

Wpływ plastyfikatora z grupami silanolowymi na strukturę oraz właściwości mieszaniny polilaktydu i termoplastycznej skrobi kukurydzianej

Agnieszka Szadkowska¹⁾, Regina Jeziórska^{1), *)}, Magdalena Żubrowska¹⁾, Ewa Spasówka¹⁾, Paweł Rościszewski¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.683](https://doi.org/10.14314/polimery.2016.683)

Streszczenie: Zbadano wpływ plastyfikatora organiczno-nieorganicznego na strukturę i wybrane właściwości mieszanin polilaktydu (PLA), maleinowanego polilaktydu (MPLA) i termoplastycznej skrobi kukurydzianej (TPS). Zastosowano dwa plastyfikatory zawierające grupy Si-OH: MEOS – produkt reakcji metylooctyldichlorosilanu z etylotrimetoksylanem, oraz MOBS – produkt reakcji metylooctyldichlorosilanu z izobutylotriethoksylanem. Proces wytwarzania termoplastycznej skrobi kukurydzianej, kompatybilizatora MPLA oraz mieszanin PLA/MPLA/TPS (60/10/30), różniących się zawartością plastyfikatora (1,5; 3; 5 % mas.) prowadzono w dwuślimakowej wyciarkarce współbieżnej. Do analizy struktury stosowano skaningową mikroskopię elektronową (SEM) i skaningową kalorymetrię różnicową (DSC). Właściwości termiczne oceniano na podstawie wyników analizy termogravimetrycznej (TGA). Zbadano statyczne i dynamiczne właściwości mechaniczne. Stwierdzono, że dodatek plastyfikatora znacznie zwiększa wydłużenie względne przy zerwaniu oraz udatność mieszanin PLA/MPLA/TPS, zwiększając tym samym ich odporność na kruche pękanie.

Słowa kluczowe: polimery biodegradowalne, mieszaniny, polilaktyd, skrobia termoplastyczna, plastyfikator.

Effect of plasticizer with silanol groups on the structure and properties of polylactide and thermoplastic corn starch blend

Abstract: The effect of organic-inorganic plasticizer on the structure and selected properties of the blends of polylactide (PLA), maleinated polylactide (MPLA) and thermoplastic corn starch (TPS) has been investigated. Two types of reactive plasticizers with silanol groups were used: MEOS – product of the reaction between methyloctyldichlorosilane and ethyltrimethoxysilane, and MOBS – product of the reaction between methyloctyldichlorosilane and isobutyltriethoxysilane. Twin-screw co-rotating extruder was used for the preparation of thermoplastic starch, compatibilizer MPLA and PLA/MPLA/TPS (60/10/30) blends with different plasticizer content (1.5, 3 or 5 wt %). Scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC) methods were used to study the structure of the products. The thermal properties were determined using thermogravimetric analysis (TGA). Static and dynamic mechanical properties were also investigated. It has been found that the addition of plasticizer significantly increases the elongation at break and impact strength of PLA/MPLA/TPS blends, improving this way their fracture toughness.

Keywords: biodegradable polymers, blends, polylactide, thermoplastic starch, plasticizer.

Postępująca degradacja środowiska naturalnego oraz wyczerpywanie się światowych zasobów ropy naftowej wymuszają rozwój produkcji polimerów biodegradowalnych (biopolimerów), które w wielu zastosowaniach stanowią alternatywę dla tworzyw nieulegających bio-

degradacji. Aby zastąpić dotychczas stosowane tworzywa polimerowe, materiały te powinny charakteryzować się odpowiednimi właściwościami fizykomechanicznymi [1–4].

Biopolimery mogą być pozyskiwane z biomasy, tak jak: skrobia, celuloza, kolagen i chityna, ale mogą być również otrzymywane syntetycznie z surowców odnawialnych metodami chemicznymi i/lub biotechnologicznymi, np. poli(kwas mlekowy), poli(hydroksymaślan) [5].

¹⁾ Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: regina.jeziorska-dn@ichp.pl

Skrobia jest najważniejszym materiałem zapasowym u roślin. Szczególnie bogate w nią są bulwy ziemniaka i manioku, ziarna zbóż, a także kolby kukurydzy. W procesie kompostowania skrobia ulega szybkiej degradacji do cukrów prostych, jednakże w formie natywnej nie może być samodzielnie stosowana do produkcji tworzyw polimerowych ze względu na zbyt dużą kruchość i wrażliwość na działanie wody/wilgoci oraz znacznie wyższą temperaturę topnienia od temperatury rozkładu. W celu zwiększenia elastyczności materiału oraz ułatwienia jego przetworstwa skrobię poddaje się procesowi destrukuryzacji – w obecności plastyfikatora, pod wpływem działania sił ścinających i temperatury następuje zniszczenie krystalicznej struktury skrobi i przekształcenie jej do postaci termoplastycznej. Tylko w takiej formie skrobia może być traktowana jak klasyczne tworzywo polimerowe. W wielu zastosowaniach termoplastyczna skrobia (TPS) wykazuje jednak niedostateczną wytrzymałość mechaniczną, a wyroby z niej wykonane charakteryzują się małą trwałością i pamięcią kształtu [6]. Niektóre właściwości TPS można jednak poprawić poprzez mieszanie jej z innymi polimerami [7–11].

Pośród biopolimerów uzyskiwanych z surowców odnawialnych duże nadzieje wiąże się z poli(kwasem mlekowym), inaczej zwanym polilaktydem (PLA). Stanowi on ok. 40 % wszystkich polimerów biodegradowalnych. PLA charakteryzuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi, fizycznymi i reologicznymi, ale niezadawalająca odporność cieplna, duża przenikalność pary wodnej, mała wytrzymałość na rozciąganie oraz małe wydłużenie przy zerwaniu i mała udarność w istotnym stopniu ograniczają jego zastosowanie, zwłaszcza do wytwarzania folii [5, 12]. Wadą tego polimeru jest również dość wysoki koszt produkcji. Z tych powodów, w celu optymalizacji właściwości, miesza się PLA z różnymi dodatkami.

W ostatnich latach dużym zainteresowaniem cieszą się mieszaniny PLA i TPS [13–15]. Obecność skrobi obniża cenę i skraca czas biologicznego rozkładu takich materiałów. W celu zwiększenia mieszalności hydrofilowej skrobi z hydrofobowym PLA, a co za tym idzie poprawy właściwości mechanicznych i termicznych otrzymanej mieszaniny, stosuje się różnego rodzaju kompatybilizatory, np.: maleinian dioktylu [16], poli(alkohol winylowy) [17], 4,4'-diizocyanian difenylometanu (MDI) [18] lub bezwodnik maleinowy (MAH) [19–23]. Ten ostatni jest najbardziej popularnym modyfikatorem mieszanin PLA/TPS. Szczepi się go na TPS [19, 20] lub PLA [21–23], a następnie miesza w stanie uplastycznionym, często w obecności nadtlenku, z PLA lub mieszaniną PLA/TPS.

Innymi często stosowanymi dodatkami do polimerów są plastyfikatory. Zwiększają one elastyczność i udarność oraz poprawiają właściwości przetwórcze materiałów polimerowych. Ponadto, obniżają temperaturę zeszklenia (T_g) i temperaturę topnienia (T_m) plastyfikowanych polimerów [24]. Plastyfikatory, takie jak: poli(glikol etylenowy), cytrynian tributyli lub oligomery kwasu mlekowego efektywnie zmniejszają kruchość

oraz zwiększają wydłużenie przy zerwaniu PLA, poprawiając w ten sposób jego elastyczność [25–29].

