

УДК 678.675*126:746.222:746.523

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРОХМАЛЬВМІСНИХ ПОЛІЛАКТИДНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ 3D ДРУКУ

А. С. МАСЮК¹, В. Є. ЛЕВИЦЬКИЙ¹, Б. І. КУЛІШ¹, Д. І. КЕЧУР¹,
Т. В. ГУМЕНЕЦЬКИЙ¹, Л. М. БІЛИЙ²

¹ Національний університет "Львівська політехніка";

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Розроблено полілактидні композиційні матеріали з органічним наповнювачем-модифікатором крохмалем, неорганічним – карбонатом кальцію та пластифікатором – епоксидованою соєвою оливою для 3D друку. Модульно-деформаційним методом визначено пружно-пластичні та деформаційні їх властивості. Виявлено зміну модулів деформації, пружності та високоеластичності залежно від складу композиту. Встановлено твердість і теплотривкість за Віка, а також термомеханічні характеристики розроблених полілактидів.

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

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 poly lactide 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 heat-resistance softening point and thermomechanical characteristics of the developed poly lactide materials are determined.

Keywords: poly lactide, modification, starch, epoxidized soybean oil, deformation.

Вступ. Для розвитку всіх галузей промисловості і діяльності людини необхідні нові матеріали, зокрема, полімерні композити [1, 2]. Сьогодні найінтенсивніше розвиваються два напрями: розробляють нові біодеградабельні полімери [3, 4] і переробляють їхні відходи [5]. Тому найперспективніші полімерні матеріали, які здатні до біорозкладу в природних умовах упродовж нетривалого часу і які можна синтезувати з відновлювальних джерел сировини.

Найбільш досліджуваний і використовуваний серед них – полілактид (ПЛА) [6, 7] – біосумісний біодеградабельний термопластичний полімерний матеріал з задовільними міцністю і жорсткістю та достатньо високими теплофізичними характеристиками. Однак він має низку суттєвих недоліків, які обмежують його вживання в багатьох галузях промисловості, зокрема, підвищену крихкість, низьку хімічну стійкість [8], нетривкий до теплової деформації, а також високовартісний проти класичних синтетичних полімерів [9].

Серед методів отримання полімерів з необхідними властивостями найпоширеніші ті, що ґрунтуються на модифікуванні вихідного полімеру додатками різної природи [10, 11]: пластифікаторами, компатибілізаторами, активними й інертними наповнювачами, нуклеаторами тощо. Перспективні тут крохмаль – активний

наповнювач, регулятор біодеградабельності і здатності полілактидних матеріалів до гідролізу в умовах довкілля; епоксидована соєва олива (ЕСО) – як пластифікатор, модифікатор ударної в'язкості і компатибілізатор; кальцію карбонат – як інертний наповнювач для поліпшення технологічності сумішей і здешевлення кінцевого матеріалу. Полілактидні композити найчастіше одержують, суміщаючи компоненти у в'язкотекучому стані на одно- і двошнекових екструдерах [12]. Водночас для перероблення полімерів застосовують також адитивні технології, використовуючи 3D друк [13, 14].

Матеріали і методи випробувань. Щоб одержати полімерні композиційні матеріали, вживали ПЛА марки Ingeo 2500 HP (NatureWorks, США), дрібнодисперсний наповнювач кальцію карбонат (ч.д.а., Україна), модифікатор-пластифікатор ЕСО (AKESBO, Туреччина) і органічний наповнювач – картопляний крохмаль екстрасорту (ПБП “ВИМАЛ”, Україна).

