

BARBARA ŚWIERZ-MOTYSIA^{1*)}, REGINA JEZIÓRSKA¹⁾, AGNIESZKA SZADKOWSKA¹⁾, MAŁGORZATA PIOTROWSKA²⁾

Otrzymywanie i właściwości biodegradowalnych mieszanin polilaktydu i termoplastycznej skrobi

Streszczenie — Zbadano wpływ kompatybilizatora na właściwości binarnych mieszanin polilaktydu (PLA) i termoplastycznej skrobi (TPS). W charakterze kompatybilizatora stosowano modyfikowany polilaktyd z reaktywnymi grupami bezwodnikowymi (PLA_m). Proces wytwarzania termoplastycznej skrobi (ziemniaczanej TPS-Z i kukurydzianej TPS-K), kompatybilizatora i mieszanin PLA/TPS o zawartości 40 lub 50 % mas. skrobi prowadzono w dwuślimakowej wylączarce współbieżnej. Strukturę otrzymanych materiałów oceniano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i spektroskopii FT-IR. Zbadano dynamiczne (DMTA) oraz statyczne właściwości mechaniczne przy rozciąganiu i zginaniu, a także stopień biodegradacji w tzw. „teście glebowym”. Lepsze właściwości mechaniczne przy rozciąganiu i zginaniu oraz większa udarność mieszanin z udziałem kompatybilizatora w porównaniu z właściwościami kompozycji bez kompatybilizatora, wskazują na przebieg intensywnych efektów międzyfazowych zachodzących w procesie wylączania reaktywnego, prawdopodobnie w wyniku tworzących się wiązań wodorowych pomiędzy grupami bezwodnikowymi kompatybilizatora i hydroksylowymi skrobi. Szybkość biodegradacji mieszanin maleje wraz ze wzrostem udziału kompatybilizatora.

Słowa kluczowe: polimery biodegradowalne, termoplastyczna skrobia, polilaktyd, kompatybilizacja.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF BIODEGRADABLE POLYLACTIDE AND THERMOPLASTIC STARCH BLENDS

Summary — The results of studies of the influence of a compatibilizer on the properties of binary polylactide (PLA) and thermoplastic starch (TPS) blends have been presented. The polylactide modified with reactive anhydride groups (PLA_m) was applied as compatibilizer. The synthesis of thermoplastic potato (TPS-Z) and corn (TPS-K) starch, the compatibilizer as well as PLA/TPS blends of 40 or 50 wt.% of starch was performed in a co-rotating twin-screw extruder. The structure of the obtained materials was evaluated by means of SEM (Figs. 1, 3) and FT-IR (Fig. 2) analysis. The dynamic (DMTA) as well as static mechanical (tensile and flexural) properties (Figs. 4–8, Tables 1–5) and also the biodegradability in the *soil burial test* (Table 6) were determined. The blends with the compatibilizer were characterized by improved tensile, flexural and impact resistance properties as compared to the composites without compatibilizer. This indicates, most probably, the occurrence of intensive interphase interactions between the hydrogen bonds of the anhydride groups of the compatibilizer and the hydroxy groups of the starch during the reactive extrusion process. The rate of biodegradation of the blends decreases with an increase in the content of compatibilizer.

Keywords: biodegradable polymers, thermoplastic starch, polylactide, compatibilization.

W ostatnich latach nastąpił zdecydowany postęp w dziedzinie polimerów biodegradowalnych (biopolimerów). Zastosowanie surowców pochodzenia naturalnego do wytwarzania biopolimerów nie tylko stanowi alterna-

tywę dla recyklingu tworzyw nieulegających biodegradacji, ale również ogranicza zużycie, wyczerpujących się światowych zasobów ropy naftowej, przyczyniając się do zrównoważonego rozwoju gospodarczego [1–3].

Jednym z ważniejszych osiągnięć w tym zakresie jest uruchomienie produkcji liniowego poliestru termoplastycznego, tj. polilaktydu (PLA), określanego mianem tworzywa XXI wieku [4–6]. Wytwarzany w procesie polikondensacji kwasu mlekowego lub katalitycznego otwarcia pierścienia, polilaktyd jest obec-

¹⁾ Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

²⁾ Instytut Technologii Fermentacji i Mikrobiologii Politechniki Łódzkiej, ul. Wólczńska 171/173, 90-924 Łódź.

*) Autor do korespondencji; e-mail: barbara.swierz-motysia@ichp.pl

nie produkowany przez kilka renomowanych koncernów światowych.

Stosowany dotychczas jako drogi materiał medyczny, PLA coraz częściej jest wykorzystywany w produkcji opakowań. Mała odporność cieplna, względnie duża przenikalność pary wodnej, duża sztywność i niewielka udurowienie w zakresie temperatury użytkowania, a ponadto wysoka cena stanowią jednak istotne ograniczenie w jego powszechnym użyciu.

Poszukując możliwości poprawy właściwości i obniżenia ceny PLA, miesza się go z innymi, tańszymi biopolimerami, np. ze skrobią [7–9], ale brak powinowactwa pomiędzy hydrofobowym PLA i hydrofilową skrobią, różnice w polarności oraz słabe oddziaływania międzyfazowe, powodują że ich kompozycje wykazują znacznie gorsze właściwości niż ich składowe [4, 7].

Poprawę wzajemnej mieszalności polimerów uzyskuje się w wyniku wprowadzenia do układu kompatybilizatorów (np. powstających *in situ* w procesie wytwarzania) lub innych dodatków z wbudowanymi grupami polarnymi. Tworzące się wówczas wiązania chemiczne wzmacniają oddziaływania międzyfazowe [3].

W charakterze promotorów adhezji międzyfazowej, odpowiedzialnej za właściwości mechaniczne mieszanin PLA ze skrobią natywną, stosowano reaktywne kompatybilizatory lub środki sprzęgające, np. diizocyjaniany [6, 10, 11], bezwodnik maleinowy [12], kwas akrylowy [13], zapewniające trwałe związanie skrobi z osnową polimerową dzięki tworzącym się wiązaniom chemicznym, a także inne dodatki o właściwościach kompatybilizujących, jak np. kopolimer PLA szczepiony na skrobi [14] lub maleinian dioktylowy (w ilości poniżej 5 %) [15]. Otrzymane w taki sposób materiały polimerowe charakteryzowały się wprawdzie zwiększoną wytrzymałością na rozciąganie lecz bardzo małe wydłużenie przy zerwaniu i większa niż PLA sztywność uniemożliwiły ich wykorzystanie w praktyce. Możliwość zastosowania skrobi termoplastycznej (TPS) w mieszaninie z PLA wraz z efektywnym promotorem adhezji międzyfazowej pozwala na opracowanie nowych materiałów polimerowych o optymalnych właściwościach mechanicznych [4, 16].

Modyfikacja międzyfazowa w mieszaninach PLA/TPS jest jednak procesem skomplikowanym i wywiera duży wpływ na stopień separacji fazowej ze względu na zjawisko ruchliwości plastyfikowanych makrocząsteczek skrobi, które mogą opuszczać międzyfazę. Mieszaniny PLA/TPS, w przeciwieństwie do mieszanin PLA ze skrobią natywną, mogą mieć różną strukturę, począwszy od układu, w którym skrobia stanowi fazę zdyspergowaną w osnowie PLA poprzez strukturę dwóch faz ciągłych, aż do całkowicie odwróconej struktury, w której TPS jest fazą ciągłą, a PLA fazą zdyspergowaną.

