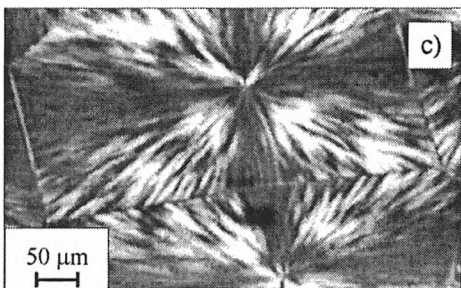
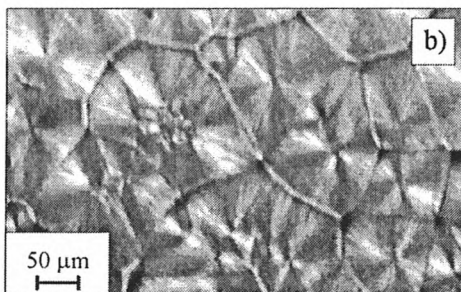
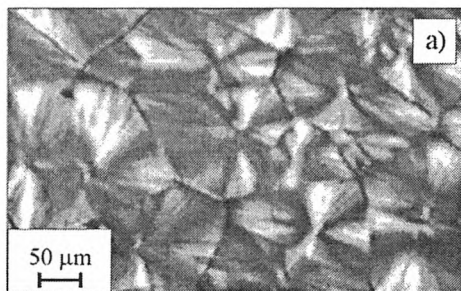
Fig. 1. Microphotographs in polarized light (between crossed polarizers) of thin PLA samples: a) amorphous obtained by over-cooling of molten polymer, b) isothermally crystallized at temp. 120 °C after heating from glassy state, c) isothermally crystallized at temp. 120 °C after cooling of molten sample [5]

Badania właściwości mechanicznych podczas deformacji rozciągającej wykazały zależność parametrów wy-



Rys. 2. Zależności naprężenia od wydłużenia próbek PLA; próbki deformowano w temperaturze 25 °C, z szybkością 0,15 %/min; oznaczenia krzywych: 1 — struktura amorficzna, 2 — struktura częściowo krystaliczna otrzymana przez ogrzewanie od stanu szklistego ($T_c = 120$ °C), 3 — struktura częściowo krystaliczna otrzymana przez ochładzanie stopionej próbki ($T_c = 120$ °C) [6]

Fig. 2. Stress-strain dependence of PLA samples. Samples were deformed at temp. 25 °C with a rate 0.15 %/min. Curves denotations: 1 — amorphous structure, 2 — partially crystalline structure obtained by heating from glassy state ($T_c = 120$ °C), 3 — partially crystalline structure obtained by cooling of molten sample ($T_c = 120$ °C) [6]



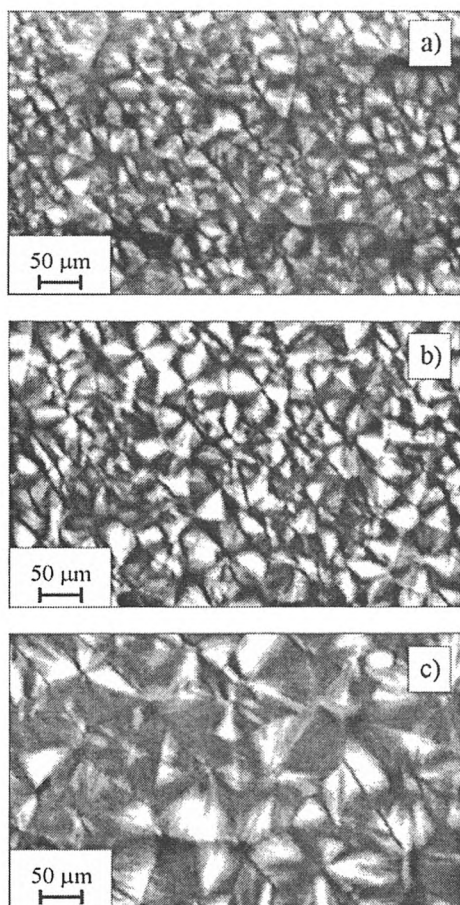
Rys. 3. Mikrofotografie, w świetle spolaryzowanym między skrzyżowanymi polaryzatorami, sferolitów PLA krystalizowanych izotermicznie w temp. 110 °C, zarodkowanych za pomocą mikroproszku: a) chitozanu, b) tlenku glinu [4]

