

REGINA JEZIÓRSKA^{1)*}, AGNIESZKA SZADKOWSKA¹, BARBARA ŚWIERZ-MOTYSIA¹,
JANUSZ KOZAKIEWICZ²

Wpływ nanonapełniacza polimerowego o budowie „rdzeń-otoczka” na strukturę oraz właściwości mieszaniny polilaktydu i termoplastycznej skrobi kukurydzianej

Streszczenie — Zbadano wpływ kompatybilizatora oraz nanonapełniacza polimerowego o budowie „rdzeń-otoczka” (DASI) na właściwości mieszanin polilaktydu (PLA) i termoplastycznej skrobi kukurydzianej (TPS). W charakterze kompatybilizatora stosowano maleinowany polilaktyd (MPLA). Proces wytwarzania termoplastycznej skrobi kukurydzianej, kompatybilizatora, mieszanin PLA/TPS o zawartości 30 % mas. skrobi i nanokompozytów PLA/MPLA/TPS/DASI o zawartości 3, 6 lub 9 % mas. nanonapełniacza, prowadzono w dwuślimakowej wylączarce współbieżnej. Strukturę otrzymanych materiałów oceniano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Zbadano właściwości mechaniczne przy statycznym bądź dynamicznym rozciąganiu i zginaniu, a także właściwości barierowe wobec tlenu. Największą udarnością i wydłużeniem względnym przy zerwaniu oraz najmniejszym modułem sprężystości przy rozciąganiu i zginaniu charakteryzowały się kompozyty z udziałem 9 % mas. nanonapełniacza, natomiast najlepsze właściwości barierowe wykazywały kompozyty z udziałem 6 % mas. napełniacza.

Słowa kluczowe: nanokompozyty, polilaktyd, termoplastyczna skrobia, nanonapełniacz o budowie „rdzeń-otoczka”.

EFFECT OF “CORE-SHELL” POLYMERIC NANOFILLER ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYLACTIDE AND THERMOPLASTIC CORN STARCH BLEND

Summary — The influence of “core-shell” polymeric nanofiller (DASI) and compatibilizer (maleated polylactide —MPLA) on the structure, mechanical and barrier properties of polylactide and thermoplastic starch blend was investigated. All materials were compounded in a co-rotating twin-screw extruder and then injection molded. The composites were characterized with SEM (Figs. 1–3), DSC (Fig. 4) and DMTA (Fig. 5) methods. Tensile and flexural mechanical and barrier properties were also determined. The addition of DASI in the presence of maleated PLA improves adhesion between the PLA and TPS. It was found out, that contents of DASI particles have great impact on nanocomposites properties. Melting temperature and crystallinity were found to decrease by adding TPS as well as DASI (Table 1). PLA/MPLA/TPS/DASI nanocomposites showed significantly lower stiffness due to lower storage modulus than pure PLA. However, G' slightly increases as a function of nanofiller (Table 2). Moreover, dynamic mechanical thermal analysis demonstrated that relaxation temperatures (T_{α} , T_{β} , T_{γ}) of PLA/MPLA/TPS/DASI nanocomposites decreased (Tables 3, 4). The gradual enhancement in impact, tensile and flexural strengths of PLA/TPS blend containing MPLA was observed (Table 5). The addition of DASI nanoparticles to the PLA/MPLA/TPS blend increased impact strength and elongation at break and decreased tensile and flexural modulus simultaneously (Table 6). The improved barrier properties of nanocomposites containing TPS can also be mentioned as a positive effect (Table 7).

Keywords: nanocomposites, polylactide, thermoplastic starch, “core-shell” nanofiller.

WPROWADZENIE

Polilaktyd (PLA), określany mianem tworzywa XXI wieku, charakteryzuje się wprawdzie dobrymi właści-

wościami mechanicznymi, ale mała odporność cieplna i względnie duża przenikalność pary wodnej oraz duża sztywność i mała udarność w istotnym stopniu ograniczają powszechne jego stosowanie, zwłaszcza w produk-

¹⁾ Instytut Chemii Przemysłowej, Zakład Technologii i Przetwórstwa Polimerów, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

²⁾ Instytut Chemii Przemysłowej, Zakład Poliestrów, Epoksydów i Poliuretanów, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

* Autor do korespondencji; e-mail: regina.jeziorska@ichp.pl

cji opakowań [1, 2]. Dodatek do PLA skrobi termoplastycznej (TPS) wraz z efektywnym promotorem adhezji międzyfazowej pozwala jednak na otrzymanie materiałów polimerowych o znacznie lepszych właściwościach niż wykazuje niemodyfikowany polilaktyd [3–5].

W naszych wcześniejszych pracach [5] potwierdziliśmy efektywne, kompatybilizujące działanie polilaktydu zawierającego reaktywne grupy bezwodnikowe, w mieszaninach PLA i termoplastycznej skrobi ziemniaczanej lub kukurydzianej, będące wynikiem tworzących się wiązań wodorowych. Udział w mieszaninie 20–40 % mas. modyfikowanego PLA skutkuje wzrostem adhezji na granicy faz i korzystnymi właściwościami materiału (większą wytrzymałością na rozciąganie i zginanie oraz udurowieniem).

Opracowanie nieorganiczno-polimerowych nanokompozytów PLA stanowi duże wyzwanie i realną możliwość poprawy właściwości tego polimeru oraz aplikacji otrzymanych materiałów w różnych dziedzinach zastosowań. Tłumaczy to duże zainteresowanie nanokompozytami PLA, znajdujące odzwierciedlenie w licznych doniesieniach literaturowych dotyczących zarówno procesu wytwarzania i właściwości, jak i ich biodegradacji [6–9].

Do wytwarzania nanokompozytów PLA najczęściej wykorzystuje się warstwowe glinokrzemiany [8, 9], zwłaszcza montmorylonit (MMT) [10, 11], a także nanorurki węglowe [12, 13] i hydroksyapatyty [14–16]. Właściwości otrzymanych z ich udziałem kompozytów, w istotny sposób zależą od rodzaju nanonapełniacza, jego kształtu i wymiarów, charakterystyki powierzchni, stopnia dyspersji i wielkości tworzących się agregatów oraz metody ich wytwarzania (polimeryzacja, mieszanie w stanie uplastycznionym lub w roztworze).

Ray i współpr. wykazali, że dominujące znaczenie dla otrzymania pożądanej struktury ma rodzaj stosowanego nanokrzemianu, wskazali przy tym na pozytywny wpływ MMT [17]. Stwierdzili, że polepszenie właściwości PLA jest możliwe dzięki uzyskaniu odpowiedniego stopnia dyspersji nanonapełniacza w osnowie polimerowej i stworzeniu warunków procesu zapewniających powstanie interkalowanej struktury. Korzystne właściwości nanokompozytów PLA otrzymanych z udziałem MMT potwierdziły również inne badania [18, 19], w których wykazano znaczną poprawę właściwości reologicznych i przetwórczych, a także stopnia krystaliczności i biodegradowalności próbek.

