

Д. І. Кечур, А. С. Масюк, В. Є. Левицький, Д. Б. Кисіль, Н. В. Чопик
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас
andrii.s.masiuk@lpnu.ua

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ КРОХМАЛЬВМІСНИХ ПОЛІЛАКТИДНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ 3D ДРУКУ

<https://doi.org/10.23939/ctas2023.02.150>

Розроблено полілактидні композиційні матеріали з органічним наповнювачем-модифікатором – крохмалем, неорганічним наповнювачем – кальцію карбонатом і пластифікатором – епоксидованою соєвою оливою для 3D друку. На підставі модульно-деформаційного методу розрахунку визначено пружно-пластичні та деформаційні властивості розроблених модифікованих полілактидних матеріалів. Виявлено зміну модуля деформації, модуля пружності, модуля високоеластичності залежно від складу композиту. Визначено поверхневу твердість, теплостійкість за Віка і термомеханічні характеристики розроблених полілактидних матеріалів.

Ключові слова: полілактид; модифікування; крохмаль; епоксидована соєва олива; деформація.

Вступ

Розвиток усіх галузей промисловості та діяльності людини потребує нових матеріалів, зокрема, полімерних композитів [1, 2]. У технології полімерних і композиційних матеріалів найінтенсивніше останніми роками розвиваються два напрями: розроблення нових біодеградабельних полімерів [3, 4] і перероблення полімерних відходів [5]. Зважаючи на це, найперспективнішими є ті матеріали, які здатні до біорозкладу в природних умовах впродовж нетривалого часу і можуть бути синтезовані з відновлюваних джерел сировини.

Найдослідженішим і найпоширенішим у практиці серед таких матеріалів є полілактид (ПЛА) [6, 7]. ПЛА – біосумісний біодеградабельний термопластичний полімерний матеріал, який характеризується хорошими міцністю і жорсткістю, достатньо високими теплофізичними властивостями. Однак ПЛА має певні істотні недоліки, які обмежують його масове використання у багатьох галузях промисловості: підвищену крихкість, низьку хімічну стійкість [8], низьку стійкість до теплової деформації, а також високу вартість порівняно з класичними синтетичними полімерами [9].

Серед методів отримання полімерного матеріалу з необхідними властивостями найпоширенішими є методи, які ґрунтуються на створенні полімерних композиційних матеріалів завдяки модифікуванню вихідного полімеру додатками різної природи [10, 11]: пластифікаторами, компатибілізаторами, активними та інертними наповнювачами, нуклеаторами тощо. Перспективними із цього погляду є: крохмаль – як активний наповнювач, регулятор біодеградабельності та здатності ПЛА матеріалів до гідролізу в умовах навколишнього середовища; епоксидована соєва олива (ЕСО) – як пластифікатор, модифікатор ударної в'язкості та компатибілізатор; кальцію карбонат – як інертний наповнювач для підвищення технологічності сумішей і здешевлення кінцевого матеріалу. Серед методів одержання полілактидних композитів найпоширенішим і найефективнішим є суміщення компонентів у в'язкотекучому стані на одно- і двошнекових екструдерах [12]. Водночас серед класичних методів перероблення полімерних матеріалів все більше застосовують адитивні технології з використанням 3D друку [13, 14].

Метою роботи є встановлення фізико-хімічних закономірностей одержання пластифікованих крохмальвмісних матеріалів.

Матеріали і методи досліджень

У роботі для одержання полімерних композиційних матеріалів використовували полілактид марки Ingeo 2500 HP (NatureWorks, США), дрібнодисперсний наповнювач кальцію карбонат (ч.д.а., Україна), модифікатор-пластифікатор – епоксидовану соєву оливу (AKESBO, Туреччина) і органічний наповнювач – картопляний крохмаль сорту екстра (ПБП “ВИМАЛ”, Україна).

