

А. С. Масюк, В. Є. Левицький, Д. І. Кечур, Б. І. Куліш, Д. С. Катрук  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас  
masyukas@gmail.com

## ВПЛИВ КАЛЬЦІЮ КАРБОНАТУ НА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЛАКТИДНИХ КОМПОЗИТІВ

<https://doi.org/10.23939/ctas2022.01.180>

**Розроблено полілактидні композиційні матеріали із неорганічним наповнювачем – кальцію карбонатом, які модифіковано епоксидованою соєвою олією та гліцерином. На підставі модульно-деформаційного методу розрахунку визначено пружно-пластичні властивості розроблених полілактидних матеріалів і коефіцієнт структури. Виявлено зміну модуля деформації, модуля пружності, поверхневої твердості, теплостійкості за Віка і термо-механічних характеристик полілактидних композитів.**

**Ключові слова:** полілактид; кальцію карбонат; композит; епоксидована соєва олія.

### Вступ

Значну частину пластикових матеріалів, які використовуює сьогодні людство, одержано з полімерів на основі нафтової сировини. Пластикові матеріали незамінні, зважаючи на їхні високі фізико-механічні, бар’єрні та хімічні властивості. Крім того, їхні вагомні переваги – низька собівартість продукції та висока продуктивність процесів їх синтезу та виготовлення виробів на їх основі [1]. Поряд з цим, зростання їх використання обмежене, що пов’язано із низькою здатністю полімерів до біодеградації та виснаженням і поступовим здорожчанням сировинних ресурсів, зокрема нафти і газу. Тому все більше уваги привертають біодеградабельні полімерні матеріали, особливо з відновлюваної природної сировини, що здатні до швидкого розкладу в умовах навколишнього середовища під дією зовнішніх чинників (вологи, тепла, мікроорганізмів, ультрафіолетового випромінювання тощо) [2]. До цих матеріалів належать полімери на основі полілактиду, полігліколевої кислоти, полігідроксибутирату тощо [3, 4]. Найперспективнішим та найзастосовнішим серед таких полімерів є полілактид (ПЛА) – біосумісний біодеградабельний термопластичний полімер, який, завдяки належній міцності та жорсткості, достатньо високим теплофізичним властивостям, широко використовують у багатьох галузях, зокрема для виготовлення пакувальних матеріалів та одержання виробів медичного застосування [5, 6].

Однак ПЛА характеризується певними недоліками, які обмежують його застосування, зокрема високою крихкістю, низькою хімічною і водостійкістю, незначними ударною міцністю та міцністю під час розривання [7]. Тому одним із напрямів

хімічної технології полімерних і композиційних матеріалів є спрямоване модифікування полілактиду для надання йому необхідних властивостей і характеристик для конкретних застосувань [8].

Серед методів спрямованого впливу на морфологію і властивості полімерів, зокрема полілактиду, найперспективнішим є розроблення композиційних матеріалів на їх основі з наповнювачами різної природи [9, 10] (зокрема, гідроксіапатитом, крейдою, тальком, силікатами тощо). Щоб запобігти погіршенню певних властивостей ПЛА під дією наповнювачів, зокрема зростанню крихкості та зменшенню текучості, до наповнених композитів на його основі додають модифікатори різної природи. Найпоширеніші серед модифікаторів ПЛА гліцерин [11], епоксидована соєва олія (ЕСО) [12, 13], сорбітол, етиленгліколь.

**Мета роботи** – визначити особливості одержання і властивості крейдовмісних композитів на основі полілактиду, модифікованих ЕСО і гліцерином.

### Матеріали і методи досліджень

У роботі для одержання полімерних композиційних матеріалів використано полілактид марки Ingeo 2500 HP (NatureWorks, США) та дрібнодисперсний наповнювач – кальцію карбонат (ч. д. а).