Stwierdzono również, że na przyspieszenie procesu biodegradacji PLA mają wpływ dwa czynniki:

- obecność końcowych grup hydroksylowych w zdyspergowanym glinokrzemianie, absorbujących wilgoć po zdeponowaniu w kompoście,
- wysoki stopień dyspersji interkalowanego, organicznie modyfikowanego, warstwowego glinokrzemianu.

Wzrost stopnia krystaliczności PLA w nanokompozycie charakteryzującym się interkalowaną strukturą tłumaczy się większą efektywnością nukleującego działania

zdyspergowanego, interkalowanego MMT oraz mieszalnością PLA z dyspergowanymi w osnowie polimerowej nanocząstkami [18]. Mniejszy stopień wzrostu sferolitów w nanokompozycie o eksfoliowanej strukturze potwierdza natomiast mniejszą efektywność nukleacji eksfoliowanego glinokrzemianu. Stwierdzono również, że glinokrzemiany wpływają korzystnie na właściwości reologiczne polimeru, zmniejszając jego lepkość, a tym samym poprawiając właściwości przetwórcze [19].

Jednym z problemów związanych z wytwarzaniem nanokompozytów na osnowie PLA jest uzyskanie dużej sprężystości i odporności na uderzenie, z zachowaniem pozostałych właściwości mechanicznych na niezmiennym poziomie, a w szczególności wytrzymałości na rozciąganie i zginanie. Glinokrzemiany zmniejszają udurowienie PLA, co może być spowodowane małym stopniem ich dyspersji i niewystarczającą mieszalnością z PLA [10, 20].

Ostatnio pojawiły się doniesienia dotyczące nanokompozytów PLA z udziałem izotropowych nanocząstek SiO₂ lub TiO₂ [21–23]. Częstki takie stanowią obiecującą klasę modyfikatorów o unikatowych właściwościach. Wyjątkowo interesujące właściwości kompozytu PLA i wysoki stopień dyspersji nanocząstek uzyskano dodając funkcjonalizowany TiO₂ *in situ*, w procesie polikondensacji kwasu mlekowego [12]. Nanokompozyty PLA zawierające 1 % mas. zaszczepionego TiO₂ wykazują 10-krotnie większe naprężenie przy zerwaniu oraz nieco większą wytrzymałość na rozciąganie i zginanie niż PLA. Na podstawie mikrofotografii SEM stwierdzono, że silne oddziaływanie międzyfazowe powodują liczne naprężenia ligamentów, co skutkuje powstaniem zagłębień. Nanokompozyty PLA/TiO₂ mogą być wykorzystane w produkcji biomedycznych materiałów i innych eko-przyjaznych wyrobów codziennego użytku.

Lepszą barierowością wobec gazów i niektórych par organicznych charakteryzują się również otrzymane metodą wytłaczania, nanokompozyty PLA z pylistą nanokrzemionką. Kompozyty takie wykazują ponadto niższą temperaturę zeszklenia i większą stabilność cieplną niż PLA, co świadczy o kompatybilności nanonapełniacza i osnowy polimerowej [24, 25].

Celem przedstawionej w niniejszym artykule pracy była ocena wpływu nanonapełniacza polimerowego o budowie „rdzeń-otoczka” (DASI) na strukturę, właściwości mechaniczne oraz barierowe mieszanin polilaktydu (PLA) z termoplastyczną skrobią kukurydzianą (TPS) i kompatybilizatorem (maleinowanym polilaktydem – MPLA).

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

- Polilaktyd (PLA, NW 2002D) o masowym wskaźniku szybkości płynięcia $MFR = 4,3$ g/10 min, w postaci granulatu (Nature Works);

– Maleinowany polilaktyd (MPLA) zawierający 0,68 % mas. zaszczerpionego bezwodnika maleinowego, o $MFR = 3,8$ g/10 min, otrzymywany metodą opracowaną we własnym zakresie [5];

– Termoplastyczna skrobia kukurydziana, otrzymywana metodą opracowaną we własnym zakresie [5];

– Nanonapełniacz polimerowy o budowie „rdzeń-otoczka” otrzymywany metodą opracowaną we własnym zakresie [26].

Otrzymywanie termoplastycznej skrobi kukurydzianej

Termoplastyczną skrobię kukurydzianą (TPS) otrzymywano opracowaną we własnym zakresie metodą wytłaczania [5, 27], podczas którego w warunkach dynamiczno-termicznych pod wpływem sił ścinających i temperatury następowała destrukcyjna skrobi natywnej. Proces prowadzono przy użyciu współbieżnej wytłaczarki dwuślimakowej ($D = 25$ mm, $L/D = 33$) firmy Birstorff GmbH, z segmentowym układem uplastyczniającym, wyposażonej w intensywnie mieszająco-ścinającą konfigurację ślimaków [28]. Szczegółowy opis sposobu wytwarzania termoplastycznej skrobi kukurydzianej podano w pracy B. Świerż-Motysi, R. Jeziórskiej i in. [5].

Otrzymywanie kompatybilizatora

Kompatybilizator zawierający reaktywne grupy funkcyjne, zwiększające adhezję międzyfazową oraz kompatybilność polilaktydu i termoplastycznej skrobi kukurydzianej, uzyskiwano w procesie rodnikowego szczepienia PLA bezwodnikiem maleinowym (MPLA), w opisanej wyżej wytłaczarce dwuślimakowej współbieżnej. Szczegółowy opis sposobu wytwarzania kompatybilizatora podano w [5].

Otrzymywanie nanonapełniacza polimerowego o budowie „rdzeń-otoczka”

Nanonapełniacz polimerowy o budowie „rdzeń-otoczka” uzyskiwano w wyniku polimeryzacji emulsyjnej poli(metakrylanu metylu) w otrzymanej wcześniej dyspersji wodnej polisiloksanu o odpowiednim stopniu usieciowania, następnie wydzielenia powstałych cząstek dyspersji na drodze koagulacji lub wysuszenia [29, 30]. Polisiloksan tworzący rdzeń wykazuje niską temperaturę zeszczenia (T_g) (< -100 °C), a stanowiący otoczkę poli(metakrylan metylu) o T_g ok. 140 °C chroni rdzeń przed upłynięciem podczas wytłaczania i zapewnia dobre rozprzowanie nanocząstek napełniacza w objętości PLA.

