

TATÁR BALÁZS<sup>1</sup>, MÉSZÁROS LÁSZLÓ<sup>1,2</sup>

# OLIGOMER TEJSAV HATÁSA A POLITEJSAV ALAKEMLEKEZÉSI TULAJDONSÁGAIRA

## EFFECT OF OLIGOMERIC LACTIC ACID ON THE SHAPE MEMORY PROPERTIES OF POLYLACTIC ACID

A politejsav (PLA) egy biológiai úton lebontható, alakemlékező tulajdonságokkal is rendelkező polimer, ezért kifejezetten alkalmas orvostudományi alkalmazásokra. Ebben a kutatásban PLA lágyításával változtattuk az alakemlékezés hőmérsékletét, ami szükséges ahhoz, hogy emberi testben alakemlékező és lebomló implantátum készülhessen PLA-ból. A kísérletekben három különböző D-laktid tartalmú, kettő részben kristályos és egy amorf, PLA típust lágyítottunk 10-20 w/w% oligomer tejsav (OLA) lágyítóval, amely szintén lebontható. A lágyító hatására mindhárom PLA típus szilárdsága és modulusza lecsökkent. Két minta üveges átmeneti hőmérséklete ( $T_g$ ) monoton csökkent az OLA hozzáadásával. A legkisebb D-laktid tartalmú, tehát legnagyobb kristályos részarányú minta  $T_g$ -je azonban 10 w/w% OLA tartalom fölött nem csökkent, a kristályos részaránya nem nőtt, ennek az oka a nagy kristályos részarány miatti kis behatolási képesség lehetett. Az amorf minta nem volt alkalmas alakemlékezésre, míg a két részben kristályos anyag jó pontossággal, 80% feletti alakrögzítési és visszaalakulási tényezővel rendelkezett. Az alakemlékezési hőmérséklet csökkent minden minta esetén, azaz az OLA tartalom változtatásával a kívánt alakemlékezési hőmérséklet beállítható.

Polylactic acid (PLA) is a polymer with biodegradable shape-memory properties, making it particularly suitable for medical applications. In this research, PLA was plasticized to lower the transition temperature, which is necessary to produce a material suited to a degradable implant application. In the experiments, we investigated three types of PLA containing different portions of D-lactide, two semi-crystalline and one amorphous; they were mixed with 10-20 w/w % oligomer lactic acid (OLA) plasticizer, which is also degradable. All three PLA types showed a reduction in strength and modulus due to the plasticizer. The glass transition temperature ( $T_g$ ) of two samples decreased monotonically with the addition of OLA. However, the  $T_g$  of the sample with the lowest D-lactide content, i.e. the highest crystalline fraction, did not decrease above 10 w/w % OLA content, and its crystalline fraction did not increase, which can be explained by the high crystalline fraction. The amorphous sample was not suitable for shape memory, while the two semi-crystalline materials showed good accuracy with shape fixity and recovery ratios above 80%. The shape memory temperature decreased for all samples; thus, by adding OLA, the shape memory temperature can be effectively adjusted.

### 1. BEVEZETÉS

Az alakemlékező anyagok (shape memory materials, SMM) olyan anyagok, amelyek egy betanított alakról külső, nem mechanikai inger hatására az eredeti alakra képesek visszatérni. SMM anyagokat számos területen használnak már, készítenek kinyíló

vagy visszahúzódó műhold alkatrészeket [1], értágító sztenteket és robotikai alkatrészeket is belőlük [2]. Nagy volumenben zsugorcsövek, csomagolóstechnikában alkalmazott zsugorfóliák [3], zsugorodó játékok és címkék formájában is használják ezeket az anyagokat [4].