Тверді компоненти висушували при 70°C упродовж 4 h до постійної маси у вакуум-сушарці. Полілактидні композити одержували перемішуванням сипких компонентів у змішувачі барабанного типу 10...15 min. Заздалегідь до ПЛА додавали ЕСО. Далі суміш гомогенізували, перемішуючи у в'язкотекучому стані на лабораторному екструдері Cellier зі шнеком завдовжки 700 mm і Ø 25 mm, витискали та охолоджували. Зразки для випробувань одержували безпосередньо з екструдату та методом FDM друку (Fused Deposition Modeling) з отриманого екструдату (філаменту) на 3D принтері “Pursa i3”. Параметри друку: температура сопла 220°C, температура стола 50°C, швидкість друку 60 mm/s. Вміст крохмалю 10...25 mass%; ЕСО – від 6...15 mass%; кальцію карбонату – від 3...15 mass% (табл. 1).

Таблиця 1. Компонентний склад полілактидних матеріалів (mass%)

Матеріал	Компонентний склад, mass%			
	ПЛА	Крохмаль	ЕСО	Кальцію карбонат
I	100	–	–	–
II	85	–	10	5
III	78	10	6	6
IV	75	10	10	5
V	65	20	12	3
VI	45	25	15	15

Термомеханічні дослідження виконували на консистометрі Хеплера згідно зі стандартом ISO 11359-1:1999. Визначали деформацію зразка у вигляді таблетки завтовшки 5 mm зі зміною температури під дією на шток площею 23,7 mm² навантаження 5 kg. Поверхневу твердість ПЛА встановлювали консистометром Хеплера при 20°C, використовуючи індентор у вигляді сталевого конуса з кутом загострення 58° 08' під навантаженням 50 N упродовж 60 s [15]. Теплопровідність за Віка – згідно зі стандартом ISO 306:2013. Деформаційні властивості полілактидних матеріалів вивчали модуль-деформаційним методом згідно з методикою [15], що ґрунтується на введенні конусоподібного індентора під навантаженням у досліджуваний зразок. Так визначали пружні, високоеластичні, пластичні й інші деформаційні властивості матеріалу.

Результати та їх обговорення. Крім деформаційних властивостей полімерів (пружності, пластичності, здатності до деформації, крихкості), не менш важливі пружно-пластичні характеристики матеріалів на основі ПЛА (табл. 2), які дослі-

джували за модуль-деформаційним принципом розрахунку й інтерпретували з допомогою механічних моделей [16].

Таблиця 2. Пружно-пластичні і деформаційні властивості розроблених полілактидних матеріалів

Матеріал	Модуль деформації, $E_d \cdot 10^3$	Рівноважний модуль пружності, $E_p \cdot 10^3$	Модуль високо-еластичності, $E_{he} \cdot 10^3$	Коефіцієнт пластичної в'язкості, $K_{pv} \cdot 10^6$, МПа·с
	МПа			
I	1,88	6,79	95,0	3,50
II	1,44	2,85	46,6	3,01
II*	1,13	3,98	16,8	2,15
III	1,91	6,03	24,0	3,77
III*	2,09	4,95	11,2	4,56
V	2,29	5,53	58,9	5,55
V*	1,01	3,27	31,9	1,67
VI	2,76	7,79	12,9	5,97
VI*	1,40	4,17	40,4	1,63

* – вироби отримано FDM 3D друком.

За модулем деформації розроблені полілактидні композиційні матеріали можна віднести до низькодеформативних, яким притаманні зворотні деформації і сильна пружна післядія. Наповнений кальцію карбонатом і модифікований 10 mass% ЕСО ПЛА володіє низькими значеннями модулів деформації і пружності проти вихідних. Такі закономірності, на нашу думку, пов'язані з пластифікувальною дією ЕСО, через що суттєво підвищується вільний об'єм у системі і макромолекули ПЛА релаксують після зняття навантаження.

Водночас не виявили чітких закономірностей впливу компонентного складу на властивості кінцевих виробів, отриманих FDM 3D друком. Загалом значення основних показників тут менші через особливості їх формування – дефекти структури у місцях з'єднання шарів полімеру у готовому виробі; наявність вільного об'єму, який під дією навантажень можуть заповнити макромолекули ПЛА.

