

Д. С. Катрук, Х. В. Кисіль, Б. І. Куліш, А. С. Масюк, В. Й. Скорохода, В. Є. Левицький
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТІВ ПОЛІЛАКТИД – ТАЛЬК

<https://doi.org/10.23939/ctas2020.02.163>

Досліджено вплив наповнювача – тальку, його вмісту, додаткового термооброблення і температури на фізико-механічні та теплофізичні властивості полілактидних матеріалів, зокрема на поверхневу твердість, теплостійкість за Віка і термомеханічні характеристики. Виявлено вплив наповнювача та температури на стійкість полілактидних матеріалів до дії водного середовища. Визначено коефіцієнт дифузії води в полілактидних матеріалах та енергію активації процесу дифузії. Виявлено, що процес водопоглинання наповненими і термообробленими матеріалами на основі полілактиду відбувається повільніше і потребує більшої енергії активації процесу.

Ключові слова: полілактид, тальк, водопоглинання, термообробка, поверхнева твердість, теплостійкість.

Вступ

Сьогодні пластмаси є одними із найпоширеніших і найбільш використовуваних матеріалів у світі. Завдяки наявності великої кількості базових марок полімерів із найрізноманітнішими властивостями вони використовуються у всіх сферах господарства.

Основною проблемою, яка пов'язана з використанням пластмас, є швидке збільшення побутових і промислових відходів, особливо в останні десятиліття, а також зменшення кількості джерел сировини для їх виготовлення. Великого значення набуло питання про екологічність пластмас та про їх вплив на навколишнє середовище. Тому особливу увагу привертає використання біодеградабельних полімерних матеріалів, тобто таких, що здатні до швидкого розкладу в умовах навколишнього середовища під дією зовнішніх чинників (волога, тепло, мікроорганізми, ультрафіолетові промені тощо), з можливістю відновлення сировини для їх виготовлення [1, 2].

Одним із таких матеріалів є полілактид (ПЛА) – продукт поліконденсації молочної кислоти, який є лінійним аліфатичним біодеградабельним поліестером одержаним з відновлювальної сировини (крохмалу). Температура плавлення ПЛА знаходиться в діапазоні 170–180 °С, що дозволяє переробляти його відомими промисловими методами: литтям під тиском, екструзією, 3D друком тощо. Крім того, полілактид розчиняється в багатьох органічних розчинниках і може переходити у в'язкотекучий стан за

високих температур (170–180 °С), що дозволяє виготовляти вироби різноманітного призначення. Полілактид можна додатково модифікувати завдяки створенню сумішей з іншими полімерами і мономерами (кополімери з гліколідами, капролактоном) [3] та створенню композитів на їх основі з використанням різноманітних наповнювачів (гідроксиапатит, кальційвмісні сполуки, тальк тощо) [4, 5].

Проте, полілактидам притаманні і деякі недоліки, найбільш суттєвими з яких є низька теплостійкість, недостатня хімічна стійкість, що значною мірою впливає на фізико-механічні властивості композитів на їхній основі.

У зв'язку з цим, виникає необхідність у створенні нових полілактидних матеріалів з підвищеними технологічними та експлуатаційними характеристиками. Створення нових композиційних матеріалів на основі полілактиду змішуванням їх із дрібнодисперсними наповнювачами може забезпечити необхідний споживачам комплекс технологічних і експлуатаційних характеристик [6, 7].

Метою цієї роботи було дослідити вплив дрібнодисперсного наповнювача – тальку на експлуатаційні (теплофізичні, фізико-механічні) властивості біодеградабельного полімеру - полілактиду.

Матеріали та методи досліджень

У даній роботі для одержання полілактидних композитів використовували полілактид

марки Ingeo 2500 HP (виробництва NatureWorks LLC). Як дрібнодисперсний наповнювач використовували природний мінерал тальк марки Alcol Chemicals Finntalc M05 з густиною 2,7–2,85 г/см³.

Полімерні композити на основі полілактиду та дрібнодисперсних наповнювачів одержували змішуванням сипких компонентів у необхідному співвідношенні. Змішування проводили в змішувачі барабанного типу МШЛ-1 методом опудрення гранул полілактиду наповнювачем впродовж 10–15 хв. Отриману суміш висушували у вакуум-сушарці за 343 К впродовж 4 год.