Az SMM-ek közé soroljuk az alakemlékező fémötvözeteket (shape memory alloy, SMA) és az alakemlékező polimereket (shape memory polymer, SMP). Az SMP-k számos előnnyel rendelkeznek az SMA-khoz képest. Alakrögzítésük és visszaalakulásuk pontosabb lehet. Ezenkívül sűrűségük kisebb, az előállításuk gazdaságosabb, nagyobb alakváltozásokra képesek, mint a fémek. Továbbá a tulajdonságaik viszonylag könnyen változtathatók és akár biológiai úton lebontható polimereket is alkalmazhatunk [5].

Napjainkban az SMP-kre irányuló figyelem egyre fokozódik és a lehetséges alkalmazásaikkal kapcsolatban már számos szakterületen folynak kísérletek [4]. A biokompatibilis, és ezek közül különösen a lebontható SMM-ek számos célra alkalmasak lehetnek az orvostudományban, érszűkület és értágulat kezelésére vagy helyi gyógyszer adagolásra a véráramban. Ha az anyag képes a szervezetben lebomlani, akkor el lehet kerülni az eltávolító műtétet [6]. További ígéretes területek a 4D-nyomatás és a személyi elektronika is [4].

Az SMP-k multifunkcionális tulajdonságaira kiváló példa a politejsav (PLA). A PLA megújuló erőforrásból előállított és biológiai úton lebontható polimer, amely biokompatibilis és akár az emberi testben is lebomolhat felszívódó anyagokra (tejsav). Két izomere van az ismétlődő egységének, az L- és D-laktid, az L-laktid van jelen nagyobb arányban, így kisebb D-laktid tartalom szabályosabb molekulákat, ezzel nagyobb kristályos részarányt is eredményez. Alakemlékezésre is képes az üveges átmeneti hőmérsékletén ( $T_g$ ), ezért alkalmas olyan orvostudományi alkalmazásokban, ahol lebomló és alakemlékező képességre is szükség van [7, 8].

A polimerek alakemlékezésének megvalósításához kettős struktúrára van szükség. Egyrészt úgynevezett kapcsolókra, amelyek rögzítik a betanított alakot és meggátolják a visszaalakulást, míg elég energiát nem közlünk a rendszerrel. A politejsav esetén ezek az amorf részek. Másfelől szükség van úgynevezett kötéspontra, amelyek belső feszültséget tudnak tárolni, ami visszatéríti az anyagot az eredeti alakra [4, 5, 9]. Ezt a funkciót a kristályos részek töltik be a politejsavban [7].

Egy egyszerű polimer alakemlékezési ciklus a politejsav esetén a következőképpen valósul meg: először a polimert alakítható állapotba kell hozni, a  $T_g$  fölé melegítéssel az amorf részeket nagyrugalmas állapotba hozzuk. Eközben a kötéspontra, a kristályos részek nem módosulnak és megtartják a darab alakját, ezt az alakot nevezzük eredeti alaknak. Ezután a programozni kívánt alakra kell deformálni az anyagot, majd a deformációt fenntartva a kapcsolókat „bezárni” és  $T_g$  alá hűtéssel üveges állapotba hozni az amorf részeket. Ekkor a kapcsolók kötések alakítanak ki, amelyek fenntartják a deformált alakot, amit programozott alaknak nevezünk, az anyagban ekkor rögzítjük a belső feszültségeket. Az alak kissé deformálódik, amikor leterheljük, mert a pillanatnyi rugalmas deformáció komponens ekkor visszaalakul. Ezt követően, amikor a kapcsolókat „kinyitjuk”, tehát az üvegesedési hőmérséklet ( $T_g$ ) fölé melegítjük az anyagot, az amorf részek nagyrugalmas állapotba kerülése miatt ismét alakítható lesz. A belső feszültségek ekkor felszabadulnak, a darab visszanyeri

az eredeti alakját, de nem teljes mértékben, mert óhatatlanul maradó deformáció is fellép. Ezt követően a visszanyert alak megmarad a külső inger, tehát az emelkedett hőmérséklet megszűnését követően is [7, 9, 10].