We wcześniejszych pracach [30, 31] stwierdziliśmy, że dodatek kompatybilizatora zawierającego reaktywne grupy funkcyjne oraz nanonapełniacza polimerowego o budowie rdzeń-otoczka obniża temperaturę topnienia, stopień krystaliczności oraz sztywność mieszanin PLA/TPS. Celem niniejszej pracy było określenie wpływu plastyfikatorów zawierających grupy Si–OH, tj. MEOS oraz MOBS, na strukturę, właściwości termiczne i mechaniczne biodegradowalnych mieszanin polilaktydu i termoplastycznej skrobi kukurydzianej. Zastosowanie w charakterze plastyfikatora polialkilosiloksanoli powinno wpłynąć na poprawę właściwości użytkowych, zwłaszcza wydłużenia przy zerwaniu i udarności, mieszaniny PLA/TPS.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

- Polilaktyd (PLA, NW 2003D firmy Nature Works), granulaty o masowym wskaźniku szybkości płynięcia $MFR = 6,9$ g/10 min.
- Maleinowany polilaktyd (MPLA) zawierający 0,68 % mas. zaszczipionego bezwodnika maleinowego, $MFR = 3,8$ g/10 min, otrzymany metodą opisaną w [24].
- Termoplastyczna skrobia kukurydziana otrzymana opracowaną przez nas metodą [30, 32]. Jako plastyfikator stosowano glicerynę, stosunek masowy skrobi do gliceryny 70:30.
- Wodorotlenek tetrametyloamoniowy (TMAH), 25-proc. roztwór wodny, VWR Chemicals.

Sposób otrzymywania MEOS

Roztwór monomerów (metylooktylodichlorosilanu i etylotrimetoksylsilanu w stosunku molowym 0,9:0,3) w toluenie wkraplano w ciągu 2,5 h do 9-proc. wodnego roztworu izopropanolu. Zawartość kolby reakcyjnej energicznie mieszano, utrzymując temperaturę w zakresie 20–26 °C. Po oddzieleniu fazy wodnej, pozostały roztwór ogrzewano 2 h w temperaturze 57–76 °C z dodatkiem 0,6 cm³ TMAH jako katalizatora reakcji polikondensacji. Po wypłukaniu TMAH wodą destylowaną i usunięciu rozpuszczalników w wyparce próżniowej otrzymano bezbarwny MEOS o gęstości $d = 0,927$ g/cm³ i lepkości 47 mPa · s.

Sposób otrzymywania MOBS

Toluenowy roztwór monomerów (metylooktylodichlorosilanu i izobutylotrietoksylsilanu w stosunku molowym 0,6:0,2) wkraplano do 25-proc. wodnego roztworu metanolu energicznie mieszając zawartość kolby reakcyjnej. Po 2 h podwyższono temperaturę do 25–34 °C i kontynuowano mieszanie w ciągu 1 h. Po oddzieleniu fazy wodnej, pozostałą fazę organiczną (roztwór silok-

sanów) przepłukano trzykrotnie wodą destylowaną, a następnie dodano do niej 1 cm³ katalizatora TMAH i poddano procesowi polikondensacji w temperaturze 58–69 °C w ciągu 3 h. Po wypłukaniu katalizatora wodą destylowaną i usunięciu rozpuszczalników w wyparce próżniowej otrzymano MOBS o gęstości $d = 0,922$ g/cm³ i lepkości 40 mPa · s.

Otrzymywanie mieszanin

Do otrzymywania mieszanin PLA/TPS zastosowano wytłaczarkę dwuślimakową współbieżną ZE-25x33 D firmy Berstorff. Surowce: TPS, PLA, MPLA i plastyfikator MEOS lub MOBS mieszano, w odpowiednich proporcjach, w temperaturze pokojowej w mieszalniku Stephan UMC 12 (Stephan Machinery GmbH, Niemcy), a następnie dozowano do leja zasypowego wytłaczarki. W czasie wytłaczania utrzymywano stałą temperaturę głowicy wytłaczarskiej (195 °C) oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego (175–190 °C). Szybkość obrotowa ślimaka była stała i wynosiła 100 obr/min. Stopiony produkt opuszczał wytłaczarkę przez głowicę dwużyłową. Po ochłodzeniu w wannie chłodzącej był granulowany, a następnie suszony w temperaturze 80 °C w ciągu 4 h.

Przygotowanie próbek do badań

Próbki do badań mikrostruktury oraz właściwości mechanicznych otrzymywano metodą wtryskiwania przy użyciu wtryskarki Arburg 420 M typ Allrounder 1000–250. Proces prowadzono w temperaturze o 15 °C wyższej od temperatury topnienia mieszaniny, wyznaczonej metodą DSC; temperatura formy wtryskowej wynosiła 30 °C. Otrzymane kształtki kondycjonowano w komorze klimatycznej (KPK-120, Myton Bio- und Solarteknik GmbH) w temperaturze 23 °C i wilgotności względnej 50 % w ciągu 48 h.

Metody badawcze

– Budowę chemiczną plastyfikatorów określono na podstawie widm w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), otrzymanych przy zastosowaniu spektrometru Spectrum 2000 FTIR firmy Perkin-Elmer.

– Rozkład ciężarów cząsteczkowych plastyfikatorów wyznaczono przy użyciu chromatografu żelowego Shimadzu LC-6, wyposażonego w układ dwóch detektorów: załamania światła (RI) i spektrofotometrycznego w zakresie ultrafioletu (UV). Do kalibracji zastosowano wzorce polistyrenowe.

– Strukturę mieszanin PLA/TPS określono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JSM 6100 firmy Joel. Analizowano mikrofotografie przełomów próbek otrzymanych metodą udarową po zamrożeniu w ciekłym azocie; powierzchnie przełomów napyłano złotem.

– Właściwości mechaniczne mieszanin PLA/TPS przy statycznym rozciąganiu i zginaniu badano przy użyciu

maszyny wytrzymałościowej firmy Instron typ 4505, odpowiednio, wg norm PN-EN ISO 527-2:2011 i PN-EN ISO 178:2012. Pomiary naprężenia i wydłużenia względnego przy zerwaniu prowadzono przy prędkości przesuwu szczęk 5 mm/min.

– Udarność próbek PLA/TPS oznaczono przy użyciu aparatu firmy Zwick zgodnie z normą PN-EN ISO 179-1:2010 (metoda Charpy'ego, karb typu A).

– Analizę termiczną, metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), wykonano za pomocą aparatu DSC 822e firmy Mettler Toledo. Próbki ogrzewano, chłodzono i powtórnie ogrzewano z szybkością 10 °C/min w zakresie temperatury od 30 °C do 190 °C. Jako temperaturę topnienia (T_m) i zimnej krystalizacji (T_c) przyjęto wartość odpowiadającą ekstremum piku danej przemiany [33].