Потім суміш гомогенізували перемішуванням у в'язкотекучому стані на лабораторному екструдері Cellier зі шнеком завдовжки 700 мм і діаметром 25 мм, з наступним витисканням та охолодженням екструдату. Швидкість обертання шнека екструдера становила 10–15 об/хв. Температура зон матеріального циліндра екструдера для ПКМ на основі ПЛА становила 433–443, 453–463, 478–483 К. Задане значення температури підтримували з точністю $\pm 1,0$ К за допомогою двоканальних мікропроцесорних регуляторів PE-202. Одержаний екструдат нарізали на гранули. Додаткову термообробку для зміни надмолекулярної структури одержаних матеріалів проводили у термошафі за 393 К впродовж 1–20 хв.

Дослідження теплостійкості полілактидних матеріалів за Віка проводили згідно з ISO 306 з використанням консистометра Хеплера.

Термомеханічні криві знімали на консистометрі Хеплера за допомогою визначення деформації зразка у вигляді таблетки завтовшки 4 мм зі зміною температури під час дії на шток площею 23,7 мм² навантаження 5,0 кг.

Визначення поверхневої твердості полілактиду здійснювали на консистометрі Хеплера за 293 К вдавлюванням у зразок полімеру сталю конусу з кутом загострення 58° 08' під навантаженням 50 Н впродовж 60 с.

Водопоглинання полілактидних композитів визначали згідно з ISO 62:2008. Зміну маси фіксували періодичним видаленням зразків з води і зважуванням з точністю до 0,1 мг. Зміна маси у відсотках в будь-який момент часу t , (W_t) завдяки поглинанню води визначалася за рівнянням 1:

$$W_t = \frac{M_B - M_C}{M_C} \cdot 100\% \quad (1)$$

де M_C і M_B – маса сухого зразка (початкова) і маса зразка після перебування у воді відповідно.

Відсоток за максимального водопоглинання W_m розраховували як середнє значення кількох послідовних вимірювань, які не показали помітних змін значень водопоглинання. Збільшення маси внаслідок водопоглинання виражали через два параметри: коефіцієнт дифузії D і максимальне водопоглинання W_m , використовуючи рівняння 2:

$$\frac{W_t}{W_m} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left[- \left(\frac{Dt}{h^2} \right) \pi^2 \right] \quad (2)$$

де h – товщина зразків.

Значення коефіцієнту дифузії D обчислювали згідно з рівнянням 3:

$$D = \frac{\pi h^2 (W_2 - W_1)^2}{16 M_t^2 (t_2^{1/2} - t_1^{1/2})^2} \quad (3)$$

де $\frac{(W_2 - W_1)^2}{(t_2^{1/2} - t_1^{1/2})^2}$ – це синус кута α з графіку залежності M_t від $t^{1/2}$.

Енергії активації дифузії води (E_a) для композитів ПЛА визначали за допомогою рівняння Арреніуса (4), побудувавши графік залежності $\ln D$ від $1/T$:

$$\ln D = - \frac{E_a}{RT} + \ln D_0 \quad (4)$$

де D – коефіцієнт дифузії зразка; D_0 – початковий коефіцієнт дифузії; E_a – енергія активації дифузії води; R – газова стала (8,314 Дж/К*моль) і T – температура.

Результати досліджень та їх обговорення

Важливою характеристикою полілактитних композиційних матеріалів є зміна їх властивостей під дією температури. У цей же час, для надання полілактитним матеріалам необхідних експлуатаційних та технологічних характеристик проводять їх модифікування наповнювачами різної природи та направлену зміну їх морфології, що сприяє значному зростанню ступеня кристалічності полімеру.

Для встановлення впливу вмісту наповнювача – тальку та умов термооброблення були проведені теплофізичні та фізико-механічні дослідження.

Результати дослідження залежності теплостійкості за Віка від тривалості термооброблення ПЛА матеріалів наведені у табл. 1.