Az alakemlékezés pontosságát két mérőszám írja le. Az alakrögzítési tényező ( $R_f$ ) azt mutatja meg, hogy milyen mértékben képes az anyag megtartani a programozott alakot a terhelés levétele után. A visszaalakulási tényező ( $R_r$ ) pedig azt írja le, hogy a felmelegítést követően milyen mértékben képes a programozott alakról az eredeti alakra visszatérni. Mindkettő 0-100% közötti értéket vehet fel. A két tényezőt az (1), illetve (2) egyenlet szerint számoljuk.

$$R_f = \frac{\epsilon_u}{\epsilon_m} \quad (1)$$

$$R_r = \frac{\epsilon_m - \epsilon_p}{\epsilon_m} \quad (2)$$

ahol  $\epsilon_m$  a maximális nyúlás, amit a programozás közben elszorítva a próbatest,  $\epsilon_u$  az erő levételét követően megmaradó nyúlás,  $\epsilon_p$  pedig a visszaalakulás befejezése után fennmaradó nyúlás [5].

Az alakemlékezés pontosságán kívül az orvostudományi alkalmazásokban a legfontosabb paraméter az alakemlékezés hőmérséklete, tehát a  $T_g$  érték beállítására van szükség. Ezt olyan értékre kell beállítani, hogy az emberi test hőmérsékletén (40 °C alatt) az átalakulás végbemenjen. A PLA  $T_g$ -je 60 °C körül található, ez azt jelenti, hogy mintegy 20 °C-kal szükséges ezt csökkenteni [7, 8]. A  $T_g$  csökkentésére lágyító adalékok hozzáadása bevett ipari gyakorlat.

A PLA lágyításához számos adalék áll rendelkezésünkre, amelyeknek a hatása különbözhet. A  $T_g$  csökkenését mind képes elérni, a lágyítótartalom hatása azonban csökken és platóhoz érkezik 20-30% tartalom esetén, lágyítótól függően. A lágyító hatással van a mechanikai tulajdonságokra is, csökkenti a moduluszt és a szilárdság értékét, míg a szakadási nyúlást növeli. A kristályos részarányt szintúgy megnöveli a lágyítás miatt növekvő molekuláris mobilitás. A különböző lágyítók között az egyik jelentős különbség a mátrixanyaggal való kompatibilitásuk. A jobb kompatibilitású lágyítók kisebb mértékben csökkentik a szilárdságot és a moduluszt, így kedvezőbbnek mondhatók [11, 12].

Luo és társai [13] acetyl-tributyl-citrát és izosorbid lágyítókkal csökkentették a PLA  $T_g$ -jét, hogy alacsonyabb hőmérsékleten tudjon alakemlékezni. 5+5% lágyító tartalom mellett 40 °C-on 90%-os visszaalakulási és közel 100%-os alakrögzítési tényezőt értek el.

Guo és társai [14] polietilén glikollal lágyították a PLA-t. 5 w/w% lágyító hozzáadásával 60 °C-ról 50 °C-ra csökkent az átalakulási hőmérséklet. 20 w/w% lágyítótartalommal már 30 °C-on megindult a visszaalakulás, de az jelentősen lassabb volt, mint lágyító nélkül. A lágyító hozzáadása csökkentette az alakemlékezés pontosságát.

Az egyik leghatékonyabb lágyító a PLA esetén a vele azonos kémia felépítésű, de rövidebb molekulaláncokból álló oligomer tejsav (OLA). Ennek a lágyítónak az egyik előnye, hogy a kompatibilitása a PLA-val kiváló, így kevésbé rontja a mechanikai tulajdonságokat más lágyítókhöz képest. További előny, hogy a kompatibilitása

<sup>1</sup> Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

<sup>2</sup> HUN-REN-BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

miatt kevésbé hajlamos a migrációra. Migráció révén a lágyító idővel távozik a polimerből, ami nemcsak az anyag tulajdonságait változtatja, de a környezetre (pl. emberi test) is negatív hatással lehet. A harmadik előny, hogy a PLA-val azonos felépítése miatt biológia úton való lebomlása is hasonló [15]. Ezen tulajdonságok miatt számos kutatásban előszeretettel használják ezt az anyagot.

