

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

ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ ЕПОКСИДОВАНОЇ СОЄВОЇ ОЛИВИ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЛАКТИДНИХ МАТЕРІАЛІВ

<https://doi.org/10.23939/ctas2022.02.202>

Розроблено полілактидні композиційні матеріали із пластифікатором-компатибілізатором – епоксидованою соєвою оливою, які наповнені органічним наповнювачем крохмалем і неорганічним – кальцію карбонатом. На підставі інструментальних методів аналізу досліджено вплив епоксидованої соєвої оливи на особливості фізико-хімічних взаємодій у системі. Визначено зміну реологічних і теплофізичних властивостей та коефіцієнта структури розроблених полілактидних матеріалів залежно від компонентного складу.

Ключові слова: полілактид; кальцію карбонат; крохмаль; епоксидована соєва олива.

Вступ

В останні десятиліття зростає глобальне занепокоєння проблемою забруднення пластиком відходами. Альтернативою класичним пластикам можуть стати біодеградабельні полімери та матеріали на їхній основі. Ці матеріали мають високі технологічні та експлуатаційні характеристики, але здатні розкладатися під дією зовнішніх чинників (волога, тепло, сонячне випромінювання, мікроорганізми тощо) впродовж порівняно короткого часу [1–3].

Серед біодеградабельних матеріалів найбільшу увагу привертають термопластичні композити, передусім завдяки можливості регулювання їхніх експлуатаційних властивостей компонентним складом. Такі матеріали є результатом поєднання термопластичної полімерної матриці (суцільна фаза), наповнювачів (дисперсна фаза) та додатків різної природи (пластифікаторів, компатибілізаторів, модифікаторів, нуклеаторів тощо).

Композити на основі полілактиду – термопластичного біодеградабельного поліестеру, який одержують з відновлюваної сировини, та крохмалю викликають підвищений інтерес з погляду промислового виробництва одноразових пластикових виробів різного призначення. У літературі є чимало робіт про суміші ПЛА і термопластичного крохмалю (ТПК) [4–6]. ТПК – це матеріал, який отримують внаслідок руйнування струк-

тури крохмалю в присутності низького вмісту води під дією теплових та механічних сил за наявності пластифікаторів, які майже не випаровуються під час переробки. Однак одним із істотних недоліків використання сумішей ПЛА-ТПК для одержання готових виробів є ускладнення технології, яка передбачає попереднє отримання термопластичного крохмалю. Також у таких системах можлива міграція компонентів ТПК у полілактид, зокрема пластифікаторів, що іноді є небажаним ефектом, зокрема для пакування харчових продуктів [7].

Альтернативною технологією одержання полілактид-крохмальовмісних матеріалів є наповнення полілактиду крохмалем у в'язкотекучому стані. Однак такі суміші характеризуються слабкою міжфазною адгезією і потребують додатків, які підвищують сумісність компонентів. Епоксидні сполуки широко використовують для підвищення сумісності між поліестерами та гідрофільними додатками. Серед таких сполук перспективним є використання епоксидованої соєвої оливи (ЕСО) [8, 9]. ЕСО – це хімічний продукт, синтезований епоксидуванням соєвої оливи як основної сировини. ЕСО характеризується низькою леткістю, нетоксичністю, біосумісністю, гідрофобністю тощо, може використовуватись як пластифікатор, компатибілізатор, термостабілізатор та модифікатор ударної в'язкості полімерних матеріалів.

Мета роботи – дослідження впливу епоксидованої соєвої оливи на морфологію і властивості крохмальвмісних полілактидних матеріалів, наповнених кальцію карбонатом.

Матеріали і методи досліджень

Для отримання полілактидних матеріалів використано полілактид марки Ingeo 2500 HP (NatureWorks, США) та промисловий наповнювач – кальцію карбонат (ADA Chemicals, Китай), оброблений стеариновою кислотою. Для модифікування ПЛА також використовували картопляний крохмаль і епоксидовану соєву оливу.

Тверді компоненти сушили за 70 °С упродовж 4 год за допомогою вакуумної сушарки. Полілактидні матеріали готували змішуванням сипких компонентів у барабанному змішувачі впродовж 10–15 хв. Перед змішуванням до полілактиду додавали епоксидовану соєву оливу, що забезпечувала підвищену адгезію сипких компонентів до ПЛА і, як, наслідок, підвищення технологічності суміші під час перероблення. Потім суміш гомогенізували перемішуванням у в'язкому стані на лабораторному екструдері Cellier зі шнеком довжиною 700 мм і діаметром 25 мм з подальшою екструзією та охолодженням екструдату. Зразки для тестування одержано безпосередньо з екструдату та методом FDM 3D-друку отриманого філаменту на 3D-принтері.