O trudnościach w uzyskaniu założonej struktury mieszanin PLA/TPS, świadczą nieliczne doniesienia na temat kompatybilizacji takich układów [16].

Badania kompatybilizacji mieszaniny semikrystalicznego PLA z termoplastyczną skrobią pszeniczną, z

udziałem PLA szczepionego bezwodnikiem maleinowym, ukierunkowane na wytworzenie struktury, w której PLA tworzy fazę ciągłą, a TPS zdyspergowaną wykazały, że tylko w przypadku dużego udziału gliceryny w fazie TPS (powyżej 36 % mas.) istnieje możliwość uzyskania materiału polimerowego o dużym wydłużeniu przy zerwaniu i akceptowalnej wytrzymałości na rozciąganie [16].

Potwierdzono również efektywne kompatybilizujące działanie diizocyjanienu (MDI) w mieszaninie PLA plastyfikowanego poliglikolem etylenowym i skrobi żelatynizowanej, jako wynik tworzących się wiązań uretanowych [17]. Dodatek niewielkiej, granicznej ilości MDI (maks. 1,25 %) skutkuje wzrostem adhezji na granicy faz i korzystnymi właściwościami mechanicznymi mieszaniny.

Celem naszej pracy było zbadanie wpływu kompatybilizatora zawierającego reaktywne grupy bezwodnikowe na strukturę i właściwości mechaniczne mieszanin na osnowie amorficznego PLA i skrobi termoplastycznej (kukurydzianej lub ziemniaczanej), tworzących strukturę dwóch faz ciągłych oraz ocena podatności otrzymanych materiałów polimerowych na biodegradację, w tzw. „teście glebowym” [18, 19].

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

- Skrobia ziemniaczana o zawartości 25 % amylozy, wilgotności 18,5 % i pH 7,2 (Bosto, Kąty Włocławskie).
- Skrobia kukurydziana o zawartości 23 % amylozy, wilgotności 11–13 % i pH 6,5 (producent Cargill, Niemcy, dostawa *via* Bosto, Kąty Włocławskie).
- Polilaktyd (PLA) VYLOECOL BE-400 o temperaturze mięknienia $T_m = 72 - 80$ °C (Toyobo Co., Ltd. Japonia).
- Gliceryna farmaceutyczna roślinna o czystości 99,5 % (Rafineria Trzebinia S.A.).
- Bezwodnik maleinowy, czysty (Aldrich).
- Nadtlenek dikumylu, $T_t = 41$ °C (Aldrich).

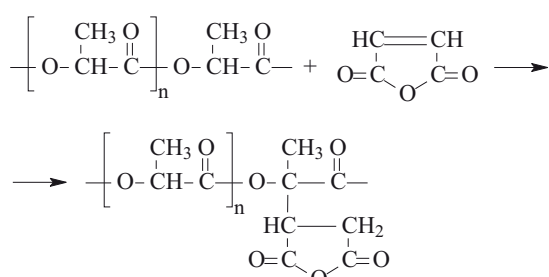
Otrzymywanie skrobi termoplastycznej

Termoplastyczną skrobię ziemniaczaną (TPS-Z) i kukurydzianą (TPS-K) uzyskiwano metodą wytlaczenia, podczas którego następowała destrukuryzacja skrobi natywnej w warunkach dynamiczno-termicznych pod wpływem sił ścinających i temperatury. Wykorzystano wytlaczarkę dwuślimakową współbieżną ($D = 25$ mm, $L/D = 33$) firmy Berstorff, z segmentowym układem uplastyczniającym, wyposażoną w intensywnie mieszająco-ścinającą konfigurację ślimaków [20]. Do skrobi natywnej dodawano plastyfikator – glicerynę, w stosunku 30/70 cz. mas. skrobi. W toku procesu odprowadzono części lotne, utrzymywano stałą temperaturę głowicy wytłaczarskiej oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wytłaczarki. Wartości te, dobrane na podstawie doświadczeń własnych [21], wynosiły 180 °C w głowicy

wytłaczarskiej i 130–170 °C w strefach grzejnych układu uplastyczniającego. Szybkość obrotowa ślimaka była stała i wynosiła 80 min⁻¹. Czas przebywania komponentów w układzie uplastyczniającym wytłaczarki wynosił ok. 2–3 min. Stopiony produkt opuszczał wytłaczarkę przez głowicę dwużyłową. Po ochłodzeniu w wannie chłodzącej tworzywo granulowano i suszono w temp. 80 °C w ciągu 5 h.

Otrzymywanie kompatybilizatora

Kompatybilizator zawierający reaktywne grupy funkcyjne, zwiększające adhezję międzyfazową oraz kompatybilność polilaktydu i skrobi termoplastycznej, uzyskiwano w procesie rodnikowego szczepienia PLA bezwodnikiem maleinowym (PLAm), użytym w ilości



Schemat A. Proces szczepienia polilaktydu bezwodnikiem maleinowym

Scheme A. The grafting of polylactide with maleic anhydride

2 % mas. w stosunku do masy PLA, z udziałem 0,18 % mas. nadtlenku dikumylu, w opisanej wyżej wytłaczarce dwuślimakowej współbieżnej. Szczepienie następowało wg schematu A.

W czasie wytłaczania utrzymywano stałą, dobraną na podstawie własnych badań [20] temperaturę głowicy wytłaczarskiej (145 °C) oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wytłaczarki (130–140 °C). Szybkość obrotowa ślimaka była stała i wynosiła 100 min⁻¹. Czas przebywania komponentów w układzie uplastyczniającym wytłaczarki wynosił ok. 2–3 min. Stopiony produkt opuszczał wytłaczarkę przez głowicę dwużyłową, a po ochłodzeniu w wannie chłodzącej tworzywo granulowano i suszono w temp. 40 °C przez 6 h.

Otrzymywanie mieszanin

Biodegradowalne mieszaniny skrobi termoplastycznej (TPS) i poliestru alifatycznego – polilaktydu (PLA) z udziałem kompatybilizatora (PLAm) uzyskiwano w procesie reaktywnego wytłaczania z równoczesnym odprowadzeniem substancji lotnych, w sposób analogiczny do wyżej opisanego.

Temperatura głowicy wytłaczarskiej wynosiła 155 °C, stref grzejnych układu uplastyczniającego 130–150 °C

[21], szybkość obrotowa ślimaka była stała i wynosiła 100 min⁻¹, a czas przebywania komponentów w układzie uplastyczniającym wytłaczarki wynosił ok. 2–3 min. Stopiony produkt opuszczający wytłaczarkę przez głowicę dwużyłową był chłodzony w wannie chłodzącej, granulowany i suszony w temp. 45 °C w ciągu 4 h.

Przygotowanie próbek do badań

Próbki do oceny właściwości mechanicznych oraz badań mikroskopowych otrzymywano metodą wtryskiwania, przy użyciu wtryskarki Arburg 420 M typu Allrounder 1000-250 zgodnie z PN-EN ISO 294-1:2002. Temperatura zastosowanej dyszy była w każdym przypadku o 5 °C wyższa niż oznaczona metodą DSC temperatura mięknięcia mieszaniny; temperatura formy wtryskowej wynosiła 25 °C, próbki kondycjonowano w temp. 23 °C i wilgotności 50 % w ciągu 48 h.