Тверді компоненти висушували за 70 °С впродовж 4 год до постійної маси, використовуючи вакуум-сушарку. Полілактидні композити одержували змішуванням сипких компонентів у змішувачі барабанного типу впродовж 10–15 хв. Перед змішуванням до полілактиду додавали епоксидовану соєву оливу. Потім суміш гомогенізували у в'язкотекучому стані на лабораторному екструдері Cellier з подальшим витисканням та охолодженням екструдату. Зразки для випробувань одержували безпосередньо із екструдату та методом FDM друку (Fused Deposition Modeling) з отриманого екструдату (філаменту) на 3D принтері “Pursa i3”. Параметри друку: температура сопла 220 °С, температура стола 50 °С, швидкість друку 60 мм/с. Вміст крохмалю становив 10–25 % мас.; ЕСО – 6–15 % мас.; кальцію карбонату 3–15 % мас.

Термомеханічні дослідження виконано на консистометрі Хеплера відповідно до ISO

11359-1:1999. Згідно із методом знаходили значення деформації зразка у вигляді таблетки завтовши 5 мм зі зміною температури під дією на шток площею 23,7 мм² навантаження 5,0 кг.

Теплостійкість за Віка досліджуваних матеріалів визначали згідно із ISO 306:2013.

Дослідження деформаційних властивостей полілактидних матеріалів здійснювали на підставі модуль-деформаційного методу розрахунку відповідно до методики, що ґрунтується на введенні конусоподібного індентора під навантаженням у досліджуваний зразок. Цей метод дає можливість визначити пружні, високоеластичні, пластичні та інші деформаційні властивості матеріалу.

Результати досліджень та їх обговорення

Для полімерних матеріалів одними із найважливіших властивостей є деформаційні: пружність, пластичність, здатність до деформації, крихкість. Підвищеної уваги потребують пружно-пластичні характеристики матеріалів на основі полілактиду, які у цій роботі були досліджені за допомогою модуль-деформаційного принципу розрахунку й інтерпретовані за допомогою механічних моделей, які складаються із різних комбінацій елементів моделей Фойха – Кельвіна і Максвелла. Одержані результати досліджень дають уявлення про поведінку полілактидних композитів під дією статичних і динамічних навантажень. Результати досліджень пружно-пластичних і деформаційних властивостей розроблених полілактидних матеріалів наведено в таблиці.

Пружно-пластичні та деформаційні властивості розроблених полілактидних матеріалів

No	Вміст ПЛА, % мас.	Модуль деформації $E_d \cdot 10^3$, МПа	Рівноважний модуль пружності $E_p \cdot 10^3$, МПа	Модуль високоеластичності $E_{ve} \cdot 10^3$, МПа	Коефіцієнт пластичної в'язкості $K_{ne} \cdot 10^6$, МПа·с
1	100	1,88	6,79	95,0	3,50
2	85	1,44	2,85	46,6	3,01
3	85*	1,13	3,98	16,8	2,15
4	78	1,91	6,03	24,0	3,77
5	78*	2,09	4,95	11,2	4,56
6	65	2,29	5,53	58,9	5,55
7	65*	1,01	3,27	31,9	1,67
8	45	2,76	7,79	12,9	5,97
9	45*	1,40	4,17	40,4	1,63

* Вироби, отримані за допомогою FDM 3D друку.

За встановленими значеннями модуля деформації розроблені полілактидні композиційні матеріали можна зарахувати до низькодеформативних, для яких переважно характерні зворотні деформації та сильна пружна післядія. Як бачимо, наповнений кальцію карбонатом і модифікований 10 % мас. епоксидованої соєвої оливи полілактид відзначається зменшеними значеннями модулів деформації та пружності порівняно із вихідним ПЛА. Такі закономірності, на нашу думку, пов'язані з пластифікуючою дією ЕСО, що істотно збільшує вільний об'єм в системі та сприяє релаксації макромолекул полілактиду після зняття навантаження.

Водночас у зразків, отриманих FDM 3D друком, не спостерігається чітких закономірностей впливу компонентного складу на властивості кінцевих виробів. Загалом, значення основних показників для таких зразків є меншими, що пояснюється особливостями формування виробів за допомогою 3D друку, зокрема пошаровим наплавленням, і зумовлено дефектами структури у місцях з'єднання шарів полімеру в готовому виробі: наявністю вільного об'єму, який може бути заповнений макромолекулами ПЛА під дією навантажень.