Fig. 3. Microphotographs in polarized light (between crossed polarizers) of PLA spherulites isothermally crystallized at temp. 110 °C, nucleated with micro-powder of a) chitosan, b) alumina [4]

trzymałościowych nie tylko od stopnia krystaliczności, ale również i od rozmiarów sferolitów [6]. Zależność naprężenia od wydłużenia omawianych próbek przedstawia rys. 2. Próbkę PLA amorficznego ulega zerwaniu przy wydłużeniu ok. 4,1 % po przekroczeniu granicy plastyczności przy ok. 2 %. Natomiast próbki krystaliczne ulegają zerwaniu nie osiągając granicy plastyczności, przy czym próbka, w której sferolity są większe ulega wcześniejszemu zerwaniu. Moduł sprężystości próbki amorficznej wynosi 2,9 GPa, a próbek częściowo krystalicznych 3,2 i 3,5 GPa, przy czym większy moduł odpowiada próbce o większych sferolitach.

Rys. 4. Mikrofotografie, w świetle spolaryzowanym między skrzyżowanymi polaryzatorami, cienkich folii czystego PLA ochładzanego od stanu stopionego i krystalizowanego izotermicznie w temperaturze: a) 110 °C, b) 115 °C, c) 120 °C [4]

Fig. 4. Microphotographs in polarized light (between crossed polarizers) of thin films of neat PLA cooled from molten state and isothermally crystallized at temperature: a) 110 °C, b) 115 °C, c) 120 °C [4]



Rys. 5. Mikrofotografie, w świetle spolaryzowanym między skrzyżowanymi polaryzatorami, cienkich folii PLA ochładzanych od stanu stopionego z dodatkiem 0,05 % mas. talku i krystalizowanych izotermicznie w temperaturze: a) 110 °C, b) 115 °C, 120 °C [4]

Fig. 5. Microphotographs in polarized light (between crossed polarizers) of thin films of PLA with 0.05 wt % of talc, cooled from molten state and isothermally crystallized at temperature: a) 110 °C, b) 115 °C, c) 120 °C [4]

Tabela 1. Zależność liczby sferolitów w jednostce objętości od temperatury krystalizacji w próbkach PLA i PLA z różną zawartością talku

Table 1. Dependence of number of spherulites in volume unit of PLA or PLA with different content of talc, on crystallization temperature

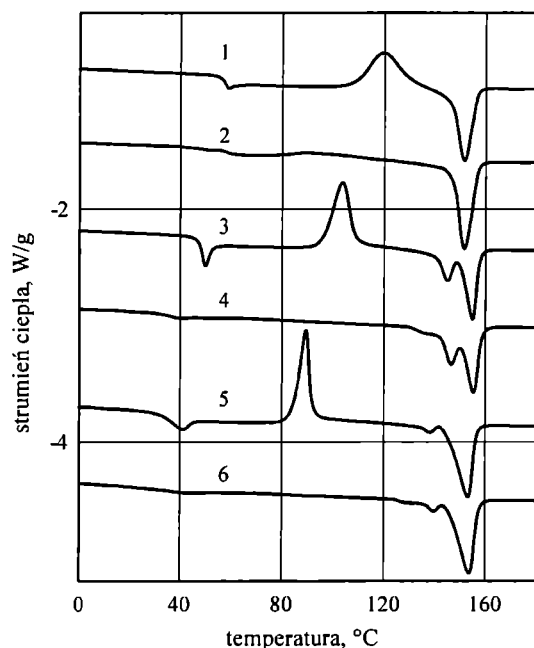
Kompozycja	Temperatura krystalizacji, °C	Liczba sferolitów w jednostce objętości materiału, mm ⁻³
PLA	110	56 687
	115	44 256
	120	1 763
PLA + 0,05 % mas. talku	110	214 815
	115	171 960
	120	25 062
PLA + 0,5 % mas. talku	110	1 085 252
	115	897 940
	120	164 441