Próbki do oznaczania stopnia szczepienia PLA bezwodnikiem maleinowym prasowano do postaci folii o grubości 0,07 mm.

Metody badań

– Stopień szczepienia PLA bezwodnikiem maleinowym oznaczano metodą spektroskopii FT-IR, stosując spektrometr Spectrum 2000 FT-IR firmy Perkin-Elmer.

W celu sporządzenia krzywej wzorcowej przygotowano roztwory wzorcowe zawierające od 0,5 do 2,5 % bezwodnika maleinowego w tetrahydrofuranie. Widma rejestrowano w zakresie od 4000 cm⁻¹ do 400 cm⁻¹, w kubicie z KBr o grubości warstwy absorpcyjnej 0,070 mm, wobec tetrahydrofuranu jako odnośnika. Zmierzono absorbancję w maksimum pasma analitycznego pochodzącego od drgania rozciągającego symetrycznego O=C-O-C=O grupy bezwodnikowej, przy liczbie falowej 1850 cm⁻¹. Liniję bazową kreślono u podstawy pasma analitycznego leżącego w zakresie liczby falowej 1861–1839 cm⁻¹. Na podstawie otrzymanych wyników wykreślono krzywą wzorcową zależności absorbancji w maksimum pasma analitycznego od stężenia bezwodnika maleinowego wyrażonego w % m/m. Współczynnik korelacji otrzymanej krzywej wzorcowej wynosi 0,9994. Widma FT-IR próbek PLAm rejestrowano w takich samych warunkach pomiaru jak podczas sporządzania krzywej wzorcowej. Określano różnice absorbancji próbki PLAm i próbki PLA, następnie wyznaczano absorbancję w maksimum pasma analitycznego, a z krzywej wzorcowej odczytywano zawartość w % bezwodnika maleinowego w PLA. W odniesieniu do każdej próbki wykonano co najmniej trzy pomiary i jako wynik końcowy przyjęto średnią arytmetyczną z tych pomiarów.

– Strukturę próbek wytwarzanych tworzyw charakteryzowano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego JSM 6100 firmy JOEL. Badano przełomy próbek wykonane metodą udarową po zamrożeniu w ciekłym azocie; powierzchnie przełomów preparowano złotem.

– Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (*MFR*) oznaczano zgodnie z PN-EN ISO 1133:2006 stosując plastometr typu Modular Melt Flow (Ceast, Włochy) (badania przeprowadzono po upływie 1,5 tygodnia od chwili wykonania prób).

– Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu i zginaniu oznaczano za pomocą maszyny wytrzymałościowej Instron 4505, odpowiednio, wg norm PN-EN ISO 527-2:1998 i PN-EN ISO 178:2006. Pomiary naprężenia i wydłużenia względnego przy zerwaniu prowadzono stosując szybkość posuwu szczęk równą 5 mm/min.

– Udarność wg PN-EN ISO 179-1:2010 oceniano przy użyciu urządzenia firmy Zwick.

– Analizę termiczną, metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) wykonano za pomocą aparatu Perkin-Elmer (DSC-7). Próbkę ogrzewano, chłodzono i ponownie ogrzewano z szybkością 10 °C/min, w przedziale temperatury od -60 do +190 °C. Temperaturę zeszklenia (T_g) odczytywano z wykresu w punkcie odpowiadającym połowie wartości zmiany ciepła właściwego (ΔC_p).

– Dynamiczną wytrzymałość mechaniczną metodą dynamicznej analizy termomechanicznej (DMTA) wyz-

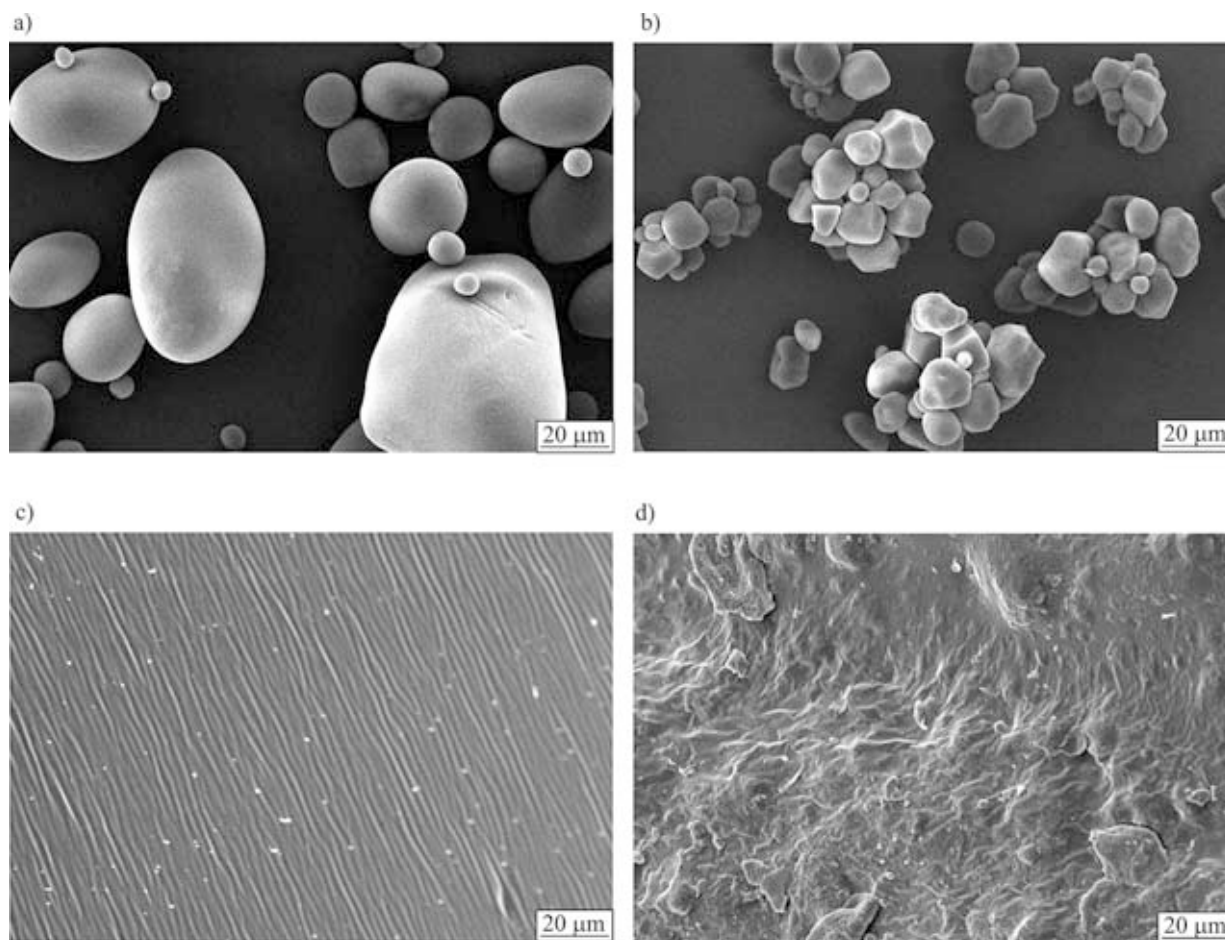
naczano wykorzystując aparat RDS II firmy Rheometrics, w przedziale temperatury od -100 do 100 °C, częstotliwość drgań wynosiła 1 Hz, odkształcenie skrecające 0,1 %, a szybkość ogrzewania 1 °C/min. Badaniom poddano zamocowane pionowo kształtki prostokątne o wymiarach 63 × 11 × 2 mm. Wyznaczano moduł zachowawczy (G') i tangens kąta stratności ($\tan\delta$).

