

Wpływ procesu wtryskiwania na rozciąganie detali z poliaktydu

Marek Jątrzykowski, Sławomir Obidziński, Łukasz Minarowski

W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu parametrów procesu wtryskiwania na stabilność wytrzymałości na rozciąganie detali z polilaktydu (PLA) przechowywanych w płynie Sorensena. Detale wytworzono za pomocą tradycyjnej wtryskarki. Podczas procesu wtryskiwania sterowano wybranymi parametrami procesu. Uzyskano w ten sposób struktury o różnym stopniu upakowania. Po procesie wtryskiwania detale zanurzono w płynie Sorensena, symulując sytuację aplikacji biomedycznych. Oceniano wpływ parametrów wtryskiwania na wartości wybranych cech mechanicznych po różnym okresie przetrzymywania detali w płynie Sorensena. Stwierdzono wpływ parametrów procesu wtryskiwania na wytrzymałość na rozciąganie detali z PLA.

Polimer PLA jest obecnie jednym z najbardziej popularnych bioresorbowalnych. Ze względu na rozkład pod wpływem działania wody i płynów fizjologicznych (degradacja hydrolytyczna) wzbudził on zainteresowanie materiałoznawców z obszaru biomateriałów [1, 2]. Obecnie jest on szeroko wykorzystywany w aplikacjach medycznych (wszczepy podskórne, skafoldy, nici chirurgiczne, stenty, nośnik leków do kontrolowanego uwalniania, klamry, klipsy, maski chirurgiczne, opatrunki, kompresy, odzież dla personelu medycznego, pieluchy, chusteczki higieniczne, waciki kosmetyczne [3–5]. Pomimo wielu zalet nie jest on jednak pozbawiony wad, z których ważniejsze to sztywność, kruchość, łatwość sorpcji wilgoci oraz możliwość częściowej degradacji podczas przetworstwa [6, 7]. Jednym z głównych problemów wykorzystywania PLA w zastosowaniach biomedycznych są jego niedostateczne wla-

ściwości mechaniczne [8, 9] (np. wytrzymałość na rozciąganie R_m ok. 30 MPa). Dodatkowo traci on swoje właściwości w wyniku degradacji hydrolytycznej [10, 11], co sprawia, że staje się mało przydatny w zastosowaniach konstrukcyjnych. Można jednak sterować czasem jego rozkładu [12], a tym samym utrzymać jego właściwości mechaniczne na określonym poziomie przez określony czas. Z danych literaturowych [7] wynika, że czasem rozkładu PLA można sterować np. poprzez zmianę jego masy cząsteczkowej. Zwiększając masę cząsteczkową, można zahamować (spowolnić) jego rozkład, a tym samym utrzymać przez dłuższy czas właściwości mechaniczne na pożądanym poziomie. Mając na uwadze fakt, że PLA jest tworzywem termoplastycznym, jego masę cząsteczkową można w pewnym zakresie zmienić również w procesie przetwarzania. Przyjmując, że masa cząsteczkowa w uproszczeniu to stosunek masy próbki do liczby makrocząsteczek, można założyć, że sterując parametrami procesu wtrysku można uzyskać zróżnicowany stopień zagęszczenia (upakowania) struktury wtryskiwanych detali. Efekt taki można uzyskać np. poprzez odpowiednią kombinację czasu i ciśnienia docisku.

Wykonano próby technologiczne wtryskiwania detali z PLA z zastosowaniem zmiennych parametrów tego procesu. Następnie oceniono właściwości mechaniczne wytworzonych detali w zależności od parametrów procesu wtryskiwania oraz czasu przechowywania ich w roztworze Sorensena. Celem tych badań była ocena, czy możliwe jest sterowanie właściwościami mechanicznymi PLA poprzez warunki procesu wtryskiwania (w szczególności utrzymanie ich na odpowiednim, zaplanowanym poziomie), mając na uwadze, że PLA ulega stopniowej degradacji hydrolytycznej w wyniku przechowywania go w środowisku wodnym (np. w płynie Sorensena).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA Surowce

Do badań wykorzystano handlowy granulat PLA oznaczony jako 6201D firmy NatureWorks (tabela 1). Przygotowano też płyn Sorensena o składzie podanym w tabeli 2. Roztwory A i B zmieszano w proporcji objętościowej 18,2: 81,8.