Leones és társai [16] OLA-t kevertek PLA-hoz, hogy csökkentsék a  $T_g$ -jét az emberi test hőmérsékletéhez közelebbi értékre. 10% oligomer hozzáadása 47 °C-ra csökkentette a  $T_g$ -t, 20% pedig 35 °C-ra. A 20% oligomer tartalmú anyag 45 °C-os alaklékezés során 100%-os alakrögzítési és alakvisszanyerési tényezőt mutatott. A kutatók később [17] kiterjesztették a vizsgálatokat. Magasabb hőmérsékleten végezve az alaklékezési vizsgálatot a lágyított anyag rosszabbul teljesített a lágyítatlannál.

A PLA lágyítása és a lágyított PLA alaklékezése jól kutatott terület, azonban a jelenlegi szakirodalomban számos hiányosság van. Az eddigi kutatások ritkán vizsgálták részletesen különböző mennyiségű OLA hozzáadásának a hatását az alaklékezésre, különösen tömbi anyag esetén, pedig ez is ígéretes lehet alaklékezési alkalmazásokban. További hiányossága a kutatásoknak, hogy jellemzően csak egy PLA típust vizsgálnak, így az alaklékezés kötéspontjainak, a kristályos részeknek a hatása nem jelenik meg, az eredmények így nem általánosíthatók.

A kutatásunkban három különböző D-laktid tartalmú, így három különböző kristályos részarányal rendelkező PLA típust vizsgáltunk. Az áttekintett szakirodalom alapján 10 és 20 w/w% közötti OLA mennyiséget kevertünk a PLA-hoz. Az OLA tartalom hatását a PLA típusok alaklékezésére hajlító, termikus és szabad visszaalakulási vizsgálatok segítségével minősítettük.

## 2. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK

### 2.1. FELHASZNÁLT ANYAGOK

A kísérletekben három féle PLA típust és egy OLA típust használtunk fel. A Nature Works (Minneapolis, Minnesota, Egyesült Államok) Ingeo termékcsaládjából különböző D-laktid tartalmú PLA típusokat (1. táblázat) alkalmaztunk. A 4032D és 2003D részben kristályos, míg a 4060D amorf szerkezetű. Lágyítónak a Gyplast Technology Co., Ltd. (Peking, Kína) OLA 2 típusú oligomerét választottuk, ami más típusokhoz képest nagy molekulasúlyú, így kisebb migrációra való hajlammal rendelkezik.

1. táblázat: A különböző felhasznált politejsav típusok és D-laktid tartalmaik

PLA típus	D-laktid tartalom [%]	Kristályos részarány (%)*	Száritás hőmérséklete (°C)	Száritás ideje (h)
4032D	1,4	5	80	4
2003D	4	2	90	2
4060D	14	0	45	4

\*DSC vizsgálatok alapján

### 2.2. MINTÁK ELŐÁLLÍTÁSA

Az alapanyagokat belső keverőben kevertük össze, majd lapokat préseltünk belőlük, amikből fűrészsel vágtuk ki a mintákat. Az egyes PLA típusokat feldolgozás előtt a technikai adatlapjaiknak megfelelően szárítottuk. Szárítás után a granulátumokat egy Brabender GmbH & Co. KG (Duisburg, Németország) Lab-Station típusú belső keverőben megömlesztettük és 10; 12,5; 15; 17,5 és 20 w/w% lágyítót kevertünk hozzá az ömledékhez. Ezen kívül OLA-t nem tartalmazó mintát is előállítottunk. Ezeket a mennyiségeket szakirodalom alapján választottuk ki és azt vártuk, hogy ebben a tartomány fog 40 °C alá csökkenni a  $T_g$ . A polimer keverékeket 190 °C-on 5 percig kevertük 50 1/perc fordulatszámmal. A keverés után az anyagot egy Dr. Collin GmbH (München, Németország) Press Plate 200E típusú présen 190 °C-on 1 mm vastag, légbuborék mentes lapokká préseltük. A lapokat 60 °C-on 20 percig szárítószekrényben relaxáltattuk, hogy a gyártástechnológiából adódó belső feszültségek ne legyenek hatással az alaklékezésre. Ezután a lemezekből vágóasztalon fűrészeléssel vágtuk ki a próbatesteket.