Тверді компоненти висушували за 70 °С впродовж 4 год, використовуючи вакуум-сушарку. Полілактидні композити одержували змішуванням сипких компонентів у змішувачі барабанного типу протягом 10–15 хв. Перед змішуванням до полілактиду додавали епоксидовану соєву олію або гліцерин. Потім суміш гомогенізували зав-

дяки перемішуванню у в'язкотекучому стані на лабораторному екструдері Cellier зі шнеком завдовжки 700 мм і діаметром 25 мм, із подальшим витисканням та охолодженням екструдату. Зразки для випробувань одержували безпосередньо із екструдату та методом FDM друку отриманого екструдату (філаменту) на 3D принтері. Вміст наповнювача становив до 10 % мас.

Термомеханічні дослідження виконано на консистометрі Хеплера відповідно до ISO 11359-1:1999. Згідно із цим методом знаходили значення деформації зразка у вигляді таблетки завтовшки 5 мм зі зміною температури під дією на шток площею 23,7 мм<sup>2</sup> навантаження 5,0 кг. Початкова температура досліджень – 293 К. Глибину вдавлення штока у зразок фіксували через кожні 0,5 К.

Поверхневу твердість полілактидних композитів визначали на консистометрі Хеплера за 293 К, використовуючи індентор у вигляді сталевого конуса із кутом загострення 58° 08' під навантаженням 50 Н упродовж 60 с.

Теплостійкість за Віка досліджуваних матеріалів визначали згідно із ISO 306:2013, навантаження становило 50 Н.

Дослідження деформаційних властивостей полілактидних матеріалів здійснювали на підставі модуль-деформаційного методу розрахунку за методикою [14, 15], що ґрунтується на введенні конусоподібного індентора під навантаженням у досліджуваний зразок. Цей метод дає можливість визначити, крім твердості, також пружні, високоеластичні, пластичні й інші деформаційні властивості матеріалу. Згідно із методикою початкове

навантаження становило 120 Н, залишкове – 30 Н, а товщина зразків – не менше ніж 5 мм. Фіксували покази індикатора (глибину занурення індентора) через 1 с, 5 с і 1, 3, 12, 15 хв прикладення навантаження та 1 с, 3 хв після зняття основного навантаження.

### Результати досліджень та їх обговорення

Важливою характеристикою полімерних композитів є зміна їхніх властивостей під дією температури. Точна інформація про температурні переходи полімерних матеріалів, зокрема про температуру склування і температуру топлення, дає змогу встановити необхідний температурний інтервал, за якого матеріал має достатню механічну міцність і може застосовуватися для практичних потреб. Для вивчення молекулярної рухливості та релаксаційних процесів у полімерах найчастіше використовують термомеханічний метод. Термомеханічні властивості полімерів та композиційних матеріалів на їхній основі тісно пов'язані із експлуатаційними і технологічними властивостями та дають змогу оцінити як температурні межі експлуатації матеріалу, так і температурні інтервали фізичних станів полімерів, що необхідні для вибору раціональних параметрів їх перероблення та експлуатації. Їх зручно описувати за допомогою термомеханічної кривої, яка характеризує деформацію, що розвивається через певний час за різних температур в умовах заданого статичного напруження.

На рис. 1 наведено термомеханічні криві для композитів на основі полілактиду.