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

Дослідження коефіцієнта структури виконували на підставі модуль-деформаційного методу розрахунку відповідно до методики [10], що ґрунтується на введенні конусоподібного індентора під навантаженням у досліджуваній зразок.

Для характеристики фізико-хімічних взаємодій у досліджуваних матеріалах використовували метод ІЧ-спектроскопічного аналізу на спектрофотометрі SPECORD-70 в діапазоні від 400 до 4000 см⁻¹.

Показник текучості розтопу (ПТР) розроблених матеріалів визначали на віскозиметрі капілярного типу “ИИРТ-М” (ISO 1133-1) із використанням вантажів (21,18 Н) та стандартного капіляра діаметром 2,095±0,005 мм. Перед початком випробувань екструзійну камеру термостатували впродовж 15 хв за 453 К.

ПТР розраховували за формулою:

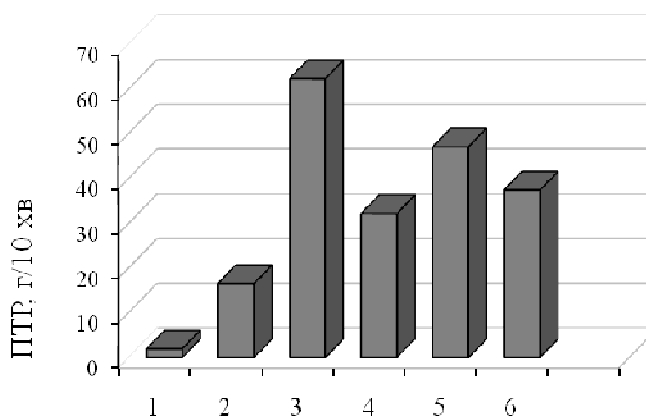
$$ПТР = 600 \cdot \frac{m}{t}, \quad (1)$$

де m – маса екструдату, г; t – час витікання екструдату, с.

Результати досліджень та їх обговорення

Для реологічних досліджень використали два типи зразків – отримані екструзією і 3D друком філаменту. Було досліджено ПТР як один із важливих технологічних показників полімерних матеріалів, що характеризує їх текучість під час перероблення. Інформація про текучість полімерного матеріалу полегшує вибір способу і параметрів технологічного процесу перероблення [11]. Результати дослідження ПТР для розроблених матеріалів за навантаження 2,16 кг і температури 453 К наведено на рис. 1.

Рис. 1. Значення показника текучості розплаву полілактидних матеріалів:
1 – вихідний ПЛА; 2 – філамент вихідного ПЛА; 3 – ПЛА 85 % мас., ЕСО – 10 % мас., кальцію карбонат 5 % мас.;
4 – ПЛА 74 % мас., ЕСО-6 % мас., кальцію карбонат 6 % мас., крохмаль 10 % мас.;
5 – ПЛА – 55 % мас., ЕСО 10 % мас., кальцію карбонат 10 % мас., крохмаль 15 % мас.;
6 – ПЛА – 65 % мас., ЕСО 12 % мас., крохмаль 20 % мас.; кальцію карбонат 3 % мас.



Виявлено, що для всіх досліджуваних матеріалів значення ПТР є вищими, ніж у вихідного ПЛА (1,9 г/10 хв). Результати, наведені на рис. 1, відображають вплив додавання ЕСО та крохмалю на текучість полілактиду. Зокрема, додавання 10 % мас ЕСО сприяє істотному зростанню ПТР отриманого матеріалу, що підтверджує значний пластифікуючий ефект ЕСО. Зауважимо, що для крохмальовмісних полілактидних матеріалів спостерігається нижче значення ПТР, що може бути пояснено, поряд з іншими чинниками, взаємодією ЕСО і крохмалю. Як бачимо, введення ЕСО, крохмалю та кальцію карбонату дає змогу спрямовано регулювати ПТР полілактидних матеріалів, одержуючи матеріал для конкретного способу перероблення на готові вироби.

