

Joanna Bojda

Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences,
Sienkiewicza 112, 90 363, Lodz, Poland

Wpływ odkształcenia ścinającego na krystalizację polimerów biodegradowalnych

Streszczenie w języku polskim

W ramach pracy doktorskiej zbadano krystalizację pod wpływem odkształcenia ścinającego szeregu polilaktydów (PLA), w tym komercyjnych PLA o zbliżonych masach molowych, z wagowo średnimi masami, M_w , 128 kg/mol i 109.5 kg/mol, lecz różnej zawartości D-laktydu odpowiednio 2.8% i 1.5%, jak również optycznie czystych poli(L-laktydów) (PLLA) zsyntezowanych w CBMiM PAN. W tym ostatnim przypadku badano PLLA o różnych masach molowych, o strukturze gwiaździstej, i ich liniowe odpowiedniki. Badano również krystalizację komercyjnego, losowego kopolimeru – poli(adypinianu-ko-tereftalanu butylenu) (PBAT) o M_w 67 kg/mol i zawartości jednostek powtarzalnych aromatycznych i alifatycznych odpowiednio 48.4 %mol. i 51.6 %mol. Zbadano nieizotermiczną krystalizację tych polimerów w trakcie ochładzania z szybkościami 10 °C/min i 30 °C/min pod wpływem odkształcenia ścinającego z różnymi szybkościami ścinania w różnych temperaturach. Analizowano kinetykę krystalizacji metodą depolaryzacji światła. Strukturę i właściwości termiczne skryształizowanych materiałów badano: metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej, mikroskopii świetlnej oraz skaningowej elektronowej, metodami rentgenowskimi, a także za pomocą rozpraszania światła pod małymi kątami. W przypadku gwiaździstych PLLA i ich liniowych odpowiedników o zbliżonych masach molowych, badano także krystalizację statyczną, izotermiczną i nieizotermiczną, z wykorzystaniem skaningowej kalorymetrii różnicowej oraz mikroskopii świetlnej. W szczególności wyznaczano zależności szybkości wzrostu sferolitów od temperatury.

Odkształcenie ścinające wywołało krystalizację komercyjnych PLA, a także PLLA, podczas ochładzania z szybkościami, przy których nie zachodziła krystalizacja statyczna, 10 °C/min i 30 °C/min w przypadku PLA, i 30 °C/min w przypadku PLLA. Ponadto nasiliło krystalizację PLLA podczas ochładzania z szybkością 10 °C/min, co odzwierciedliło się w podwyższeniu temperatury maksymalnej szybkości krystalizacji, a także osiągniętej krystaliczności.

Jakkolwiek krystalizacja pod wpływem odkształcenia ścinającego zależała od warunków ścinania, a także od szybkości ochładzania, to w przypadku komercyjnych PLA mniejsza zawartość D-laktydu intensyfikowała krystalizację, jednakże maksymalna krystaliczność osiągnięta w tych polimerach była podobna i wynosiła 39 %wag. Przy tym, odkształcenie spowodowało w tych polimerach głównie nasilenie zarodkowania punktowego, co skutkowało brakiem orientacji kryształów.

Pokazano również, że podczas statycznej krystalizacji gwiaździsta struktura makrocząsteczek PLLA spowolniła znacznie wzrost sferolitów w przypadku polimerów o M_w około 120 kg/mol, w zakresie temperatury (120–145) °C. Szybkość wzrostu sferolitów PLLA o $M_w > 200$ kg/mol była mniejsza niż sferolitów PLLA o M_w około 120 kg/mol, lecz gwiaździsta struktura nie miała na nią wpływu. Ponadto jedynie w liniowym PLLA o M_w 121 kg/mol zaobserwowano I reżim krystalizacji. W warunkach izotermicznych PLLA o M_w około 120 kg/mol osiągnęły wyższą krystaliczność niż PLLA o $M_w > 200$ kg/mol. Różnice w szybkości wzrostu sferolitów PLLA odzwierciedliły się w kinetyce ich krystalizacji izotermicznej, a także w nieizotermicznej krystalizacji podczas ochładzania i osiągniętej krystaliczności.

Jakkolwiek na krystalizację PLLA wpływały warunki odkształcenia ścinającego i szybkości ochładzania, to wpływ odkształcenia zależał od masy molowej, a także od struktury makrocząsteczek. Odkształcenie ścinające silniej intensyfikowało krystalizację PLLA o $M_w > 200$ kg/mol niż krystalizację PLLA o M_w około 120 kg/mol. W przypadku tych ostatnich odkształcenie bardziej nasiliło krystalizację gwiaździstych PLLA niż liniowego PLLA. Natomiast krystalizacja liniowego PLLA o M_w 240 kg/mol była podobna, a nawet nieco silniejsza niż jego gwiaździstego odpowiednika o zbliżonej M_w , lecz o mniejszej z-średniej masie molowej, M_z . Ponadto w PLLA zaobserwowano orientację kryształów i agregaty polikrystaliczne zarodkowane na fibrylarnych zarodkach. Zatem nastąpiła nie tylko intensyfikacja, lecz i zmiana charakteru zarodkowania.

W przypadku PBAT odkształcenie ścinające podwyższyło temperaturę maksymalnej szybkości krystalizacji, natomiast stopień krystaliczności uległ jedynie niewielkiemu zwiększeniu, czemu towarzyszyło marginalne zwiększenie średniej grubości lamel. Badania struktury nie wykazały orientacji kryształów, a jedynie zmniejszenie rozmiarów sferolitów, co wskazało, że nastąpiła jedynie intensyfikacja zarodkowania punktowego.