Для полілактидних композитів зафіксували зменшення модуля високоеластичності, яке проявляється у зміні конформацій макромолекул і перебудові просторової флуктуаційної сітки [17], що сприяє збільшенню еластичності матеріалу, очевидно, внаслідок пластифікувального ефекту від ЕСО і модифікувального – від крохмалю. Визначали коефіцієнт пластичної в'язкості створених матеріалів, що характеризує пластичну деформацію, яка незворотна і зберігається після зняття зовнішнього навантаження.

Важливою характеристикою полімерів є зміна їх властивостей під дією температури. Для вивчення молекулярної рухливості та релаксаційних процесів за цих умов найчастіше використовують термомеханічний аналіз (ТМА). Розроблені ПЛА (рис. 1) за природою поведінки є класичними термопластичними полімерами. За результатами ТМА можна визначити температурні умови перероблення модифікованих і наповнених полілактидів у готові вироби, а також температурні режими їх експлуатації.

Експериментальні криві ТМА знаходяться в інтервалі від 30 до 180°C для всіх матеріалів. Тут ПЛА перебувають у трьох релаксаційних станах: склоподібному, високоеластичному та в'язкотекучому. Температури переходів зі склопо-

дібного стану у високоеластичний і з високоеластичного у в'язкотекучий можна визначити за розміщенням перегинів на цих кривих. Перший при 55...60°C пов'язаний з розкluванням полімеру під час нагрівання, а другий, який спостерігається для всіх матеріалів при 170...180°C, можна віднести до переходу полімеру у в'язкотекучий стан.

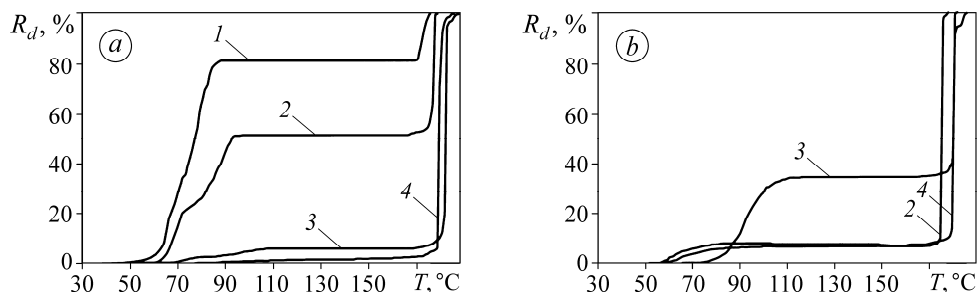


Рис. 1. Термомеханічні криві полілактидних композитів, отриманих екструзією (а) та 3D друком (б): 1–4 – матеріали I, III, V, VI, відповідно (див. табл. 2).

Fig. 1. Thermomechanical curves of polylactide composites, obtained by extrusion (a) and by 3D printing (b): 1–4 – materials I, III, V, VI, respectively (see Table 2).

Отже, композити на основі ПЛА за досягнення температури склування переходять у високоеластичний стан (плато високоеластичності), при цьому через підвищення рухливості ланок від дії пластифікатора і нуклеації навколо частинок наповнювача та крохмалю підвищується їх здатність до кристалізації. Кристалічний ПЛА характеризується незначною деформацією за підвищених температур, тому під час кристалізації вона не змінюється до деякого значення температури, яке залежить від ступеня кристалічності [18]. Далі він деформується аж до температури топлення кристалітів (другий перегин), коли деформація різко зростає, і переходить у в'язкотекучий стан. Високоеластичний стан дуже важливий для перероблення термопластів, оскільки вдається досягти великих деформацій за незначних навантажень, а отже, використовувати прості методи перероблення, за яких розвиваються невеликі зусилля: пневмо-вакуум формування, екструзію з роздуванням та спіненням.

Підтверджують вплив наповнювачів і модифікаторів на морфологію ПЛА результати досліджень їх поверхневої твердості (рис. 2а). Зокрема, з введенням наповнювачів вона суттєво зростає незалежно від їх природи. Найбільші значення має матеріал з 15 mass% кальцію карбонату, а найменшу з 3 mass% кальцію карбонату і 12 mass% ЕСО.