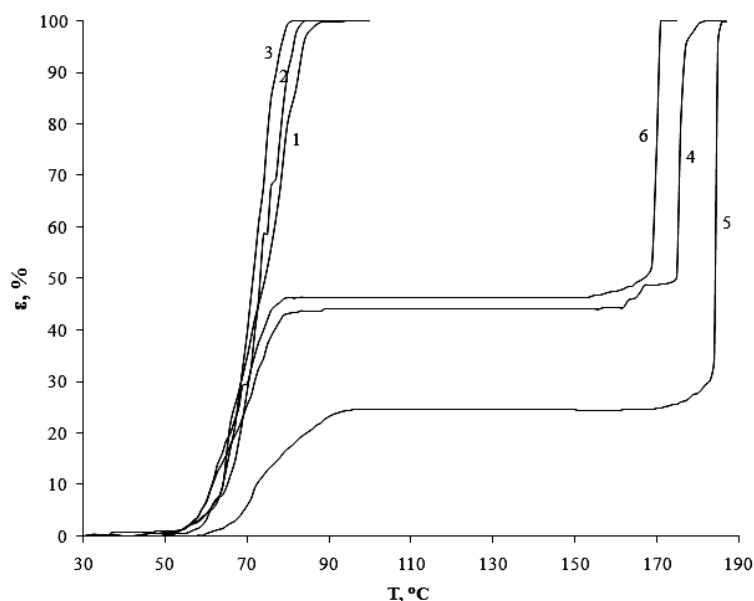


Рис. 1. Термомеханічні криві полілактидних композитів, вміст додатків, % мас.:  
1 – чистий ПЛА; 2 – CaCO<sub>3</sub>-5, гліцерин-0,25;  
3 – CaCO<sub>3</sub>-10, гліцерин-0,25; 4\* – CaCO<sub>3</sub>-5,  
ECO-1\*; 5, 6\* – CaCO<sub>3</sub>-5, ECO-10  
\* Зразки, отримані 3D друком

Як бачимо, термомеханічні криві полілактидних композитів, незалежно від природи компонентів, характерні для полімерів із частково кристалічною структурою. Композити, отримані екструзією, майже не відрізняються за виглядом термомеханічних кривих. Очевидно, гліцерин діє як пластифікатор і дещо понижує температуру плавлення матеріалу. Зауважимо, що найбільші значення температури топлення і теплостійкості отриманих матеріалів характерні для зразків, отриманих 3D друком, що, очевидно, пов'язано із частковою кристалізацією ПЛА у процесі перероблення, оскільки під час 3D друку відбувається повільне охолодження виробу, що сприяє росту кристалічних областей у структурі полімеру. Цікавим також є ступінчастий вигляд термомеханічних кривих для зразків, отриманих 3D друком, що свідчить про перехід ПЛА у в'язкотекучий стан за два етапи. На нашу думку, така закономірність пов'язана із особливостями 3D друку. Зокрема, кожен наступний шар полімеру сприяє збільшенню кристалічності попереднього, внаслідок термооброблення, яке, як відомо, сприяє істотному зростанню кристалічності ПЛА [9]. Отже, основним чинником, що визначає теплостійкість полілактиду, є фазовий стан полімеру. Сформована кристалічна фаза ПЛА перебуває у високоеластичному стані до температури топлення, тоді як аморфні ділянки ПЛА переходять із високоеластичного у в'язкотекучий стан за значно нижчих температур.

Вплив наповнювачів і модифікаторів на структуру полілактиду підтверджують результати досліджень поверхневої твердості полілактидних матеріалів (рис. 2).

Як бачимо, введення наповнювачів сприяє істотному зростанню поверхневої твердості полілактидних матеріалів незалежно від природи модифікатора. Найвищими значеннями твердості відзначається матеріал із найбільшим вмістом наповнювача – 10 % мас. крейди.

Одним із суттєвих недоліків полілакту є низька теплостійкість, що значно зменшує потенційні сфери застосування цього полімеру. Очевидно, в таких системах значення теплостійкості матеріалу залежатиме від наявності додатків, зокрема, неорганічних наповнювачів. Тому ми дослідили теплостійкість за Віка розроблених полілактидних матеріалів (рис. 3).