Для полілактидних композитів спостерігається зменшення модуля високоеластичності, який характеризується зміною конформацій макромолекул і перебудовою просторової флуктуаційної сітки, що сприяє збільшенню еластичності матеріалу, очевидно, внаслідок пластифікуючого ефекту від ЕСО і модифікуючого – від крохмалю. Визначено коефіцієнт пластичної в'язкості розроблених матеріалів, що характеризує пластичну деформацію, яка є незворотною і зберігається після видалення зовнішнього навантаження.

Важливою характеристикою полімерних композитів є зміна їх властивостей під дією температури. Для вивчення молекулярної рухливості та релаксаційних процесів під дією температури в полімерах найчастіше використовують термомеханічний метод. Термомеханічні властивості розроблених полілактидних композитів свідчать (рис. 1), що ці матеріали за поведінкою є класичними термопластами. За результатами термомеханічного аналізу можна визначити температурні умови перероблення модифікованих і наповнених полілактидних матеріалів на готові вироби, а також температурні режими експлуатації виробів на їх основі.

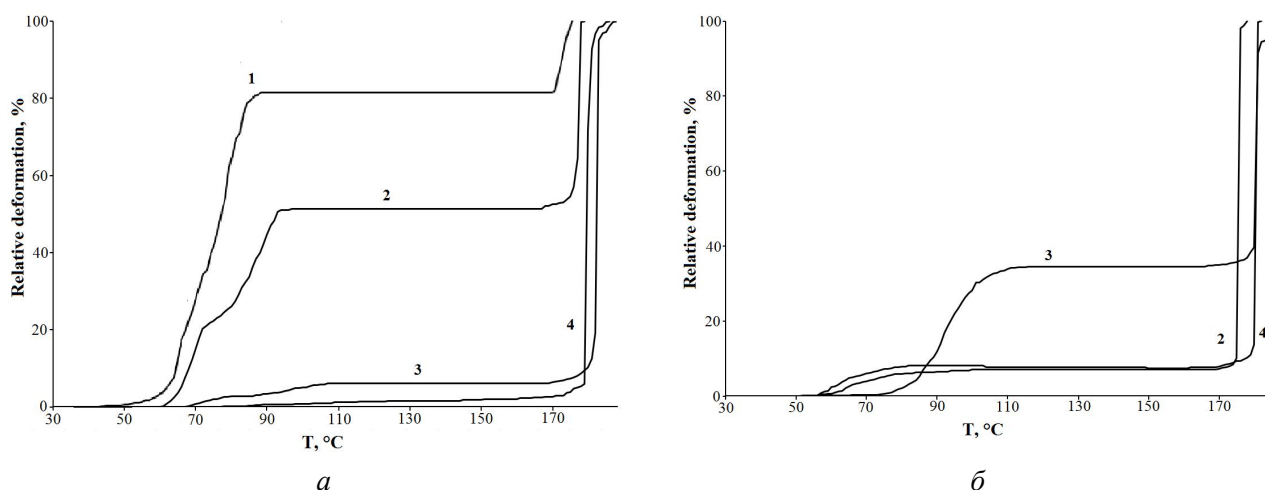


Рис. 1. Термомеханічні криві полілактидних композитів, вироби отримані екструзією (а), 3D друком (б): Вміст ПЛА, 5 мас.: 1 – 100; 2 – 78; 3 – 65; 4 – матеріал 45

Експериментальні криві термомеханічного аналізу (ТМА) містяться в температурній області 30–180 °С для всіх матеріалів. У цій температурній області полілактидні матеріали перебувають у трьох релаксаційних станах: склоподібному,

високоеластичному та в'язкотекучому. Температури переходів зі склоподібного релаксаційного стану у високоеластичний і з високоеластичного у в'язкотекучий, що характеризують термомеханічні властивості полілактидних матеріалів, можна

визначити за розміщенням перегинів на кривих ТМА. Перший перегин, що виникає за температури 55–60 °С, пов'язаний із розкльованням полімеру під час нагрівання. Другий перегин, який спостерігається для усіх матеріалів за 170–180 °С, можна зарахувати до переходу полімеру у в'язкотекучий стан.