Як бачимо, додаткове термооброблення ПЛА матеріалів за 393 К впродовж 10 хв сприяє значному зростанню значень теплостійкості за Віка на 55–60 К, що очевидно, пов'язано із

значними надмолекулярними перебудовами в полімері [8, 9]. При цьому, введення незначної кількості нуклеатора – тальку сприяє зменшенню часу термооброблення, який необхідний для досягнення високих значень Тв, що, своєю чергою, сприяє зменшенню часу напівкристалізації полілактидних матеріалів.

Таблиця 1

Вплив тривалості термооброблення (ТО) на теплостійкість за Віка полілактидних композитів

№ з/п	Тривалість ТО, хв	Теплостійкість за Віка Тв, К		
		Вміст тальку, % мас.		
		0	2	7
1	0	341	338	338
2	3,5	341	370	385
3	5	358	389	391
4	10	393	393	395
5	20	398	394	393
6	120	400	392	392

Поряд із цим, введення тальку дозволяє скоротити технологічний цикл одержання полілактидних виробів з високими значеннями стійкості до теплової деформації.

На підставі результатів термомеханічних досліджень полілактидних матеріалів виявлено, що характер термомеханічних кривих значною мірою залежить від компонентного складу матеріалів, насамперед, від вмісту наповнювача і їх додаткового термооброблення. Виявлено, що для термообробленого полілактиду вигляд термомеханічної кривої є характерним для кристалічних полімерів, що, на нашу думку, викликано значною зміною надмолекулярної структури матеріалу, зокрема зростанням ступеня кристалічності і зміною усередненого розміру кристалітів [10, 11].

Встановлені закономірності впливу неорганічних дрібнодисперсних наповнювачів на теплофізичні характеристики полілактиду також підтверджуються зміною фізико-механічних властивостей розроблених композитів залежно від вмісту наповнювача та умов термооброблення. Результати досліджень поверхневої твердості композитів на основі полілактиду марки Ingeo 2500 HP від вмісту тальку та термооброблення наведені на рис. 1.

Як бачимо, додаткове термооброблення сприяє зростанню значень поверхневої твердості полілактидних матеріалів на 55–85 МПа. При

цьому, найвищими значеннями поверхневої твердості відзначаються термооброблені матеріали, які містять дрібнодисперсний наповнювач тальк.

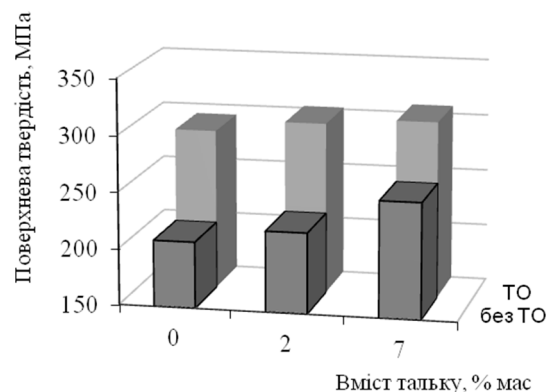


Рис. 1. Вплив вмісту наповнювача та термооброблення (ТО) на поверхневу твердість ПЛА композитів

Слід відзначити, що полілактидні матеріали, завдяки здатності до біодеградації, широко використовуються як пакувальні матеріали, одноразові вироби тощо [12, 13]. При цьому, вода та вологе повітря – середовище, з яким найчастіше стикаються полімерні матеріали та вироби на їхній основі, зокрема і після утилізації на звалищах. Тому дані про сорбційні властивості матеріалу і дифузію води необхідні для прогнозування поведінки цих матеріалів у вологих середовищах, оцінки їхньої працездатності та впливу води на деградацію полімеру [14, 15].

У цей же час, для надання полілактидним матеріалам необхідних експлуатаційних та технологічних властивостей проводять їх модифікування наповнювачами різної природи та направлену зміну їхньої морфології, зокрема додатковою термообробкою, що сприяє значному зростанню ступеня кристалічності полімеру.

Для встановлення впливу вмісту наповнювача – тальку та умов термооброблення були проведені дослідження з водопоглинання отриманих полілактидних матеріалів. Результати кінетичних залежностей водопоглинання полілактиду за кімнатної температури залежно від вмісту тальку і термооброблення наведені на рис. 2.