Tabela 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne PLA 6201D (informacja producenta)

Właściwość	PLA 6201D	Norma ASTM
Gęstość, g/cm ³	1,24	D792
Lepkość względna	3,1	D792
MI, g/10 min, 210°C	15-30	D1238
Gęstość w stanie płynnym, g/cm ³ , 230°C	1,08	D792
Temperatura topnienia, °C	160-170	D3418
Temperatura zeszklenia, °C	55-60	D3417

Tabela 2. Płyn Sorensena

Roztwór	Składnik	Masa, g	Stężenie, mol/L
A	KH ₂ PO ₄	9,078	1/15
B	Na ₂ HPO ₄ · 2H ₂ O	11,876	1/15

Metodyka badań

Granulat przed wtryskiwaniem suszono w suszarce SHINI SHD-T w temp. 60°C przez 3 h. Po wysuszeniu zasypywano go bezpośrednio do szczelnie zamykanego leja zasypowego wtryskarki Borche BS 60. Wtrysk prowadzono, sterując czasem i ciśnieniem docisku. Czas docisku zmieniano w zakresie 1–4 s, stosując skok 1 s. Ciśnienie docisku zmieniano w zakresie 1–4 MPa, ze skokiem 1 MPa. Wybór czasu i ciśnienia docisku nie był przypadkowy, gdyż z praktyki zakładowej wynikało, że parametry te należą do grupy najbardziej istotnych parametrów procesu i mają decydujący wpływ na jakość użytkową detali wtryskiwanych.

Zakres tych parametrów był dobierany w testach wstępnych. Ich dolny i górny zakres ustalono na podstawie pomiaru masy detali. Najpierw wykonywano wtrysk przy zerowym ciśnieniu i zerowym czasie docisku do momentu uzyskania 90-proc. wypełnienia formy. W ten sposób uzyskano stan wyjściowy niepełnych detali do dalszych prób technologicznych, bez upakowania struktury. Następnie wykonano próby przy minimalnym czasie i ciśnieniu docisku (1 s, 1 MPa). Testy te pozwoliły uzyskać pełne wypraski o minimalnej masie i minimalnym stopniu upakowania struktury. Wybrane wstępne wartości tych parametrów przyjęto za dolne wartości czasu i ciśnienia docisku. Następnie stopniowo zwiększano najpierw ciśnienie docisku przy minimalnym czasie docisku 1 s. Po każdym wtrysku ważono detale, poszukując ich maksymalnej stabilnej masy. Ciśnienie docisku zwiększano do momentu ustabilizowania się maksymalnej masy detali. Dzięki temu określono maksymalne ciśnienie docisku (4 MPa). W ten sam sposób ustalono górny zakres czasu docisku. Przy minimalnym ciśnieniu docisku (1 MPa) stopniowo zwiększano

czas docisku do momentu uzyskania maksymalnej ustabilizowanej masy detali. W ten sposób ustalono górny zakres czasu docisku (4 s). Tak przeprowadzone testy wstępne pozwoliły uzyskać detale o maksymalnej masie, a tym samym o maksymalnym stopniu upakowania struktury (rys. 1).

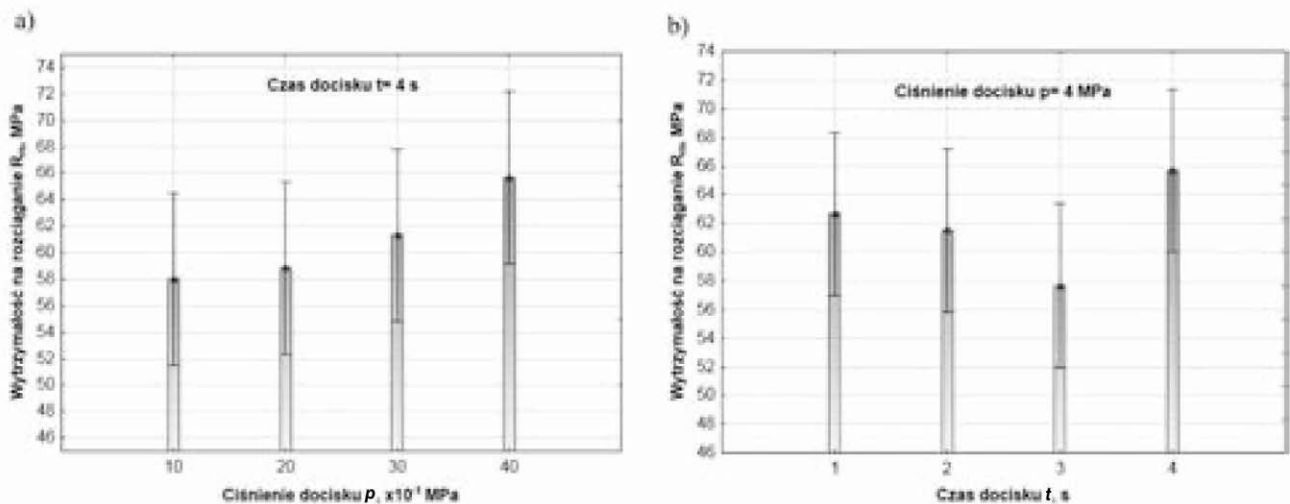
Prowadzenie dłuższych prób przy wyższym ciśnieniu docisku nie miało już sensu, gdyż nie obserwowano przyrostu masy detali. Ciekły stop zastygał w przewężce, tworzył się tam korek z zestalonego polimeru, który blokował dopływ materiału. Dzięki wykonanym testom wstępnym ustalono zakres czasu i ciśnienia docisku. Pozostałe parametry wtrysku były niezmiennie; np. prędkość wtrysku 70%, ciśnienie wtrysku 5 MPa, temp. formy 25°C, temp. stref cylindra 170–190°C.