– Stopień biodegradacji określano wg normy PN-85/C-89080, stosując tzw. „test glebowy”.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Skrobia termoplastyczna

W procesie wytłaczania skrobi natywnej w obecności gliceryny, pod wpływem podwyższonej temperatury i dużych sił ścinających, następuje zakłócenie krystalicznej struktury skrobi w wyniku rozerwania wiązań wodorowych, pozwalające na przeprowadzenie jej w postaci termoplastyczną [22, 23]. Pojedyncza granulka skrobi podlega zmianom obejmującym żelowanie, topnienie, destrukuryzację, degradację i fragmentację. Efektem zachodzących procesów jest wytworzenie homogeniczne-



Rys. 1. Mikrofotografie SEM: (a) skrobia ziemniaczana natywna, (b) skrobia kukurydziana natywna, (c) termoplastyczna skrobia ziemniaczana, (d) termoplastyczna skrobia kukurydziana

Fig. 1. SEM micrographs of: (a) potato starch, (b) corn starch, (c) thermoplastic potato starch, (d) thermoplastic corn starch

go, amorficznego polimeru (rys. 1). Widoczne na zdjęciach SEM termoplastycznej skrobi ziemniaczanej zarzysy globul mogą świadczyć o obecności regionów o strukturze krystalicznej, powstających w efekcie procesu rekryształizacji zachodzącego podczas przechowywania próbek. Może to również wynikać ze znacznej różnicy chłonności plastyfikatora przez skrobię ziemniaczaną bądź kukurydzianą, związanej ze strukturą skrobi natywnej tj. bimodalną wielkością granulek skrobi ziemniaczanej o średnicy 20–60 μm i 5–20 μm , w odróżnieniu od jednorodnej skrobi kukurydzianej o średnicy granulek 5,6–9,7 μm . Badanie modelowe procesu spęczniania skrobi gliceryną wykazały, że czas do uzyskania „suchej mieszanki” mieszaniny (70/30 % mas. w identycznych warunkach), w przypadku skrobi kukurydzianej był krótszy (10 min) niż w przypadku skrobi ziemniaczanej. Termoplastyczna skrobia kukurydziana charakteryzuje się także większą elastycznością niż termoplastyczna skrobia ziemniaczana (tabela 1). Wykazuje bowiem większe wydłużenie względne przy zerwaniu oraz mniejszy moduł sprężystości przy rozciąganiu (o ok. 33 %) i zginaniu (o ok. 40 %). PLA zaś charakteryzuje się znacznie większą sztywnością niż termoplastyczna skrobia, o czym świadczy kilkakrotnie większy moduł sprężystości przy rozciąganiu i ponad dwukrotnie większa wytrzymałość na rozciąganie.

T a b e l a 1. Właściwości mechaniczne polilaktydu (PLA) oraz skrobi termoplastycznej ziemniaczanej (TPS-Z) i kukurydzianej (TPS-K)

T a b l e 1. Mechanical properties of polylactide (PLA) and thermoplastic potato (TPS-Z) and corn (TPS-K) starch

Właściwość	TPS-Z	TPS-K	PLA
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	13	12	27
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	1,6	2,7	1,2
Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	1370	921	3716
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	595	362	2850
Wytrzymałość na zginanie, MPa	14	10	32
Moduł Younga, MPa	845	578	3262
Udarność bez karbu wg Charpy'ego, kJ/m^2	4	6	10

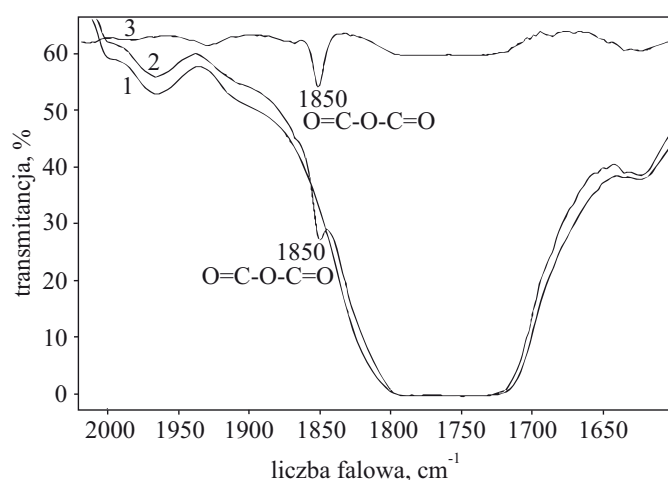
Mieszanki TPS/PLA

Ze względu na różnice polarności i termodynamiczną niemieszalność hydrofobowego PLA oraz hydrofilowej skrobi, w procesie wytwarzania mieszanin, jako kompatybilizator spełniający rolę promotora adhezji międzyfazowej, stosowano modyfikowany polilaktyd (PLAm) o zawartości 0,68 % mas. bezwodnika maleinowego (MAH, rys. 2).

Na rysunku 3 przedstawiono mikrofotografie SEM mieszanin TPS/PLA otrzymanych bez bądź z udziałem kompatybilizatora. Struktura mieszanin bez udziału PLAm (rys. 3a, 3c) jest typowa dla polimerów niemieszal-

nych, tworzących aglomeraty z wyraźnie widoczną granicą pomiędzy fazami (PLA i TPS).

Kompatybilizowane mieszaniny TPS/PLA/PLAm (rys. 3b, 3d) mają natomiast homogeniczną strukturę o wzajemnie przenikających się, ciągłych fazach, co wskazuje na zachodzenie procesów międzyfazowych i ustabilizowanie struktury na poziomie mikrofazowym.

