

UTJECAJ CITRATNIH OMEKŠAVALA NA TOPLINSKA SVOJSTVA KOMPOZITA POLI(L-LAKTID)/MLJEVENE KOŠTICE MASLINE

INFLUENCE OF CITRIC PLASTICIZERS ON THERMAL PROPERTIES OF POLY(L-LACTIDE)/OLIVE STONE FLOUR COMPOSITES

Sanja Perinović*, Branka Andričić, Tonka Kovačić, Vedrana Vučenović
Zavod za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Teslina 10/V, 21000
Split, e-mail: sanja@ktf-split.hr

Izlaganje sa znanstvenog skupa / Conference paper

Sažetak: Cilj rada bio je pripremiti polimerne kompozite s poli(L-laktidnom) (PLLA) matricom te odrediti utjecaj dodataka na toplinska svojstva PLLA. Organsko punilo je brašno mljevenih koštica masline (OSF), a omekšavala su tributil citrat (TBC) i tributilacetil citrat (TBAC). Sadržaj punila je do 30 phr, a omekšavala do 20 phr i to u odnosu na PLLA. Polimerni kompoziti pripremljeni su u laboratorijskom vertikalnom dvopužnom ekstruderu, te prešanjem na injekcijskoj preši. Toplinska svojstva dobivenih materijala određena su diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Utvrđeno je da staklište (T_g), talište (T_m) i temperatura hladne kristalizacije (T_{cc}) PLLA ne ovise o sadržaju punila. Sniženje tališta u PLLA kompozitima omekšanim TBC-om i TBAC-om nešto je veće nego kod samo omekšanog PLLA, ali nedovoljno da bi se zaključilo o sinergističkom učinku punila i omekšavala. Svaki od dodataka pojedinačno, tj. OSF, TBC i TBAC, povećava kristaličnost PLLA s 14% na 24...29%, dok se u omekšanim kompozitima kristaličnost povećava iznad 40%. Rezultati pokazuju da je utjecaj TBC-a i TBAC-a na toplinska svojstva PLLA kompozita podjednak.

Ključne riječi: PLLA kompoziti, mljevene koštice maslina, citratna omekšavala, diferencijalna pretražna kalorimetrija

Abstract: The thermal properties of PLLA composites containing olive stone flour (OSF) and plasticizers such as tributyl citrate (TBC) and tributylacetyl citrate (TBAC) were investigated. The content of OSF was up to 30 phr and the plasticizers up to 20 phr relative to PLLA. Polymer composites were prepared on the laboratory vertical twin-screw extruder and the injection molding machine and characterized by differential scanning calorimetry (DSC). It was determined that the glass transition temperature (T_g), the melting temperature (T_m) and the temperature of cold crystallization (T_{cc}) of PLLA are independent regarding to the content of organic filler in the samples. The melting point depression of PLLA composites plasticized with TBC or TBAC is higher than that of plasticized PLLA without the filler, but there is not enough evidence of a synergistic effect of the filler and the plasticizer. Each of the additives: OSF, TBC and TBAC, individually, increases crystallinity of PLLA from 14% to 24...29%, while in plasticized PLLA composites it increases above 40%. From the results it is evident that used plasticizers exhibit almost the same affect on the thermal properties of PLLA.

Keywords: PLLA composites, olive stone flour, citric plasticizers, differential scanning calorimetry

Uvod:

Porastom mase nerazgradljivog polimernog otpada i njegovog štetnog utjecaja na okoliš raste i interes za proizvodnjom biorazgradljivih polimera. Biorazgradljivi polimeri imaju svojstva slična polimerima dobivenim iz petrokemikalija, nisu biorazgradljivi tijekom uporabe a nakon uporabe mogu se razgraditi na niskomolekulske spojeve. Imaju veliku primjenu u medicini i/ili kao ekološki polimeri. U grupu biorazgradljivih polimera sa takvom dvojnou funkcijom ubraja se i polilaktid (PLLA). PLLA je biorazgradljiv, termoplastičan, alifatski poliester proizveden iz obnovljivih sirovina (šećerna trska, kukuruzni škrob itd.). Razgradljiv je u ljudskom tijelu i u okolišu, a toksičnost produkata razgradnje je vrlo niska¹.