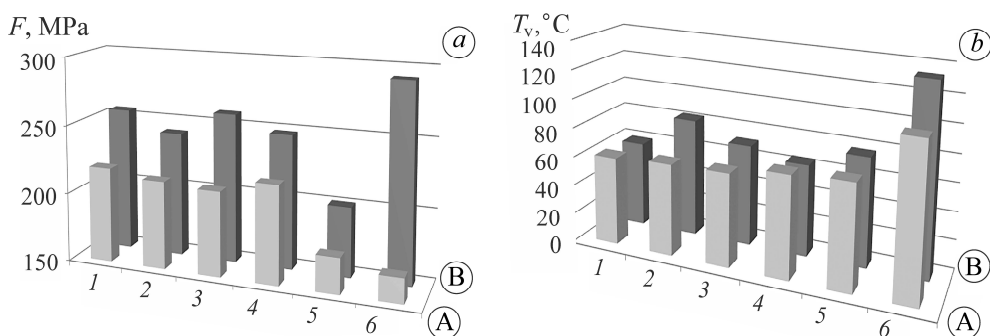


Рис. 2. Поверхнева твердість (а) і теплотривкість за Віка (б) полілактидних композитів: 1–6 – матеріали I–VI; А, В – зразки, одержані екструзією і 3D друком, відповідно.

Fig. 2. The value of the surface hardness (a) and of Vicat softening point (b) of polylactide composites: 1–6 – materials I–VI; А, В – samples obtained by extrusion and by 3D printing.

Суттєвим недоліком ПЛА є низька тривкість до теплової деформації ($\approx 60^\circ\text{C}$), що значно обмежує його використання в багатьох галузях, зокрема, в пакувальній і харчовій. Тому досліджували теплотривкість композитів за Віка (рис. 2b). Найбільші її значення ($133,3^\circ\text{C}$) властиві матеріалу з максимальним вмістом всіх додатків (матеріал VI). У цьому випадку можна передбачити часткову перекристалізацію ПЛА під дією температури, внаслідок чого суттєво збільшується кристалічність полімеру, при цьому частинки кальцію карбонату і крохмалю виступають центрами нуклеації. Усі вироби, отримані 3D друком, менш теплотривкі, ніж одержані екструзією. Це спричинено, перш за все, низькою щільністю їх поверхневих шарів.

ВИСНОВКИ

Одержано полілактидні композиційні матеріали, наповнені кальцію карбонатом і модифіковані крохмалем та ЕСО. Визначено їх модулі пружності, деформації і високоеластичності, а також коефіцієнт пластичної в'язкості. Виявлено, що з введенням наповнювачів і модифікатора пружно-пластичні характеристики ПЛА змінюються, зокрема, зростають модулі пружності і деформації та зменшується модуль високоеластичності. Встановлено значення поверхневої твердості, теплотривкості за Віка та досліджено термомеханічні характеристики ПЛА. Зокрема, встановлено, що найбільші значення поверхневої твердості та теплотривкості мають зразки з максимальним наповненням. При цьому на термомеханічних кривих модифікованих і наповнених ПЛА є широке плато високоеластичності, що зумовлено особливостями одержання виробів і, як наслідок, зміною кристалічної будови матеріалу.