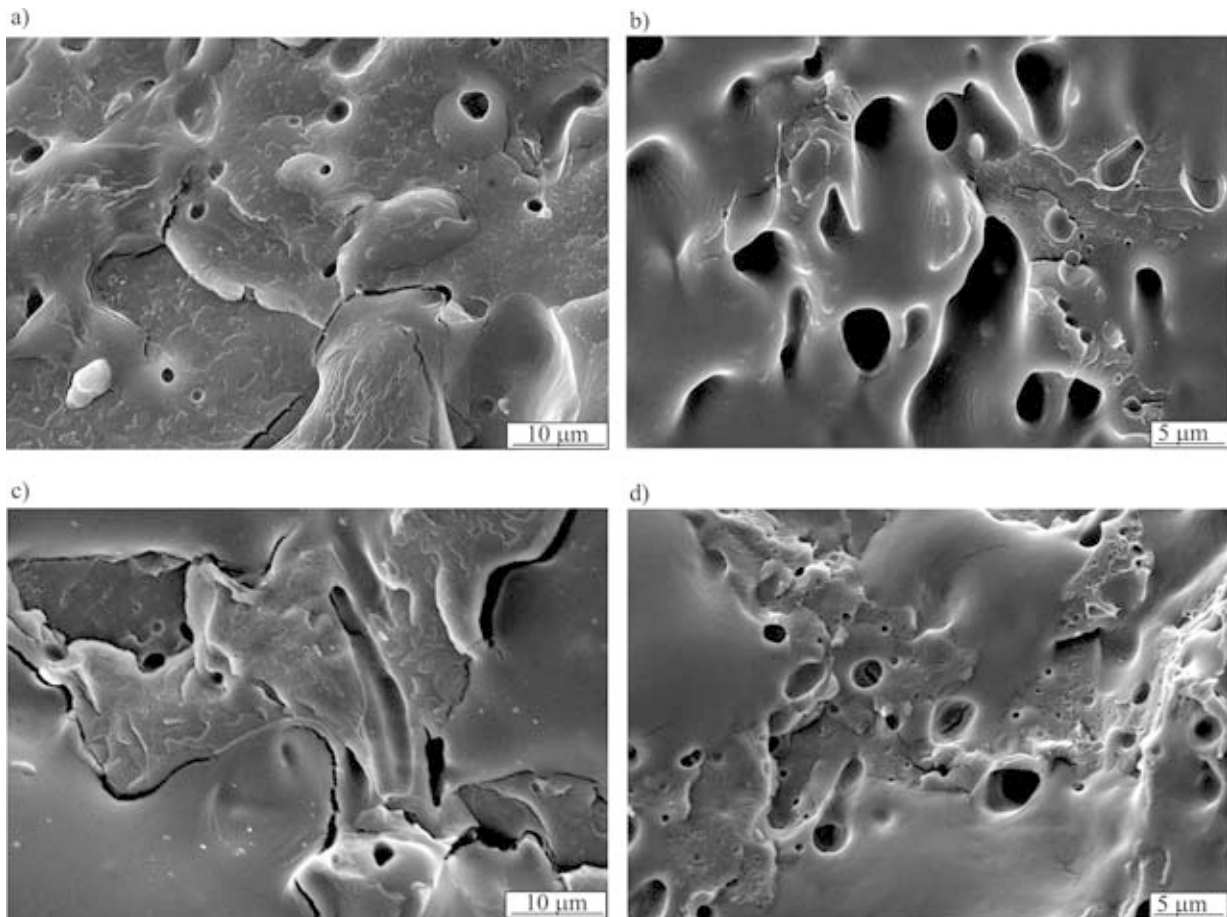


Rys. 2. Widma FT-IR próbek: 1 – PLA, 2 – PLA-g-MAH (PLAm), 3 – widmo różnicowe

Fig. 2. FT-IR spectra of: 1 – PLA, 2 – PLA-g-MAH (PLAm), 3 – differential spectrum

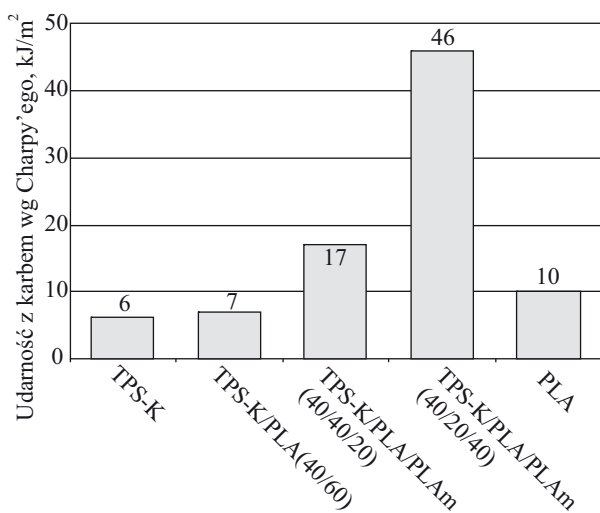
Jak już wspomniano, mieszaniny polimerowe PLA i TPS mogą charakteryzować się różnym typem morfologii, poczynając od układów dyspersyjnych skrobi w PLA, poprzez strukturę, w której polimery tworzą dwie fazy ciągłe, aż do struktury w której osnowę polimerową stanowi skrobia [16].

Wprowadzenie kompatybilizatora zawierającego reaktywne grupy funkcyjne skutkuje poprawą mieszalności PLA i TPS, czego efektem są znacznie lepsze niż mieszanin niemodyfikowanych właściwości mechaniczne. Mieszanki polimerowe zawierające 40 % mas. termoplastycznej skrobi kukurydzianej bądź ziemniaczanej, otrzymane z udziałem kompatybilizatora, wykazują kilkakrotnie większą, w porównaniu z układami bez kompatybilizatora, udarność (rys. 4, 5) oraz korzystny wzrost wytrzymałości na rozciąganie, odpowiednio, o 30–50 % i 10–20 %, przy jednoczesnym zwiększeniu wydłużenia względnego przy zerwaniu. Ilustruje to rys. 6 przedstawiający zależności odkształcenia w funkcji naprężenia, odpowiednio, PLA, TPS-Z oraz wybranej mieszaniny TPS-Z/PLA/PLAm z udziałem 40 % mas. TPS-Z. Do 30 % zwiększa się również wytrzymałość na zginanie mieszanin polilaktydu z dwoma rodzajami skrobi (tabela 2, 3). Natomiast w przypadku mieszanin otrzymanych z udziałem 50 % mas. TPS i 30 % mas. PLAm właściwości mechaniczne przy rozciąganiu i zginaniu przybierają



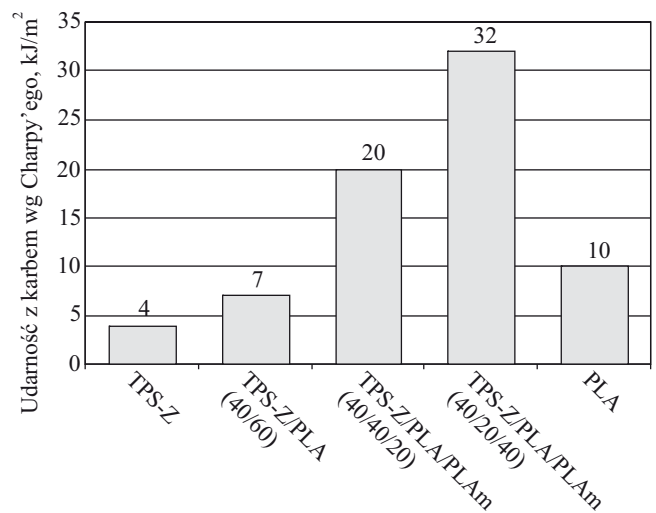
Rys. 3. Mikrofotografie SEM mieszanin: (a) TPS-Z/PLA (40/60), (b) TPS-Z/PLA/PLAm (40/20/40), (c) TPS-K/PLA (50/50), (d) TPS-K/PLAm (50/50)

Fig. 3. SEM micrographs of blends: (a) – TPS-Z/PLA (40/60), (b) – TPS-Z/PLA/PLAm (40/20/40), (c) – TPS-K/PLA (50/50), (d) – TPS-K/PLAm (50/50)



Rys. 4. Wpływ kompatybilizatora na udamność mieszanin TPS-K/PLA

Fig. 4. Influence of compatibilizer on the impact strength of TPS-K/PLA blends



Rys. 5. Wpływ kompatybilizatora na udamność mieszanin TPS-Z/PLA

Fig. 5. Influence of compatibilizer on the impact strength of TPS-Z/PLA blends

wartości mniejsze niż właściwości mieszaniny zawierającej 40 % mas. TPS.