– Stopień krystaliczności (S_k) obliczono z następującej zależności:

$$S_k = \frac{\Delta H_m}{w_c \Delta H_k} \cdot 100 \%$$

gdzie: ΔH_m – entalpia topnienia badanego tworzywa, ΔH_k – entalpia topnienia tworzywa całkowicie krystalicznego (w przypadku PLA przyjęto $\Delta H_k = 93,6$ J/g [34]), w_c – ułamek masowy homopolimeru wchodzącego w skład badanego tworzywa.

– Dynamiczną analizę mechaniczno-termiczną (DMTA) wykonano za pomocą reospektrometru RDS II firmy Rheometrics w przedziale temperatury od -150 °C do 100 °C przy częstotliwości drgań 1 Hz, odkształceniu skręcającym 0,1 % i szybkości ogrzewania 1 °C/min. Badaniom poddano zamocowane pionowo beleczki o wymiarach 63 x 11 x 2 mm. Wyznaczano moduł zachowawczy (G') oraz moduł stratności (G'').

– Analizę termogravimetryczną (TGA) przeprowadzono za pomocą aparatu TGA/SDTA 851e firmy Mettler Toledo. Próbki ogrzewano z szybkością 10 °C/min w atmosferze azotu.

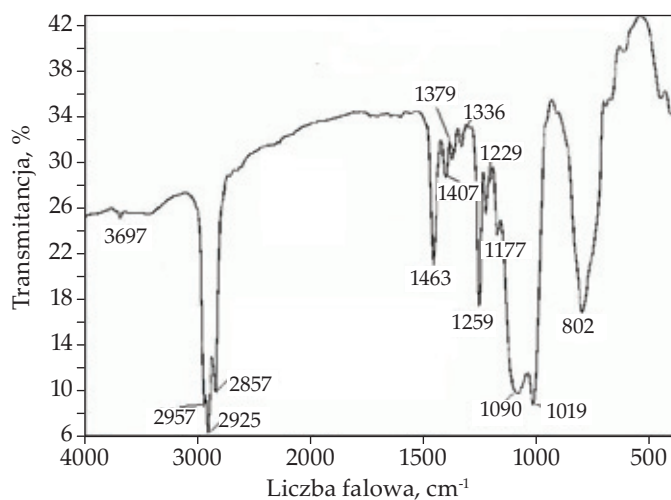
– Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) oznaczano zgodnie z PN-EN ISO 1133-1:2011 przy użyciu plastometru typu Modular Melt Flow (Ceast, Włochy).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Charakterystyka plastyfikatora

Na rys. 1 przedstawiono przykładowe widmo absorpcyjne FT-IR plastyfikatora MOBS.

Występujące w widmie pasmo przy liczbie falowej 3700 cm⁻¹ pochodzi najprawdopodobniej od drgań wolnych grup hydroksylowych wiązania Si–OH. W zakresie liczb falowych 3400–3200 cm⁻¹ występuje mało intensywne pasmo drgania rozciągającego zasocjowanej grupy hydroksylowej –OH. Natomiast pasma w zakresie 2960–2850 cm⁻¹ pochodzą od sumy drgań walencyjnych rozciągających wiązań C–H podstawników alkilowych (–CH₃, –CH₂– i –CH–). W widmie plastyfikatora stwierdzono również obecność pasm drgań deformacyjnych grup –CH<



Rys. 1. Widmo FT-IR plastyfikatora MOBS
Fig. 1. FT-IR spectrum of MOBS plasticizer

$-\text{CH}_2-$ i $-\text{CH}_3$ w zakresie liczby falowej 1470–1370 cm^{-1} . Pasma w zakresie liczby falowej 1260–1170 cm^{-1} pochodzą od drgań ugrupowań $\text{Si}-\text{CH}_3$ oraz $\text{Si}-\text{CH}_2-$. Intensywne pasmo drgania ugrupowania $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ występuje w zakresie liczby falowej 1100–1000 cm^{-1} . Na zakres ten nakładają się pasma pochodzące od drgań rozciągających asymetrycznych $\text{C}-\text{Si}-\text{O}$. Pasma drgań symetrycznych wiązania $\text{C}-\text{Si}-\text{O}$ występuje przy liczbie falowej ok. 800 cm^{-1} . Z widma przedstawionego na rys. 1 wynika, że otrzymane plastyfikatory zawierają grupy silanolowe $-\text{SiOH}$, które mogą oddziaływać z grupami funkcyjnymi TPS oraz MPLA, poprawiając w ten sposób mieszalność PLA z TPS, a co za tym idzie, właściwości mechaniczne (zwłaszcza wydłużenie przy zerwaniu i udarność) w porównaniu do mieszaniny nieplastyfikowanej.

Analizując rozkłady ciężarów cząsteczkowych MEOS i MOBS, wyznaczone metodą chromatografii żelowej, należy zwrócić uwagę na ich bimodalny charakter – dwie wartości wagowo średniego ciężaru cząsteczkowego 4136 i 2121 dla MEOS oraz 4016 i 1956 dla MOBS (tabela 1). Rozkład ciężarów cząsteczkowych badanych plastyfikatorów jest dość wąski (<1,8 dla MEOS oraz <1,6 dla MOBS).

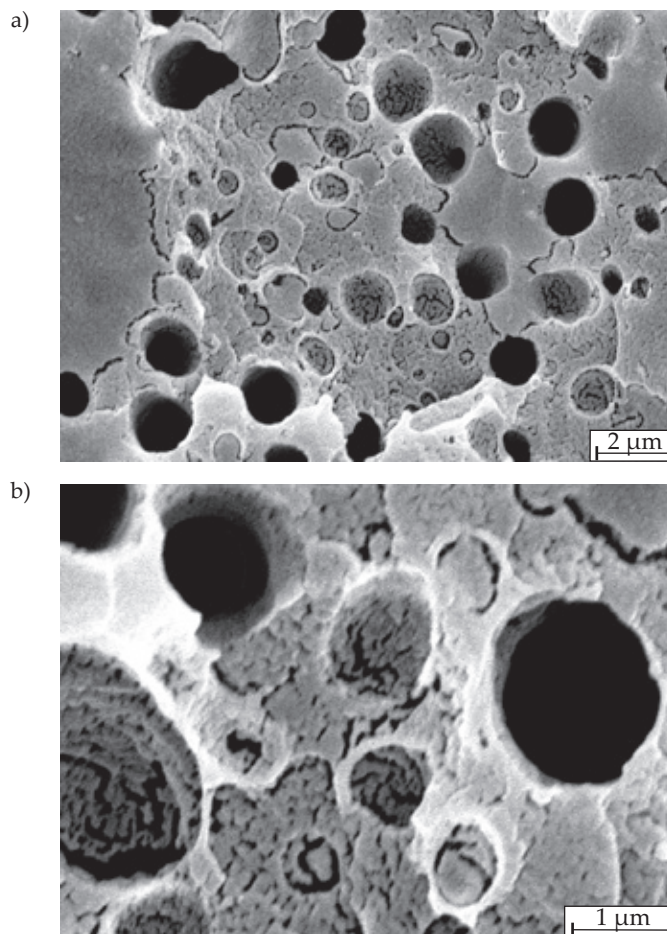
Struktura mieszanin PLA/MPLA/TPS

Mieszaniny PLA z TPS mogą mieć różną strukturę, począwszy od dyspersji skrobi w PLA, poprzez strukturę, w której polimery tworzą dwie fazy ciągłe, aż po układ, w którym osnowę polimerową stanowi skrobia [35].