Як бачимо, водопоглинання полілактидних матеріалів відбувається стадійно, на першій

стадії до 10 год витримки у воді швидкість водопоглинання досить висока, після чого спостерігається сповільнення водопоглинання і вихід на рівноважні значення. Слід відзначити, що введення в полілактид наповнювача – тальку дещо пришвидшує водопоглинання на початковій стадії, що, очевидно пов'язано з розрихленням структури полімеру і утворенням перехідних адсорбційних шарів навколо частинок наповнювача. Очевидно, на початковому етапі ступінь набрякання гідрофобних полімерів тим вища, чим більше додатків є у їх складі. У цей же час, додаткове термооброблення полілактидних матеріалів призводить до зменшення як швидкості водопоглинання, так і рівноважного значення водопоглинання. Такі закономірності впливу термооброблення пов'язані із значним ущільненням структури ПЛА матеріалів внаслідок збільшення ступеня кристалічності полімеру.

Таблиця 2

Рівноважне водопоглинання композитів на основі ПЛА за різних температур

№ з/п	Температура водного середовища, °С	Рівноважне водопоглинання, %		
		Вміст тальку, % мас		
		0	2	7
1	3	0,87	0,76	0,81
2*		0,68	0,69	0,71
3	17	0,91	0,73	0,84
4*		0,72	0,66	0,73
5	50	0,93	0,75	0,82
6*		0,74	0,63	0,76
7	60	0,99	0,82	0,89
8*		0,77	0,65	0,78

* значення для термооброблених зразків

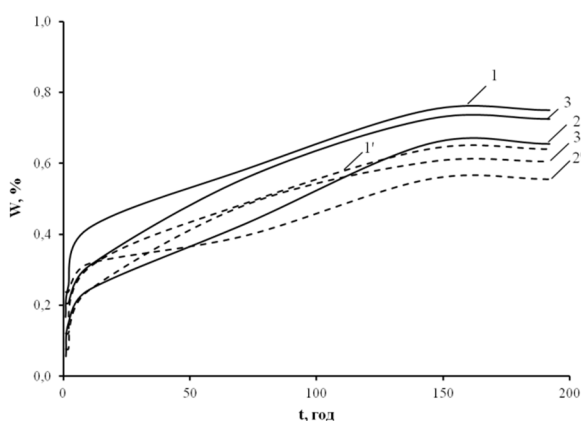


Рис.2. Залежність водопоглинання (W) полілактидних матеріалів від часу.

Вміст тальку: 1,1' – 0; 2,2' – 2 % мас; 3,3' – 7 %
 1,2,3 – не термооброблені зразки,
 1',2',3' – термооброблені зразки.

Досліджено вплив температури водного середовища, вмісту наповнювача і додаткового термооброблення на значення рівноважного водопоглинання (табл. 2).

На підставі проведених досліджень встановлено, що максимальне водопоглинання полілактидних матеріалів є незначним і знаходиться в діапазоні 0,6–1,0 % мас. Поряд з цим, значення поглинання води полілактидними зразками було вищим впродовж перших періодів досліджень і поступово зменшувалось до тих пір, поки не відбулося насичення матеріалу, що свідчить про класичне явище дифузії Фіккіана.

Поряд з цим, температура води впливає на водопоглинання полілактидних матеріалів [16]. З підвищенням температури швидкість процесу дифузії води через матеріал збільшується, оскільки зростає рухливість макромолекул полілактиду, що, своєю чергою, призводить до зростання ймовірності утворення міжмолекулярних “пустот”, якими можуть дифундувати молекули води. Внаслідок збільшення кількості і розмірів міжмолекулярних “пустот” спостерігається зростання максимального водопоглинання полілактидних матеріалів.