Intensyfikację zarodkowania pierwotnego w polimerach można z reguły uzyskać poprzez wprowadzanie środka zarodkującego; również w przypadku PLA można zastosować tę metodę. W pracy [4] przebadano wiele substancji pod kątem możliwości ich zastosowania jako środków zarodkujących. Próbkę PLA w postaci roztworu w chlorku metylenu wylewano na szkiełko mikroskopowe, a następnie suszono w próżni przez 4 godziny w temperaturze 100 °C. Na otrzymaną w ten sposób folię наносzono wybraną substancję zarodkującą, następnie próbkę stapiano i krystalizowano izotermicznie. Wstępne badania wykazały, że zdolność do zarodkowania krystalizacji wykazuje talk, chitozan, hydroksyceluloza, kreda oraz tlenek glinu w postaci mikroproszku i nanoproszku. Rys. 3 przedstawia mikrofotografie sferolitów PLA zarodkowanych za pomocą chitozanu oraz tlenku glinu, w postaci mikroproszku, podczas izotermicznej krystalizacji w 110 °C. Dalsze badania polegały na porównaniu kompozycji PLA otrzymanych przez mieszanie roztworu PLA z wybranymi środkami zarodkującymi i odparowanie rozpuszczalnika. Otrzymane w ten sposób folie ogrzewano do stopienia, a następnie ochładzano do wybranej temperatury krystalizacji. Przykładowe mikrofotografie próbek czystego PLA i PLA z 0,05 % mas. talku przedstawiają rys. 4 i 5. Najlepsze rezultaty tzn. największą liczbę sferolitów w jednostce objętości materiału, uzyskano w przypadku kompozycji PLA z talkiem, co wynika nie tylko ze zdolności powierzchni ziaren talku do zarodkowania krystalizacji, ale również z możliwości dobrego zdyspergowania talku w matrycy polimerowej. Tabela 1 przedstawia zależność liczby sferolitów w jednostce objętości materiału od zawartości talku i temperatury krystalizacji. Badano również krystalizację próbek wstępnie stopionych, po czym ochłodzonych do stanu szklistego i krystalizowanych podczas ogrzewania. Termogramy DSC pokazały, że obecność talku intensyfikuje krystalizację PLA podczas ogrzewania próbki, dopiero gdy jego zawartość osiąga 0,5 % mas. W czystym PLA duża liczba zarodków krystalizacji powstaje podczas ochładzania ze stanu stopionego w temperaturach bliskich temperaturze zeszklenia (T_g). Obecność tych zarodków wywołuje szybką krystalizację, gdy polimer jest ogrzewany ze stanu szklistego. Intensyfikacja, i tak już silnego zarodkowania podczas „zimnej” krystalizacji, wymaga zatem dodania do tego polimeru stosunkowo dużej ilości środka zarodkującego.

PLASTYFIKACJA PLA

Jedną z metod modyfikacji właściwości polimerów, zarówno w stanie amorficznym jak i częściowo krystalicznym, jest plastyfikacja, pozwalająca na obniżenie temperatury przejścia w stan szklisty, a zatem wpływająca na właściwości mechaniczne polimeru. Do skutecznych plastyfikatorów PLA zaliczają się: estry cytrynianowe [7, 8], triacetina [8] i glikol poli(oksyetylenowy) [9—11].

Badania nasze skoncentrowały się na plastyfikacji PLA z zastosowaniem glikolu poli(oksyetylenowego) (PEG) o masie molowej 400 g/mol i 600 g/mol oraz jego monometylowego eteru o masie 550 g/mol oraz 750 g/mol. Oba te związki różnią się wyłącznie jedną grupą końcową. Cząsteczki pierwszego typu plastyfikatora zakończone są grupami -OH, podczas gdy cząsteczki drugiej substancji zakończone są z jednej strony grupami -OH, a grupami -CH₃ z drugiej. Dane literaturowe wskazują, iż obecność grup końcowych -CH₃ pozwala na bardziej efektywną plastyfikację PLA niż obecność grup -OH [12]. W pracy [13] przedstawiono wyniki badań struktury, krystalizacji, właściwości termicznych i mechanicznych PLA z zawartością 5 i 10 % mas. plastyfikatora. Badano zarówno kompozycje amorficzne jak i krystaliczne, a warunki krystalizacji określono na podstawie badań metodą DSC. Wszystkie stosowane plastyfikatory powodowały obniżenie T_g oraz temperatury „zimnej”, niezotermicznej krystalizacji PLA. Przerwanie ogrzewania czystego i plastyfikowanego PLA przed rozpoczęciem topnienia i ochłodzenie do temperatury pokojowej umożliwiło uzyskanie materiałów częściowo krystalicznych, które podczas ponownego ogrzewania nie krystalizowały a jedynie ulegały topnieniu w wyż-