T a b e l a 1. Średnie ciężary cząsteczkowe i stopień polidispersyjności plastyfikatorów MEOS i MOBS

T a b l e 1. Average molecular weights and polydispersity indexes of MEOS and MOBS plasticizers

Plastyfikator	MEOS		MOBS	
	Czas retencji, min	15,44	16,52	15,46
Wagowo średni ciężar cząsteczkowy (\bar{M}_w)	4136	2121	4016	1956
Liczbowo średni ciężar cząsteczkowy (\bar{M}_n)	3589	1224	3602	1235
Stopień polidispersyjności (\bar{M}_w/\bar{M}_n)	1,15	1,73	1,11	1,58



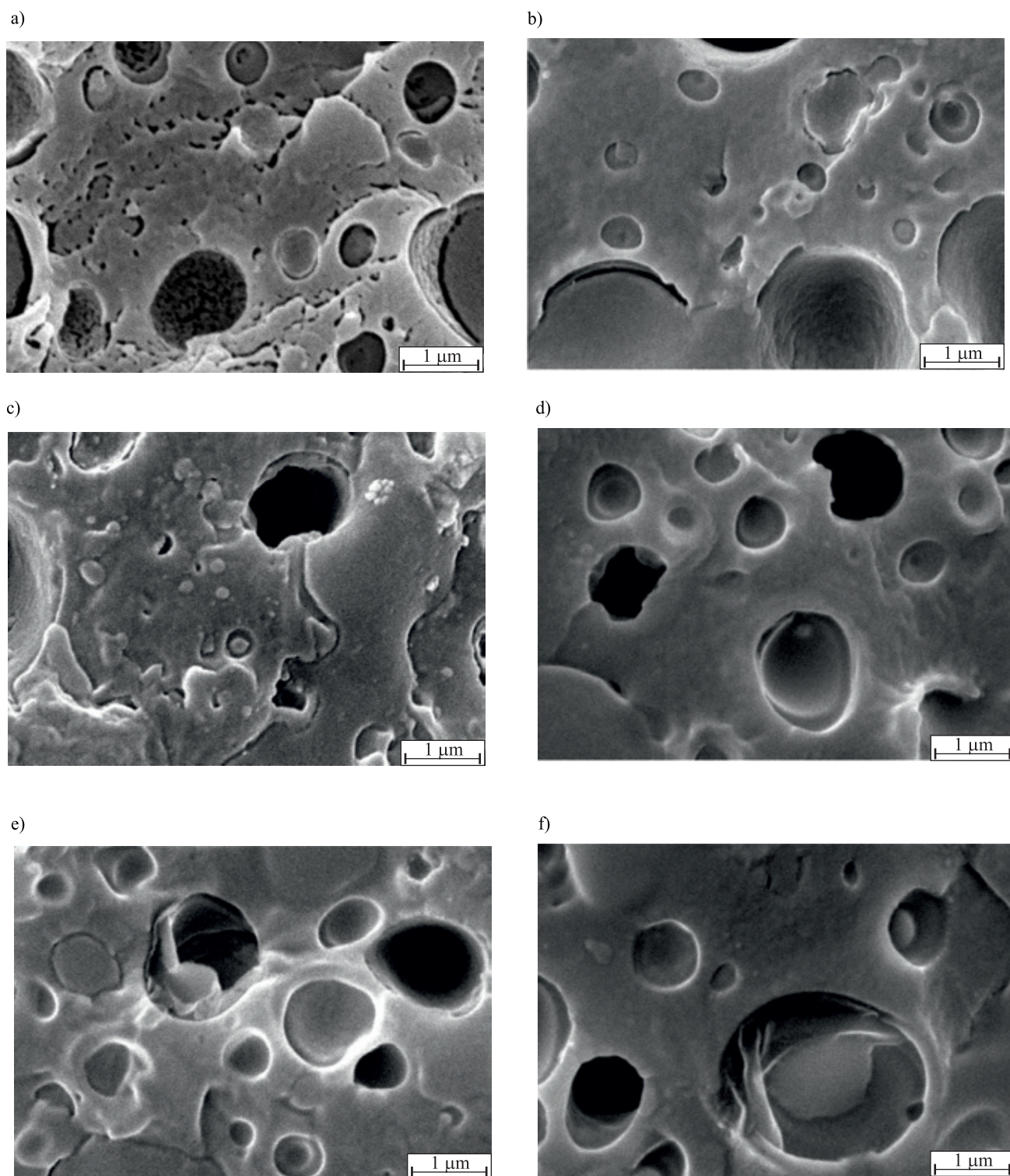
Rys. 2. Mikrofotografie SEM mieszaniny PLA/MPLA/TPS (60/10/30)

Fig. 2. SEM micrographs of PLA/MPLA/TPS (60/10/30) blend

Na rys. 2 przedstawiono mikrofotografie SEM mieszaniny PLA/MPLA/TPS (stosunek masowy 60/10/30).

Otrzymana struktura jest dwufazowa – fazę ciągłą, ze względu na większą lepkość, tworzy PLA, skrobia zaś stanowi fazę zdyspergowaną. Wprowadzenie do badanego układu plastyfikatora prowadzi do utworzenia stosunkowo jednorodnej struktury o wzajemnie przenikających się fazach ciągłych (rys. 3), co wskazuje na wzrost oddziaływań międzyfazowych i stabilizację struktury na poziomie mikrofazowym.

Warto zauważyć, że mieszaniny otrzymane z dodatkiem MOBS są bardziej homogeniczne niż mieszaniny zawierające MEOS, czego efektem są znacznie lepsze właściwości mechaniczne.



Rys. 3. Mikrofotografie SEM mieszanin PLA/MPLA/TPS (60/10/30) z dodatkiem plastyfikatora: a) 1,5 % mas. MEOS, b) 1,5 % mas. MOBS, c) 3 % mas. MEOS, d) 3 % mas. MOBS, e) 5 % mas. MEOS, f) 5 % mas. MOBS

Fig. 3. SEM micrographs of PLA/MPLA/TPS (60/10/30) blends with plasticizer: a) 1.5 wt % MEOS, b) 1.5 wt % MOBS, c) 3 wt % MEOS, d) 3 wt % MOBS, e) 5 wt % MEOS, f) 5 wt % MOBS

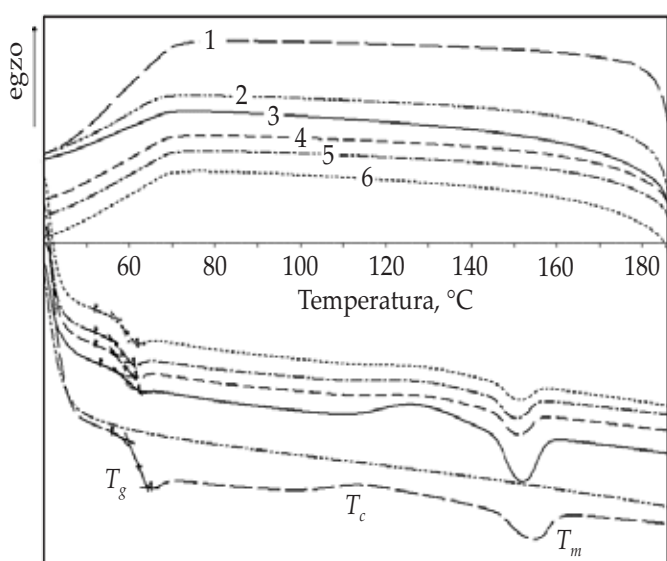
W tabeli 2 zestawiono właściwości cieplne PLA, TPS oraz mieszaniny PLA/MPLA/TPS z dodatkiem bądź bez dodatku plastyfikatora, wyznaczone metodą DSC. Na rys. 4, na przykładzie MEOS przedstawiono krzywe DSC polimerów składowych oraz badanych mieszanin.