Wytwarzanie kompozytów

Kompozyty termoplastycznej skrobi kukurydzianej (TPS) i alifatycznego poliestru – polilaktydu (PLA) –

z udziałem kompatybilizatora (MPLA), różniące się zawartością (3, 6 lub 9 % mas.) nanonapełniacza polimerowego o budowie „rdzeń-otoczka” (DASI) wytwarzano w procesie reaktywnego wytłaczania z równoczesnym odprowadzeniem substancji lotnych, w opisanej wyżej wytłaczarce dwuślimakowej współbieżnej [31, 32]. Składniki kompozytów podawano za pomocą wagowych dozowników do zasobnika wytłaczarki. W toku wytłaczania utrzymywano stałą temperaturę głowicy wytłaczarskiej oraz stref grzejnych układu uplastyczniającego wytłaczarki. Wartości temperatury dobrane na podstawie doświadczeń własnych [33], wynosiły: 155 °C – głowica wytłaczarska oraz 130–150 °C – strefy grzejne układu uplastyczniającego. Szybkość obrotowa ślimaka wynosiła 150 obr/min, a czas przebywania komponentów w układzie uplastyczniającym wytłaczarki – ok. 2–3 minuty. Stopiony produkt opuszczający wytłaczarkę przez głowicę dwużyłową był chłodzony w wannie chłodzącej, granulowany i suszony w temp. 45 °C przez 4 h.

Przygotowanie próbek do badań

Próbki do oceny właściwości mechanicznych oraz do badań mikroskopowych wytwarzano metodą wtryskiwania przy użyciu wtryskarki Arburg 420 M typu Allrounder 1000-250. Temperatura wtryskiwania była w każdym przypadku o 15 °C wyższa od oznaczonej metodą DSC temperatury topnienia kompozytu; temperatura formy wtryskowej wynosiła 25 °C, próbki kondycjonowano w ciągu 48 h w temp. 23 °C i wilgotności 50 %.

Metody badań

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

– Analizę termiczną, metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), wykonywano stosując aparat DSC822e Mettler Toledo. Próbki ogrzewano, chłodzono i ponownie ogrzewano z szybkością 10 °C/min, w przedziale temperatury od -60 °C do +200 °C. Temperaturę topnienia (T_m) i krystalizacji (T_c) przyjmowano jako wartość odpowiadającą ekstremum piku danej przemiany [34].

– Stopień krystaliczności (S_k) obliczano z następującej zależności:

$$S_k = \frac{\Delta H_m}{w_c \Delta H_k} 100 \% \quad (1)$$

gdzie: ΔH_m – entalpia topnienia tworzywa badanego, ΔH_k – entalpia topnienia tworzywa całkowicie krystalicznego, w_c – ułamek masowy homopolimeru wchodzącego w skład tworzywa badanego.

W przypadku PLA przyjęto $\Delta H_k = 93$ J/g [35].

– Właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu oraz zginaniu oznaczano za pomocą maszyny

wytrzymałościowej Instron 4505 wg norm, odpowiednio, PN-EN ISO 527-2:1998 i PN-EN ISO 178:2006. Pomiary naprężenia zrywającego i wydłużenia przy zerwaniu prowadzono w warunkach prędkości posuwu szczęk równej 5 mm/min.

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

– Termiczną analizę dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA) wykonywano za pomocą aparatu RDS II firmy Rheometrics, w przedziale temperatury od $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, częstotliwość drgań wynosiła 1 Hz, odkształcenie skręcające 0,1 %, szybkość ogrzewania $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Badaniom poddano zamocowane pionowo kształtki prostokątne o wymiarach $63 \times 11 \times 2$ [mm]. Wyznaczano moduł zachowawczy (G'), moduł stratności (G'') oraz tangens kąta stratności ($\tan \delta$).

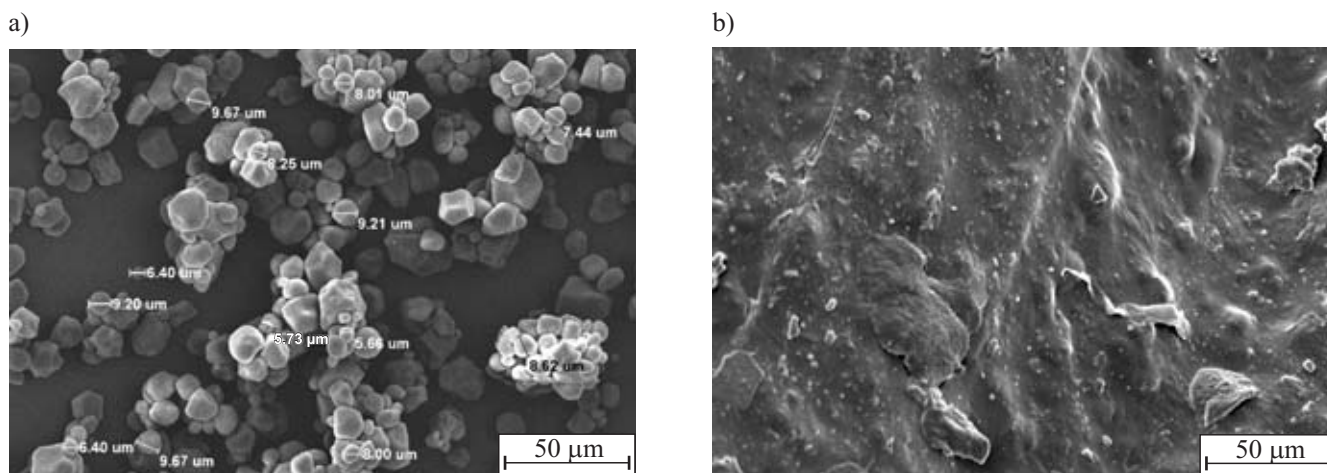
– Przepuszczalność tlenu przez kompozyty oznaczano za pomocą aparatu MultiPerm firmy ExtraSolution (Włochy), stosując próbki w postaci folii o grubości $60\text{ }\mu\text{m}$.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