Iako je interes velik, godišnja proizvodnja u svijetu sintetskih biorazgradljivih polimera manja je od očekivane, a osnovni razlog su visoki troškovi proizvodnje. Uvođenjem različitih punila, a posebice punila iz obnovljivih izvora može se sniziti cijena polimernih materijala uz zadržavanje potpune biorazgradljivosti na kraju životnog ciklusa¹, te poboljšati neka mehanička i termomehanička svojstva osnovnog materijala^{2,3}. Organska punila predstavljaju vrlo interesantnu alternativu anorganskim jer omogućavaju proizvodnju jeftinijih materijala koji su manje štetni za okoliš. Ipak, organska punila ne koriste se često u polimernoj industriji, zbog slabe disperzije u polimernoj matrici i slabe adhezije s matricom.² Kao organsko punilo može se upotrijebiti škrob⁴, drveno brašno⁴, vlakna jute⁴, vlakna ananasa⁴, brašno pšenične slame⁴, bambusova vlakna,⁴ te mljevene koštice maslina. Koštice maslina dobiju se iskoštavanjem maslina ili su dio komine koja zaostaje u proizvodnji maslinova ulja. Koštice se usitnjavaju do čestica prosječnog promjera 315 µm. Brašno koštica masline spada u skupinu organskih punila i sastoji se od otprilike 8% lignina, 26% hemiceluloze i 66% celuloze.²

Osim visoke cijene, nedostatak biorazgradljivih polimernih materijala je mala mehanička čvrstoća i fleksibilnost. Dodatkom omekšavala smanjuje se viskoznost, modul elastičnosti i temperatura staklišta (T_g) polimernih materijala čime oni dobivaju željenu fleksibilnost. Učinkovita omekšavala poli(L-laktida) su različiti esteri limunske kiseline (citrati), koji su biorazgradljivi i neškodljivi što ih uvelike čini zanimljivim u različitim poljima primjene.⁵ U mnogim radovima uz citrate istraživani su poli(etilen glikol)⁶, triacetin,⁶ oligomerne laktidne kiseline⁷, glicerol⁷ itd.

Cilj ovog rada bio je pripremiti PLLA materijal s različitim sadržajem mljevenih koštica maslina, tributil citrata (TBC) i tributilacetil citrata (TBAC), te odrediti utjecaj tih dodataka na toplinska svojstva PLLA kompozita.

Ekperimentalni dio:

Za pripremu uzoraka upotrebljen je PLLA u granulama BIOMER L9000, $M_v \cong 58700 \text{ g mol}^{-1}$,⁸ (BIOMER, Njemačka), tributil citrat, tributilacetil citrat (Merck KgaA, Njemačka) i mljevene koštice maslina JELUXYL OM 3000 (Jelu-Werk, Njemačka), promjera čestica manjih od 110 µm. PLLA je omekšan s 10 i 20 phr TBC-a odnosno TBAC-a. Neomekšanom i omekšanom PLLA-u dodano je zatim 5, 10, 15, 20, 25 i 30 phr punila (u odnosu na PLLA).

Priprema polimernih kompozita provedena je u laboratorijskom vertikalnom dvoopužnom ekstruderu (XPLORE, Nizozemska), a polimerni izradci dobiveni su injekcijskim prešanjem (XPLORE, Nizozemska). Optimalni uvjeti rada bili su: temperatura preradbe 180 °C (temperatura 6 grijaćih zona ekstrudera, struja dušika), broj okretaja pužnih vijaka 70 o/min, temperatura prihvatnog cilindra 180 °C i temperatura kalupa injekcijske preše 25 °C.

Analiza toplinskih svojstava dobivenih uzoraka provedena je diferencijalnim pretražnim kalorimetrom, DSC-4 (Perkin-Elmer, USA), zagrijavanjem uzoraka u temperaturnom području od 30...200 °C, brzinom od 10 °C/min u struji dušika (50 ml/min). Da bi se izbjegao utjecaj prethodne toplinske i mehaničke obrade uzorci su najprije zagrijani