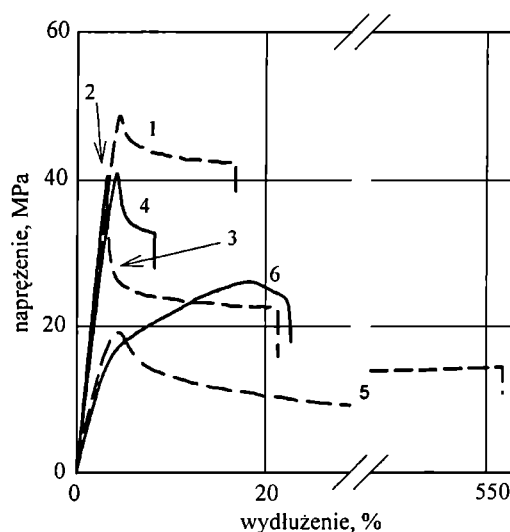


Rys. 6. Termogramy DSC: 1 — amorficznego PLA, 2 — skryształowanego PLA, 3 i 4 — odpowiednio amorficznego i skryształowanego PLA z 5 % mas. PEG, 5 i 6 — amorficznego i skryształowanego PLA z 10 % mas.; PEG o masie molowej 550 g/mol [13]

Fig. 6. DSC thermograms of: 1 — amorphous PLA, 2 — crystallized PLA, 3, 4 — amorphous and crystallized PLA with 5 wt % of PEG, respectively, 5, 6 — amorphous and crystallized PLA with 10 wt % of PEG, respectively; PEG molar mass — 550 g/mol [13]

szej temperaturze. Przykładowe termogramy DSC otrzymane podczas ogrzewania z szybkością 10 K/min czystego i plastyfikowanego PLA z 5 i 10 % mas. plastyfikatora przedstawia rys. 6. T_g czystego amorficznego PLA wynosi 57 °C, a częściowo krystalicznego jest o 1—2 K wyższa. T_g PLA amorficznego modyfikowanego za pomocą 5 i 10 % mas. plastyfikatora wynosi odpowiednio 43—47 °C oraz 32—36 °C. W przypadku materiałów częściowo krystalicznych z 5 % mas. plastyfikatora T_g zawiera się w zakresie 33—37 °C. Zastosowanie 10 % mas. plastyfikatora zwiększa zakres temperatury przemiany między stanem szklistym a stanem kauczukowym; przemiana zaczyna się w okolicy temperatury pokojowej, chociaż T_g wyznaczona metodą DSC jest tylko o 1—2 K niższa niż w przypadku częściowo krystalicznego plastyfikowanego PLA z 5 % mas. plastyfikatora. Obecność plastyfikatora obniża temperaturę zimnej krystalizacji PLA. Kryształy plastyfikowanych materiałów mają pseudo-rombową formę α . Długi okres i stopień krystaliczności w przypadku czystego PLA wynoszą ok. 21 nm i 40 %. Zastosowanie 5 i 10 % mas. plastyfikatora zmienia te wielkości odpowiednio do 17,5—19 nm i 34 % oraz 15,5—16,5 nm i 33 %.

Badania jednoosiowego rozciągania próbek w temperaturze pokojowej z szybkością 5 %/min wykazały istotny wpływ plastyfikacji na właściwości mechaniczne otrzymanych kompozycji [13]. Przykładowe zależności naprężenia od odkształcenia w przypadku nieplastyfikowanego i plastyfikowanego PLA przedstawia rys. 7.



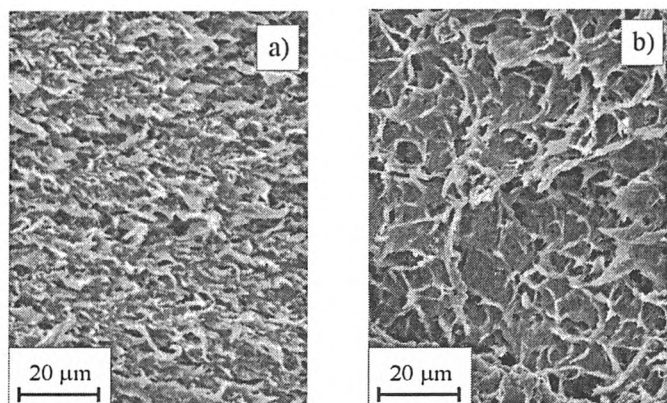
Rys. 7. Zależności naprężenia od odkształcenia odpowiadające kolejno: 1 i 2 — amorficznemu i skryształowanemu PLA, 3 i 4 — amorficznemu i skryształowanemu PLA z 5 % mas. PEG, 5 i 6 — amorficznemu i skryształowanemu PLA z 10 % mas. PEG; PEG o masie molowej 550 g/mol

Fig. 7. Stress-strain dependence for: 1, 2 — respectively amorphous and crystallized PLA, 3, 4 — amorphous and crystallized PLA with 5 wt % of PEG, respectively, 5, 6 — amorphous and crystallized PLA with 10 wt % of PEG, respectively; PEG molar mass — 550 g/mol [13]