Відзначимо, що одним із суттєвих недоліків полілактиду як матеріалу є його низька стійкість до теплової деформації (теплостійкість за Віка ≈ 60 °С) [12], що істотно обмежує його використання як пакувального і конструкційного матеріалу. Очевидно, що в багатокомпонентних полімерних системах значення теплостійкості матеріалу насамперед залежить від наявності та вмісту додатків, зокрема неорганічних наповнювачів і пластифікаторів. Результати досліджень впливу ЕСО, крохмалю та кальцію карбонату на теплостійкість за Віка розроблених полілактидних матеріалів наведено на рис. 2.

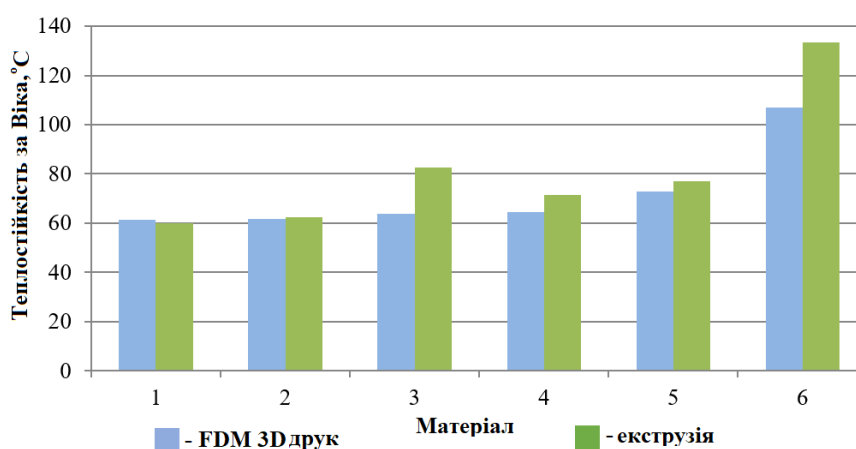


Рис. 2. Значення теплостійкості за Віка полілактидних матеріалів:

- 1 – вихідний ПЛА; 2 – ПЛА 94 % мас., ЕСО – 1 % мас., кальцію карбонат 5 % мас.;
- 3 – ПЛА 85 % мас., ЕСО – 10 % мас., кальцію карбонат 5 % мас.;
- 4 – ПЛА 78 % мас., ЕСО – 6 % мас., кальцію карбонат 6 % мас., крохмаль 10 % мас.;
- 5 – ПЛА – 65 % мас., ЕСО 12 % мас., крохмаль 20 % мас., кальцію карбонат 3 % мас.;
- 6 – ПЛА – 45 % мас., ЕСО 15 % мас., крохмаль 25 % мас., кальцію карбонат 15 % мас.

Встановлено, що введення ЕСО та кальцію карбонату значно підвищує теплостійкість за Віка розроблених матеріалів – на 10–15 °С. Дія наповнювача зумовлена, насамперед, низькою деформативністю його частинок під дією температури та навантаження; наслідок – підвищення теплостійкості. Водночас ЕСО як пластифікатор збільшує вільний об'єм системи, що, очевидно, сприяє зміні надмолекулярної структури полілактиду і полегшує його кристалізацію, а у результаті сприяє також зростанню значень теплостійкості [13].

Найвищі значення теплостійкості – 133,3 °С характерні для матеріалу з максимальним вмістом модифікатора, пластифікатора та напов-

нювача. У цьому випадку можна передбачити, що під час здійснення аналізу відбувається додаткова кристалізація ПЛА під дією температури, що призводить до значного підвищення кристалічності полімеру; CaCO_3 і частинки крохмалю є центрами нуклеації.

Зауважимо, що всі зразки, отримані методом 3D-друку, характеризуються меншими значеннями теплостійкості порівняно зі зразками, одержаними методом екструзії. Ця особливість пов'язана, очевидно, із низькою щільністю поверхневих шарів 3D-виробів через особливості перероблення полімерних матеріалів FDM 3D друком.

Зміни в реологічних і теплофізичних характеристиках розроблених матеріалів, очевидно,

зумовлені наявністю фізико-хімічних та хімічних взаємодій між компонентами системи, насамперед між ЕСО, полілактидом та крохмалем. ІЧ спектроскопічні дослідження розроблених матеріалів певною мірою підтвердили вказані взаємодії між ЕСО і крохмалем (рис. 3) та між ЕСО, полілактидом і крохмалем (рис. 4).