Wprowadzenie TPS i MPLA do PLA powoduje wzrost temperatury krystalizacji o 14 °C oraz obniżenie temperatury topnienia i zeszklenia fazy PLA o 2 °C. Zaobserwowano również wzrost stopnia krystaliczności mieszaniny PLA/MPLA/TPS o prawie 4 % w porównaniu do czystego PLA. Obecność polialkylsiloksanolu (niezależ-

T a b e l a 2. Właściwości cieplne mieszanin PLA/MPLA/TPS (60/10/30) oznaczone metodą DSC

T a b l e 2. Thermal properties of PLA/MPLA/TPS (60/10/30) blends determined by DSC analysis

Polimer	MEOS % mas.	MOBS % mas.	T_m °C	T_c °C	T_g °C	ΔH_m J/g	S_k %
PLA	0	0	154	112	61,9	3,1	3,3
TPS	0	0	–	–	–	–	–
PLA/MPLA/TPS	0	0	152	126	59,5	6,7	7,2
PLA/MPLA/TPS	1,5	0	151	126	58,8	2,1	2,3
PLA/MPLA/TPS	3	0	150	126	58,2	2,0	2,2
PLA/MPLA/TPS	5	0	151	126	59,0	1,4	1,5
PLA/MPLA/TPS	0	1,5	151	126	59,1	1,7	1,8
PLA/MPLA/TPS	0	3	151	126	58,7	1,2	1,3
PLA/MPLA/TPS	0	5	151	126	59,2	1,1	1,2



Rys. 4. Krzywe DSC: 1 – PLA, 2 – TPS oraz 3–6 – mieszanin PLA/MPLA/TPS (60/10/30) z udziałem MEOS odpowiednio: 3 – 0 % mas., 4 – 1,5 % mas., 5 – 3 % mas., 6 – 5 % mas.

Fig. 4. DSC curves of: 1 – PLA, 2 – TPS and 3–6 – PLA/MPLA/TPS (60/10/30) blends with MEOS, respectively: 3 – 0 wt %, 4 – 1.5 wt %, 5 – 3 wt %, 6 – 5 wt %

nie od jego rodzaju) powoduje obniżenie tego parametru o 5–6 %. Świadczy to o mniejszej zdolności plastyfikowanych mieszanin do krystalizacji i może skutkować zwiększeniem ich elastyczności oraz udarności. Nie odnotowano natomiast wpływu plastyfikatora na temperaturę krystalizacji.

Odporność cieplna mieszanin PLA/MPLA/TPS

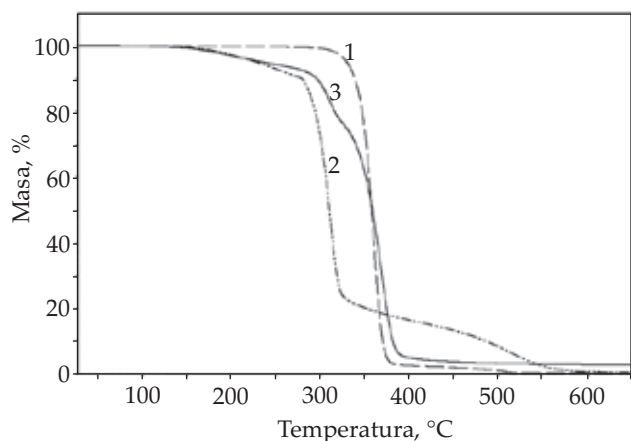
Na rys. 5 oraz w tabeli 3 przedstawiono wyniki analizy termogravimetrycznej PLA, TPS oraz mieszaniny PLA/MPLA/TPS (stosunek masowy 60/10/30) z udziałem lub bez udziału plastyfikatora.

Na krzywych TGA mieszaniny są wyraźnie widoczne dwa etapy degradacji. Pierwszy etap rozpoczyna się w temperaturze ok. 310 °C. Jego przebieg jest znacznie wolniejszy niż drugiego etapu, którego maksimum występuje w temperaturze ok. 367 °C. Prawdopodobnie pierwsze maksimum jest związane z termicznym rozkładem TPS, natomiast drugie odpowiada rozkładowi PLA. Wskazują na to krzywe termogravimetryczne czystych polimerów: temperatura maksimum rozkładu T_{maks} wynosi 364 °C dla PLA, a 318 °C dla TPS. Mieszanina PLA/MPLA/TPS charakteryzuje się nieznacznie mniejszym całkowitym ubytkiem masy w porównaniu do

T a b e l a 3. Odporność cieplna mieszanin PLA/MPLA/TPS (60/10/30) oznaczona metodą TGA

T a b l e 3. Thermal analysis of PLA/MPLA/TPS (60/10/30) blends

Polimer	MEOS % mas.	MOBS % mas.	T_{on} °C	$T_{50\%}$ °C	T_{maks1} °C	T_{maks2} °C	Całkowity ubytek masy %
PLA	0	0	330	362	–	364	100,0
TPS	0	0	226	320	318	–	99,7
PLA/MPLA/TPS	0	0	236	356	311	367	97,5
PLA/MPLA/TPS	1,5	0	234	356	312	365	97,6
PLA/MPLA/TPS	3	0	227	357	312	366	97,7
PLA/MPLA/TPS	5	0	231	357	312	367	97,7
PLA/MPLA/TPS	0	1,5	226	358	311	367	98,0
PLA/MPLA/TPS	0	3	218	355	310	365	97,0
PLA/MPLA/TPS	0	5	221	356	312	367	97,7



Rys. 5. Krzywe TGA: 1 – PLA, 2 – TPS oraz 3 – mieszaniny PLA/MPLA/TPS

Fig. 5. TGA curves of: 1 – PLA, 2 – TPS and 3 – PLA/MPLA/TPS blend

polimerów składowych. Zastosowanie jako plastyfikatora polialkylsiloksanolu, niezależnie od jego rodzaju, ma niewielki wpływ na odporność cieplną mieszaniny PLA/MPLA/TPS. Zaobserwowano jedynie zmniejszenie temperatury początku rozkładu T_{on} (o 5 do 18 °C), przy czym niższą wartością T_{on} charakteryzują się mieszaniny plastyfikowane MOBS, temperatura T_{on} mieszanin otrzymanych z udziałem MEOS jest o ok. 9 °C wyższa. Stwierdzono, że żaden z zastosowanych plastyfikatorów nie ma istotnego wpływu na wartość całkowitego ubytku masy mieszaniny.