Właściwości mechaniczne mieszanin zależą od stosunku PLA do kompatybilizatora (PLAm). Ze wzrostem

udziału kompatybilizatora zwiększa się uduarność mieszanin, natomiast zmniejsza się moduł sprężystości przy rozciąganiu i masowy wskaźnik szybkości płynięcia. Właściwości te są zależne również od rodzaju i ilości termoplastycznej skrobi.

Tabela 2. Właściwości mieszanin TPS-K/PLA/PLAm

Table 2. Properties of TPS-K/PLA/PLAm blends

Właściwość	TPS-K/PLA/PLAm (%/%/%)			
	40/60/0	40/40/20	40/20/40	50/20/30
Napężenie przy zerwaniu, MPa	16	21	25	16
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	3,6	6,0	14,0	10,0
Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	1950	2366	2114	1681
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	1973	1734	2158	1716
Wytrzymałość na zginanie, MPa	34	42	44	32
Moduł Younga, MPa	2084	2321	2369	1769
MFR (120 °C, 2,16 kg), g/10 min	1,7	1,3	0,5	1,1

Tabela 3. Właściwości mieszanin TPS-Z/PLA/PLAm

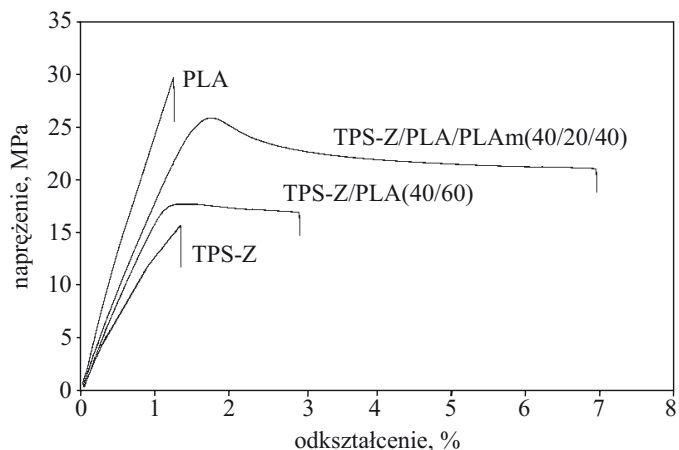
Table 3. Properties of TPS-Z/PLA/PLAm blends

Właściwość	TPS-Z/PLA/PLAm (%/%/%)			
	40/60/0	40/40/20	40/20/40	50/20/30
Napężenie przy zerwaniu, MPa	19	21	23	15
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	2,5	9,8	6,7	8,9
Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	2161	2121	1775	1371
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	1963	2148	1786	1406
Wytrzymałość na zginanie, MPa	37	48	39	32
Moduł Younga, MPa	1985	2147	1837	1418
MFR (120 °C, 2,16 kg), g/10 min	1,7	1,2	0,5	1,0

Tabela 4. Temperatura przejść relaksacyjnych i tgδ mieszanin TPS-K/PLA

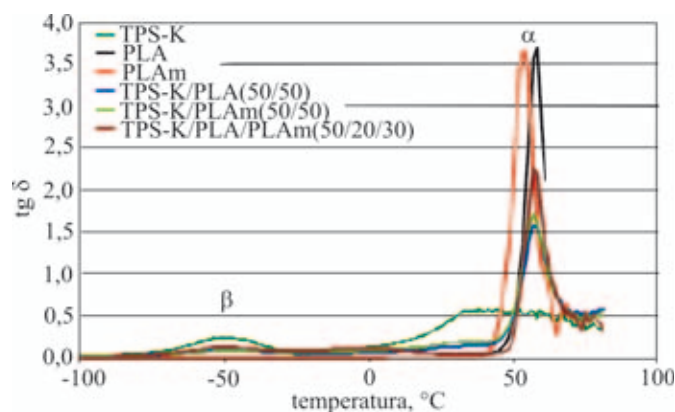
Table 4. Transition relaxation temperature and tgδ of TPS-K/PLA blends

Polimer	Relaksacja α		Relaksacja β
	temperatura, °C	tgδ	
TPS-K	—	—	-51
PLA	58	3,6863	—
PLAm	53	3,6407	—
TPS-K/PLA (50/50)	58	1,5789	-52
TPS-K/PLA/PLAm (50/20/30)	57	2,1211	-51



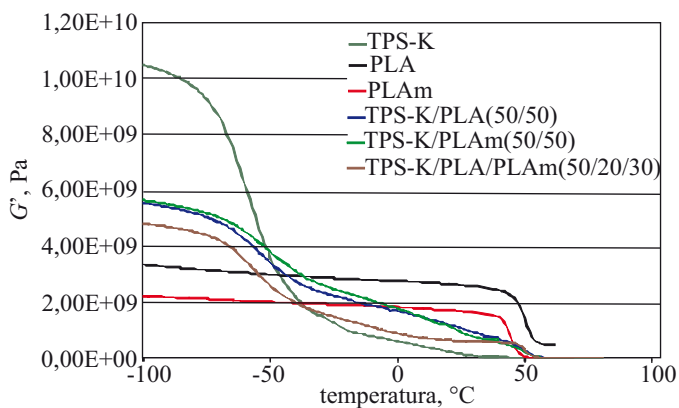
Rys. 6. Krzywe odkształcenie–napężenie polimerów PLA, TPS-Z i mieszaniny TPS-Z/PLA/PLAm

Fig. 6. Stress/strain curves for PLA and TPS-Z virgin polymers as well as TPS-Z/PLA/PLAm blend



Rys. 7. Zależność tangensa kąta stratności mechanicznej (tgδ) mieszanin TPS-K/PLA/PLAm i polimerów składowych od temperatury

Fig. 7. Dependence of loss tangent (tgδ) of virgin polymers and the TPS-K/PLA/PLAm blend on temperature



Rys. 8. Zależność modułu zachowawczego (G') mieszanin TPS-K/PLA/PLAm i polimerów składowych od temperatury

Fig. 8. Dependence of dynamic storage modulus (G') of virgin polymers and the TPS-K/PLA/PLAm blend on temperature

Dynamiczne właściwości mechaniczne mieszaniny termoplastycznej skrobi i PLA oceniano na podstawie zmian tangensa kąta stratności mechanicznej $\text{tg}\delta$ w funkcji temperatury (rys. 7, tabela 4). Stwierdzono, że w przypadku wszystkich badanych mieszanin TPS/PLA występują dwa przejścia relaksacyjne. Pik relaksacji α (powodowanej ruchami segmentów makrocząsteczek w obszarze amorficznym), występujący w przedziale 53–58 °C można przypisać temperaturze zeszklenia PLA. W zależności od składu kompozycji zmienia się wartość temperatury relaksacji α i temperatury zeszklenia $\text{tg}\delta$. W przypadku PLAm i mieszaniny TPS/PLA/PLAm następuje przesunięcie relaksacji α w kierunku niższej temperatury, odpowiednio, o 3 °C oraz o 1 °C. Świadczy to o kompatybilizującym wpływie PLAm powodującym poprawę mieszalności hydrofobowego PLA i hydrofilowej termoplastycznej skrobi.