### 2.3. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

#### 2.3.1. DIFFERENCIÁLIS PÁSZTÁZÓ KALORIMETRIA (DSC)

A  $T_g$  és a kristályos részarány meghatározására DSC vizsgálatokat végeztünk a mintákon. Egy TA Instruments (New Castle, Delaware, Egyesült Államok) DSC Q 2000 típusú berendezést használtunk és 20 °C-ról 200 °C-ra fűtöttük a mintákat 5 °C/perc sebességgel. Ebbe a hőmérséklet tartományba minden minta  $T_g$ -je és kristályolvadási hőmérséklete ( $T_m$ ) beleesett. Az előzetes hőkezelés miatt egyetlen felfűtést alkalmaztunk, nitrogén atmoszférában ~7 mg tömegű mintákat vizsgáltunk. A kiértékelés során a 100%-ban kristályos PLA olvadáshőjét 93 J/g-nak vettük [18].

#### 2.3.2. HAJLÍTÓ VIZSGÁLATOK

A mintákon egy Zwick Z005 (Zwick, Németország) típusú univerzális terhelőgéppel, 5 kN-os cellával, hárompontos hajlító vizsgálatot végeztünk. A próbatestek méreteit a vastagságuk függvényében, az EN ISO 178:2019 szabványnak megfelelően határoztuk meg, így ez 25x30x1 mm volt.

Mintánként 5 mérést végeztünk, amiből határhajlító feszültséget számítottunk ki a (3)-as összefüggéssel:

$$\sigma_{bh} = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (3)$$

ahol  $\sigma_{bh}$  a hajlítószilárdság,  $F$  a határhajlító erő,  $L$  lehajlásnál,  $L$  az alátámasztási távolság,  $b$  a próbatest szélessége, és  $h$  a próbatest vastagsága.

A hajlító rugalmassági moduluszt ( $E_h$ ) a (4)-es összefüggés szerint határoztuk meg:

$$E_h = \frac{F}{d} \frac{L^3}{4bh^3} \quad (4)$$

ahol  $F/d$  meredekséget a görbe kezdeti, kvázi lineáris szakaszán, egyenes illesztéssel számítottuk.

#### 2.3.3. SZABAD VISSZAALAKULÁSI VIZSGÁLATOK

A szabad visszaalakulási vizsgálatokat egy TA Instruments (New Castle, Delaware, Egyesült Államok) DMA Q800 típusú DMA berendezés segítségével végeztük el. A kísérletek során a mintákat 3 pontos hajlító feltét segítségével hajlítottuk le 2 mm-rel, minden esetben az adott minta DSC segítségével meghatározott  $T_g$  hőmérséklete fölött 20 °C-kal (lásd 1.b. ábra). Ezt követően a deformációt fenntartva 20 °C-ra hűtöttük a mintákat. Ekkor megszüntettük a terhelést, majd 0,05 N előterhelő erő mellett 5 °C/perc sebességgel folyamatosan melegítettük a próbatesteket, miközben rögzítettük a keresztfej elmozdulását, a vég-hőmérséklet minden esetben az adott minta DSC segítségével meghatározott  $T_g$  hőmérséklete fölött 30 °C-kal volt (lásd 1.b. ábra). A fűtési sebességet elég lassúra, a hőmérsékletet pedig elég magasra választottuk ahhoz, hogy az alaklékezési folyamat legnagyobb részt végbemenjen.