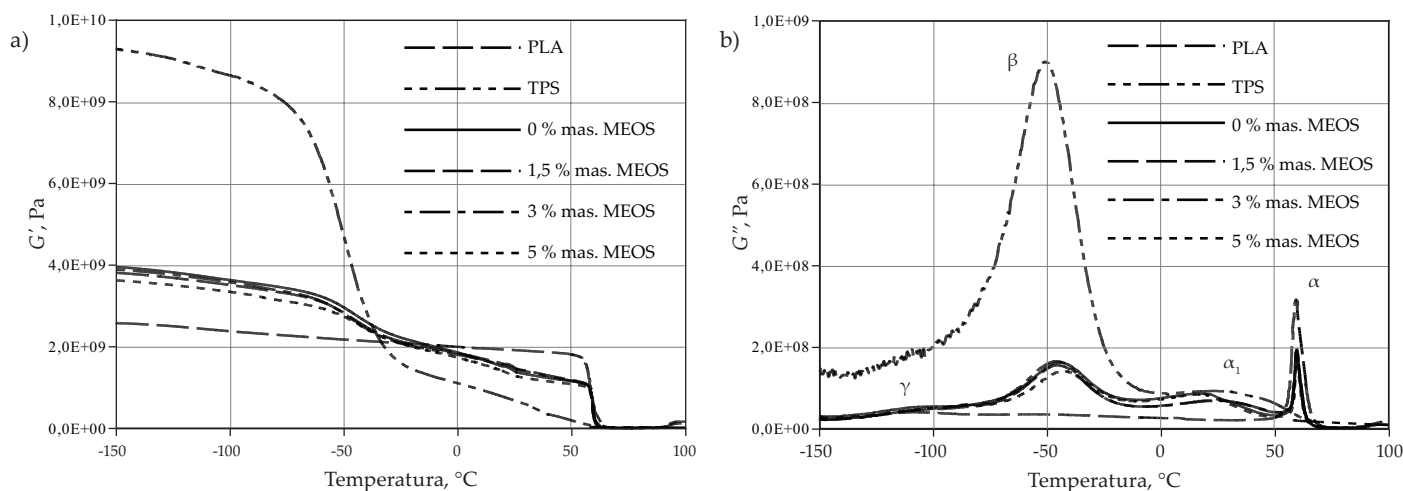
Dynamiczne właściwości mechaniczne mieszanin PLA/MPLA/TPS

Dynamiczne właściwości mechaniczne mieszanin PLA/TPS z dodatkiem plastyfikatora oceniano na podstawie zmian modułu zachowawczego (G') oraz modu-

łu stratności (G'') w funkcji temperatury. Na krzywej zależności modułu zachowawczego od temperatury można zaobserwować dwa wyraźne obniżenia wartości G' (rys. 6a). Pierwsze zachodzi w temperaturze ok. -50 °C i odpowiada procesowi relaksacji β regionów amorficznych TPS, drugie natomiast występuje w temperaturze ok. 60 °C i związane jest z procesem relaksacji α regionów amorficznych PLA [19, 36]. Z analizy wartości modułu zachowawczego (tabela 4) wynika, że dodatek 1,5 % mas. MEOS do mieszaniny PLA/MPLA/TPS powoduje niewielki wzrost wartości G' w temperaturze 23 °C. Zwiększenie udziału MEOS do 3 % mas. powoduje tylko nieznaczne zmniejszenie sztywności mieszaniny, o czym świadczy mniejsza wartość modułu zachowawczego, ale dalszy wzrost udziału tego plastyfikatora już znacząco obniża wartość G' . W przypadku MOBS w całym badanym zakresie stężeń nie zaobserwowano istotnych zmian wartości tego modułu w temperaturze pokojowej (tabela 5). Wyznaczono również wartości modułu zachowawczego w temperaturze -50 °C, odpowiadającej procesowi relaksacji β regionów amorficznych TPS. W tym przypadku dodatek plastyfikatora, niezależnie od jego rodzaju, powoduje zmniejszenie wartości G' , co świadczy o mniejszej sztywności badanych mieszanin.

Na krzywej zmiany modułu stratności od temperatury mieszanin PLA/MPLA/TPS, otrzymanych bez dodatku i z dodatkiem plastyfikatora, występują przejścia relaksacyjne α , α_1 , β oraz γ (rys. 6b) [31]. Wartość temperatury tych przejść przedstawiono w tabelach 4 oraz 5.

Pik relaksacji α występujący w temperaturze 60 °C można przypisać temperaturze zeszklenia PLA. Stwierdzono, że polialkylsiloksanol, niezależnie od rodzaju, nie wpływa na temperaturę relaksacji α . Występujący w przedziale temperatury 17–27 °C pik relaksacji α_1 odpowiada prawdopodobnie procesowi topnienia



Rys. 6. Zależność: a) modułu zachowawczego (G') i b) modułu stratności (G'') od temperatury polimerów PLA, TPS oraz mieszanin PLA/MPLA/TPS (60/10/30) z udziałem MEOS

Fig. 6. Temperature dependence of: a) storage modulus (G'), b) loss modulus (G'') for PLA, TPS and PLA/MPLA/TPS (60/10/30) blends with MEOS

Tabela 4. Moduł zachowawczy (G') i temperatura przejść relaksacyjnych: PLA, TPS oraz mieszanin PLA/MPLA/TPS różniących się zawartością MEOS

Tabelle 4. Storage modulus (G') and relaxation transition temperature of PLA, TPS and PLA/MPLA/TPS blends differing in MEOS content

Polimer	MEOS % mas.	G' , MPa		Temperatura przejść relaksacyjnych, °C			
		23 °C	-50 °C	α	α_1	β	γ
PLA	0	1920	2170	60	–	–	-112
TPS	0	722	4790	–	32	-51	–
PLA/MPLA/TPS	0	1490	2960	60	19	-44	-110
PLA/MPLA/TPS	1,5	1550	2820	59	26	-46	-108
PLA/MPLA/TPS	3	1530	2810	59	26	-46	-110
PLA/MPLA/TPS	5	1380	2730	60	17	-43	-86

Tabela 5. Moduł zachowawczy (G') i temperatura przejść relaksacyjnych: PLA, TPS oraz mieszanin PLA/MPLA/TPS różniących się zawartością MOBS

Tabelle 5. Storage modulus (G') and relaxation transition temperature of PLA, TPS and PLA/MPLA/TPS blends differing in MOBS content

Polimer	MOBS % mas.	G' , MPa		Temperatura przejść relaksacyjnych, °C			
		23 °C	-50 °C	α	α_1	β	γ
PLA	0	1920	2170	60	–	–	-112
TPS	0	722	4790	–	32	-51	–
PLA/MPLA/TPS	0	1490	2960	60	19	-44	-110
PLA/MPLA/TPS	1,5	1490	2670	60	21	-48	-111
PLA/MPLA/TPS	3	1450	2780	60	23	-47	-111
PLA/MPLA/TPS	5	1490	2770	60	27	-48	-87

TPS. Wraz ze wzrostem udziału MOBS w mieszaninie PLA/MPLA/TPS następuje wzrost temperatury odpowiadającej temu procesowi. Drugi z zastosowanych przez nas plastyfikatorów, MEOS, użyty w ilości 1,5 oraz 3 % mas. również powoduje przesunięcie temperatury przejścia relaksacyjnego α_1 w kierunku wyższych wartości. W tym przypadku zwiększenie udziału MEOS do 5 % mas. powoduje znaczne obniżenie wartości temperatury relaksacji α_1 (tabela 4).