На підставі проведених досліджень виявлено суттєве зменшення коефіцієнта дифузії ПЛА після термооброблення, що, більшою мірою, обумовлено зростанням ступеня кристалічності полілактиду, а також ущільненням структури. Спостерігається також зменшення коефіцієнта дифузії для наповнених тальком матеріалів, очевидно, тальк заважає руху молекул води в матеріалі завдяки своїм гідрофобним властивостям, а також призводить до ущільнення структури ПЛА композиту. При цьому найбільший вплив тальку характерний для термооброблених матеріалів з 2 % мас. вмістом тальку. Очевидно, за деякого збільшення вмісту наповнювача, в структурі матеріалу утворюється значна кількість перехідних шарів наповнювач-тальк, які мають порівняно високу проникність стосовно молекул води. Поряд з цим суттєвий вплив на процес дифузії води в полімер має полярність полімеру. Що більша полярність полімеру, то сильніші внутрішньо- та міжмолекулярні взаємодії і то важче їх подолати по-

лярним молекулам води. Тому полярні полімери, зокрема ПЛА, характеризуються високими бар'єрними властивостями щодо води.

Виявлено, що коефіцієнт дифузії, незалежно від вмісту наповнювача та додаткового термооброблення, зростає із збільшенням температури води. Температурна залежність коефіцієнта дифузії в полімерних матеріалах добре апроксимується рівнянням Арреніуса.

На підставі отриманих даних було розраховано значення енергії активації процесу дифузійного водопоглинання ПЛА. У табл. 3 наведено значення енергії активації (E_a) процесу водопоглинання композитів на основі ПЛА залежно від вмісту наповнювача та термооброблення.

Таблиця 3

Енергія активації процесів дифузії води в ПЛА

Зразок	Вміст тальку, % мас.			
	E_a , кДж/моль	0	2	7
I	3,46	8,04	4,02	
II	5,96	9,70	6,58	

I – без ТО, II – з ТО.

Встановлено, що введення тальку призводить до зростання енергії активації процесу водопоглинання, у цей же час, додаткова термообробка також збільшує E_a процесу. Такі закономірності пов'язані, перш за все, з ущільненням структури ПЛА під дією і неорганічного нуклеатора-наповнювача, і процесу кристалізації, що відбувається під час термообробки. Приріст значень E_a вказує на необхідність додаткової енергії молекулам води для дифузії в матрицю через бар'єрний ефект від частинок тальку та кристалітів ПЛА.

Висновки

На підставі отриманих даних виявлено вплив наповнювача – тальку, його вмісту та стадії термооброблення на фізико-механічні та теплофізичні властивості полілактидних композитів та встановлено закономірності їх водопоглинання.

Виявлено, що додаткове термооброблення ПЛА матеріалів сприяє значному зростанню значень теплостійкості за Віка на 80–85 %. Використання дрібнодисперсного наповнювача

призводить до підвищення значення поверхневої твердості – на 40–45 %.

Встановлено, що рівноважне водопоглинання ПЛА матеріалів є незначним і становить 0,6–1 % мас., а процес водопоглинання відбувається у дві стадії. При цьому, введення тальку у кількості 2–7 % мас. у ПЛА і додаткова термообробка сприяє зменшенню рівноважного водопоглинання полілактиду.

Виявлено, що із зростанням температури зростає коефіцієнт дифузії води через полімер. Введення тальку та термооброблення композитів призводить до зменшення коефіцієнта дифузії та зростання енергії активації процесу водопоглинання. При цьому найбільші значення енергії активації і найменші коефіцієнта дифузії характерні для термооброблених матеріалів з 2 % мас. тальку.

References

1. I. Pillin, N. Montrelay, A. Bourmaud, Y. Grohens (2008). Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid). *Polym Degrad Stab*, 93(2), 321–328.
2. F. Carrasco, P. Pagèsb, J. Gámez-Pérez, O.O. Santana, M.L. Maspoch (2010). Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 116–125.
3. Wei Kit Chee, Nor Azowa Ibrahim, Norhazlin Zainuddin, Mohd Faizal Abd Rahman, and Buong Woei Chieng (2013). Impact Toughness and Ductility Enhancement of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(ϵ -caprolactone) Blends via Addition of Glycidyl Methacrylate. *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2013, Article ID 976373, 8 p.
4. Ana Nazareth Silva, Talita Cipriano, H. M. da F. Thomé da Asilva, Gustavo Monteiro (2014). Thermal, Rheological and Morphological Properties of Poly(Lactic Acid) (PLA) and Talc Composites. *Polimeros*, 24, 3, 276–282.
5. Xingxun Liu. (2014). Effects of Inorganic Fillers on the Thermal and Mechanical Properties of Poly(lactic acid) / Xingxun Liu, Tongxin Wang, Laurence C. Chow, Mingshu Yang, and James W. Mitchell // *International Journal of Polymer Science*, vol. 2014, Article ID 827028, 8 p.
6. De Santis F., Pantani R. (2015). Melt compounding of poly (Lactic Acid) and talc: Assessment of material behavior during processing and resulting crystallization. *J. Polym. Res.*, 22, 1–9.
7. Battagazzore D., Bocchini S., Frache A. (2011). Crystallization kinetics of poly(lactic acid)-talc composites // *Express Polym. Lett.*, 5, 849–858.