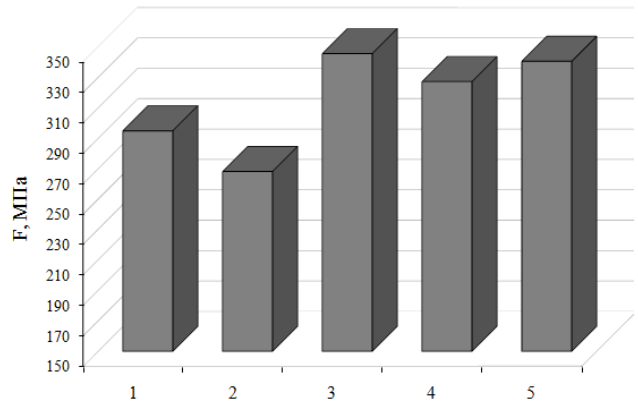


Рис. 2. Значення поверхневої твердості ПЛА композитів, вміст додатків, % мас.:  
 1 – чистий ПЛА; 2 – CaCO<sub>3</sub>-5, гліцерин-0,25;  
 3 – CaCO<sub>3</sub>-10, гліцерин-0,25; 4\* – CaCO<sub>3</sub>-5, ECO-1;  
 5\* – CaCO<sub>3</sub>-5, ECO-10  
 \* Зразки, отримані 3D друком

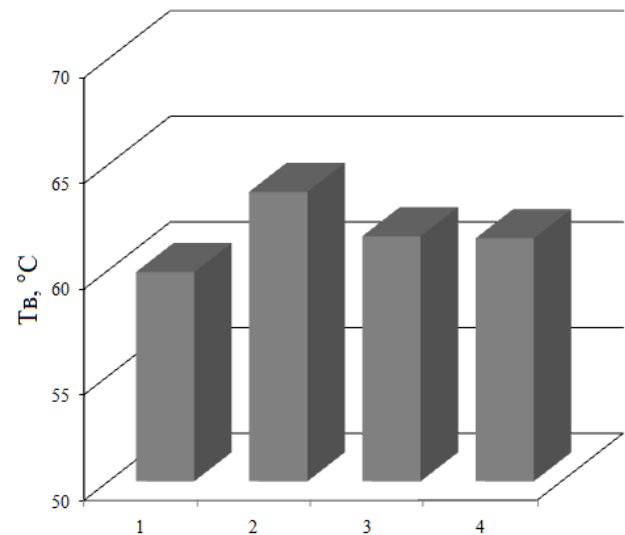


Рис. 3. Значення теплостійкості за Віка ПЛА композитів, вміст додатків, % мас.:  
 1 – чистий ПЛА; 2\* – CaCO<sub>3</sub>-5, ECO-10; 3 – CaCO<sub>3</sub>-5, ECO-1; 4 – CaCO<sub>3</sub>-10, гліцерин-0,25  
 \* Зразки, отримані 3D друком

Виявлено, що введення наповнювача незначно – на 3–4 °C підвищує теплостійкість за Віка розроблених матеріалів. Найбільші значення спостерігаються для матеріалу із високим вмістом ECO, який одержано 3D друком.

Для композиційних полімерних матеріалів, поряд із міцнісними показниками, велике значення мають деформаційні властивості матеріалу (пружність, високоеластичність та пластичність), які у цій роботі досліджено на модифікованому

консистометрі Хеплера і визначено на підставі модуль-деформаційного принципу розрахунку.

Зауважимо, що механічну і пружно-деформаційну поведінку реальних полімерних матеріалів, насамперед полімерних композитів, неможливо описати однією простою схемою, оскільки багато матеріалів залежно від умов проведення випробувань (навантаження, час дії навантаження, температура) можуть перебувати як у пластичному, так і у в'язкопластичному стані. Найнаочніше фізико-механічні та пружно-деформаційні властивості полімерів можна інтерпретувати за допомогою різних механічних моделей. Загальноприйнятими вважають моделі Максвелла і Фойха – Кельвіна. Проте моделі Максвелла і Фойха–Кельвіна не можуть повністю описати в'язкопружні властивості полімерних матеріалів. Зокрема, якщо реальний матеріал уявити у вигляді моделі Максвелла, то в такому випадку деформація елемента в'язкості не стикатиметься із протидією і за умов збереження деформації триватиме нескінченно. Адже полі-