do 200°C, (RUN 1), ohlađeni na 30°C brzinom od 10°C / min (RUN 2) i opet zagrijani na 200 °C (RUN 3). Iz DSC krivulja određena su toplinska svojstva PLLA. Iz prvog zagrijavanja određena je temperatura hladne kristalizacije (T_{cc}), kristalizacija prije tališta (T_{pc}), talište (T_m), entalpija hladne kristalizacije (ΔH_{cc}), entalpija kristalizacije prije taljenja (ΔH_{pc}), entalpija taljenja (ΔH_m). Iz drugog zagrijavanja (RUN 3) određeno je staklište (T_g) i promjena specifičnog toplinskog kapaciteta u staklištu (ΔC_p). T_g je određen iz polovine vrijednosti staklastog prijelaza dok ostale temperature predstavljaju točku u kojoj se tangenta sječe sa baznom linijom.

Udjel kristalične faze u PLLA (X_c) izračunat je prema izrazu:⁹

$$X_c (\%) = \frac{(\Delta H_m + \sum \Delta H_c)}{(\Delta H_{100\%} \times w_{PLLA})} \times 100$$

gdje je:

ΔH_m - entalpija taljenja PLLA / Jg^{-1}

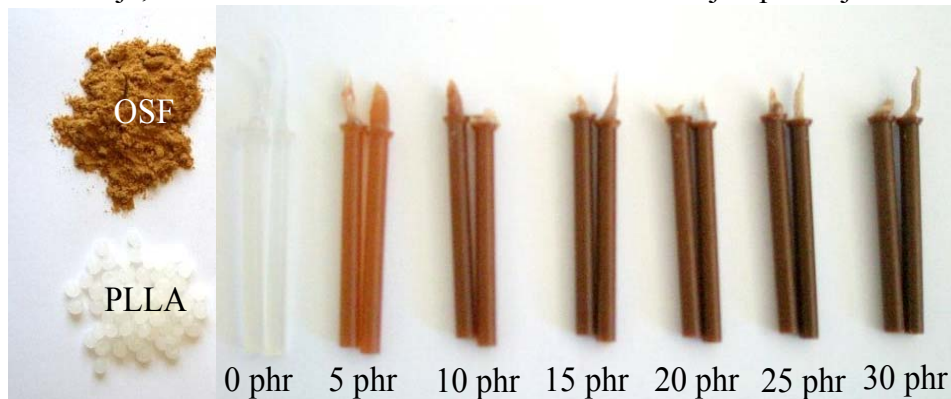
ΔH_c - entalpija kristalizacije PLLA / Jg^{-1}

$\Delta H_{100\%}$ - entalpija taljenja 100% kristalnog PLLA ($93 Jg^{-1}$)

w_{PLLA} - maseni udio PLLA

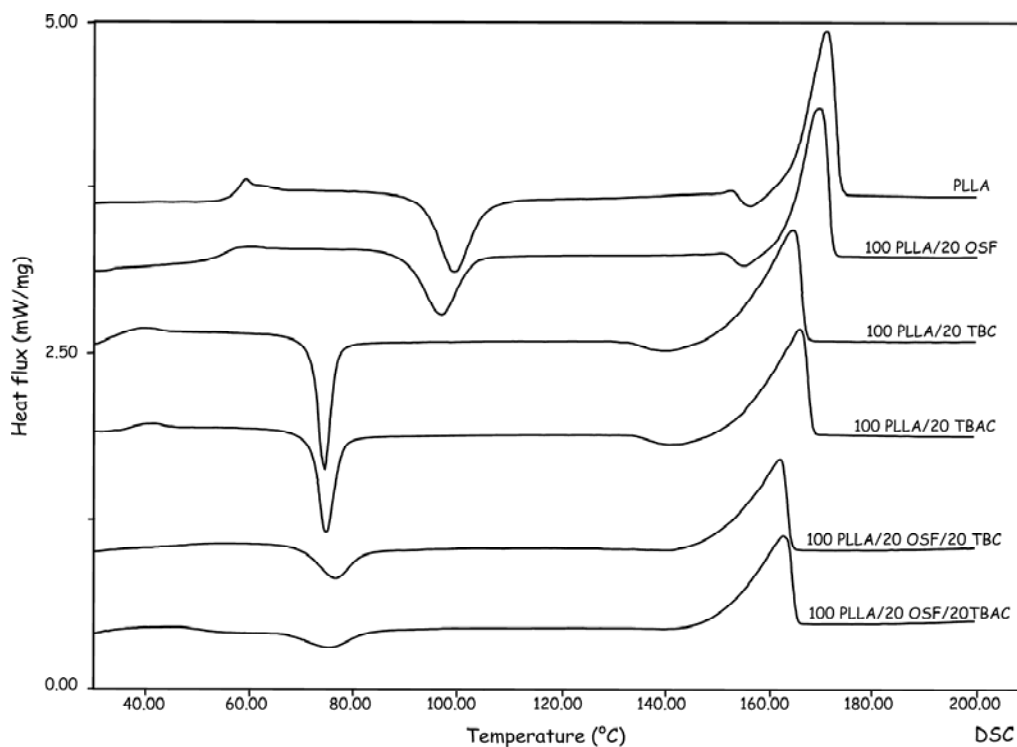
Rezultati i rasprava:

Na slici 1 prikazane su polazne komponente (PLLA i OSF) te isprešani kompoziti s različitim dijelovima punila. Obojenost otpresaka mijenja se, ovisno o sadržaju punila, od bijele do smeđe boje, a dodatak omekšavala olakšava ekstrudiranje i prešanje PLLA.



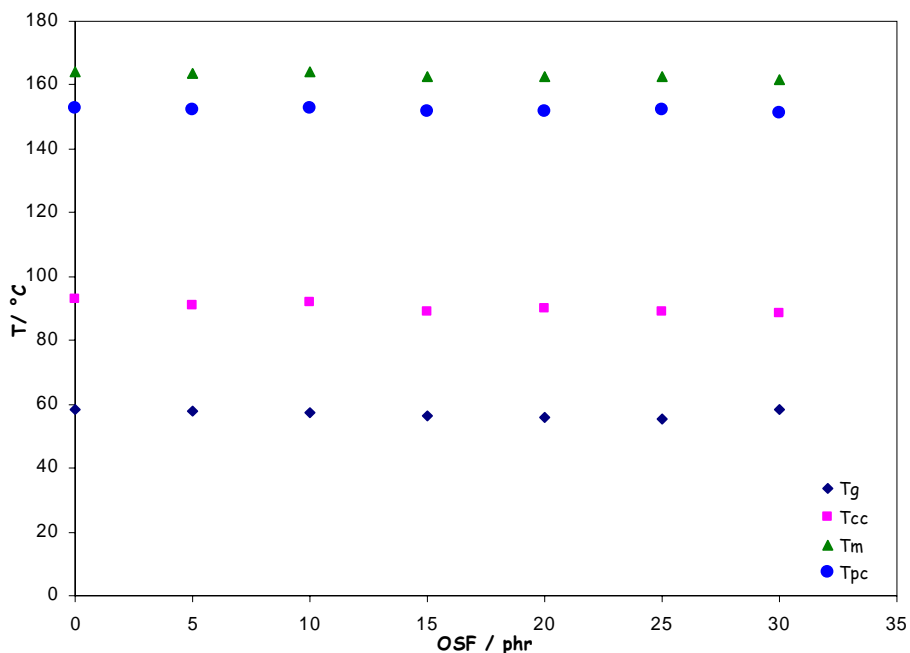
Slika 1. Čisto brašno koštica masline (OSF), PLLA i isprešani uzorci kompozita sa različitim dijelovima OSF

Analizom DSC krivulja od kojih su neke prikazane na slici 2, utvrđeno je da je PLLA kristalast polimer, sa staklištem pri 58 °C i talištem pri 164 °C. Toplina taljenja je $44,8 Jg^{-1}$ iz čega slijedi da je udjel kristalične faze 14%. Tijekom zagrijavanja, nakon staklišta dolazi do hladne kristalizacije pri 95 °C i kristalizacije prije tališta pri 153 °C.



Slika 2. DSC krivulje kompozita različitog sastava

Utjecaj punila na temperature prijelaza PLLA prikazan je na slici 3. Vidljivo je da punilo nema utjecaj na T_g , T_{cc} , T_{pc} i T_m PLLA. Promjene entalpija kristalizacije tijekom zagrijavanja vjerojatno su rezultat djelovanja punila kao nukleacijskog agensa, ali mogu biti i rezultat promjene kristalične strukture polimerâ, pa tako i PLLA.¹⁰ Izgled DSC krivulja se u odnosu na čisti PLLA bitno ne mijenja.



