

mgr. inż. Ramin Hosseinnezhad
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk w
Łodzi

ROZPRAWA DOKTORSKA

Biokompozyty z Nanowłóknami Wytwarzanymi Podczas Ścinania i Krystalizacji Indukowanej Ścinaniem

STRESZCZENIE

W związku z rosnącą świadomością szkodliwych wpływów na globalne środowisko opracowywana jest gama nowych materiałów polimerowych, zwłaszcza materiałów biodegradowalnych i wytwarzanych z surowców odnawialnych. W przeciwieństwie do konwencjonalnych polimerów, biodegradowalne polimery można przekształcić w biomasę lub dwutlenek węgla i wodę. Rynek mieszanin biopolimerów również powiększa się w sposób ciągły. Powszechnie wiadomo, że zastosowanie kilku polimerów połączonych w mieszaninę pozwala na uzyskanie kilku zalet, w szczególności połączenia najlepszych ich właściwości. Niemniej jednak mieszaniny posiadają pewne wady, głównymi wadami mieszanin polimerów są mała możliwość kontroli morfologii i niska adhezja międzyfazowa, które utrudniają otrzymywanie mieszanin o dobrych właściwościach. Przewycięzenie tego problemu można osiągnąć poprzez przekształcenie mieszanin polimerów w kompozyty in-situ. Praca ta wprowadza nową koncepcję generowania in situ całkowicie polimerowych nanokompozytów („all-polymer”), w której nanowłókna jednego polimeru powstają wewnątrz drugiego polimeru wskutek ścinania podczas przetwarzania w stanie stopionym. Zestalenie nanowłóknistych wtrąceń odbywa się poprzez krystalizację indukowaną ścinaniem, wszystko podczas przetwarzania. Koncepcja ta umożliwi tworzenie „zielonych, całkowicie polimerowych” nanokompozytów w jednym etapie przetwarzania dla szeregu biopolimerów. Podstawowym celem naukowym tych badań było opracowanie metodyki umożliwiającej precyzyjną kontrolę

morfologii fazowej zdyspergowanych wtrąceń polimerowych oraz matrycy polimerowej podczas przetwarzania kompozytu „green all-polymer” poprzez konwersję mieszanek polimerowych do kompozytów in-situ.

Zaproponowano i rozwinięto koncepcję „generowania in situ całkowicie polimerowych nanokompozytów” dla szeregu biopolimerów, a mianowicie polilaktydu (PLA), polihydroksyalkanianu (PHA), poli(adypinianu butylenu-ko-bursztynian-ko-glutaran-ko-tereftalan) (PBASGT), poli(adypinian butylenu-ko-tereftalan butylenu) (PBAT), poliamid pochodzenia biologicznego (PA), poli(bursztynian 1,4-butylenu) (PBS) i poli(ϵ -kapolakton) (PCL). Następnie wytworzono ekologiczne nanokompozyty biopolimerowo-biopolimerowe. Stwierdzono kluczową rolę zastosowania dużej szybkości ścinania w celu precyzyjnej kontroli morfologii faz rozproszonych wtrąceń polimerowych. Zastosowanie dużej szybkości ścinania ułatwia dwa równoczesne procesy, a mianowicie przejście od morfologii kropelkowej do włóknistej, a następnie natychmiastową stabilizację utworzonej morfologii włóknistej poprzez jej indukowaną ścinaniem krystalizację. Stwierdzono, że wskaźniki lepkości i elastyczności oraz interakcje międzyfazowe są głównymi czynnikami dominującymi w tworzeniu się morfologii rozproszonych wtrąceń polimerowych. W celu szerokiego zróżnicowania lepkością układów formujących, użyto Joncryl ADR4400 jako kompatybilizatora dla mieszanin polimerowych i jako przedłużacza łańcucha dla matrycy polimerowej przed zmieszaniem z drugim polimerem. Ponadto stosowano również polimery o zróżnicowanych lepkościach. Wykazano, że istnieją górne i dolne granice dla stosunków lepkości i elastyczności zapewniających wydajne tworzenie włókienek in situ. Wraz ze spadkiem tych parametrów tworzą się cieńsze i dłuższe nanowłókna polimerowe, a ostatecznie rozwija się sieć nanowłókien. Poniżej dolnej granicy utworzone bardzo cienkie nanowłókna stają się niestabilne, a ich przepływowi w procesie przetwórczym towarzyszy rozpad na subnanokropelki. Na przykład krytyczne wartości wskaźników lepkości i elastyczności w