Plastyfikacja jest o wiele bardziej efektywna w przypadku materiału amorficznego, ale pozwala także wyraźnie polepszyć zdolność do plastycznej deformacji materiału częściowo krystalicznego. Czysty, amorficzny PLA wykazuje pewną niewielką zdolność do deformacji plastycznej, natomiast częściowo krystaliczny PLA ulega zerwaniu jeszcze przed rozpoczęciem deformacji plastycznej. Plastyfikacja obniża wartość naprężenia na granicy plastyczności, tym bardziej im większa jest zawartość plastyfikatora. Plastyfikowany PLA, z 5 % mas. plastyfikatora, wykazuje niezbyt duże wydłużenie do zerwania, wynoszące średnio do 22 i 11 %, odpowiednio, w przypadku amorficznych i skrytalizowanych próbek. Zwiększenie zawartości plastyfikatora do 10 % mas. powoduje zwiększenie wydłużenia do zerwania próbek amorficznych aż do ponad 500 %. Jakkolwiek skrytalizowany plastyfikowany PLA wykazuje znacznie mniejsze wydłużenie do zerwania, zawierające się w granicach 16–22 %, to jednak osiąga zdolność do plastycznej deformacji. Następuje ponadto zmiana charakteru zależności naprężenie-wydłużenie, nie obserwuje się bowiem zmniejszenia naprężenia po przekroczeniu granicy plastyczności, lecz jego narastanie.

Przykładowe mikrofotografie SEM powierzchni pęknięcia próbek PLA, z zawartością 10% mas. plastyfikatora są przedstawione na rys. 8. W przypadku amorficznego materiału odkształcenie polimeru jest bardziej jednorodne niż w przypadku materiału skrytalizowanego, który charakteryzuje się wtedy strukturą komórkową z silnie odkształconymi ściankami i z mało odkształconymi wnętrzami. Wielkość komórek odpowiada z grubsza wielkości sferolitów.

W wyniku tych badań nie stwierdzono znaczącego wpływu rodzaju grup końcowych badanych plastyfikatorów na zdolność plastyfikowanego PLA do plastycznej deformacji [13].

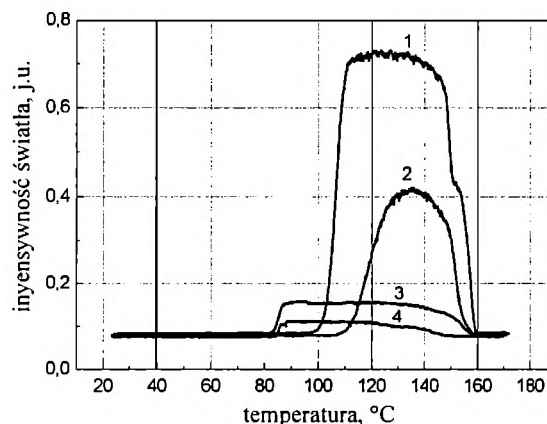


Rys. 8. Otrzymane metodą elektronowej mikroskopii skaningowej mikrofotografie powierzchni pęknięcia próbek PLA z 10 % mas. plastyfikatora PEG o masie molowej 600 g/mol: a) amorficznej, b) skrytalizowanej [13]

Fig. 8. SEM micrographs of fracture surfaces of the samples of PLA with 10 wt. % of PEG plasticizer characterized with molar mass 600 g/mol: a) amorphous, b) crystallized one [13]

NANOKOMPOZYTY PLA Z MONTMORYLONITEM

W naszych badaniach do napełniania PLA zastosowano montmorylonit (MMT) modyfikowany organicznie [13–16], ponieważ modyfikacja organiczna nanoglinki zmienia jej właściwości powierzchniowe, co przyczynia się do wzrostu kompatybilności z polimerem matrycą. Stwierdzono, że nawet niewielki udział nanoglinki dodatkowo usztywnia i tak już kruchy PLA [14]. Zbadano również wpływ plastyfikacji matrycy na właściwości wytworzonego plastyfikowanego nanokompozytu, stosując jako plastyfikator glikol poli(oksyetylenowy) o masie molowej 1500 g/mol (PEG1500) [15]. Jak wynika z przeprowadzonych badań obecność 10 % mas. plastyfikatora oraz 3 % mas. organicznie modyfikowanej nanoglinki MMT wpływa na proces krystalizacji PLA i w rezultacie na strukturę materiału. Krystalizację czystego PLA oraz PLA modyfikowanego nanoglinką i PEG1500 zbadano techniką termicznej analizy optycznej (TAO) ogrzewając początkowo amorficzne próbki o grubości 100 µm ze stałą szybkością 3 K/min. Rys. 9 ilustruje zmiany intensywności światła spolaryzowanego