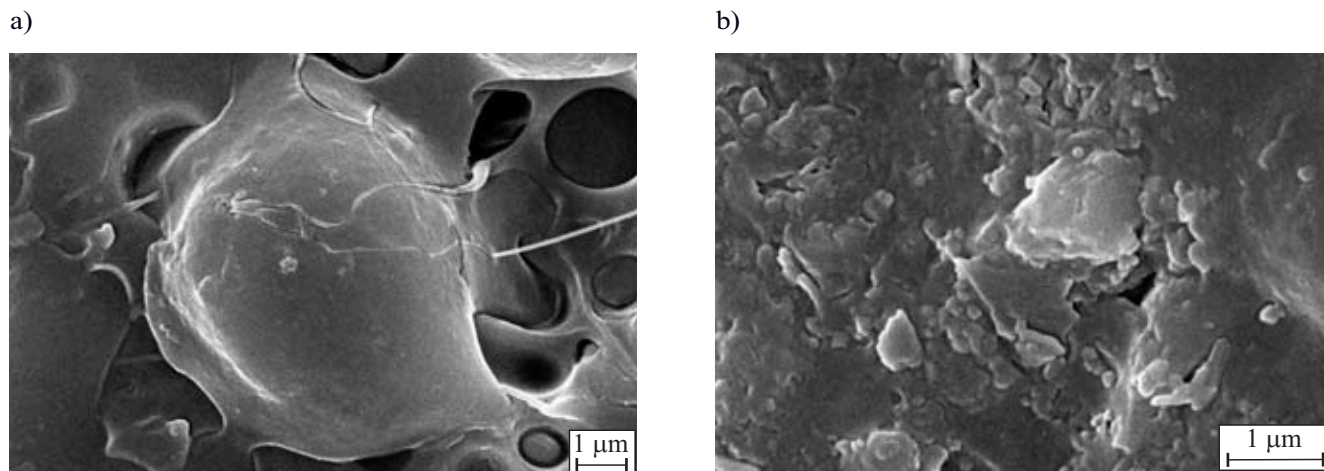
Struktura nadcząsteczkowa

W procesie wytłaczania skrobi kukurydzianej w obecności gliceryny, pod wpływem podwyższonej temperatury i dużych sił ścinających, w wyniku rozerwania wiązań wodorowych następuje zakłócenie krystalicznej struktury skrobi prowadzące do otrzymania skrobi termoplastycznej [36, 37]. Pojedyncza granulka skrobi podlega procesom żelowania, topnienia, restrukturyzacji, degradacji i fragmentacji. Efektem zachodzących procesów jest wytworzenie homogenicznego, amorficznego polimeru (rys. 1).

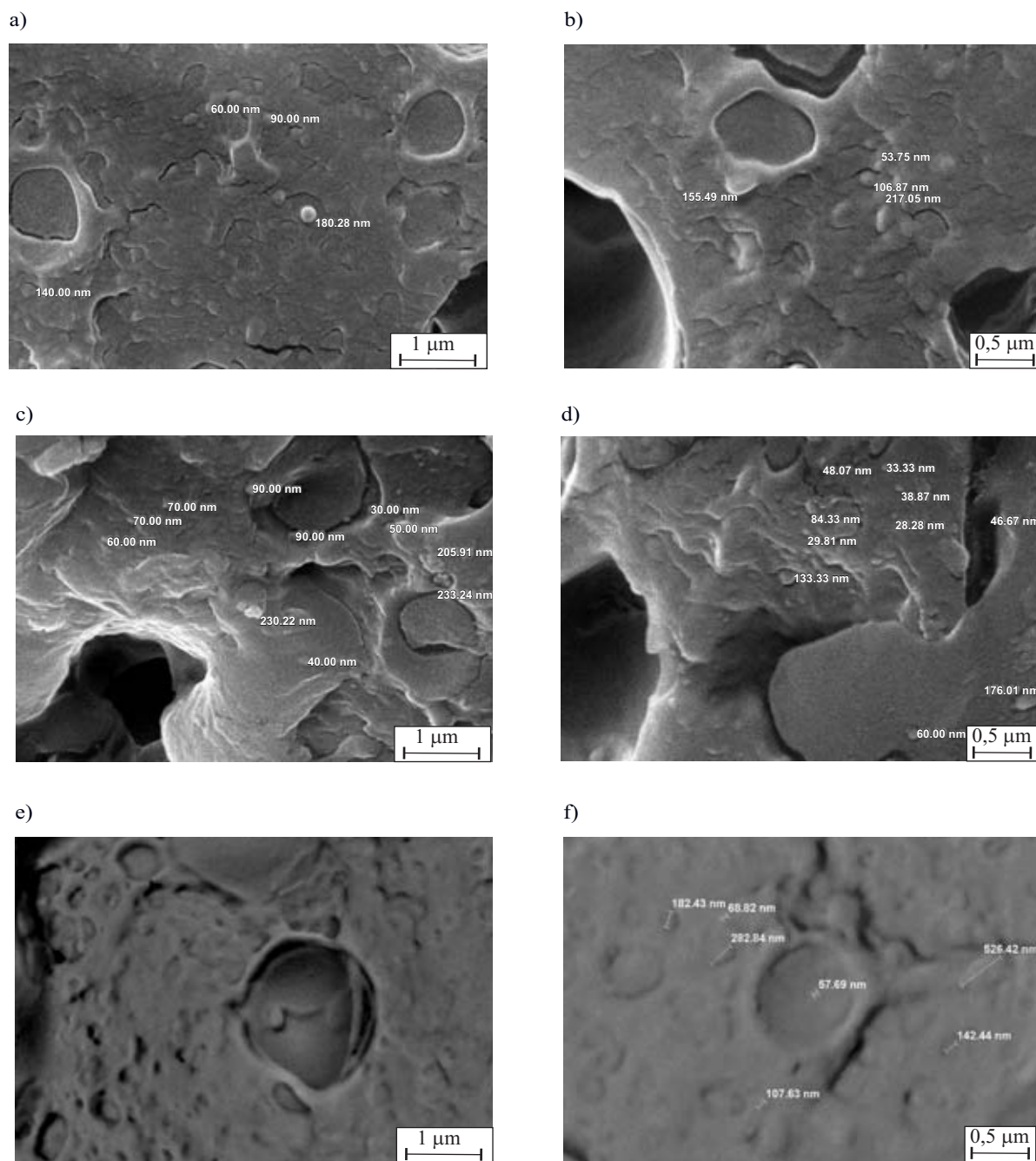
Ze względu na różnice polarności i termodynamiczną niemieszalność hydrofobowego PLA z hydrofilową skrobią, w procesie wytwarzania kompozytów, w charakterze kompatybilizatora spełniającego rolę promotora adhezji międzyfazowej, stosowano modyfikowany polilaktyd (MPLA) o zawartości 0,68 % mas. bezwodnika maleinowego. Struktura mieszaniny PLA/MPLA/TPS (rys. 2)



Rys. 1. Mikrofotografie SEM: (a) natywna skrobia kukurydziana, (b) termoplastyczna skrobia kukurydziana
Fig. 1. SEM micrographs of: (a) native corn starch, (b) thermoplastic corn starch



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



Rys. 3. Mikrofotografie SEM nanokompozytów PLA/MPLA/TPS/DASI: (a, b) 3 % mas. DASI, (c, d) 6 % mas. DASI, (e, f) 9 % mas. DASI

Fig. 3. SEM micrographs of PLA/MPLA/TPS/DASI nanocomposites: (a, b) 3 wt. % DASI, (c, d) 6 wt. % DASI, (e, f) 9 wt. % DASI

jest typowa dla polimerów mieszalnych, co wskazuje na zachodzenie intensywnych procesów międzyfazowych i ustabilizowanie struktury na poziomie mikrofazowym. PLA (modyfikowany i niemodyfikowany), ze względu na lepkość większą niż skrobi termoplastycznej, tworzy fazę ciągłą.

Na rysunku 3 przedstawiono mikrofotografie SEM kompozytów PLA/MPLA/TPS (60/10/30) z udziałem 3, 6 lub 9 % mas. nanocząstek polimerowych o budowie „rdzeń-otoczka”. Bardzo dobre zakotwiczenie nanocząstek w fazie ciągłej, wyraźnie widoczne na zdjęciach SEM

kompozytu nawet w warunkach dużej zawartości nanonapełniacza (9 % mas.), świadczy o powinowactwie polimerowej otoczki nanocząstek do polilaktydu. Ustabilizowanie struktury na poziomie mikrofazowym potwierdza bardzo dobre właściwości mechaniczne nanokompozytów, a zwłaszcza udarność, większa niż czystego PLA.