## 3. AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

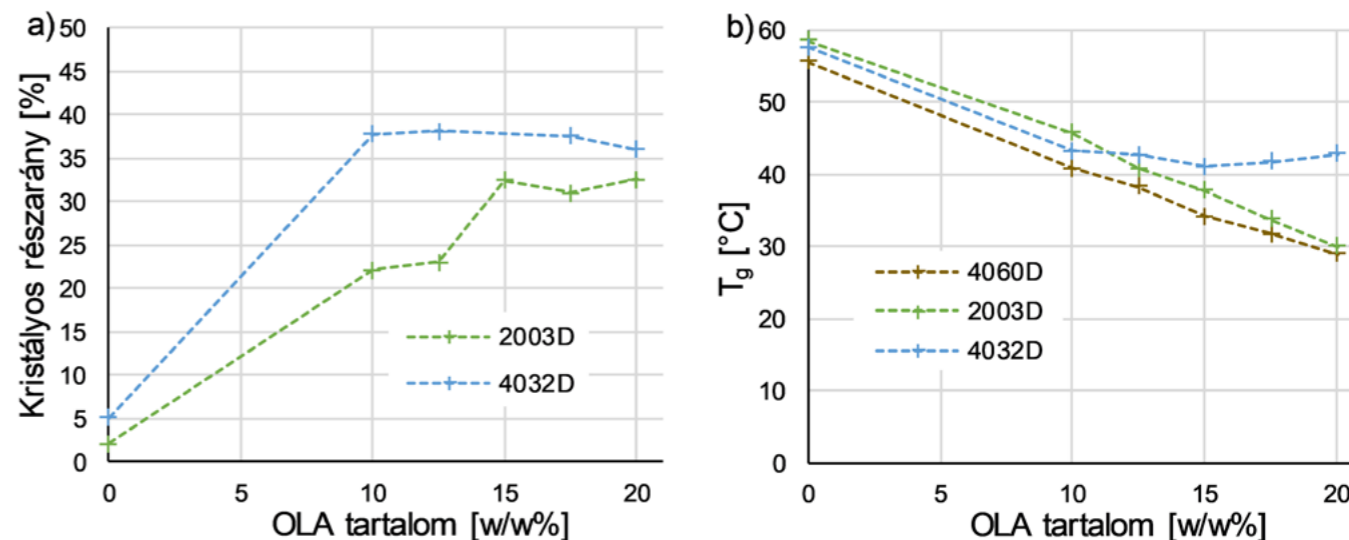
### 3.1. DIFFERENCIÁLIS PÁSZTÁZÓ KALORIMETRIA (DSC)

A PLA minták DSC eredményei azt mutatják, hogy a gyártó állításának megfelelően a 2003D, illetve a 4032D típusok részben kristályos, míg a 4060D típus amorf szerkezettel rendelkeztek. A 4032D kisebb D-laktid tartalma miatt nagyobb kristályos részarányú, mint a 2003D típus (1.a. ábra). A lágyítás hatására a kristályos részarányok mindkét anyag esetén növekedtek a molekulaláncok mozgékonyságának megnövekedése miatt, a 4032D esetén azonban ez egy platóhoz érkezett 10 w/w%-nál.