Як бачимо, в ІЧ-спектрах крохмалю спостерігаються широкі смуги поглинання валентних коливань гідроксильних груп в області 3000–3700 cm^{-1} , а також кілька смуг у низькочастотній області від 2000 до 500 cm^{-1} , зокрема, в області 1300–850 cm^{-1} смуги, що відповідають валентним коливанням С-О, С-С зв'язків та деформаційним

коливанням $-\text{CH}_2$ та $-\text{CH}_3$ груп. Прояв усіх типів поглинання гідроксильної групи залежить від того, до якого атома вуглецю елементарної ланки крохмалю приєднана гідроксильна група, чи є ця група “вільною”, чи пов'язана внутрішньомолекулярними або міжмолекулярними водневими зв'язками. Зазначимо, що для суміші крохмаль – ЕСО спостерігаються деяке зміщення смуг поглинання та зміна інтенсивності області 1100–800 cm^{-1} , що, очевидно, пов'язано із взаємодією епоксидного циклу ЕСО із гідроксильними групами крохмалю. Такі взаємодії підтверджуються низкою інструментальних досліджень систем ПЛА – крохмаль – ЕСО [13].

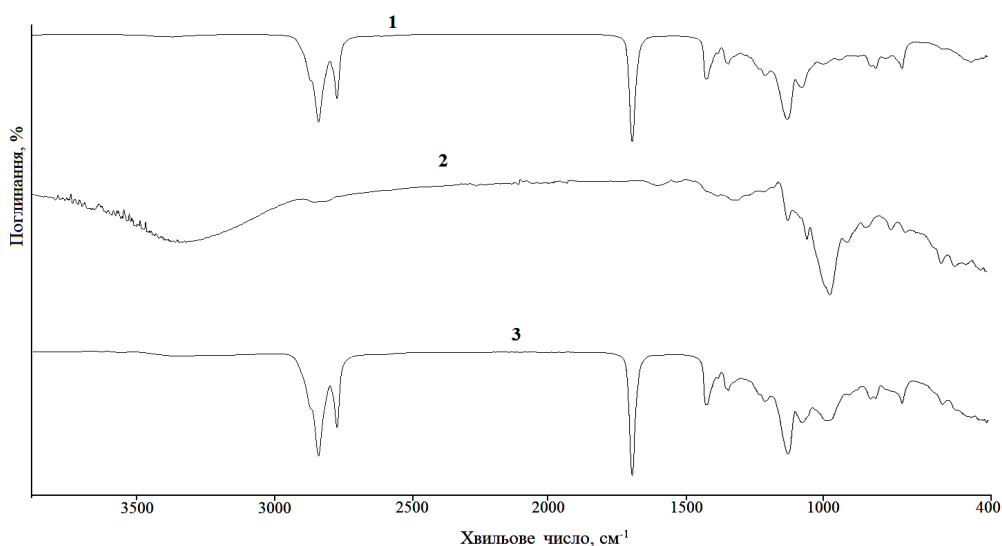


Рис. 3. ІЧ-спектри вихідних матеріалів: 1 – вихідна ЕСО; 2 – вихідний крохмаль; 3 – суміш ЕСО 25 % мас і крохмалю 75 % мас.

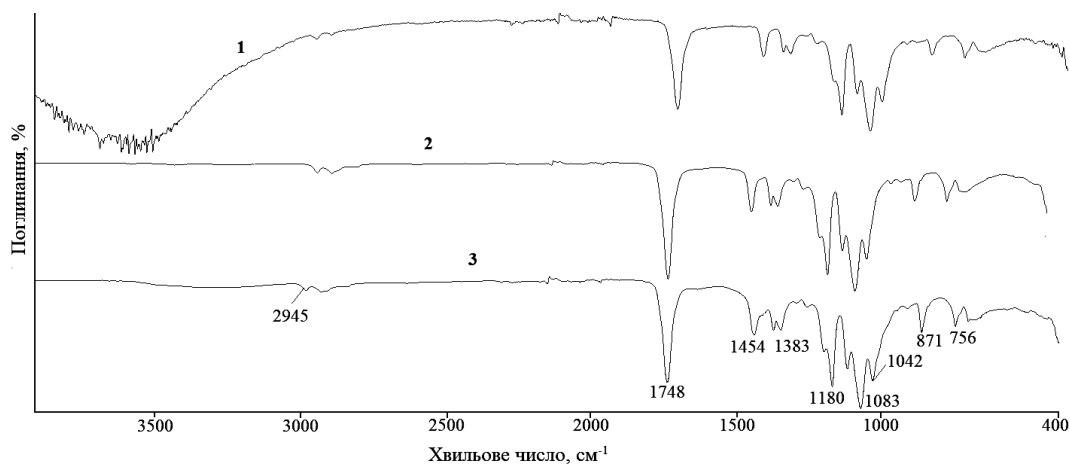


Рис. 4. ІЧ спектри полілактидних матеріалів: 1 – вихідний ПЛА; 2 – ПЛА 65 % мас., крохмаль 20 % мас., ЕСО – 12 % кальцію карбонат 3 % мас.; 3 – ПЛА 45 % мас., крохмаль 25 % мас., ЕСО – 15 %, кальцію карбонат 15 % мас.