Relaksacja β jest natomiast związana ze skrobią termoplastyczną. Pik $\text{tg}\delta$ w temp. -51 °C jest charakterystyczny dla fazy skrobiowej, bogatej w glicerynę. Zgodnie z publikowanymi wynikami badań [24] plik relaksacji β występuje w temperaturze bliskiej temperatury zeszklenia gliceryny.

Rysunek 8 ilustruje zmianę modułu zachowawczego G' mieszaniny TPS-K/PLA oraz jej polimerowych składników w funkcji temperatury. Pierwszy spadek wartości G' odpowiada procesowi relaksacyjnemu β . Ze wzrostem temperatury obserwuje się drugie zmniejszenie modułu zachowawczego odpowiadające procesowi α relaksacji regionów amorficznych PLA. Powyżej wartości z przedziału temperatury T_g , odpowiadającej przejściu ze stanu szklistego w stan wysokoplastyczny, można wyróżnić strefę płaskiego przebiegu krzywych (*plateau* stanu wysokoplastycznego). W zakresie temperatury od -50 °C do +50 °C wartości G' mieszanin zawierających termoplastyczną skrobię są mniejsze od G' PLA. W temperaturze 50 °C moduł zachowawczy mieszaniny TPS-K/PLA/PLAm (50/20/30) wynosi $1,32 \cdot 10^4$ MPa, a czystego PLA

$1,41 \cdot 10^6$ MPa, co świadczy o większej elastyczności mieszaniny. Wyniki te korespondują z mniejszą niż czystego PLA wartością modułu sprężystości przy rozciąganiu i większą wartością wydłużenia względnego przy zerwaniu mieszanin termoplastycznej skrobi i PLA.

Badania DSC mieszanin TPS/PLA wykazały jedynie efekt cieplny związany z zeszkleniem polimerów PLA i PLAm. Duży wzrost ciepła właściwego zeszklenia i brak wyraźnych efektów przemian fazowych (topnienia i krystalizacji) wskazuje, że PLA występuje w postaci amorficznej (tabela 5, rys. 9).

T a b e l a 5. Właściwości cieplne mieszanin TPS-K/PLA oznaczone metodą DSC^{*)}

T a b l e 5. Thermal properties of TPS-K/PLA blends determined by DSC analysis

Polimer	T_g °C	ΔC_p J/g °C ^{**}	T_H °C	ΔH J/g
PLA	50,5	0,516	—	—
TPS-K/PLA (50/50)	48,8	0,542	158	1,66
TPS-K/PLAm (50/50)	47,6	0,450	135	1,82
TPS-K/PLA/PLAm (50/20/30)	47,5	0,410	127	2,08

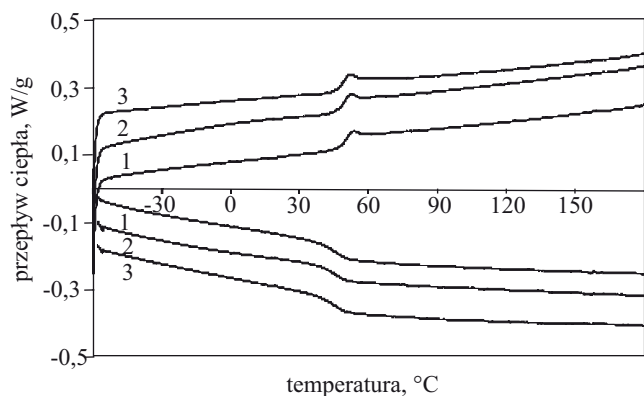
^{*)} T_g – temperatura zeszklenia, ΔC_p – ciepło właściwe zeszklenia, T_H – temperatura efektu cieplnego, ΔH – entalpia efektu cieplnego.

^{**)} Zmiana ciepła właściwego na gram udziału PLA.

Badanie podatności na biodegradację kompatybilizowanych mieszanin TPS/PLA prowadzono w aktywnej mikrobiologicznie glebie kompostowej w temp. 28 °C, przy wilgotności względnej powietrza powyżej 80 %, w czasie sześciu miesięcy. Obserwacji makroskopowych zmian powierzchni próbek w postaci folii o grubości 2 mm (uzyskanych metodą prasowania), dokonano w trakcie trwania testu, tj. po dwóch miesiącach i po jego zakończeniu (tabela 6).

Termoplastyczna skrobia zarówno kukurydziana, jak i ziemniaczana uległy całkowitej biodegradacji w glebie po 1 miesiącu trwania testu. Natomiast PLA i PLAm były odporne na działanie mikroorganizmów glebowych, przedłużenie czasu trwania testu spowodowało powstanie zmian makroskopowych oraz zwiększenie kruchości materiału, szczególnie widoczne w przypadku PLA modyfikowanego.

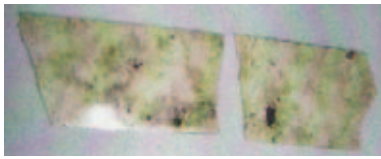

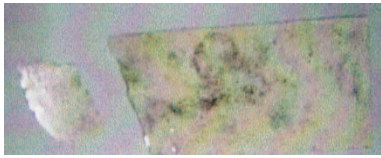
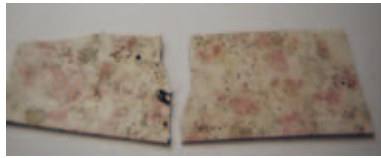


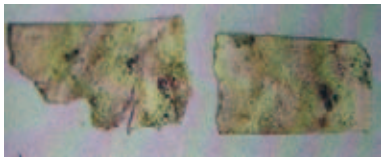





Mieszaniny polimerowe TPS/PLA/PLAm zawierające skrobię kukurydzianą były bardziej podatne na biodegradację niż te z dodatkiem skrobi ziemniaczanej. W warunkach testu glebowego wszystkie badane mieszaniny po 6-ciu miesiącach deponowania w glebie uległy częściowej biodegradacji, polegającej na zmianie struktury powierzchni, mianowicie wystąpiły przebarwienia i powierzchnia stała się chropowata, wzrosła także kruchość próbki (por. tabela 6). Po przedłużeniu czasu deponowania w glebie różnice wynikające z intensywności biodeg-



Rys. 9. Krzywe DSC mieszanin: (1) TPS-K/PLAm (50/50), (2) TPS-K/PLA/PLAm (50/20/30), (3) TPS-K/PLA (50/50)

Fig. 9. DSC curves of the blends: (1) — TPS-K/PLAm (50/50), (2) — TPS-K/PLA/PLAm (50/20/30), (3) — TPS-K/PLA (50/50)

T a b e l a 6. Wyniki obserwacji makroskopowych mieszanin TPS/PLA/PLAm poddanych degradacji
T a b l e 6. Results of macroscopic observations of TPS/PLA/PLAm blends during degradation

Próbka	Obserwacje makroskopowe	
	2 miesiące	6 miesięcy
TPS-Z/PLA/PLAm 40/40/20		
TPS-Z/PLA/PLAm 40/20/40		
TPS-Z/PLA/PLAm 50/20/30		
TPS-K/PLA/PLAm 40/40/20		
TPS-K/PLA/PLAm 40/20/40		
TPS-K/PLA/PLAm 50/20/30		

radacji omawianych dwóch rodzajów skrobi zmniejszyły się, co jest widoczne zwłaszcza w przypadku większych zawartości w mieszaninie modyfikowanego PLA. Wzrost zawartości PLA i PLAm w badanych materiałach wpływał na zwiększenie odporności mieszanin na biodegradację.