Do badań przygotowano 2 grupy próbek o wymiarach 30 × 6 × 4 mm. Jedną grupę stanowiły próbki wytworzone pod stałym ciśnieniem docisku wynoszącym 4 MPa i przy zmiennym czasie docisku (1–4 s). Drugą grupę próbek stanowiły detale otrzymane przy stałym czasie docisku równym 4 s i pod zmiennym ciśnieniem docisku (1–4 MPa). Uzyskano w ten sposób próbki o minimalnym, średnim i maksymalnym stopniu zagęszczenia struktury. Tak przygotowane detale zanurzono w roztworze Sorensena. Płyn ten wybrano jako przykładową modelową ciecz fizjologiczną, zakładając że będzie wskaźnikiem określającym tendencje do zachowania się tego typu detali w płynach fizjologicznych. Detale przechowywano w płynie Sorensena przez 2, 4 i 6 tygodni w temp. 37°C, w cieplarni laboratoryjnej. Po upływie poszczególnych okresów detale poddano badaniom w statycznej próbie rozciągania za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z010, zgodnie z normatywną metodyką [13, 14]. Badania prowadzono przy prędkości rozciągania 50 mm/min. Każdą próbę powtórzono 5 razy.

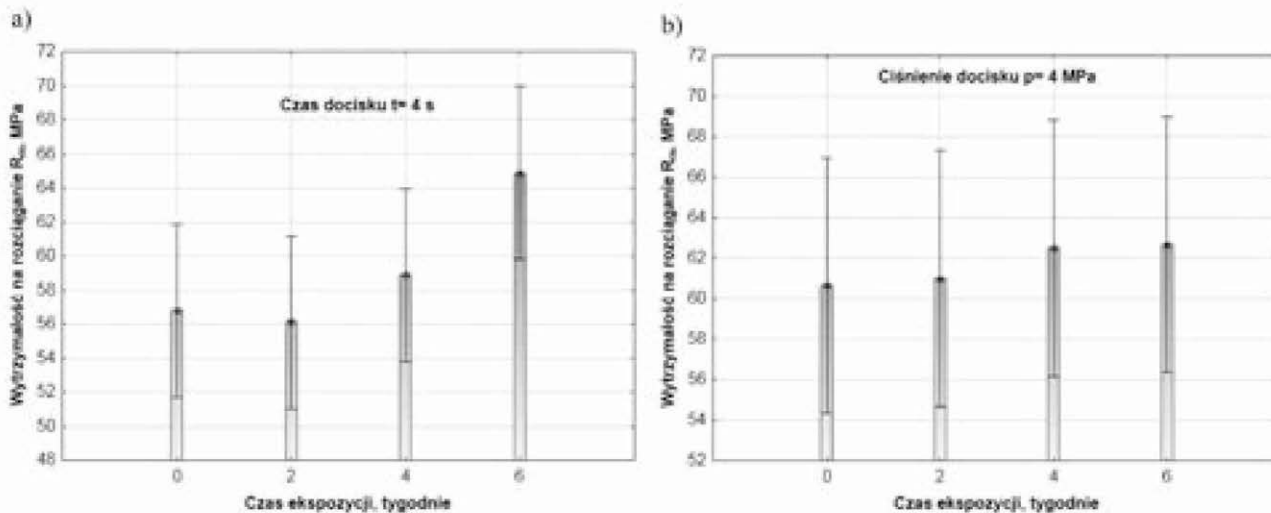
Wyjściowy kształt próbek uniemożliwiał wykonanie próbek zgodnych z normą (ze względu na kształt gniazda w formie wtryskowej), jednak cały proces badawczy zrealizowano zgodnie z normatywną metodyką [14]. Ponadto w wyniku przeprowadzonych testów udało się zarejestrować jedynie wartości siły, przy której dochodziło do zerwania próbki. Na tej podstawie obliczono wytrzymałość na rozciąganie. Nie udało się ustalić granicy plastyczności ani modułu Younga. W analizie wyników pominięto też wpływ absorpcji płynu na zachowanie się próbek, gdyż nie to było głównym celem pracy. Ponadto nie analizowano ewentualnych mechanizmów rozkładu PLA w płynie Sorensena.