Struktura krystaliczna kompozytów

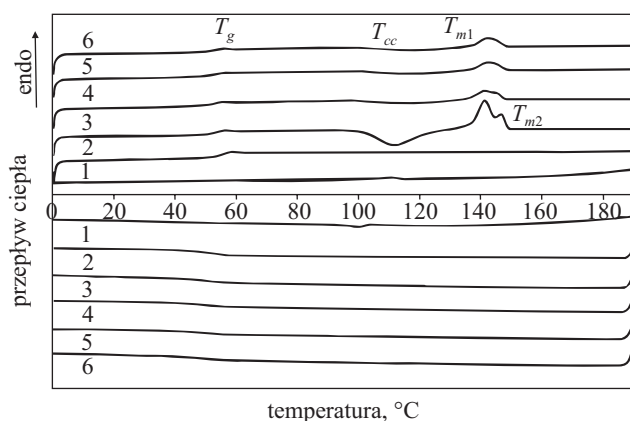
Oznaczone metodą DSC właściwości cieplne i stopień krystaliczności nanokompozytów PLA/MPLA/TPS/

Tabela 1. Oznaczone metodą DSC właściwości cieplne PLA, TPS, PLA/MPLA/TPS i nanokompozytów PLA/MPLA/TPS/DASI
T a b l e 1. Thermal properties of PLA, TPS, PLA/MPLA/TPS and PLA/MPLA/TPS/DASI nanocomposites determined by DSC analysis

Polimer	DASI, % mas.	T_g , °C	T_m , °C	ΔH_m , J/g	S_K , %	T_{cc} , °C
TPS	0	—	55; 111	6,45	—	—
PLA	0	52	121; 148	33,80	25,0	—
PLA/MPLA/TPS (60/10/30)	0	52	141; 146	18,31	22,6	112
PLA/MPLA/TPS (60/10/30)	3	52	141; 145	17,88	22,0	116
PLA/MPLA/TPS (60/10/30)	6	52	142	16,62	20,5	116
PLA/MPLA/TPS (60/10/30)	9	52	142	13,35	18,9	116

T_g – temperatura zeszklenia, T_m – temperatura topnienia, ΔH_m (J/g składnika) – entalpia topnienia, S_K – stopień krystaliczności, T_{cc} – temperatura zimnej krystalizacji.

DASI zestawiono w tabeli 1, przebieg krzywych DSC ilustruje rys. 4. Dodatek nanocząstek polimerowych (w badanym zakresie 3–9 % mas.) powoduje wzrost temperatury zimnej krystalizacji o 4 °C, zmniejszenie temperatury topnienia o 1–4 °C, nie zmienia natomiast wartości temperatury zeszklenia. W przypadku większej zawartości nanonapełniacza (> 3 % mas.) na krzywej DSC występuje pojedynczy pik temperatury topnienia, co potwierdza kompatybilizujący wpływ dodatku. Jednocześnie stopień krystaliczności maleje o ok. 4 %, co z kolei dowodzi, że zmniejsza się zdolność nanokompozytów do krystalizacji.



Rys. 4. Krzywe DSC: (1) TPS, (2) PLA, (3) PLA/MPLA/TPS (60/10/30), (4) PLA/MPLA/TPS/ 3 % mas. DASI, (5) PLA/MPLA/TPS/ 6 % mas. DASI, (6) PLA/MPLA/TPS/ 9 % mas. DASI

Fig. 4. DSC curves: (1) TPS, (2) PLA, (3) PLA/MPLA/TPS (60/10/30), (4) PLA/MPLA/TPS/ 3 wt. % DASI, (5) PLA/MPLA/TPS/ 6 wt. % DASI, (6) PLA/MPLA/TPS/ 9 wt. % DASI

Warto pokreślić, że w porównaniu z temperaturą topnienia PLA wartość T_m nanokompozytów jest niższa o 3–6 °C, stopień krystaliczności zaś mniejszy o ponad 6 %, co może skutkować mniejszą sztywnością i większą uduernością tych materiałów.