WNIOSKI

W procesie wytłaczania reaktywnego mieszanin poliaktyny i termoplastycznej skrobi z udziałem kompatybilizatora (PLAm) otrzymano biodegradowalne materiały polimerowe charakteryzujące się dobrymi właściwościami mechanicznymi, zwłaszcza zaś znaczną udarnością. Właściwości wytworzonych tworzyw w istotnym stopniu zależą od udziału kompatybilizatora przy stałej, łącznej zawartości PLA/PLAm. Większa ilość kompatybilizatora zwiększa udarność mieszanin TPS/PLA oraz poprawia właściwości mechaniczne przy rozciąganiu i zginaniu. Zmniejsza natomiast moduł sprężystości przy roz-

ciąganiu, pogorszeniu ulegają także właściwości reologiczne (mniejsza wartość *MFR*) oraz podatność mieszanin na biodegradację.

Stwierdzono zatem, że wprowadzenie kompatybilizatora zawierającego reaktywne grupy funkcyjne zmniejsza napięcie na granicy faz, co skutkuje poprawą mieszalności mieszanin TPS/PLA stabilizując ich strukturę na poziomie mikrofazowym.

LITERATURA

1. Pratheep A. K., Singh R. P.: *Bioresour. Technol.* 2008, **99**, 8803.
2. Avella M., Bogoeva-Gaceva G., Buzarovska A., Errico M. E., Gentile G., Grozdanov A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, **108**, 3542.
3. You L., Dean K., Li L.: *Prog. Polym. Sci.* 2006, **31**, 576.
4. Martin O., Averous L.: *Polymer* 2001, **42**, 6209.
5. Żenkiewicz M., Richert J.: *Polimery* 2008, **53**, 591.
6. Ohkita T., Seung-Hvan L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **100**, 3009.
7. Jun Ch. L.: *J. Polym. Environ.* 2000, **1**, 33.
8. Tsuji H., Ikada Y.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **67**, 405.

9. Ke T., Sun S. X., Seib P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **89**, 3639.
10. Wang H., Sun X., Seib P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **82**, 1761.
11. Wang H., Sun X., Seib P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **90**, 3683.
12. Zhang J. F., Sun X.: *Biomacromolecules* 2004, **5**, 1446.
13. Wu C. S.: *Macromol. Biosci.* 2005, **5**, 212.
14. Chen L., Qin X., Deng M. i in.: *Polymer* 2005, **46**, 5723.
15. Zhang J. F., Sun X.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **94**, 1697.
16. Huneault M. A., Li H.: *Polymer* 2007, **48**, 270.
17. Phetwarotai W., Potiyaraj P., Aht-Ong D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2010, **116**, 2305.
18. Zgłosz. pat. P-376 985 (2005).
19. Świerż-Motyśia B., Jeziórska R., Szadkowska A.: *Czasopismo Techniczne* 2009, **106** (3), 337.
20. Jeziórska R.: *Int. Polym. Process.* 2007, **22**, 122.
21. Zgłosz. pat. P-386 832 (2008).
22. Poutanen K., Forssell P.: *Trends Polym. Sci.* 1996, **4**, 128.
23. Wilpiszewska K., Spychaj T.: *Polimery* 2006, **51**, 327.
24. Lourdin D., Bizot H., Colonna P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **63**, 1047.

Otrzymano 14 IV 2010 r.

XVI Profesorskie Warsztaty Naukowe „PRZETWÓRSTWO TWORZYW POLIMEROWYCH”

Podlesice k/Myszkowa, 9—11 czerwca 2011 r.

Warsztaty, organizowane przez Instytut Przetwórstwa Polimerów i Zarządzania Produkcją Politechniki Częstochowskiej (PCz), są kontynuacją wcześniejszych spotkań, organizowanych od 1980 roku.

Przewodniczący Warsztatów — prof. dr hab. inż. Robert Sikora (Politechnika Lubelska)

Przewodnicząca Komitetu Naukowego — dr hab. inż. Elżbieta Bociąga, prof. PCz.

Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego — dr inż. Przemysław Postawa, PCz.

Celem naukowym warsztatów jest tworzenie i rozwój metodologicznej szkoły przetwórstwa tworzyw polimerowych, kształtowanie osobowości twórców, wskazywanie obszarów rozwoju, rozwój i metodyka rozpraw doktorskich oraz habilitacyjnych, a także wymiana poglądów na temat wiodących problemów gospodarczych związanych z przetwórstwem tworzyw polimerowych.

Zapraszamy do uczestnictwa w Warsztatach pracowników naukowych uczelni i instytutów badawczych, a także przedstawicieli przemysłu. Szczególnie mile widziani są uczestnicy studiów doktoranckich.

Zagadnienia problemowe Warsztatów:

- Podstawy przetwórstwa tworzyw polimerowych
- Materiały polimerowe, napełniacze, środki pomocnicze i ich zastosowanie
- Maszyny, narzędzia i oprzyrządowanie technologiczne przetwórstwa
- Problemy teoretyczne i aplikacyjne technologii wtórnego wykorzystania tworzyw
- Metodologia inżynierii przetwórstwa
- Uzupełnienie wiedzy o nowe i dotąd nieznanne lub mało rozpoznane zagadnienia
- Jakość, efektywność i ekologiczność działań w przetwórstwie
- Problemy edukacji na studiach inżynierskich, magisterskich i doktoranckich
- Projekty naukowo-badawcze
- Publikacje

Zgłoszenia należy przesłać wg wzoru dostępnego na stronie <http://ipp.pcz.pl> do **1 marca 2011 roku na adres:** Politechnika Częstochowska, Instytut Przetwórstwa Polimerów i Zarządzania Produkcją, Al. Armii Krajowej 19 c, 42-201 Częstochowa lub e-mail: konieczko@ipp.pcz.pl

Przesłane prace będą recenzowane i drukowane w czasopiśmie „Przetwórstwo Tworzyw”. **Pełny tekst wystąpienia** przygotowany zgodnie z wytycznymi czasopisma „Przetwórstwo Tworzyw” (<http://ipp.pcz.pl>, zakładka „Konferencje”) **prosimy przesłać** e-mailem lub pocztą na adres organizatorów konferencji w terminie **do 1 kwietnia 2011 r.**

Podobnie jak w przypadku poprzednich Profesorskich Warsztatów Naukowych przewiduje się możliwość opublikowania wybranych prac w czasopiśmie „Polimery”. Prace, przewidziane do publikacji w czasopiśmie „Polimery”, należy złożyć w Sekretariacie Warsztatów w czasie ich trwania. Autorzy takich prac proszeni są o przygotowanie zamiast pełnego tekstu tylko krótkiego (2 strony) streszczenia do czasopisma „Przetwórstwo Tworzyw”.

Opłatę za uczestnictwo — 1200 zł (brutto) — prosimy wnieść w terminie **do 1 kwietnia 2011 r.** na konto: Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Mechaników Polskich SIMP, PKO BP SA Oddział nr 2 w Częstochowie, nr rachunku 63 1020 1664 0000 3202 0136 1492.

Informacje: Alicja Konieczko — tel./fax: 34 3250659; Przemysław Postawa — tel. 34 3250539.