Slika 3. Ovisnost staklišta, temperature hladne kristalizacije, temperature prije taljenja i tališta PLLA u PLLA/OSF kompozitima o sadržaju OSF-a

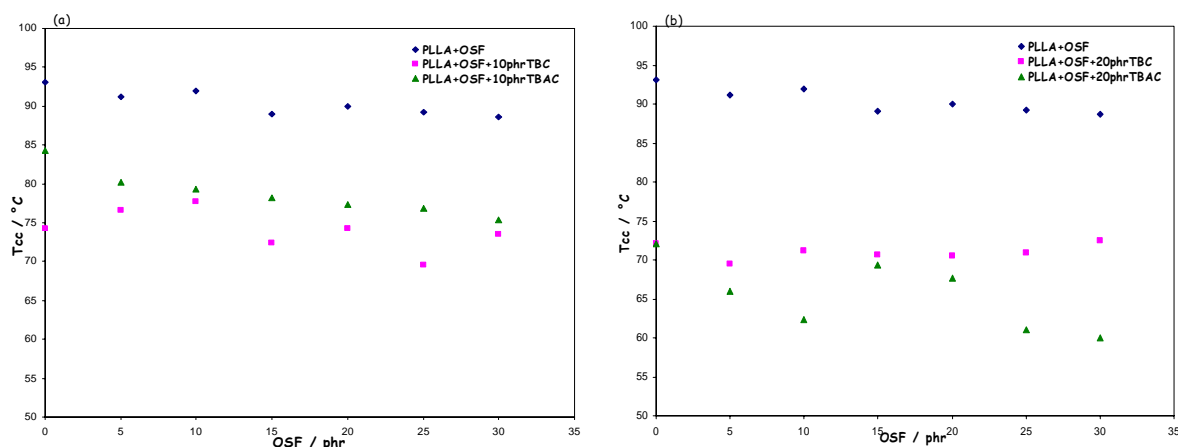
U tablici 1 prikazan je utjecaj omekšavala na toplinska svojstva čistog PLLA. Dodatkom omekšavala (TBC ili TBAC) T_g se snižava ispod temperaturnog područja rada DSC-4 i ne može se odrediti, ali se u pravilu povećanjem sadržaja pomiče k nižim temperaturama. Ostale karakteristične temperature prijelaza (T_{cc} , T_{pc} , T_m) omekšanog PLLA također se snižavaju dodatkom omekšavala. U prisustvu omekšavala temperaturno područje hladne kristalizacije se sužava i pomiče k nižim temperaturama iz čega se može zaključiti da omekšavalo također djeluje kao nukleacijski agens jer povećava pokretljivost molekulskih lanaca amornog dijela kristalastog polimera. Dodatkom omekšavala širi se područje kristalizacije prije taljenja i povećava pripadajuća entalpija (slika 2, tablica 1).