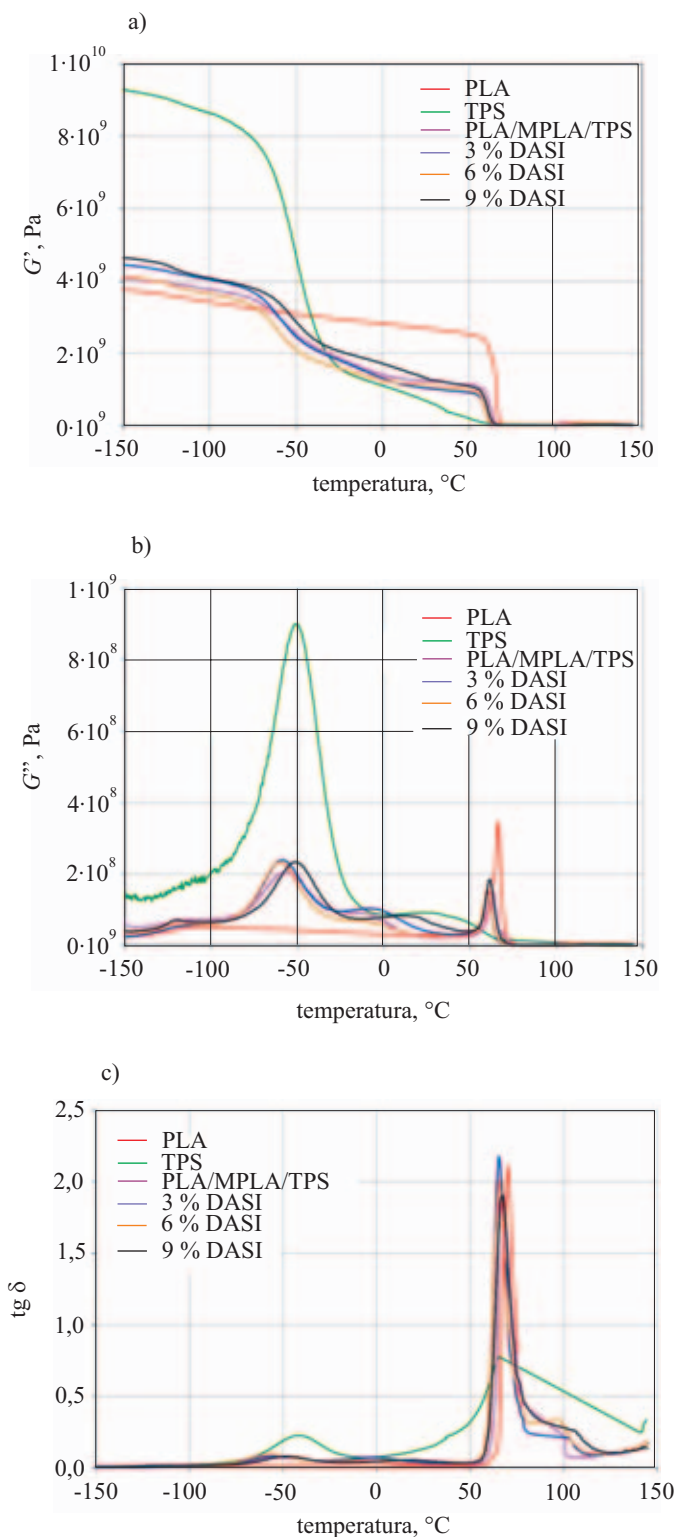
Dynamiczne właściwości mechaniczne

Dynamiczne właściwości mechaniczne nanokompozytów PLA/MPLA/TPS/DASI i polimerów składowych (PLA, TPS, PLA/MPLA/TPS) oceniano na podstawie zmian modułu zachowawczego (G') w funkcji temperatury (rys. 5a, tabela 2). Pierwsze zmniejszenie modułu zachowawczego nanokompozytów odpowiada procesowi relaksacyjnemu γ regionów amorficznych PLA. Ze wzrostem temperatury obserwuje się dwa kolejne spadki wartości G' odpowiadające procesom β i α relaksacji, odpowiednio, regionów amorficznych termoplastycznej skrobi kukurydzianej i PLA. Powyżej wartości z przedziału temperatury T_g odpowiadającej przejściu ze stanu szklistego w stan wysokoelastyczny, można wyróżnić strefę płaskiego przebiegu krzywych (*plateau* stanu wysokoelastycznego). W zakresie temperatury od -60 °C do +60 °C wartości G' nanokompozytów są znacznie mniejsze niż G' PLA. W temperaturze 25 °C moduł zachowawczy kompozytu zawierającego 3 % mas. DASI wynosi 1050 MPa, a czystego PLA 2700 MPa, co świadczy o mniejszej sztywności kompozytu. Wartość G' kompozytów nieznacznie się zwiększa wraz ze wzrostem zawartości nanonapełniacza, mimo to jednak osiąga wartości ponad dwukrotnie mniejsze niż G' PLA. Wyniki te korespondują z mniejszą niż czystego PLA wartością modułu sprężystości przy rozciąganiu i zginaniu oraz większą wartością wydłużenia względnego przy zerwaniu nanokompozytów PLA/MPLA/TPS/DASI (por. tabele 5 i 6).

Tabela 2. Moduł zachowawczy (G') nanokompozytów PLA/MPLA/TPS/DASI w temperaturze 25 °C

T a b l e 2. Storage modulus (G') of PLA/MPLA/TPS/DASI nanocomposites at temperature of 25 °C

Polimer	DASI, % mas.	G' , MPa
PLA	0	2 700
TPS	0	710
PLA/MPLA/TPS (60/10/30)	0	1 240
PLA/MPLA/TPS (60/10/30)	3	1 050
PLA/MPLA/TPS (60/10/30)	6	1 100
PLA/MPLA/TPS (60/10/30)	9	1 240



Rys. 5. Zależność modułu zachowawczego (G'), modułu stratności (G'') i tangensa kąta stratności mechanicznej ($\text{tg } \delta$) nanokompozytów PLA/MPLA/TPS/DASI i polimerów składowych od temperatury

Fig. 5. Temperature dependence of storage modulus (G'), loss modulus (G'') and loss tangent ($\text{tg } \delta$) of constituent polymers and the PLA/MPLA/TPS/DASI nanocomposites

Na podstawie analizy zmian modułu stratności G'' (rys. 5b) oraz kąta stratności $\text{tg } \delta$ (rys. 5c) nanokompozy-

tów PLA/MPLA/TPS/DASI i polimerów składowych w funkcji temperatury stwierdzono, że w przypadku wszystkich próbek występują trzy przejścia relaksacyjne α , β i γ . Wartości temperatury występowania tych przejść zestawiono, odpowiednio, w tabelach 3 i 4. Pik relaksacji α (powodowanej ruchami segmentów makrocząsteczek w obszarze amorficznym), występujący w przedziale 60–70 °C można przypisać temperaturze zeszklenia PLA. Wprowadzenie do osnowy polimerowej TPS powoduje przesunięcie temperatury przejścia relaksacyjnego α (regionów amorficznych PLA) w kierunku temperatury niższej o 4 °C. Jednocześnie pojawia się nowy pik o znacznie mniejszej intensywności, odpowiadający prawdopodobnie procesowi topnienia termoplastycznej skrobi (por. tabela 3). W zależności od zawartości nanonapełniacza zmienia się wartość temperatury relaksacji α związanej z temperaturą zeszklenia PLA i temperaturą topnienia TPS (por. tabele 3 i 4), przybierając, odpowiednio, niższe i wyższe wartości. Intensywność pików w temperaturze przejścia relaksacyjnego α wzrasta wraz ze wzrostem udziału nanonapełniacza. Niższa temperatura relaksacji α mieszaniny i nanokompozytów świadczy o kompatybilizującym wpływie zarówno MPLA, jak i nanonapełniacza powodującym poprawę mieszalności hydrofobowego PLA i hydrofilowej termoplastycznej skrobi.

T a b e l a 3. Temperatura przejść relaksacyjnych nanokompozytów PLA/TPS/MPLA/DASI i polimerów składowych

T a b l e 3. Transition relaxation temperature of constituent polymers and PLA/TPS/MPLA/DASI nanocomposites

Polimer	DASI % mas.	Temperatura przejść relaksacyjnych, °C			
		α	α	β	γ
PLA	0	66	—	—	-109
TPS	0	—	37	-51	—
PLA/MPLA/TPS (60/10/30)	0	62	-8	-57	-112
PLA/MPLA/TPS (60/10/30)	3	60	-6	-59	-119
PLA/MPLA/TPS (60/10/30)	6	60	-5	-60	-121
PLA/MPLA/TPS (60/10/30)	9	61	17	-51	-122

Relaksacja β natomiast dotyczy skrobi termoplastycznej. Pik G'' i $\text{tg } \delta$ w temperaturze, odpowiednio, -51 °C oraz -42 °C, jest charakterystyczny dla fazy skrobiowej, bogatej w glicerynę. Zgodnie z publikowanymi wynikami badań [24] pik relaksacji β występuje w temperaturze bliskiej temperaturze zeszklenia gliceryny. Stwierdzono, że nanokompozyty zawierające 3 lub 6 % mas. DASI charakteryzują się niższą o 8 °C temperaturą relaksacji β . W przypadku większej zawartości nanonapełniacza (9 % mas.) T_{β} wzrasta o 8 °C.