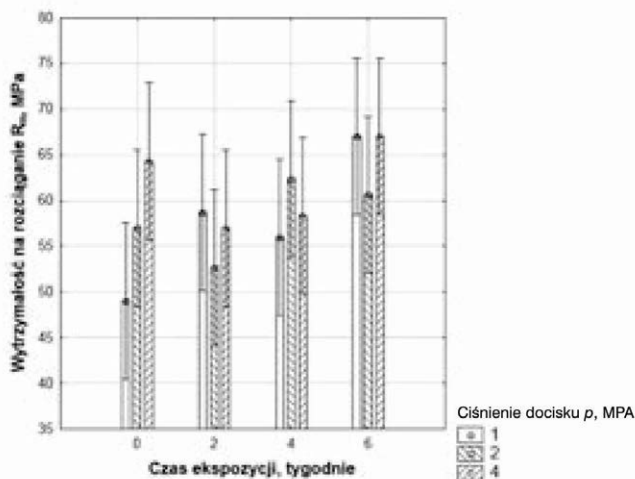
Rys. 1. Widok wtryskiwanych części



Rys. 2. Wytrzymałość na rozciąganie próbek starzonych przez 6 tygodni: a) wykonanych przy zmiennym ciśnieniu docisku, b) wykonanych przy zmiennym czasie docisku



Rys. 3. Wartości wytrzymałości na rozciąganie po różnym okresie ekspozycji w płynie Sorensena: a) dla próbek wykonanych przy zmiennym ciśnieniu docisku (1-4 MPa); b) dla próbek wykonanych przy zmiennym czasie docisku (3 i 4 s)



Rys. 4. Zależność wytrzymałości na rozciąganie próbek od ciśnienia docisku oraz czasu ich przetrzymywania w płynie Sorensena

Uzyskane wyniki poddano obróbce statystycznej w wykorzystaniem programu Statistica 12.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Na rys. 2 przedstawiono wytrzymałość na rozciąganie próbek starzonych w płynie Sorensena przez 6 tygodni. Wyniki na rys. 2a dotyczyły próbek wykonanych przy stałym czasie docisku wynoszącym 4 s oraz zmiennym ciśnieniu docisku. Wraz ze wzrostem ciśnienia docisku obserwowano wzrost wytrzymałości na rozciąganie. Bardzo podobne tendencje zauważono w przypadku próbek wykonanych przy stałym ciśnieniu docisku (4 MPa) i zmiennym czasie docisku (rys. 2b). Można tu było zauważyć lekki spadek wartości R_m dla próbek wykonanych po czasie docisku 3 s, jednak później znowu obserwowano wzrost wytrzymałości na rozciąganie. Przedstawione zależności były zgodne z oczekiwaniami.

Na rys. 3 zilustrowano wytrzymałość na rozciąganie dla próbek po różnym okresie przetrzymywania w płynie Sorensena. Na rys. 3a przedstawiono wyniki badania próbek przygotowanych po stałym czasie docisku 4 s i zmiennym ciśnieniu docisku (1–4 MPa). Na rys. 3b podano wyniki dla próbek formowanych pod stałym ciśnieniem docisku 4 MPa i przy zmiennym czasie docisku (1–4

s). Spodziewano się, że pomimo zmian parametrów wtrysku nastąpi spadek właściwości mechanicznych próbek z PLA, jednak nieoczekiwanie okazało się, że po początkowym spadku wytrzymałości na rozciąganie nastąpił lekki wzrost wartości R_m . Dotyczyło to szczególnie próbek wykonanych przy maksymalnym ciśnieniu i czasie docisku. Tego typu tendencje zauważono dla wszystkich przygotowanych próbek, czego potwierdzeniem są również przykładowe wyniki zamieszczone na rys. 4.