Pik relaksacji β , charakterystyczny dla fazy skrobiowej bogatej w glicerynę, występuje w obszarze temperatury zeszklenia gliceryny [30, 37]. Stwierdzono, że dodatek polialkylsiloksanolu do mieszaniny PLA i TPS powoduje przesunięcie temperatury relaksacji β w kierunku wyższych wartości temperatury.

Relaksacja γ jest związana z ruchami fragmentów łańcuchów PLA, głównie w obszarze amorficznym [30, 31]. Zastosowanie plastyfikatora w ilości 1,5 lub 3 % mas., niezależnie od jego rodzaju, nie wpływa na temperaturę relaksacji γ . Zwiększenie udziału plastyfikatora do 5 % mas. w mieszaninie PLA/MPLA/TPS powoduje wzrost temperatury przejścia relaksacyjnego γ o 26 °C dla MEOS i o 25 °C dla MOBS, co może świadczyć o zwiększeniu ruchliwości fragmentów łańcuchów PLA.

Właściwości mechaniczne mieszanin PLA/MPLA/TPS

Dodatek plastyfikatora ma znaczący wpływ na właściwości mechaniczne mieszanin PLA i TPS (tabela 6).

Zarówno MEOS, jak i MOBS wyraźnie zmniejszają sztywność mieszaniny PLA/MPLA/TPS (60/10/30). Świadczy o tym 30-krotny wzrost wydłużenia względnego przy zerwaniu mieszaniny zawierającej 5 % mas. MEOS i ponad 41-krotny mieszaniny z 5 % mas. MOBS. Mieszanina z dodatkiem 3 % mas. MOBS charakteryzuje się również największą udarnością – ponad dwukrotnie większą od udarności mieszaniny bez dodatku plastyfikatora. Świadczy to o lepszych właściwościach plastyfikujących MOBS niż MEOS. Dodatek plastyfikatora, niezależnie od jego rodzaju, w ilości 1,5 % mas. powoduje wzrost wytrzymałości na rozciąganie i zginanie PLA/MPLA/TPS, odpowiednio, o 27 i 20 % w porównaniu do mieszaniny bez plastyfikatora. Zwiększenie udziału plastyfikatora w mieszaninie skutkuje nieznacznym obniżeniem tych parametrów. Zastosowanie polialkylsiloksanolu jako plastyfikatora wpływa również na moduł sprężystości przy rozciąganiu i zginaniu, powodując jego zmniejszenie wraz ze wzrostem zawartości plastyfikatora. Stosowane plastyfikatory wpływają również na właściwości przetwórcze badanych mieszanin (tabela 6). Dodatek 1,5–3 % mas. plastyfikatora zmniejsza MFR o 8,7–11 g/10 min. Zwiększenie udziału plastyfikatora w mieszaninie, niezależnie od jego rodzaju, skutkuje nieznacznym wzrostem wartości tego wskaźnika. Mieszaniny PLA/MPLA/TPS otrzymane z dodatkiem 5 % mas. plastyfikatora charakteryzują się jednak mniejszym MFR w porównaniu do mieszaniny bez dodatku plastyfikatora. Można to wyjaśnić zmianą oddziaływań międzycząsteczkowych, wynikającą z tworzenia się np. wiązań wodorowych.

T a b e l a 6. Wpływ plastyfikatorów MEOS i MOBS na właściwości mieszanin PLA/MPLA/TPS (60/10/30)

T a b l e 6. Effect of MEOS and MOBS plasticizers on properties of PLA/MPLA/TPS (60/10/30) blends

Właściwość	PLA/MPLA/TPS	MEOS, % mas.			MOBS, % mas.		
	60/10/30	1,5	3	5	1,5	3	5
Napężenie zrywające, MPa	31,1 ± 2,4	32,4 ± 2,4	22,8 ± 3,9	24,3 ± 2,9	33,3 ± 1,9	21,8 ± 1,1	23,1 ± 0,9
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	2,4 ± 0,3	4,3 ± 0,5	46,1 ± 2,8	72,5 ± 3,7	12,8 ± 0,2	72 ± 7,2	100 ± 11
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	32,5 ± 1,5	41,8 ± 1,1	37,1 ± 1,6	37,5 ± 1,7	40,5 ± 1,9	36,7 ± 2,0	36,3 ± 0,7
Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	3264 ± 64	3046 ± 87	3162 ± 66	2952 ± 67	2906 ± 36	2780 ± 43	2620 ± 55
Wytrzymałość na zginanie, MPa	53 ± 1,6	64 ± 1,2	58 ± 4,1	50 ± 0,9	64 ± 2,1	55 ± 2,1	53 ± 0,9
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	2658 ± 67	2774 ± 67	2635 ± 85	2321 ± 79	2361 ± 42	2333 ± 50	2394 ± 73
Udarność z karbem wg Charpy'ego, kJ/m ²	1,2 ± 0,2	1,4 ± 0,1	1,8 ± 0,4	1,6 ± 0,3	1,8 ± 0,5	2,0 ± 0,6	2,6 ± 0,5
MFR (210 °C/2,16 kg), g/10 min	34,5	25,7	25,8	26,7	23,5	22,6	30,2

wych pomiędzy grupami silanolowymi plastyfikatora i grupami funkcyjnymi polimerów składowych.

PODSUMOWANIE

Zbadano wpływ dwóch typów plastyfikatora z grupami silanolowymi, różniących się podstawnikami organicznymi, na strukturę oraz właściwości termiczne i mechaniczne mieszanin PLA i TPS. Stwierdzono, że zarówno MEOS, jak i MOBS powodują znaczący wzrost wydłużenia względnego przy zerwaniu oraz udarności mieszaniny PLA/MPLA/TPS (stosunek masowy 60/10/30), co potwierdza ich plastyfikujące działanie. Bardziej efektywnym plastyfikatorem okazał się MOBS. Mieszaniny otrzymane z jego udziałem charakteryzowały się większym wydłużeniem względnym przy zerwaniu oraz lepszą udarnością. Ponadto, miały bardziej jednorodną strukturę w porównaniu z mieszaninami otrzymanymi z dodatkiem MEOS. Stwierdzono, że dodatek polialkilo-siloksanolu do mieszaniny PLA/MPLA/TPS, niezależnie od jego rodzaju, powoduje zmniejszenie stopnia krystaliczności, co wskazuje na mniejszą zdolność plastyfikowanych mieszanin do krystalizacji.