Relaksacja γ jest przypisywana pojedynczemu procesowi relaksacyjnemu, a jej występowanie jest spowodowane ruchami fragmentów łańcuchów PLA, głównie

w obszarze amorficznym. Z rys. 5b wynika, że dodatek nanonapełniacza powoduje przesunięcie pików relaksacji γ mieszaniny PLA/MPLA/TPS w kierunku niższej temperatury, tj. z $-112\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-122\text{ }^{\circ}\text{C}$. Podobne zachowanie próbek nanokompozytów w obszarze relaksacji γ świadczy o podobnej stabilizacji i unieruchomieniu fragmentów łańcuchów PLA przez cząstki DASI.

T a b e l a 4. Temperatura przejść relaksacyjnych i $\text{tg } \delta$ nanokompozytów PLA/TPS/MPLA/DASI i polimerów składowych

T a b l e 4. Transition relaxation temperature and $\text{tg } \delta$ of PLA/TPS/MPLA/DASI nanocomposites and constituent polymers

Polimer	DASI % mas.	Relaksacja α		Relaksacja β	
		temperatura, $^{\circ}\text{C}$	$\text{tg } \delta$	temperatura, $^{\circ}\text{C}$	$\text{tg } \delta$
PLA	0	70	—	2,095	—
TPS	0	—	—	—	-42
PLA/MPLA/TPS (60/10/30)	0	66	-7	1,857	-54
PLA/MPLA/TPS (60/10/30)	3	65	-2	2,177	-59
PLA/MPLA/TPS (60/10/30)	6	65	-5	2,012	-59
PLA/MPLA/TPS (60/10/30)	9	67	17	1,901	-48

Rysunek 5c ilustruje zmiany kąta stratności $\text{tg } \delta$ nanokompozytów oraz ich polimerów składowych. W przypadku mieszaniny i nanokompozytów następuje przesunięcie relaksacji α (związanej z temperaturą zeszklenia PLA) w kierunku niższej temperatury, odpowiednio, o $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ oraz o $3\text{--}5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Temperatura relaksacji β nanokompozytów zawierających 3 lub 6 % mas. DASI jest niższa, w porównaniu z T_{β} termoplastycznej skrobi i mieszaniny PLA/MPLA/TPS, odpowiednio, o $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ oraz o $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Przy większej zawartości nanonapełniacza (9 % mas.) T_{β} wzrasta o $11\text{ }^{\circ}\text{C}$ i jest niższa o $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ w porównaniu z T_{β} termoplastycznej skrobi. Świadczy to o kompatybilizującym wpływie nano-

napełniacza, powodującym poprawę mieszalności PLA i TPS.

Należy zauważyć, że $\text{tg } \delta$ mieszaniny i nanokompozytów powyżej temperatury $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ nieznacznie wzrasta, co jest efektem zimnej krystalizacji PLA.

Właściwości mechaniczne

Wyniki naszych badań potwierdzają wpływ zarówno kompatybilizatora, jak i nanonapełniacza na właściwości mechaniczne mieszaniny PLA/TPS (tabele 5 i 6). Wprowadzenie kompatybilizatora posiadającego reaktywne grupy funkcyjne skutkuje poprawą mieszalności PLA i TPS, czego efektem są lepsze niż mieszaniny niemodyfikowanej właściwości mechaniczne. Mieszanina otrzymana z udziałem 10 % mas. MPLA wykazuje znacznie większą, w porównaniu z mieszaniną bez kompatybilizatora, udarność oraz korzystny wzrost wytrzymałości na rozciąganie i zginanie, odpowiednio, o ok. 27 % i 20 %, a jednocześnie zwiększenie wydłużenia względnego przy zerwaniu.

T a b e l a 5. Właściwości mechaniczne polilaktydu (PLA) oraz termoplastycznej skrobi kukurydzianej (TPS)

T a b l e 5. Mechanical properties of polylactide (PLA) and thermoplastic corn starch (TPS)

Właściwość	PLA	TPS
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	65	23
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	4	3
Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	3 535	825
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	3 320	1 560
Wytrzymałość na zginanie, MPa	94	26
Udarność bez karbu wg Charpy'ego, kJ/m^2	16	5

Dodatek do mieszaniny 3 % mas. nanonapełniacza powoduje natomiast zmniejszenie wydłużenia, przy jednoczesnym zwiększeniu udarności. Wraz ze wzrostem udziału nanonapełniacza zarówno wydłużenie względne przy zerwaniu, jak i udarność nanokompozytów

T a b e l a 6. Właściwości nanokompozytów PLA/MPLA/TPS (60/10/30) z udziałem DASI

T a b l e 6. Properties of nanocomposites PLA/MPLA/TPS (60/10/30) with DASI

Właściwość	PLA/TPS (70/30)	PLA/MPLA/TPS/DASI			
		DASI, % mas.			
		0	3	6	9
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	35,0 \pm 1,0	47,0 \pm 2,0	46,0 \pm 3,0	44,0 \pm 1,0	41,0 \pm 1,5
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	2,1 \pm 0,2	3,0 \pm 0,3	2,2 \pm 0,3	2,8 \pm 0,2	4,8 \pm 0,3
Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	2 695 \pm 92	3 363 \pm 96	3 212 \pm 78	2 691 \pm 56	2 521 \pm 28
Wytrzymałość na zginanie, MPa	63,0 \pm 3,5	79,0 \pm 4,0	73,0 \pm 2,5	64,0 \pm 3,0	60,0 \pm 2,0
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	2 565 \pm 30	3 011 \pm 42	2 773 \pm 18	2 411 \pm 44	2 166 \pm 32
Udarność bez karbu wg Charpy'ego, kJ/m^2	6,0 \pm 1,0	10,0 \pm 2,0	12,0 \pm 1,8	14,0 \pm 1,5	29,0 \pm 2,3

zwiększa się, zmniejsza się zaś wytrzymałość na rozciąganie i zginanie, a także moduł sprężystości przy rozciąganiu oraz zginaniu. Świadczy to o mniejszej sztywności nanokompozytów. Największe wartości udarności (prawie 3-krotnie większą niż mieszaniny PLA/MPLA/TPS) i wydłużenia uzyskano w przypadku kompozytu zawierającego 9 % mas. DASI. Warto podkreślić, że udarność tego kompozytu jest większa o 90 % od udarności PLA, a wydłużenie o 20 %.

Właściwości barierowe

Kryterium oceny właściwości barierowych nanokompozytów na podstawie PLA/MPLA/TPS z nanonapełniaczem polimerowym o budowie „rdzeń-otoczek” stanowiły wyniki badania przepuszczalności tlenu w temperaturze pokojowej (tabela 7). Dodatek nanonapełniacza zwiększa przepuszczalność tlenu przez nanokompozyty PLA. Znaczną poprawę właściwości barierowych odnotowano w przypadku nanokompozytów z nanocząstkami o budowie „rdzeń-otoczek” na podstawie polimerowej mieszaniny PLA i TPS. Najmniejszą przepuszczalność tlenu wykazywał nanokompozyt PLA/MPLA/TPS, zawierający 6 % mas. nanonapełniacza. Wyznaczona wartość przepuszczalności jest prawie 7-krotnie niższa niż czystego PLA.