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, and Marc J. M. Abadie.* Advanced Materials, Polymers, and Composites: New Research on Properties, Techniques, and Applications. – New York: Apple Acad. Press., 2021. – 432 p.
3. *Alain Dufresne, Sabu Thomas, and Laly A. Pothan.* Biopolymer Nanocomposites: Processing, Properties, and Applications. – New York: John Wiley & Sons, 2013. – 696 p.
4. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics / Ed.: Sina Ebnesajjad.* – New York: William Andrew, 2013. – 462 p.
5. *Utilization of household plastic waste in technologies with final biodegradation / O. Nahurskyi, H. Krylova, V. Vasiichuk, S. Kachan, A. Nahursky, N. Paraniak, and M. Malovanyy // Ecological Eng. & Environmental Techn.* – 2022. – **23**, № 4. – P. 94–100. <https://doi.org/10.12912/27197050/150234>
6. *Lopes M. S., Jardim A. L., and Filho R. M.* Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications // *Proc. Eng.* – 2012. – **42**. – P. 1402–1413.
7. *Maria Laura and Di Lorenzo RenéAndrosch.* Industrial Applications of Poly(lactic acid). – Cham: Springer, 2018. – 228 p.
8. *Resistance of polylactide materials to water mediums of the various natures / V. Levytskyi, D. Katruk, A. Masyuk, Kh. Kysil, M. Jr. Bratychak, and N. Chopyk // Chemistry & Chemical Techn.* – 2021. – **15**, № 2. – P. 191–197.
9. *A review of polylactic acid as a replacement material for single-use laboratory components / B. Freeland, E. McCarthy, R. Balakrishnan, S. Fahy, A. Boland, K. Rochfort, M. Dabros, R. Marti, S. Kelleher, and J. Gaughran // Materials.* – 2022. – **15**, № 9. – P. 2989–2999. <https://doi.org/10.3390/ma15092989>
10. *Influence of calcium phosphates on the morphology and properties of polylactide composites / A. Masyuk, V. Levytskyi, K. Kysil, L. Bilyi, and T. Humenetskyi // Material Science.* – 2021. – **56**, № 6. – P. 870–876. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00506-5>
11. *Biobased thermoplastic composites of polylactide/succinylated lignin/epoxidized soybean oil / J. Guo, J. Wang, Y. He, H. Sun, X. Chen, Q. Zheng, and Xie H. Triply // Polymers (Basel).* – 2020. – **12**. – P. 632–639. DOI: 10.3390/polym12030632

12. *Twin screw extrusion with Expancel foaming agent* / W. Sikora, V. Levytskyi, V. Moravskiy, and H. Gerlach // *J. of Polymer Eng.* – 2013. – **33**, № 6. – P. 501–508.
13. *Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities* / Syed A.M. Tofail, Elias P. Koumoulos, Amit Bandyopadhyay, Susmita Bose, Lisa O'Donoghue, and Costas Charitidis // *Mat. Today.* – 2018. – **21**, № 1. – P. 22–37. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.07.001>.
14. *Yahya Bozkurt and Elif Karayel. 3D printing technology; methods, biomedical applications, future opportunities and trends* // *J. of Mat. Res. and Techn.* – 2021. – **14**. – P. 1430–1450. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.07.050>.
15. *Liyy E. Metodika opredeleniya fiziko-mehaniicheskikh svoystv polimernyih kompozitov putem vnedreniya konusoobraznogo indentora.* – Tallin: estNYNTY, 1983. – 28 p.
16. *Elastoplastic properties of polylactide composites with finely divided fillers* / A. Masyuk, Kh. Kysil, D. Katruk, V. Skorokhoda, L. Bilyi, and T. Humenetskyi // *Materials Science.* – 2020. – **56**, № 4. – P. 319–326. <https://doi.org/10.1007/s11003-020-00432-y>
17. *Synthesis and properties of adhesive polymer-methylmethacrylate materials* / U. Khromiak, V. Levytskyi, K. Stepova, A. Tarnawsky // *Int. J. of Polymer Sci.* – 2018. – **18**. – P. 1–9 <https://doi.org/10.1155/2018/4905304>
18. *Physicochemical properties of modified polyester-polyvinylchloride compositions* / V. Levytskyi, D. Katruk, A. Shybanova, L. Bilyi, and T. Humenetskyi // *Materials Science.* – 2017. – **52**, № 4. – P. 559–565. <https://doi.org/10.1007/s11003-017-9990-0>.

Одержано 13.06.2022