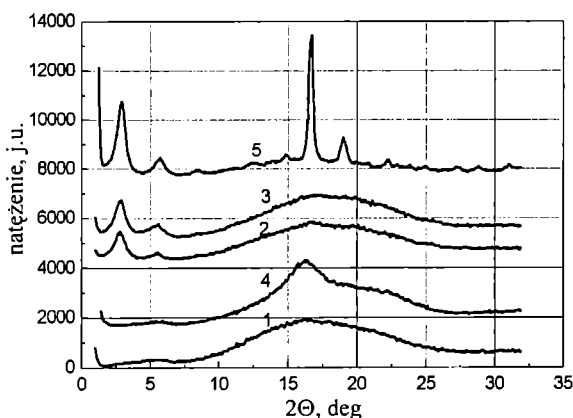
Rys. 9. Zależność od temperatury intensywności światła przechodzącego przez ogrzewane z szybkością 3 K/min próbki: 1 — PLA, 2 — PLA z montmorylonitem, 3 — plastyfikowanego PLA z montmorylonitem, 4 — plastyfikowanego PLA [15]

Fig. 9. Temperature dependence of intensity of light transmitted through the samples heated with a rate of 3K/min: 1 — PLA, 2 — PLA with montmorillonite, 3 — plasticized PLA with montmorillonite, 4 — plasticized PLA [15]

go, przechodzącego przez próbkę umieszczoną między skrzyżowanymi polaryzatorami w mikroskopie świetlnym, podczas zmiany temperatury od 20 °C aż do stopienia polimeru. Początkowo intensywność światła jest praktycznie taka sama w przypadku wszystkich próbek i nie przewyższa poziomu tła. Powyżej 80 °C obserwuje się wzrost intensywności światła przechodzącego, wynikający z krystalizacji PLA. Obecność plastyfikatora w PLA oraz w PLA z nanoglinką przyspiesza proces

krystalizacji matrycy polimerowej, jednakże zmniejsza intensywność światła przechodzącego, co wskazuje na mniejszy stopień krystaliczności. Następujące w wyższej temperaturze zmniejszanie intensywności światła odzwierciedla topnienie polimeru.

Badania metodą WAXS wykazały, że nieplastyfikowany PLA oraz PLA plastyfikowany PEG1500, w wyniku mieszania w stanie stopionym z organicznie modyfikowaną nanoglinką (Cloisite 25A) tworzą nanokompozyty o strukturze interkalowanej [15]. Wybrane dyfraktogramy WAXS przedstawiono na rys. 10. O zjawisku interkalacji nanoglinki MMT polimerem świadczy położenie maksimum dyfrakcyjnego występującego w przypadku MMT przy kącie rozproszenia 2θ równym $4,20^\circ$,



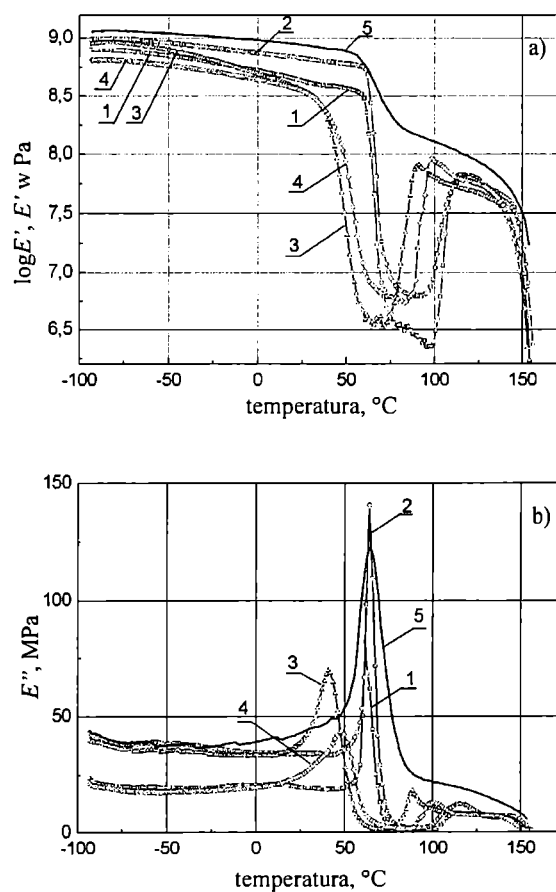
Rys. 10. Dyfraktogramy WAXS próbek: 1 — PLA, 2 — PLA z montmorylonitem, 3 — plastyfikowanego PLA z montmorylonitem, 4 — plastyfikowanego PLA, 5 — PLA z montmorylonitem po wygrzaniu [15]