8. V. Levytskyi, D. Katruk, A. Shybanova, L. Bilyi, T. Humenets'kyi (2017). Physicochemical properties of modified polyester-polyvinylchloride compositions. *Materials Science*, 52, 4, 559–565.
9. V. Levytskyi, D. Katruk, A. Masyuk, T. Bialopiotrowicz, M. Bratychak, N. Chopyk (2018). The Effect of Poly (vinyl chloride) Modifier and Filler Nature on Properties of Polyester Composites. *Chemistry & Chemical Technology*, 12, 1, 53–57.
10. D. Katruk, V. Levytskyi, U. Khromyak, V. Moravskyi, A. Masyuk (2019). Physicochemical principles of synthesis and modification of unsaturated polyester-polyvinyl chloride composites and the properties of materials derived from them. *International Journal of Polymer Science*, Vol. 2019, Art. ID 2547384, 9 p.
11. V. Levytskyi, V. Moravskyi, A. Masyuk, R. Kuzioła, K. Graż, U. Khromyak (2020). Modified Densified Waste of Expanded Polystyrene and Its Blends With Polyamide 6. *Polymer Engineering and Science*, 60, 5, 935–943.
12. M. Paul, C. Delcourt, M. Alexandre, P. Dege'e, F. Monteverde, P. Dubois (2005). Poly(lactide)/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation. *Polym Degrad Stab*, 87, 3, 535–542.
13. J. J. F. Cardoso, Y. G. C. Queirós, K. J. A. Machado, J. M. Costa, E. F. Lucas (2013). Synthesis, characterization, and in vitro degradation of poly(lactic acid) under petroleum production conditions. *Brazilian journal of petroleum and gas*, 7, 2, 057–069.
14. D.S. Katruk, T.V. Humenetskyi, V.Ye. Levytskyi, M.V. Boiko (2018). The influence of the poly(vinyl chloride) on the chemical stability of polyester composites. *Visnyk NU "L'vivs'ka politehnika": Khimiya, tekhnolohiya rehovyn ta yikh zastosuvannya*, 886, 190–195. [in Ukrainian].
15. V. Levytskyi, D. Katruk, V. Kochubei, T. Humenets'kyi, L. Bilyi, A. Masyuk (2017). Influence of polyvinylchloride on the chemical and thermal resistance of highly filled polyester composites. *Materials Science*, 53, 3, 385–391.
16. Xu L., Crawford K., Gorman C.B. (2011). Effects of Temperature and pH on the Degradation of Poly(lactic acid) Brushes. *Macromolecules*, 44, 4777–4782.

D.S. Katruk, Kh.V. Kysil, B.I. Kulish, A.S. Masyuk, V.Y. Skorokhoda, V. Ye. Levytskyi
Lviv Polytechnic National University
Department of Chemical Technology of Plastics Processing

OPERATING CHARACTERISTICS OF COMPOSITES POLYLACTIDE – TALC

The influence of the filler – talc, its content, additional heat treatment and temperature on the physical-mechanical and thermophysical properties of polylactide materials, in particular on the surface hardness, heat resistance according to Vick and thermomechanical characteristics has been studied. The influence of filler and temperature on the resistance of polylactide materials to the action of the aqueous medium is revealed. The diffusion coefficient of water in polylactide materials and the activation energy of the diffusion process were determined. It was found that the process of water absorption by filled and heat-treated materials based on polylactide is slower and requires more activation energy of the process.

Key words: polylactide, talc, water absorption, heat treatment, surface hardness, heat resistance.