Tablica 1. Rezultati DSC analize neomekšanog PLLA i omekšanog PLLA

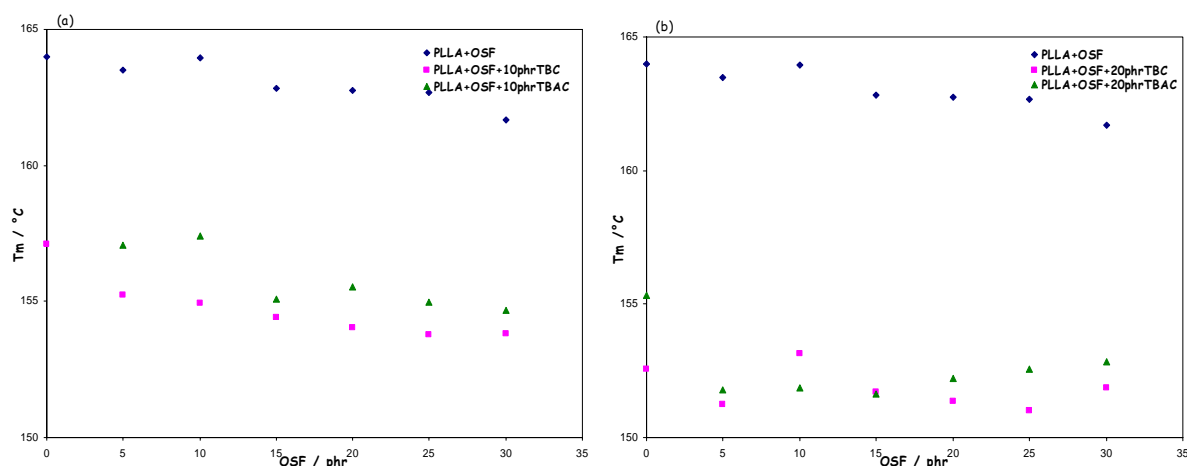
Sastav / phr	$T_g/$ °C	$\Delta C_p/$ $Jg^{-1}°C^{-1}$	$T_{cc}/$ °C	$\Delta H_{cc}/$ Jg^{-1}	$T_{pc}/$ °C	$\Delta H_{pc}/$ Jg^{-1}	$T_m/$ °C	$\Delta H_m/$ Jg^{-1}
PLLA	58	0,3003	93	-29,0	153	-2,6	164	44,7
PLLA/TBC								
100 / 10	-	-	74	-19,5	140	-2,5	157	46,3
100 / 20	-	-	72	-22,0	133	-3,4	153	45,9
PLLA/TBAC								
100 / 10	-	-	84	-24,4	143	-3,5	165	43,9
100 / 20	-	-	72	-20,2	135	-3,7	155	42,1

Analizom omekšanih PLLA/OSF kompozita s TBC-om ili TBAC-om nije uočena značajna razlika između navedenih omekšavala, što se vidi iz DSC krivulja na slici 2. U prisustvu obaju omekšavala uočava se pomak temperature kristalizacije i tališta prema nižim vrijednostima kao što je bio slučaj i kod omekšanog PLLA. Intenzitet pikova hladne kristalizacije se smanjuje, te se ne uočava kristalizacija koja prethodi taljenju. Istovremeni dodatak punila i omekšavala rezultirao je na neki način sinergističkim djelovanjem.

Utjecaj omekšavala i punila na T_{cc} i T_m PLLA/OSF kompozita prikazan je na slikama 4 i 5. Promjena, odnosno snižavanje T_{cc} i T_m u omekšanim PLLA/OSF kompozitima rezultat je uglavnom dodatka omekšavala i tek se neznatno snižavaju povećanjem sadržaja OSF.



Slika 4. Ovisnost T_{cc} o sadržaju TBC(TBAC) u omekšanim PLLA/OSF kompozitima: (a) 10 phr TBC(TBAC), (b) 20 phr TBC(TBAC)



Slika 5. Ovisnost T_m o sadržaju TBC(TBAC) u omekšanim PLLA/OSF kompozitima: (a) 10 phr TBC(TBAC), (b) 20 phr TBC(TBAC)

Svaki od ovih dodataka (OSF, TBC i TBAC), pojedinačno povećava kristaličnost PLLA s 14% na 24...29%. U kompozitima gdje su prisutni OSF i TBC(TBAC) kristaličnost doseže još veće vrijednosti, tablica 3.

Tablica 3. Kristaličnost PLLA kompozita određena na temelju rezultata DSC analize

Sastav / phr PLLA/OSF/TBC	X_c / %
100 / 0 / 0	14
100 / 5 / 0	19
100 / 10 / 0	15
100 / 15 / 0	18
100 / 20 / 0	20
100 / 25 / 0	20
100 / 30 / 0	24
100 / 0 / 10	29
100 / 0 / 20	26
PLLA/OSF/10TBC	
100 / 5 / 10	24
100 / 10 / 10	25
100 / 15 / 10	25
100 / 20 / 10	27
100 / 25 / 10	32
100 / 30 / 10	29
PLLA/OSF/20TBC	
100 / 5 / 20	32
100 / 10 / 20	35
100 / 15 / 20	37
100 / 20 / 20	35
100 / 25 / 20	32
100 / 30 / 20	37