мери, поряд із миттєвою пружністю і текучістю, характеризуються властивостями, зумовленими високоеластичним станом і запізненою реакцією матеріалу на зовнішнє силове поле. Це враховано в механічній моделі Фойха – Кельвіна. Якщо реальний матеріал подано за допомогою моделі Фойха – Кельвіна, в якій це напруження характеризується визначеною деформацією, пов'язаною із пружиною, елемент в'язкості не зможе продовжити рух і виконуватиме роль сповільнювача.

Тому найкращим наближенням до реальних процесів, що відбуваються в полімерному матеріалі за дії на нього деяких сил, є подання релаксаційних процесів за допомогою механічних моделей, які складаються із різних комбінацій елементів моделей Фойха – Кельвіна і Максвелла.

Результати досліджень деформаційних властивостей розроблених полілактидних композитів наведено в таблиці.

#### Деформаційні властивості розроблених полілактидних матеріалів

№ з/п	Вміст додатків, % мас.	Модуль деформації $E_0$ , МПа	Рівноважний модуль пружності $E_{y0}$ , МПа	Умовно-миттєвий модуль пружності $E_0$ , МПа	Модуль високоеластичності $E_{ee}$ , МПа
1	Чистий ПЛА	1880	6790	7310	95000
2	CaCO <sub>3</sub> -10 гліцерин-0,25	1080	2130	2390	19100
3	CaCO <sub>3</sub> -5 ЕСО-1	2610	6360	7960	31600
4	CaCO <sub>3</sub> -5 ЕСО-10	1130	3940	5160	16000

За встановленим значенням модуля деформації розроблені полілактидні композиційні матеріали можна зарахувати до низькодеформативних, для яких переважно характерні зворотні деформації та сильна пружна післядія. Як бачимо, наповнений крейдою і модифікований 1 % ЕСО полілактид характеризується найбільшим значенням модуля деформації. Очевидно, в цьому випадку сформовані кристалічні утворення полілактиду, переважно сферолітного типу, практично не руйнуються за статичних навантажень й унеможливають рух достатньо великих

сегментів “вільних” полілактидних макромолекул. Тому в таких матеріалах можливі лише релаксаційні явища, пов'язані із повільною перебудовою надмолекулярних структур після зняття статичного навантаження. Водночас істотне збільшення ЕСО зменшує модуль деформації, оскільки його пластифікувальна дія заважає кристалізаційним процесам і суттєво збільшує вільний об'єм у структурі матеріалу.

Також встановлено значення модуля пружності досліджуваних полілактидних матеріалів, який характеризує здатність матеріалу відновлю-

вати свою форму і розмір після завершення дії зовнішніх сил. Під час рівноважного деформування пружних тіл уся робота зовнішніх сил зворотно накопичується у матеріалі й у співвідношення між напруженнями і деформаціями не входить часовий фактор. Пружні деформації полімерів зумовлені невеликими взаємними зміщеннями атомів, що призводять до зміни відстаней між валентно не зв'язаними атомами і валентних кутів. Зазначимо, що найбільші модулі пружності спостерігаються для ненаповненого ПЛА і ПЛА, модифікованого 1 % ЕСО. Можна зробити висновок, що такий вміст ЕСО нівелює негативний вплив крейди як інертного наповнювача на структуру полілактиду, зокрема зростання крихкості матеріалу.

Поряд із цим, спостерігається зменшення модуля високоеластичності полілактидних композитів, який характеризується зміною конфомацій макромолекул і перебудовою просторової флукуаційної сітки, що призводить до збільшення еластичності матеріалу, очевидно, внаслідок пластифікувального ефекту гліцерину й ЕСО.

Зміна просторової структури полілактиду під впливом наповнювача і модифікаторів також підтверджується отриманими значеннями коефіцієнта структури розроблених матеріалів (рис. 4).