Fig. 10. WAXS diffraction patterns of the samples: 1 — PLA, 2 — PLA with montmorillonite, 3 — plasticized PLA with montmorillonite, 4 — plasticized PLA, 5 — PLA with montmorillonite after annealing [15]

natomiast na krzywych odnoszących się do nanokompozytów nieplastyfikowanego i plastyfikowanego PLA z montmorylonitem maksimum to przesunęło się w stronę niższych kątów wynoszących, odpowiednio, $2,90^\circ$ i $2,82^\circ$. Omawiany pik dyfrakcyjny nanokompozytu plastyfikowanego występuje przy nieco mniejszej wartości 2θ niż nanokompozytu nieplastyfikowanego, przypuszcza się zatem, że również segmenty łańcucha plastyfikatora współuczestniczą z polilaktydem w procesie interkalacji nanoglinki. Podobne zjawisko obserwowano również w przypadku nanokompozytów wytworzonych z PLA i innych typów organicznie modyfikowanego montmorylonitu, np. Cloisite 20A, przed i po plastyfikacji PEG o mniejszej masie cząsteczkowej [16, 17]. Dyfraktogramy próbek stałych otrzymanych przez ochłodzenie ze stanu stopionego nanokompozytów PLA z montmorylonitem (krzywa 2 na rys. 10) wykazują szerokie maksimum charakterystyczne dla amorficznej

struktury PLA przy $2\theta \approx 17^\circ$. Natomiast dyfraktogram dla otrzymanej w ten sam sposób próbki plastyfikowanego PLA wykazuje dodatkowe ostrzejsze maksimum w pobliżu $2\theta \approx 16^\circ$, świadczące o częściowym skryształowaniu. Brak tego efektu w przypadku plastyfikowanego nanokompozytu wskazuje, że obecność interkalowanej nanoglinki wpływa stabilizująco na amorficzną strukturę plastyfikowanej matrycy i utrudnia jej reorganizację w czasie przechowywania w temperaturze pokojowej. Proces krystalizacji zachodzący podczas ogrzewania amorficznej matrycy PLA nie niszczy efektu interkalacji nanoglinki, na co wskazuje dyfraktogram plastyfikowanego nanokompozytu, skryształowanego podczas wygrzewania (krzywa 5 na rys. 10).

W wyniku napełnienia nanoglinką właściwości PLA ulegają modyfikacji. Rysunek 11 przedstawia zależności modułu rzeczywistego E' i modułu stratności E'' róż-



Rys. 11. Zarejestrowane podczas periodycznej deformacji z częstotliwością 1 Hz próbek z amorficzną matrycą zależności od temperatury: a) modułu rzeczywistego E' , b) modułu stratności E'' ; oznaczenia krzywych odpowiadających poszczególnym próbkom jak na rys. 10 [15]

Fig. 11. Temperature dependence of storage modulus E' (a) and loss modulus E'' (b) recorded during periodical deformation with frequency of 1 Hz, of the amorphous matrix samples. Curves denotations concerning particular samples — as in Fig. 10 [15]

nych próbek w zależności od temperatury przy szybkości ogrzewania 3 K/min. Moduł E' próbek z matrycą amorficzną maleje ze wzrostem temperatury do minimum w przedziale 50—80 °C (rys. 11a), po czym wzrasta wskutek krystalizacji matrycy, a następnie powyżej 140 °C raptownie obniża się w wyniku topnienia polimeru. Moduł stratności E'' (rys. 11b) przyjmuje największe wartości w zakresie 50—80 °C, a jego maksimum wyznacza temperaturę zeszklenia (T_g) PLA. Położenie maksimum E'' zależy głównie od składu próbek i występuje w niższej temperaturze w przypadku próbek plastyfikowanych. Wpływ modyfikatorów na wartość modułów E' i E'' zależy od zakresu temperatury. Znacznie poniżej temperatury odpowiadającej T_g PLA wartość modułu E' jest najniższa w przypadku plastyfikowanego PLA. Obecność nanoglinki w plastyfikowanym nanokompozycie prowadzi natomiast do podwyższenia wartości E' . Wzmacniający wpływ nanoglinki jest też wyraźnie obserwowany w nanokompozycie bez plastyfikatora. Dodatkowym czynnikiem strukturalnym prowadzącym do podwyższenia modułu E' jest krystaliczność matrycy, co ilustruje zależność E' nanokompozytu PLA z montmorylonitem skryształizowanego podczas ogrzewania.