odniesieniu do systemu PLA/PA mieszczą się odpowiednio w zakresie 0,3–2,8 i 2,0–15,0. Krystalizacja indukowana ścinaniem umożliwiła stabilizację drobnych nanowłókien fazy polimerowej natychmiast po zastosowaniu dużej szybkości ścinania bez późniejszego chłodzenia. Wykazano, że ścinanie zwiększa temperaturę nieizotermicznej krystalizacji wtrąceń polimerowych. W szczególności ścinanie przy 300 s^{-1} doprowadziło do wzrostu nieizotermicznej temperatury krystalizacji PBAT, PBASGT, PBS i PHA odpowiednio o 20, 25, 30 i $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. W niektórych przypadkach (PASGT, PBAT) zaobserwowano powstawanie centrów samozarodkowania odpowiedzialnych za pamięć topnienia, co dodatkowo przyczyniło się do indukowanej ścinaniem krystalizacji wtrąceń.

Stwierdzono, że na krystalizację nanowłókien wywołaną ścinaniem ma wpływ lepkość wtrąceń. Na przykładzie PA zbadano, że im wyższa lepkość PA, tym bardziej znaczący wzrost temperatury krystalizacji i węższy zakres temperatur, w których zachodzi proces krystalizacji. Zastosowanie dużej szybkości ścinania zmniejszyło ten przedział temperatury krystalizacji dla stopionego PA o 30°C . Odkryto również, że naprężenie ścinające korzystnie wpływa na szybkość i gęstość zarodkowania, a nie na wzrost kryształów. Krystalizacja wywołana ścinaniem spowodowała utworzenie porządku orientacji nanowłókien wytwarzanych in situ, co jest ważne dla uzyskania rzeczywiście wzmacniającego komponentu, ponieważ jego właściwości różnią się od właściwości materiału nieorientowanego. Szybka krystalizacja wywołana w podwyższonych temperaturach zapobiegła również niestabilności nanowłókien wytworzonych in situ w postaci pogrubiania końców, pękania i kurczenia się. W rezultacie uzyskano nanowłókna o znacząco wysokich współczynnikach kształtu, tworzących sieć 3D przy niskich stężeniach fazy mniejszościowej.

Taka morfologia sieci nanowłókna-matryca doprowadziła do wyjątkowego połączenia wytrzymałości, modułu i plastyczności. Co więcej, ta fizycznie splątana sieć nanowłókien umożliwiła hybrydyzację poprzez tworzenie wzajemnie przenikającej się sieci włókien, a także

tworzenie wielokształtowych polimerów z pamięcią kształtu (SMP) z niekowalencyjnymi wiązaniami między domenami przełączającymi i stałymi. Ta struktura sieci wykazała znaczny wzrost lepkości na rozciąganie powyżej liniowego obszaru lepkoelastycznego podczas jednoosiowego odkształcenia rozciągającego, znanego jako wzmocnienie odkształceniem. Jako przykład niezwykle ulepszonych właściwości mechanicznych, kompozyt PLA/PBAT (94/6) generowany in situ, w porównaniu z mieszaniną, wykazał 1,4-krotny wzrost modułu Younga, 1,1-krotny wzrost granicy plastyczności, 1,7-krotny wzrost wytrzymałości na rozciąganie, 1,3-krotny wzrost naprężenia przy zerwaniu i 10-krotny wzrost odkształcenia przy zerwaniu.