З отриманих результатів досліджень видно, що композити на основі полілактиду за досягнення значень температури скльовання переходять у високоеластичний стан (плато високоеластичності). Завдяки підвищенню рухливості ланок унаслідок дії пластифікатора і нуклеації навколо частинок наповнювача та крохмалю полілактид набуває підвищеної здатності до кристалізації. Оскільки кристалічний ПЛА характеризується низькими значеннями деформації за підвищених температур, то під час кристалізації величина деформації не змінюється до деякого значення температури, яке залежить від ступеня кристалічності. Далі полімер деформується як кристалічний аж до температури плавлення кристалітів (другий перегин), коли деформація різко зростає, і він переходить у в'язкотекучий стан. Область високоеластичного стану дуже важлива для перероблення термопластів, оскільки можна отримати великі деформації за невеликих навантажень. Це дає змогу використовувати прості методи перероблення, за яких розвиваються невеликі зусилля: пневмовакуумформування, екструзія із роздуванням, екструзія і спіненням.

Одним із істотних недоліків полілакту як полімерного матеріалу є низька стійкість до теплової деформації ($\gg 60$ °С), що значно обмежує його використання в багатьох галузях, зокрема в пакувальній і харчовій. Тому ми дослідили теплостійкість за Віка розроблених полілактидних композитів (рис. 2).

Найбільші значення теплостійкості – 133,3 °С характерні для матеріалу з максимальним вмістом усіх додатків (матеріал VI). У цьому випадку можна передбачити, що під час дослідження відбувається часткова перекристалізація ПЛА під дією температури, внаслідок чого істотно збільшується кристалічність полімеру; частинки кальцію карбонату і крохмалю є центрами нуклеації. Зауважимо, що для всіх матеріалів, з яких виробили отримані 3D друком, характерні менші значення теплостійкості порівняно із зразками, отримани-

ми екструзією. Така особливість пояснюється, передусім, низькою щільністю поверхневих шарів 3D друківаних виробів внаслідок особливостей перероблення полімерних матеріалів FDM 3D друком.

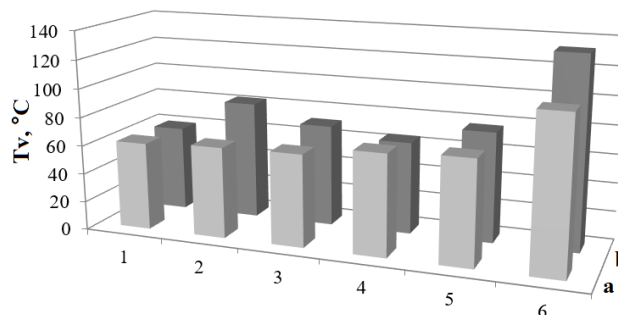


Рис. 2. Значення теплостійкості за Віка ПЛА композитів, вміст доданків, % мас.: Вміст ПЛА, 5 мас.: 1 – 100; 2 – 85; 3 – 78; 4 – 78; 5 – 65; 6 – Матеріал 45: а – зразки, одержані екструзією; б – зразки, одержані 3D друком

Висновки

Одержано полілактидні композиційні матеріали, наповнені кальцію карбонатом і модифіковані крохмалем і епоксидованою соєвою оливою. Визначено модуль пружності, модуль деформації, модуль високоеластичності та коефіцієнт пластичної в'язкості полілактидних матеріалів. Відзначено, що введення наповнювачів і модифікатора сприяє зміні пружно-пластичних характеристик полілактиду, зокрема зростають модуль пружності й модуль деформації та зменшується модуль високоеластичності.

Встановлено значення поверхневої твердості, теплостійкості за Віка і досліджено термо-механічні характеристики полілактидних матеріалів, зокрема, максимальні значення поверхневої твердості та теплостійкості спостерігаються для зразків із максимальним наповненням. На термо-механічних кривих модифікованих і наповнених полілактидних матеріалів спостерігається широке плато високоеластичності, що пов'язано з особливостями процесу одержання виробів і, як наслідок, зі зміною кристалічної будови матеріалу.