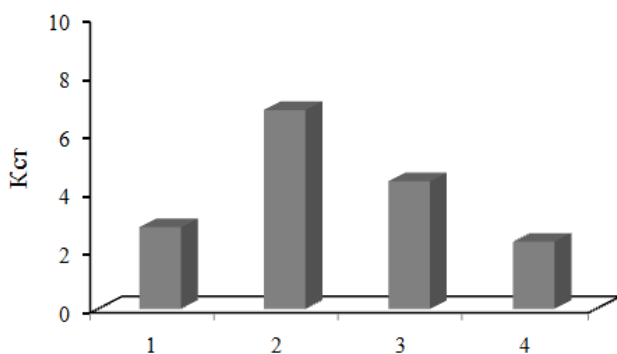


Рис. 4. Коефіцієнт структури розроблених матеріалів, вміст доданків, % мас.: 1 – чистий ПЛА; 2 – CaCO<sub>3</sub>-10, гліцерин – 0,25; 3 – CaCO<sub>3</sub>-5, ЕСО-1; 4 – CaCO<sub>3</sub>-5, ЕСО-10

Зауважимо, що вихідний полілактид відзначається доволі низьким коефіцієнтом структури 2,8, що пов'язано, передусім, із особливостями перероблення полімерів екструзією, зокрема низьким ступенем ущільнення структури матеріалу. Як бачимо, введення наповнювачів

призводить до деякого зростання коефіцієнта структури ПЛА, що зумовлено підсилювальною дією частинок наповнювача й утворенням перехідного адсорбційного шару наповнювач – полілактидна матриця. Введення як додатка ЕСО призводитиме до зниження коефіцієнта структури через його пластифікувальну дію та руйнування фузлів флукуаційної сітки ПЛА, що підтверджується зменшенням коефіцієнта структури у разі зростання концентрації ЕСО.

## Висновки

Одержано полілактидні композиційні матеріали, наповнені кальцію карбонатом і модифіковані гліцерином та епоксидованою соєвою олією. На підставі модульно-деформаційного методу розрахунку визначено модуль пружності, модуль деформації, модуль пружності та коефіцієнт структури полілактидних композитів. Відзначено, що введення наповнювача і модфікатора сприяє зростанню пружних характеристик полілактиду.

Виявлено зміну поверхневої твердості, теплостійкості за Віка і термомеханічних характеристик полілактидних матеріалів, зокрема, максимальні значення поверхневої твердості спостерігаються для зразків із вмістом кальцію карбонату 10 % мас., а теплостійкості за вмісту ЕСО – 10 % мас. Перехід матеріалу, одержаного FDM 3D друком, відбувається за два етапи, що пов'язано із особливостями процесу одержання виробів і, як наслідок, зміною кристалічної будови матеріалу.

## References

1. Agassant, J.-F., Avenas, P., Carreau, P. J., Vergnes, B., Vincent, M. (2017). *Polymer Processing Principles and Modelling*. Munich: Hanser, 320 p.
2. Bouzouita, A., Notta-Cuvier, D., Delille, R., Lauro, F., Raquez, J.-M., Dubois, P. (2017). Design of toughened PLA based material for application in structures subjected to severe loading conditions. Part 2. Quasi-static tensile tests and dynamic mechanical analysis at ambient and moderately high temperature, *Polymer Testing*, 57, 235–244. DOI: 10.1016/j.polymeresting.2016.07.020
3. Hao, X., Kaschta, J., Schubert, D. W. (2016). Viscous and elastic properties of polylactide melts filled with silica particles: Effect of particle size and

concentration, *Composites Part B-Engineering*, 89, 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.11.030>

4. Armentano, I., Dottori, M., Fortunati, E., Mattioli, S., Kenny, J. M. (2010). Biodegradable polymer matrix nanocomposites for tissue engineering: A review, *Polymer Degradation and Stability*, 95, 2126–2146. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.007>.