LITERATURA

- [1] Vroman I., Tighzeret L.: *Materials* **2009**, 2, 307. <http://dx.doi.org/10.3390/ma2020307>
- [2] Kumar A.P., Singh R.P.: *Bioresource Technology* **2008**, 99, 8803. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.04.045>
- [3] Avella M., Bogoeva-Gaceva G., Bužarovska A. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 108, 3542. <http://dx.doi.org/10.1002/app.28004>
- [4] Lin S., Guo W., Chen C. i in.: *Materials and Design* **2012**, 36, 604. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2011.11.036>
- [5] Yu L., Dean K., Li L.: *Progress in Polymer Science* **2006**, 31, 576. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002>
- [6] Shahlari M., Lee S.: *Polymer Engineering and Science* **2012**, 52, 1420. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.23082>
- [7] Wilhelm H.M., Sierakowski M.R., Souza G.P., Wypych F.: *Carbohydrate Polymers* **2003**, 52, 101. [http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00239-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00239-4)
- [8] Canché-Escamilla G., Canché-Canché M., Duarte-Aranda S. i in.: *Carbohydrate Polymers* **2011**, 86, 1501. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.052>
- [9] Luo X., Li J., Lin X.: *Carbohydrate Polymers* **2012**, 90, 1595. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.07.036>
- [10] Jiang X., Jiang T., Gan L.: *Carbohydrate Polymers* **2012**, 90, 1677. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.07.050>
- [11] Kaewtatip K., Thongmee J.: *Materials and Design* **2013**, 45, 586. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.09.039>
- [12] Ishida S., Nagasaki R., Chino K. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 13, 558. <http://dx.doi.org/10.1002/app.30134>
- [13] Chen L., Qiu X., Xie Z. i in.: *Carbohydrate Polymers* **2006**, 65, 75. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.12.029>
- [14] Yang X., Finne-Wistrand A., Hakkarainen M.: *Composites Science and Technology* **2013**, 86, 149. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.07.013>
- [15] Li H., Huneault M.A.: *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 119, 2439. <http://dx.doi.org/10.1002/app.32956>
- [16] Zhang J.F., Sun X.: *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 94, 1697. <http://dx.doi.org/10.1002/app.21078>
- [17] Ke T., Sun X.: *Journal of Polymers and the Environment* **2003**, 11, 7. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1023875227450>
- [18] Phetwarotai W., Potiyaraj P., Aht-Ong D.: *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 126, E162. <http://dx.doi.org/10.1002/app.36736>
- [19] Wootthikanokkhan J., Wongta N., Sombatsompop N. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 124, 1012. <http://dx.doi.org/10.1002/app.35142>
- [20] Wootthikanokkhan J., Kasemwananimitt P., Sombatsompop N. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 126, E389. <http://dx.doi.org/10.1002/app.36896>
- [21] Li H., Huneault M.A.: *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 122, 134. <http://dx.doi.org/10.1002/app.33981>
- [22] Huneault M.A., Li H.: *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 126, E96. <http://dx.doi.org/10.1002/app.36724>
- [23] Xiong Z., Li Ch., Ma S. i in.: *Carbohydrate Polymers* **2013**, 95, 77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.054>
- [24] Younes H., Cohn D.: *European Polymer Journal* **1988**,

- 24, 765. [http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057\(88\)90013-4](http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057(88)90013-4)
- [25] Jacobsen S., Fritz H.G.: *Polymer Engineering and Science* **1999**, 39, 1303. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.11517>
- [26] Bariado M., Frisoni G., Scandola M. i in.: *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 90, 1731. <http://dx.doi.org/10.1002/app.12549>
- [27] Kulinski Z., Piorkowska E.: *Polymer* **2005**, 46, 10 290. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.07.101>
- [28] Ljungberg N., Wesslen B.: *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 86, 1227. <http://dx.doi.org/10.1002/app.11077>
- [29] Martin O., Averous L.: *Polymer* **2001**, 42, 6209. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00086-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00086-6)
- [30] Świerz-Motysia B., Jeziórska R., Szadkowska A., Piotrowska M.: *Polimery* **2011**, 56, 271.
- [31] Jeziórska R., Szadkowska A., Świerz-Motysia B., Kozakiewicz J.: *Polimery* **2012**, 57, 354. <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2012.354>
- [32] *Pat. PL 216 930* (2013).
- [33] Wunderlich B.: "Macromolecular Physics", Tom I, Academic Press INC, Nowy Jork-Londyn 1973, str. 401–404. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-765601-4.50009-3>
- [34] Turner J.F., Riga A., O'Connor A i in.: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2004**, 75, 257. <http://dx.doi.org/10.1023/B:JTAN.0000017347.08469.b1>
- [35] Huneault M.A., Li H.: *Polymer* **2007**, 48, 270. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.023>
- [36] Balart J.F., Fombuena V., Fenollar O. i in.: *Composites Part B: Engineering* **2016**, 86, 168. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.063>
- [37] Lourdin D., Bizot H., Colonna P.: *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 63, 1047. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970222\)63:8<1047::AID-APP11>3.0.CO;2-3](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970222)63:8<1047::AID-APP11>3.0.CO;2-3)

W kolejnym zeszycie ukaza się m.in. następujące artykuły:

M. Kaczorowski, G. Rokicki – Surfaktanty reaktywne – chemia i zastosowania. Cz. I. Surfaktanty zdolne do polimeryzacji (*j. ang.*)

A.H. Mohammed, M.B. Ahmad, N.A. Ibrahim, N. Zainuddin – Współczynniki reaktywności monomerów w syntezie kopolimerów akryloamidu, metakrylanu 3-(trimetoksy-sililo)propylu i tris(metoksyetykso)winylosilanu (*j. ang.*)

M. Bratychak, O. Iatsyshyn, P. Bruzdziak, J. Namiesnik, O. Shyshchak – Synteza i właściwości karboksylowej pochodnej monometakrylanu Epidianu-6 (*j. ang.*)

Y.-H. Cai, Y.-H. Zhang, L.-S. Zhao – Badania wpływu *N,N'*-bis(1H-benzotriazol)acetohydrazidu kwasu dodekanodiowego na właściwości termiczne poli(kwasu L-mlekowego) (*j. ang.*)

A. Ryczek, J.B. Lechowicz, M. Walczak, H. Galina – Polimeryzacja kondensacyjna monomerów AB₂ – modelowanie i weryfikacja modeli polireakcji prowadzonej w temperaturze pokojowej (*j. ang.*)

E. Malewska, S. Bąk, M. Kurańska, A. Prociak – Wpływ różnych polioli z oleju rzepakowego na wybrane właściwości elastycznych pianek poliuretanowych (*j. ang.*)

M. Zieleniewska, L. Szczepkowski, M. Krzyżowska, M.K. Leszczyński, J. Ryszkowska – Kompozyty sztywnych pianek poliuretanowych z napełniaczem pochodzenia roślinnego do zastosowań w przemyśle kosmetycznym (*j. ang.*)

W. Zatorski, K. Sałasińska – Analiza palności nienasyconych żywic poliestrowych modyfikowanych nano-cząstkami

D. Czycz, J.R. Grzechowiak, J. Piętowski – Otrzymywanie i charakterystyka glinokrzemianowych materiałów mezoporowatych do zastosowań w modyfikacji polimerów

L. Wagner, M. Ponto-Wolska, Z. Raszewski, Ł. Zadrozny – Ocena wytrzymałości połączenia wybranych cementów polimerowych z zębina kanałową i wkładem wzmocnionym włóknem szklanym (*j. ang.*)

M. Żenkiewicz, T. Żuk, J. Pietraszek, P. Rytlewski, K. Moraczewski, M. Stepczyńska – Separacja elektrostatyczna dwuskładnikowych mieszanin wybranych polimerów biodegradowalnych i poli(chloru winyłu) lub poli(tereftalanu etylenu) (*j. ang.*)

H. Song, L. Jianqiang, X. Fangbin, C. Fangqin – Badanie proszków nieorganicznych stosowanych do przygotowania wodoodpornych powłok jezdni w kopalniach węgla (*j. ang.*)

M. Bieliński, P. Czyżewski, A. Kościuszko – Badanie odporności na środowiskową korozję naprężeniową w wytworach z polietylenu dużej gęstości (*j. ang.*)