Badano ewolucję mikrostruktury oraz mechanizmy deformacji plastycznej i fragmentacji lameli krystalicznych dla mieszanek i nanokompozytów. Zmiana morfologii z krople/matryca na fibryle/matryca, jak również wzrost stężenia mniejszościowej fazy polimerowej, doprowadziły do stopniowego przejścia od pojedynczych rys naprężeniowych do intensywnego tworzenia się rys naprężeniowych, po którym nastąpił wspólny rozwój rys naprężeniowych i pasm ścinania oraz wreszcie do tworzenia się tylko pasm ścinania. Dzięki powstawaniu tzw. nieaktywnych pasm ścinania nasiliło się tempo zarodkowania rys naprężeniowych. Obecność nanowłókien zatrzymuje propagację rys naprężeniowych, stabilizuje je i utrudnia pęknięcie poprzez połączenie obu brzegów rys i pęknięć. W związku z tym gęstość rys naprężeniowych może dochodzić nawet do kilkudziesięciu na $1\ \mu\text{m}$ w strefie powstawania szyjki. Ponadto wykazano, że w przypadku nanomieszanin podczas deformacji zachodzi rozległa fragmentacja lameli krystalicznych, podczas gdy w przypadku nanokompozytu fragmentacja jest zahamowana w szerokim zakresie odkształceń. Ta ograniczona fragmentacja ułatwia plastyczną deformację nanokompozytów i jest powiązana z siecią nanofibryl fazy mniejszościowej, która skutecznie przenosi lokalne naprężenia na lamele polimeru matrycy, wymuszając ich lokalną deformację.

Dodatkową poprawę właściwości mechanicznych nanokompozytów osiągnięto poprzez wprowadzenie nowej konfiguracji hybrydowej, czyli przenikających się sieci nanowłókien. Sieć hybrydowa została wytworzona poprzez połączenie wytrzymałych, generowanych in situ nanowłókien PBS ze sztywnymi, gotowymi nanowłóknami otrzymanymi w osobnym procesie elektroprzędzenia polioksymetylenu (POM). Jako matrycę wybrano PLA, a stężenie składników PBS i POM wynosiło 10% wag., co wystarczało aby utworzyć ciągłą sieć włókien. Włókna POM działały jako efektywne miejsca zarodkowania dla generowanych in situ włókien PBS, co prowadziło do dodatkowego wzrostu ich temperatury krystalizacji i stopnia krystaliczności. Przyczyniło się to również do opóźnionej relaksacji włókien PBS podczas krystalizacji indukowanej ścinaniem i zachowania osiągniętego stopnia wydłużenia włókien PBS.

Uzyskano właściwości mechaniczne z pozytywnym efektem hybrydowym, wyższe właściwości niż wynikające z addytywności reguły mieszania. W porównaniu z mieszanką hybrydową kompozyt hybrydowy charakteryzował się 1,4-krotnym wzrostem modułu sprężystości, 1,2-krotnym wzrostem granicy plastyczności, 1,3-krotnym wzrostem udarności na rozciąganie oraz 4-krotnym wzrostem odkształcenia przy zerwaniu.

W rezultacie tych badań stworzono potrójny hybrydowy nanokompozyt z pamięcią kształtu z wykorzystaniem mieszanki nanowłókien PLA/PBAT/celulozy (CNF). Fibrylacja in situ rozproszonego składnika PBAT sprzyjała tworzeniu bardziej efektywnych fizycznych splątań na powierzchniach międzyfazowych ze względu na ich większą specyficzną powierzchnię międzyfazową w porównaniu z wypełniaczami rozproszonymi w kroplach, pełniącymi rolę fizycznych wiązań sieciujących (węzłów sieci). Wprowadzenie CNF zwiększyło konwersję kropelek PBAT do nanowłókien podczas ścinania. W konsekwencji powstały cieńsze i dłuższe nanowłókna PBAT, powodując silniejsze oddziaływanie na powierzchniach styku PLA-PBAT i PBAT-CNF. Wytworzony in-situ kompozyt z pamięcią

kształtu wykazał drastycznie wyższe wartości współczynników powrotu odkształceń, współczynników trwałych odkształceń, szybszego powrotu do stanu początkowego i lepszych właściwości mechanicznych w porównaniu z mieszaniną.