Reference

1. Thakur V. K., Thakur M. K., and Pappu A. *Hybrid Polymer Composite Materials: properties and characterization*. Cambridge: Woodhead Publ. and Elsevier, 2017. 430 p.

2. Omari V. Mukbaniani, Tamara Tatrishvili, Marc J. M. Abadie *Advanced Materials, Polymers, and Composites: New Research on Properties, Techniques, and Applications*. New York: Apple Academic Press, 2021. 432 p.
3. Alain Dufresne, Sabu Thomas, Laly A. Pothan *Biopolymer Nanocomposites: Processing, Properties, and Applications*. New York: John Wiley&Sons, 2013. - 696 p.
4. Sina Ebnesajjad. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*. New York: William Andrew, 2013. 462 p.
5. Nahurskyi O., Krylova H., Vasiichuk V., Kachan S., Nahursky A., Paraniak N., Malovanyy M. (2022). Utilization of Household Plastic Waste in Technologies with Final Biodegradation. *Ecological Engineering & Environmental Technology*, 23(4)6, 94–100. <https://doi.org/10.12912/27197050/150234>
6. Lopes M. S., Jardini A. L., Filho R. M. (2012). Poly(lactic acid) production for tissue engineering applications. *Procedia Engineering*, 42, 1402–1413.
7. Maria Laura, Di Lorenzo René Androsch. *Industrial Applications of Poly(lactic acid)*. Cham:Springer, 2018. 228 p.
8. Levytskyi V., Katruk D., Masyuk A., Kysil Kh., Bratychak M. Jr., Chopyk N. (2021). Resistance of Polylactide Materials to Water Mediums of the Various Natures. *Chemistry&Chemikal Technology*, 15 (2), 191–197.
9. Freeland B., McCarthy E., Balakrishnan R., Fahy S., Boland A., Rochfort K., Dabros M., Marti R., Kelleher S., Gaughran J. (2022). A Review of Polylactic Acid as a Replacement Material for Single-Use Laboratory Components. *Materials*, 15(9), 2989–2999. <https://doi.org/10.3390/ma15092989>
10. Masyuk A., Levytskyi V., Kysil K., Bilyi L., Humenetskyi T. (2021). Influence of Calcium Phosphates on the Morphology and Properties of Polylactide Composites. *Material Science*, 56, 870–876. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00506-5>
11. Guo J., Wang J., He Y., Sun H., Chen X., Zheng Q., Xie H. (2020). Triply Biobased Thermoplastic Composites of Polylactide/Succinylated Lignin/Epoxydized Soybean Oil. *Polymers (Basel)*, 12, 632–639. DOI: 10.3390/polym12030632
12. Sikora W., Levytskyi V., Moravskyi V., Gerlach H. (2013). Twin screw extrusion with Expancel foaming agent, *Journal of Polymer Engineering*, 33 (6), 501–508.
13. Syed A. M. Tofail, Elias P. Koumoulos, Amit Bandyopadhyay, Susmita Bose, Lisa O'Donoghue, Costas Charitidis (2018). Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities. *Materials Today*, 21 (1), 22–37. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.07.001>.
14. Yahya Bozkurt, Elif Karayel (2021). 3D printing technology; methods, biomedical applications, future opportunities and trends. *Journal of Materials Research and Technology*, 14, 1430–1450. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.050>.

D. I. Kechur, A. S. Masyuk, V. Ye. Levytskyi, D. B. Kysil, N. V. Chopyk

Lviv Polytechnic National University

Department of chemical technology of plastics processing

TECHNOLOGICAL FEATURES OF OBTAINING STARCH-CONTAINING POLYLACTIDE MATERIALS FOR 3D PRINTING

Poly lactide composite materials with organic filler-modifier starch, inorganic filler -calcium carbonate and plasticizer – epoxidized soybean oil for 3D printing have been developed. On the basis of the modular deformation method of calculation the elastic-plastic and deformation properties of the developed modified polylactide materials are determined. The change of modulus of deformation, modulus of elasticity, modulus of high elasticity depending on the composition of the composite is revealed. The surface hardness, Vicat softening point and thermomechanical characteristics of the developed polylactide materials are determined

Key words: polylactide; modification; starch; epoxidized soybean oil; deformation.