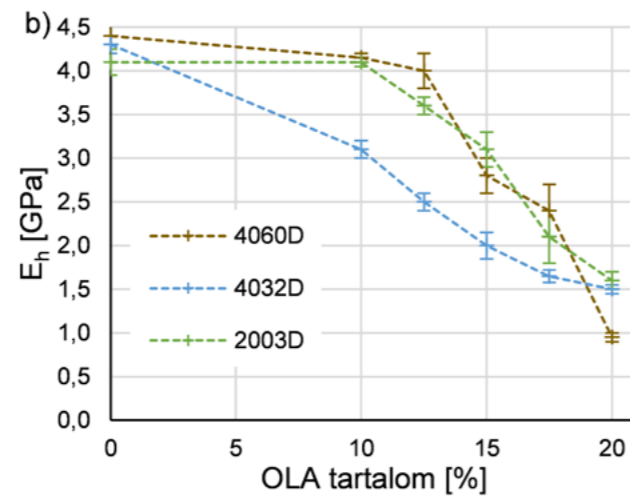
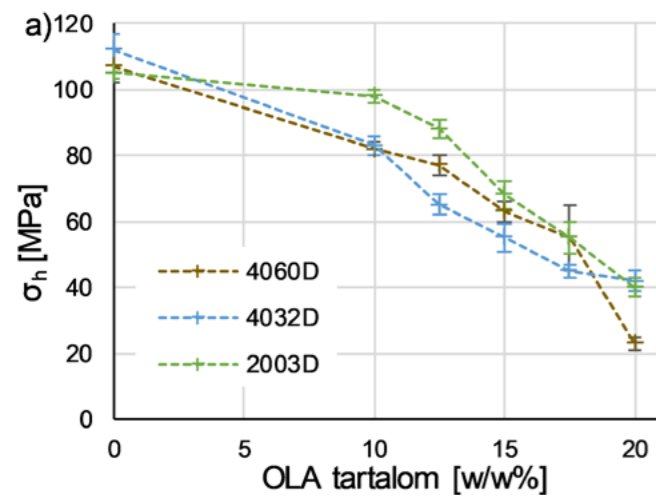
A lágyítás hatására mindhárom típus  $T_g$ -je csökkent (1.b. ábra). A 4032D típus  $T_g$ -je 10 w/w% OLA tartalom hatására 42 °C környékére csökkent, további lágyítás hatására azonban nem csökkent tovább, platóhoz érkezett, mint a kristályos részarány. Lascano és társai [19] hasonló megfigyelést tettek hasonló D-laktid tartalmú (2%) anyag és ugyanilyen lágyító (OLA2) esetén. A  $T_g$ -t nem tudták 50 °C alá csökkenteni 20 w/w% OLA hozzáadásával sem, pedig más lágyítók esetén ez lehetséges. Feltételezhetően a lágyító viszonylag nagy molekulasúlyú miatt nem tudott a nagy kristályos részarányú mintában megfelelő mozgékonytságot előidézni. A másik két típus  $T_g$ -je a lágyítással monoton csökkent. 40 °C alá a 4060D anyag 12,5 w/w% OLA tartalomnál csökkent, a 2003D pedig 15 w/w% esetén.

### 3.2. HAJLÍTÁS

A lágyító hozzáadása minden esetben csökkentette a szilárdságot és a moduluszt (2. ábra). A 4032D anyag esetében ez annak ellenére következett be, hogy a  $T_g$  nem csökkent és a kristályos részarány nem nőtt 10 w/w% OLA tartalom felett. Ez azt mutatja, hogy az OLA-nak, bár lokálisan, de volt hatása, emiatt rosszabb mechanikai tulajdonságai lettek a másik két típusnál. Nagyon



1. ábra: Az OLA tartalom hatása a) az üveges átmeneti hőmérsékletre és b) a kristályos részarányra



△ 2. ábra: Az OLA tartalom hatása a) a határhajlító szilárdságra és b) a hajlító moduluszra