Parametry procesu wtryskiwania mają zatem wpływ na zachowanie się PLA w warunkach jego starzenia w płynach fizjologicznych. Na podstawie uzyskanych danych można ogólnie stwierdzić, że istnieje możliwość sterowania właściwościami PLA narażonego na oddziaływanie cieczy. Taka informacja byłaby bardzo pomocna w procesie technologicznym wtryskiwania elementów z PLA, zwłaszcza w przypadku elementów przeznaczonych do zastosowań medycznych. Bardzo możliwe, że opisane tendencje mogą mieć również swoje odzwierciedlenie w czasie i szybkości rozkładu PLA starzonego w płynach fizjologicznych, jednak tego nie badano.

Próbki nie starzone w płynie Sorensena zachowywały się w sposób spodziewany, tj. wzrost ciśnienia docisku wpływał na zwiększenie wartości R_m . W przypadku próbek poddanych działaniu płynu można było zauważyć zwiększenie wartości R_m pod wpływem określonych wartości ciśnienia docisku (nie musiało to być maksymalne ciśnienie docisku), ale zależało to od czasu przetrzymywania próbek w płynie Sorensena. Na przykład w przypadku krótszych okresów (2 i 4 tygodnie) przetrzymywania PLA w płynie Sorensena uzyskiwano większe wartości R_m dla próbek wtryskiwanych przy ciśnieniu docisku 1 i 2 MPa (ciśnienie niższe od optymalnego), a w przypadku próbek przetrzymywanych dłużej (6 tygodni) przy 4 MPa (optymalne ciśnienie docisku). Inaczej mówiąc, przy krótszym czasie przechowywania próbek w płynie Sorensena uzyskiwano większe wartości R_m dla próbek wtryskiwanych przy mniejszym ciśnieniu docisku. Dopiero dłuższa ekspozycja wymuszała wykonanie próbek przy wyższym ciśnieniu docisku w celu uzyskania większych wartości R_m .

WNIOSKI

Zaobserwowano wpływ ciśnienia i czasu docisku na wytrzymałość na rozciąganie PLA starzonego w płynie Sorensena, przy czym zwiększenie czasu i ciśnienia docisku powodowało zwiększenie wartości R_m . Największe wartości wytrzymałości na

rozciąganie uzyskano dla maksymalnego czasu i ciśnienia docisku. Może to być spowodowane większym stopniem upakowania struktury niż w próbkach wytwarzanych przy mniejszych wartościach ciśnienia i czasu docisku.

W odniesieniu do procesu starzenia próbek w płynie Sorensena stwierdzono początkowy spadek wartości R_m w 2. i 4. tygodniu ekspozycji oraz jej wzrost po 6-tygodniowej ekspozycji.

Przypuszcza się, że uzyskane charakterystyki są związane z mechanizmami rozkładu PLA przechowywanego w roztworze Sorensena. Jednocześnie na podstawie uzyskanych wyników badań można przypuszczać, że możliwe, iż przy odpowiednio dobranych parametrach wtrysku okres utraty właściwości mechanicznych PLA starzonego w płynach fizjologicznych można przesunąć daleko w czasie w sposób programowalny. Miałoby to niezwykle ważne znaczenie, zwłaszcza dla zastosowań PLA w bioinżynierii.