T a b e l a 7. Właściwości barierowe nanokompozytów

T a b l e 7. Barrier properties of nanocomposites

Polimer	DASI % mas.	Przepuszczalność tlenu, $\text{cm}^3 \times \text{mm} /$ $(\text{m}^2 \times 24\text{h} \times 10^5 \text{ Pa})$
PLA	0	20
PLA	3	23
PLA	6	26
PLA/MPLA (90/10)	3	22
PLA/MPLA/TPS (60/10/30)	0	18
PLA/MPLA/TPS (60/10/30)	3	15
PLA/MPLA/TPS (60/10/30)	6	3
PLA/MPLA/TPS (60/10/30)	9	10

Stwierdzono, że obecność termoplastycznej skrobi w mieszaninie z PLA jest decydującym czynnikiem mającym wpływ na poprawę właściwości barierowych tego polimeru.

PODSUMOWANIE

Zbadano wpływ dodatku kompatybilizatora — maleinowanego polilaktydu — oraz nanonapełniacza polimerowego o budowie „rdzeń-otoczek”, na właściwości mieszanin polilaktydu i termoplastycznej skrobi kukurydzianej. Proces wytwarzania termoplastycznej skrobi kukurydzianej, kompatybilizatora, mieszanin PLA/TPS

o zawartości 30 % mas. skrobi i nanokompozytów PLA/MPLA/TPS/DASI o zawartości 3, 6 lub 9 % mas. nanonapełniacza prowadzono w dwuślimakowej wyłaczarce współbieżnej. Stwierdzono, że zarówno dodatek skrobi, jak i kompatybilizatora zmniejsza temperaturę topnienia, stopień krystaliczności oraz sztywność PLA, a dodatek nanonapełniacza powoduje dalsze zmniejszenie wartości tych parametrów. Wytworzone nanokompozyty charakteryzują się również temperaturą relaksacji α i γ niższą niż PLA. Właściwości mechaniczne uzyskanych kompozytów w istotny sposób zależą od zawartości nanonapełniacza. Większa ilość nanonapełniacza zwiększa udarność i wydłużenie względne przy zerwaniu, zmniejsza natomiast moduł sprężystości przy rozciąganiu i zginaniu, pogorszeniu ulega także wytrzymałość na rozciąganie i zginanie, co potwierdza plastyfikujący wpływ użytego napełniacza.

Stwierdzono również, że obecność termoplastycznej skrobi w mieszaninie z PLA jest decydującym czynnikiem mającym wpływ na poprawę właściwości barierowych PLA.

Praca zrealizowana w ramach działalności statutowej Instytutu Chemii Przemysłowej.

LITERATURA

- Duda A.: *Przem. Chem.* 2003, **82**, 905.
- Ju L., Dean K. i in.: *Prog. Polym. Sci.* 2006, **31**, 56.
- Ray S. S., Okamoto M.: *Prog. Polym. Sci.* 2003, **28**, 1539.
- Ray S. S., Bousmina M.: *Prog. Mater. Sci.* 2005, **50**, 962.
- Świerż-Motyśia B., Jeziórska R., Szadkowska A., Piotrowska M.: *Polimery* 2011, **56**, 271.
- Pluta M.: *Polymer* 2004, **45**, 8239.
- Ray S. S., Yamada K. i in.: *Polymer* 2003, **44**, 6633.
- Nam J. Y., Ray S. S., Okamoto M.: *Macromolecules* 2003, **36**, 7126.
- Solarski S., Ferreira M., Devaux E.: *Polym. Degrad. Stab.* 2008, **93**, 707.
- Żenkiewicz M., Richert J.: *Przem. Chem.* 2008, **87**, 864.
- Fukushima K., Abbate C. i in.: *Polym. Degrad. Stab.* 2009, **94**, 1646.
- Wu C. S., Liao H. T.: *Polymer* 2007, **48**, 4449.
- Song W., Zheng Z. i in.: *Polymer* 2007, **48**, 3658.
- Kuan C-F., Kuan H-C. i in.: *J. Phys. Chem.Solid.* 2008, **69**, (1), 1395.
- Xu X. L., Chen X. S. i in.: *Eur. Polym J.* 2007, **43**, 3187.
- Petersson L., Oksman K.: *Compos. Sci. Technol.* 2006, **66**, 2187.
- Ray S. S., Yamada K. i in.: *Polymer* 2003, **44**, 857.
- Krikorian V., Pochan D.: *Macromolecules* 2004, **37**, 6480.
- Tallin C., Orroyh C. i in.: *Polymer* 2005, **46**, 11716.
- Żenkiewicz M., Richert J.: *Polimery* 2008, **53**, 591.
- Schlemmer D., Anielica R. S., Sales M. J. A.: *Compos. Struct.* 2010, **92**, 2066.
- Tang X., Alavi S. i in.: *Carbohydr. Polym.* 2008, **74**, 552.
- Bagdi K., Mülle P.: *Compos. Interfaces* 2006, **13**, 1.
- Zhong J., Lin G. i in.: *Macromolecules* 2002, **35**, 4481.

25. Zhang J., Lou J. i in.: *Polymer* 2008, **49**, 2381.
26. Kozakiewicz J., Kuczyńska H., Jesionowski T., Nowakowski R. i in.: *Inż. Mater.* 2007, **5**, 863.
27. Zgłosz. pat. P-392 109 (2010).
28. Jeziórska R.: *Int. Polym. Proc.* 2007, **22**, 122.
29. *Pat. USA* 3 898 300 (1987).
30. *Pat. USA* 5 223 586 (1993).
31. Zgłosz. pat. P- 386 832 (2008).
32. Zgłosz. pat. P- 392 423 (2010).
33. Świerż-Motysia B., Jeziórska R., Szadkowska A.: *Czasopismo Techn.* 2009, **106** (3), 337.
34. Wunderlich B.: „Macromolecular Physics”, Tom I, Academic Press INC, Nowy Jork–Londyn 1973, str. 401–404.
35. Riga A., Hang J.: *J. Therm. Anal. Calorim.* 2004, **75**, 257.
36. Poutanten K., Forssell P.: *Trends Polym. Sci.* 1996, **4**, 128.
37. Wilpiszewska K., Spychaj T.: *Polimery* 2006, **51**, 327.

Rapid Communications

Przypominamy P.T. Autorom, że prowadzimy w naszym czasopiśmie dział typu **Rapid Communications**. Publikujemy w nim, **wyłącznie w języku angielskim, krótkie** (3–4 strony maszynopisu z podwójną interlinią i ewentualnie 2–3 rysunki lub 1–2 tabele) **prace oryginalne**, którym umożliwiamy szybką ścieżkę druku (ok. 4–5 miesięcy od chwili ich otrzymania przez redakcję). Artykuł należy przygotować wg wytycznych zamieszczonych we wskazówkach dla Autorów.