Sastav / phr PLLA/OSF/TBC	X_c / %
100 / 0 / 0	14
100 / 5 / 0	19
100 / 10 / 0	15
100 / 15 / 0	18
100 / 20 / 0	20
100 / 25 / 0	20
100 / 30 / 0	24
100 / 0 / 10	19
100 / 0 / 20	24
PLLA/OSF/10TBC	
100 / 5 / 10	21
100 / 10 / 10	21
100 / 15 / 10	22
100 / 20 / 10	20
100 / 25 / 10	23
100 / 30 / 10	25
PLLA/OSF/20TBC	
100 / 5 / 20	31
100 / 10 / 20	39
100 / 15 / 20	46
100 / 20 / 20	45
100 / 25 / 20	42
100 / 30 / 20	44

Vidi se da kristaličnost raste povećanjem sadržaja i jednog i drugog omekšavala u kompozitima. Ova pojava može se objasniti i naknadnom hladnom kristalizacijom tijekom stajanja (starenja) zbog temperatura staklastog prijelaza bliskih sobnoj temperaturi, pri čemu se volumen amorfne faze smanjuje, a kristalizacija prisiljava omekšavalo na migraciju¹¹. Porast kristaličnosti dodatkom punila rezultat je činjenice da se punila ponašaju kao nukleacijski centri.² Čini se da pri manjem sadržaju omekšavala (10 phr) veći utjecaj na kristaličnost ima TBC, a pri većem (20 phr) veći je utjecaj TBAC-a.

Nepravilnosti u rezultatima, tj. osipanje rezultata, vjerojatno su posljedica neravnomjerne disperzije punila unutar matrice polimera zbog načina preradbe i/ili slabe adhezije između polarnog punila i nepolarne matrice. Poboljšanje disperzije punila i adhezije između punila i matrice može se postići odgovarajućim kompatibilizatorom.

Zaključak:

Optimalni uvjeti ekstruzije PLLA kompozita bili su 180°C i broj okretaja pužnih vijaka od 70 o/min. Obojenost ekstrudata mijenja se sa povećanjem sadržaja punila od bijele do smeđe boje.

Staklište, talište i temperatura hladne kristalizacije PLLA u uzorcima ne ovisi o sadržaju punila.

U PLLA/OSF kompozitima omekšanim TBC-om i TBAC-om sniženje tališta je nešto veće nego kod samo omekšanog PLLA, ali nedovoljno da bi se zaključilo o sinergističkom učinku punila i omekšavala.

Svaki od dodataka OSF, TBC i TBAC, pojedinačno, povećava kristaličnost PLLA s 14% na 24...29%, dok u uzorcima gdje su prisutni i OSF i TBC(TBAC) kristaličnost se povećava iznad 40%.

Analizom rezultata vidi se da ne postoji značajna razlika u utjecaju TBC-a i TBAC-a na toplinska svojstva PLLA kompozita.

Literatura:

1. Y. Ikada, H. Tsuji, *Macromol. Rapid Comm.* **21** (2000) 117-132
2. F. P. La Mantia, N. Tzankova Dintcheva, M. Morreale, *Workshop on Recycling of Polymeric Materials*, 3 i 4. 07. 2003., Karlsruhe, Njemačka, Zbornik radova, A2-1.
3. M. S. Huda, L. T. Drzal, M. Misra, A. K. Mohanty, *J. Appl. Polym. Sci.* **102** (2006) 4856–4869
4. L. Averous, N. Boquillon, *Carbohydrate Polymers* **56** (2004) 111–122
5. L. V. Labrecque, R. A. Kumar, V. Dave', R. A. Gross, S. P. Mccarthy, *J. Appl. Polym. Sci.* **66** (1997) 1507-1513
6. Z. Kulinski, E. Piorkowska, *Polymer* **46** (2005) 10290–10300
7. N. Ljungberg, B. Wesslen, *J. Appl. Polym. Sci.* **86** (2002) 1227–1234
8. M. Erceg, T. Kovačić i I. Klarić, *Matrib 2003.*, 26.-28.06.2003. V. Luka, Zbornik radova, str. 33-37.
9. T. Ke, X. Sun, *J. Appl. Polym. Sci.* **81** (2001) 3069-3082
10. M. L. Di Lorenzo, *J. Appl. Polym. Sci.* **100** (2006) 3145-3151
11. N. Ljungberg, B. Wessle'n, *Polymer* **44** (2003) 7679–7688