Очевидно, такі взаємодії проявлятимуться і в матеріалах на основі полілактиду. Як бачимо (рис. 4), для полілактиду характерні смуги поглинання в діапазоні $1050\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ з найбільшою інтенсивністю, зумовлені валентними симетричними й антисиметричними коливаннями естерної групи -C-O-C- . Для всіх зразків характерні смуги поглинання, що відповідають валентним симетричним і антисиметричним коливанням метиленового зв'язку -CH в області $2900\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ і деформаційним симетричним і антисиметричним коливанням метиленової групи в області $1380\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ і $1450\text{--}1470\text{ см}^{-1}$. Інтенсивну смугу поглинання, що спостерігається в діапазоні $1760\text{--}1780\text{ см}^{-1}$, можна пояснити валентними коливаннями карбонільної групи C=O в полілактиді. Для наповненого та модифікованого полілактиду спостерігається зміна інтенсивності характерис-

тичних смуг і їх зміщення порівняно із вихідним полілактидом, що, на нашу думку, свідчить про наявність у системі міжмолекулярних взаємодій, зокрема водневих зв'язків, проходження часткової кристалізації полілактиду під впливом компонентів системи та взаємодій ЕСО – ПЛА – крохмаль. Виявлено, що введення в систему кальцію карбонату загалом не впливає на вигляд спектроскопічних кривих полілактидних матеріалів.

Зауважимо, що істотний вплив компонентного складу на властивості полілактидних матеріалів підтверджується змінами значення коефіцієнта структури полілактиду (рис. 5). Коефіцієнт структури термопластичних матеріалів є характеристикою тривимірної флуктуаційної сітки, а також певною мірою характеризує міжфазні та міжмолекулярні взаємодії між компонентами.

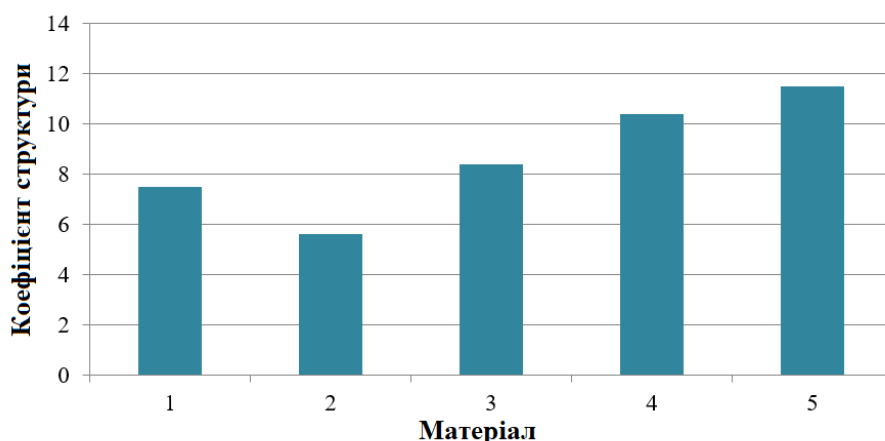


Рис. 5. Значення коефіцієнта структури полілактидних матеріалів:

- 1 – вихідний ПЛА; 2 – ПЛА 85 % мас., ЕСО – 10 % мас., кальцію карбонат 5 % мас.;
3 – ПЛА 74 % мас., ЕСО – 6 % мас., кальцію карбонат 6 % мас., крохмаль 10 % мас.;
4 – ПЛА – 65 % мас., ЕСО 12 % мас., крохмаль 20 % мас., кальцію карбонат 3 % мас.;
5 – ПЛА – 45 % мас., ЕСО 15 % мас., крохмаль 25 % мас., кальцію карбонат 15 % мас.