PODSUMOWANIE

Omówione sposoby modyfikacji PLA realizowane przez wpływanie na historię termiczną, sztuczne zarodkowanie krystalizacji, plastyfikację i napelnianie nanoglinką powodują zmiany struktury nadcząsteczkowej i właściwości mechanicznych polimeru.

Obecność plastyfikatora [glikolu poli(oksyetylenowego)] obniża temperaturę zimnej krystalizacji PLA, ale przede wszystkim poprawia jego zdolność do plastycznego odkształcania. Zdolność ta poprawia się ze wzrostem zawartości plastyfikatora i jest bardziej efektywna w przypadku polimeru amorficznego, ale i w przypadku polimeru częściowo krystalicznego uzyskuje się istotną poprawę. O ile czysty PLA ulega zerwaniu przed osiągnięciem granicy plastyczności, to w przypadku plastyfikowanego PLA osiągnięto wydłużenie do zerwania ok. 20 %. Stwarza to możliwość wytworzenia częściowo krystalicznego tworzywa, zdolnego do przenoszenia naprężeń w temperaturach wyższych niż T_g . Stosunkowo jeszcze małe wydłużenie do zerwania spowodowane jest prawdopodobnie nierównomiernym rozłożeniem cząstek plastyfikatora w sferolitach [12]. Aktualnie prowadzone przez nas w tej dziedzinie badania dotyczą znalezienia plastyfikatorów PLA, które nie ulegałyby wypychaniu ze sferolitów przed front krystalizacji podczas krystalizacji tworzywa.

Nanoglinka dodawana do PLA w celu poprawy jego właściwości barierowych wpływa również na właści-

wości mechaniczne materiału podwyższając moduł sprężystości. Wpływ ten widoczny jest też w plastyfikowanym glikolem poli(oksyetylenowym) nanokompozycie PLA z nanoglinką. Plastyfikowany PLA wykazuje zwiększoną zdolność do krystalizacji, i może krystalizować podczas przechowywania, natomiast obecność nanoglinki przeciwdziała krystalizacji.

Powyższe wyniki wskazują na szerokie możliwości modyfikowania właściwości PLA poprzez stosowanie dodatków, plastyfikatorów i nanonapełniaczy. Dodatki te modyfikują strukturę nadcząsteczkową polimeru, co stanowi istotny czynnik wpływający na właściwości tworzywa.

Praca naukowa sfinansowana w części ze środków Komitetu Badań Naukowych w latach 2003—2006 jako projekt badawczy zamawiany PBZ-KBN 070/T09/2001/5. Autorzy dziękują firmie Cargill-Dow Inc. za dostarczenie poli(L-laktydu).

LITERATURA

1. Duda A., Penczek S.: *Polimery* 2003, **48**, 16.
2. Perego G., Cella G. D., Bastioli C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **59**, 37.
3. Sarasua J. R., Prud'homme R. E., Wisniewski M., Le Borgne A., Spassky N.: *Macromolecules* 1998, **31**, 3895.
4. Masirek R., praca magisterska: „Badanie zarodkowania krystalizacji poli(L-laktydu)”, CMMiM PAN w Łodzi i Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, 2002.
5. Pluta M., Galeski A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **86**, 1386.
6. Niepublikowane prace własne.
7. Labrecque L. V., Kumar R. A., Dave V., Gross R. A., McCarthy S. P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **66**, 1507.
8. Ljungberg N., Wesselen B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **86**, 1227.
9. Jacobsen S., Fritz H. G.: *Polym. Eng. Sci.* 1999, **39**, 1303.
10. Sheth M., Kumar R. A., Dave V., Gross R. A., McCarthy S. P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **66**, 1495.
11. Baiardo M., Frisoni G., Scandola M., Rimelen M., Lips D., Rufieux K., Wintermantel E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **90**, 1731.
12. Lai W. Ch., Liao W. B., Lin T. T.: *Polymer* 2004, **45**, 3073.
13. Kuliński Z., Piorkowska E.: *Polymer*, wysłana do druku.
14. Pluta M., Galeski A., Alexandre M., Paul M. A., Dubois Ph.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **86**, 1497.
15. Pluta M.: *Polymer* 2004, **45**, 8239.
16. Pluta M., Paul M. A., Alexandre M., Dubois Ph.: *Polym. Degrad. Stabil.*, wysłana do druku.
17. Pluta M., Paul M. A., Alexandre M., Dubois Ph.: *Polym. Degrad. Stabil.*, wysłana do druku.