5. Auras, R., Harte, B., Selke, S. (2004). An overview of polylactides as packaging materials, *Macromol. Biosci*, 4, 835–864. DOI: 10.1002/mabi.200400043.

6. Lopes, M. S., Jardini, A. L., Filho, R. M. (2012). Poly(lactic acid) production for tissue engineering Applications, *Procedia Eng.*, 42, 1402–1413. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.534>.

7. 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, 276–282. DOI: 10.4322/polimeros.2014.067

8. Levytskyi, V. Ye., Masyuk, A. S., Katruk, D. S., Boyko, M. V. (2021). Tekhnolohichni osoblyvosti oderzhannya ekstruziynykh vyrobiv z polilaktyd, *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 4, 179–185. <https://doi.org/10.23939/ctas2021.02.179>

9. Masyuk, A. S., Levytskyi, V. E., Kysil, K. V., Bilyi, L. M., Humenetskyi, T. V. (2021). Influence of Calcium Phosphates on the Morphology and Properties of Polylactide Composites. *Materials Science*, 56, 870–876. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00506-5>.

10. Xingxun, Liu, Tongxin, Wang, Laurence, C. Chow, Mingshu Yang, and James, W. Mitchell (2014).

Effects of Inorganic Fillers on the Thermal and Mechanical Properties of Poly(lactic acid). *International Journal of Polymer Science*, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2014/827028>.

11. Shanshan, Lv, Xiaojing, Liu, Jiyu, Gu, Yang, Jiang, Haiyan, Tan, Yanhua, Zhang (2017). Effect of glycerol introduced into PLA based composites on the UV weathering behavior, *Construction and Building Materials*, 144, 525–531. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.209>.

12. Zhu, Xiong, Yong, Yang, Jianxiang, Feng, Xiaomin, Zhang, Chuanzhi, Zhang, Zhaobin, Tang, Jin, Zhu (2013). Preparation and characterization of poly(lactic acid)/starch composites toughened with epoxidized soybean oil, *Carbohydrate Polymers*, 92, 810–816. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.007>.

13. Guo, J., Wang, J., He, Y., Sun, H., Chen, X., Zheng, Q., Xie, H. (2020). Triply Biobased Thermoplastic Composites of Polylactide/Succinylated Lignin/Epoxidized Soybean Oil. *Polymers (Basel)*, 12, 632–639. DOI: 10.3390/polym12030632

14. Levytskyi, V. E., Masyuk, A. S., Bilyi, L. M., Bialopiotrowicz, T., Humenetskyi, T. V. & Shybanova, A. M. (2020). Influence of Silicate Nucleation Agent Modified with Polyvinylpyrrolidone on the Morphology and Properties of Polypropylene. *Materials Science*, 55, 555–562.

15. Liyv, E. (1983). *Metodika opredeleniya fiziko-mehaniicheskikh svoystv polimernykh kompozitov putem vnedreniya konusoobraznogo indentora*, Tallyn: estNYYNTY, 27 p.

A. S. Masyuk, V. Ye. Levytskyi, D. I. Kechur, B. I. Kulish, D. S. Katruk

Lviv Polytechnic National University,

Department of chemical technology of plastics processing

#### THE EFFECT OF CALCIUM CARBONATE ON THE PERFORMANCE CHARACTERISTICS OF POLYLACTIDE COMPOSITES

**Polylactide composite materials with inorganic filler – calcium carbonate which have been modified with epoxidized soybean oil and glycerin have been developed. On the basis of the modular-deformation method of calculation the elastic-plastic properties of the developed polylactide materials and the coefficient of structure are determined. The change of the modulus of deformation, modulus of elasticity, surface hardness, Vicat softening point and thermomechanical characteristics of polylactide composites is revealed.**

**Key words: polylactide; calcium carbonate; composite; epoxidized soybean oil.**