Виявлено, що коефіцієнт структури вихідного полілактиду 7,5. Як бачимо, введення кальцію карбонату і пластифікатора ЕСО (матеріал 2) призводить до зниження коефіцієнта структури ПЛА, що спричинено деяким руйнуванням вузлів флуктуаційної сітки під дією частинок наповнювача і утворенням перехідного адсорбційного шару наповнювач – полілактидна матриця, що відзначається низькою міцністю зв'язків, а також руйнуванням зв'язків між макромолекулами ПЛА під дією пластифікувального ефекту ЕСО. Після введення в систему крохмалю значення коефі-

цієнта структури зростає: він тим більший, чим вищий вміст крохмалю у ПЛА. Це, на нашу думку, зумовлено частковим переходом крохмалю у термопластичний стан під дією зсувних навантажень і температури, а також фізико-хімічною і хімічною взаємодією між молекулами компатибілізатора ЕСО, крохмалю і ПЛА, що сприяє істотному зниженню вільного об'єму в системі.

Висновки

Одержано крохмальвмісні полілактидні матеріали, наповнені кальцію карбонатом і моди-

фіковані епоксидованою соєвою оливою. Виявлено, що ЕСО в цих системах проявляє властивості пластифікатора і компатибілізатора суміші крохмаль – ПЛА. Визначено вплив вмісту додатків на реологічні й теплофізичні властивості ПЛА. Спостерігається істотне зростання показника текучості розплаву із підвищенням вмісту ЕСО в системі: найбільші значення теплостійкості за Віка мають матеріали із найбільшим вмістом всіх додатків.

За допомогою ІЧ спектроскопії та модуль-деформаційного методу розрахунку виявлено фізико-хімічні взаємодії між компонентами ПЛА – ЕСО – крохмаль. Відзначається зміна інтенсивності й зміщення характеристичних смуг поглинання компонентів системи на ІЧ спектрах.

Reference

1. Vijay Kumar Thakur, Manju Kumari Thakur, Asokan Pappu (2017). *Hybrid Polymer Composite Materials*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited. 430 p.
2. Michael Niaounakis *Biopolymers: Applications and Trends*. Oxford: William Andrew, 2015. 604 p.
3. Tokiwa, Y., Calabia, B. P. (2006). Biodegradability and biodegradation of poly(lactide). *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 72, 244–251.
4. Carmona, V., Corrêa, A., Marconcini, J. and Capparelli, L. Properties of a biodegradable ternary blend of thermoplastic starch (TPS), poly(ϵ -caprolactone) (PCL) and poly(lactic acid) (PLA). *Journal of Polymers and the Environment*, 23 (2015), 83–89. <https://doi.org/10.1007/s10924-014-0666-7>
5. Ke, T. and Sun, X. Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid)/starch/methylene diphenyl

diisocyanate blending with triethyl citrate. *Journal of Applied Polymer Science*, 88 (2003), 2947–2955. <https://doi.org/10.1002/app.12112>

6. Akrami, M., Ghasemi, I., Azizi, H., Karrabi, M. and Seyedabadi, M. (2016). A new approach in compatibilization of the poly(lactic acid)/thermoplastic starch (PLA/TPS) blends. *Carbohydrate Polymers*, 144, 254–262. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.02.035>

7. Aura, R., Harte, B., Selke, S. (2004) An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol. Biosci*, 4, 835–864.

8. 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.

9. 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.

10. Liyv, E. (1983). Metodika opredeleniya fiziko-mekhanicheskikh svoystv polimernykh kompozitov putem vnedreniya konusoobraznogo indentora. Tallyn: estNY YNTY, 27 p.

11. Jean-François Agassant, Pierre Avenas, Pierre J. Carreau, Bruno Vergnes, Michel Vincent (2017). *Polymer Processing Principles and Modelling*. Munich: Hanser. 320 p.

12. 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.

13. Levytskyi, V. Ye., Masyuk, A. S., Katruk, D. S., Boyko, M. V. (2021). Tekhnolohichni osoblyvosti odezhannya ekstruziynykh vyrobiv z polilaktyd. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 4, 179–185.

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

Lviv Polytechnic National University,

Department of Chemical Technology of Plastics Processing

FEATURES OF THE INFLUENCE OF EPOXIDIZED SOYBEAN OIL ON THE PROPERTIES OF POLYLACTIDE MATERIALS

Poly lactide composite materials with the plasticizer-compatibilizer epoxidized soybean oil, which are filled with organic filler starch and inorganic – calcium carbonate, have been developed. Based on instrumental methods of analysis, the influence of epoxidized soybean oil on the features of physicochemical interactions in the system was investigated. A change in the rheological and thermophysical properties of the developed polylactide materials was established depending on the component composition.

Key words: polylactide; calcium carbonate; starch; epoxidized soybean oil.