Literatura

- [1] M. Kellomäki, H. Niiranen, K. Puumanen, N. Ashammakhi, T. Waris, P. Törmälä: Biomaterials 2000, 21, 2495.
- [2] A. Orchel, K. Jelonek, J. Kasperczyk, P. Dobrzyński, J. Orchel, Z. Dzierżewicz, Eng. Biomaterials 2008, 81-84, 5.
- [3] M. Jałbrzykowski, I. Krucińska, J.R. Dąbrowski, Composites Theory Practice 2016, 16, nr 2, 84.
- [4] R. Malinowski, Inż. Ochr. Środowiska 2015, 18, nr 2, 215.
- [5] M. Mucha, I. Michalak, M. Tylman, Przem. Chem. 2013, 92, nr 11, 2006.
- [6] D. Garlotta, J. Polym. Environ. 2001, 9, nr 2, 63.
- [7] A. Duda, S. Penczek, Polimery 2003, 48, nr 1, 16.
- [8] J. Chłopek, A. Morawska-Chochół, B. Szaraniec, M. Ziąbka, M. El Fray, Eng. Biomaterials 2008, 81-84, 25.
- [9] J.F. Mano, R.A. Sousa, L.F. Boesel, N.M. Neves, R.L. Reis, Composites Sci. Technol. 2004, 64, 789.
- [10] L.T. Lim, R. Auras, M. Rubino, Prog. Polym. Sci. 2008, 33, nr 8, 820.
- [11] A. Ul Haq Subhani, Influence of the processes parameters on the properties of the polylactides based bio and eco-materials, praca doktorska, INP Toulouse (Francja), 2011.
- [12] R. Malinowski, D. Łubkowski, Inż. Ap. Chem. 2012, 51, nr 1, 10.
- [13] DIN EN ISO 527-1, Tworzywa sztuczne. Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Cz. 1. Zasady ogólne.
- [14] DIN EN ISO 527-2, Tworzywa sztuczne. Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Cz. 2. Warunki badań tworzyw sztucznych przeznaczonych do prasowania, wtrysku i wytłaczania.

Artykuł został opublikowany w czasopiśmie „Przemysł Chemiczny” 96/9(2017), s. 1869–1972.

dr inż. Marek Jałbrzykowski

Katedra Inżynierii Materiałowej i Produkcji
Wydział Mechaniczny, Politechnika Białostocka

dr hab. inż. Sławomir Obidziński

Politechnika Białostocka

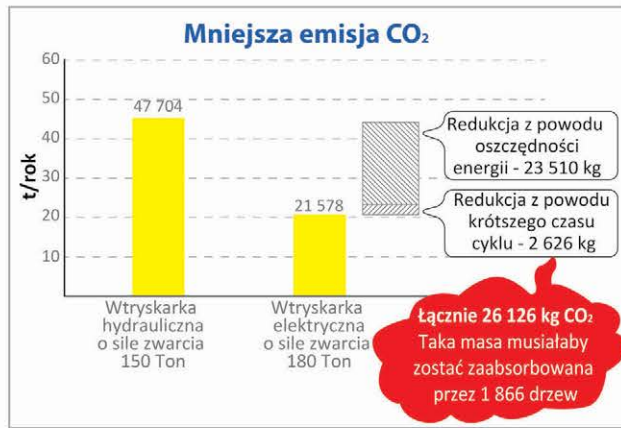
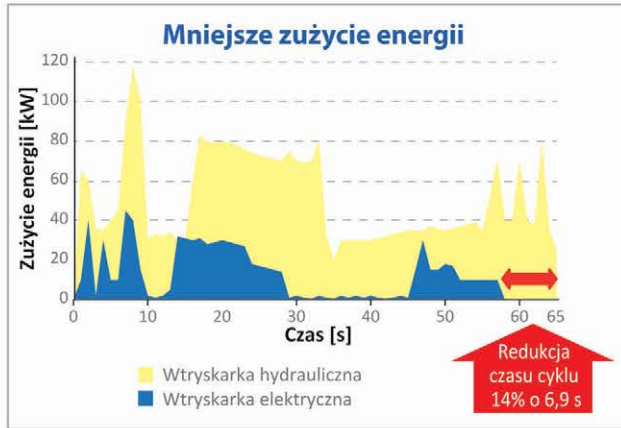
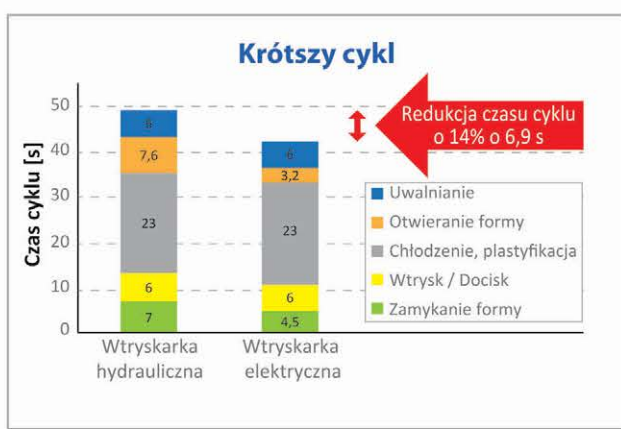
dr n. med. Łukasz Minarowski

Uniwersytet Medyczny w Białymstoku

Japońskie wtryskarki elektryczne JSW



REKLAMA



Wyłączny przedstawiciel
www.wadim.pl