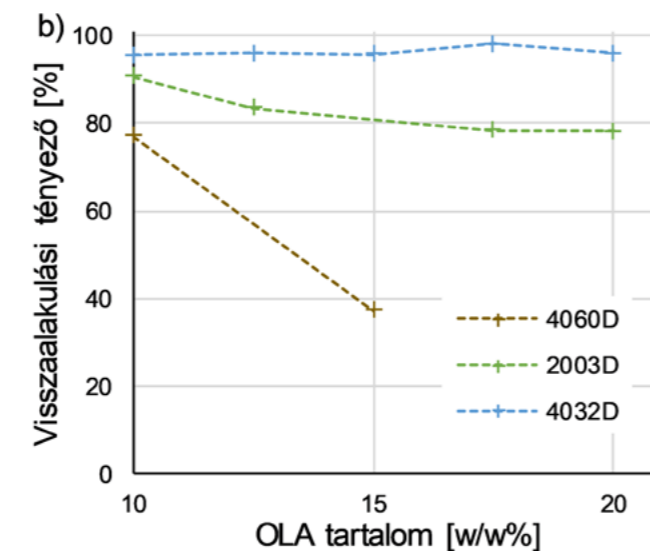
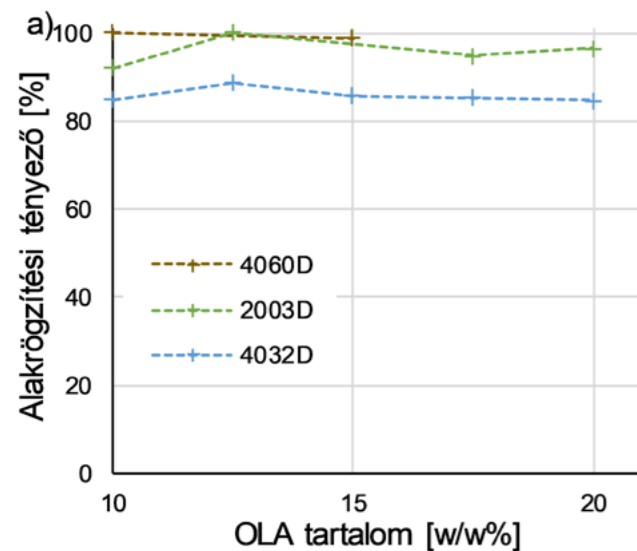
valószínű, hogy az OLA csak részlegesen oldódott a PLA-ban. 10 w/w%-os OLA tartalom felett a csökkenés egyenletes és monoton volt minden esetben.

### 3.3. SZABAD VISSZAALAKULÁSI VIZSGÁLATOK

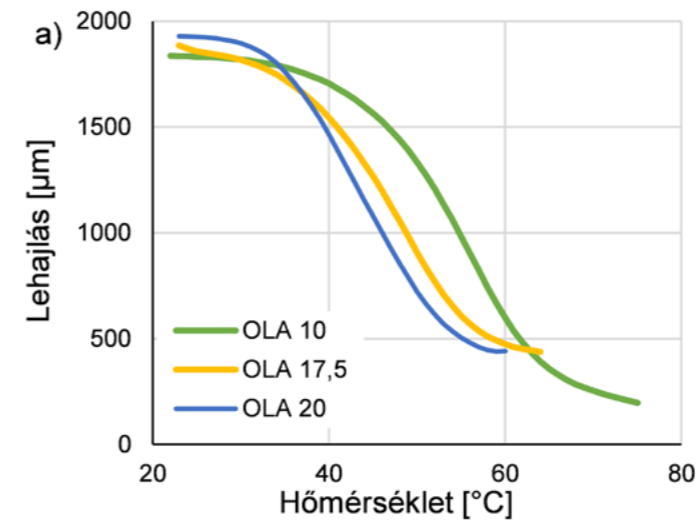
Az alaklélezési vizsgálatokban mindhárom anyag esetén sikerült az alaklélezési képességet bemutatni. Az  $R_f$  és  $R_r$  értékek a legtöbb esetben 80% feletti értékeket értek el, ami a szakirodalomban átlagosnak mondható. A 4060D anyag esetében csak az amorf részek áthurkolódásai tárolták a rugalmas deformációt, míg a 4032D és 2003D típusoknál ezek mellett a kristályos

fázis is kötésponként szolgált. A 4060D minta, amorf szerkezete miatt, a  $T_g$  felett a DMA mérés határán belül teherbírára alkalmatlanná vált, ezért nem volt megbízhatóan programozható a DMA berendezéssel, így ezek a minták gyakorlatilag alkalmatlanok alaklélezési felhasználásokra.

Az alaklélezési tényező a részben kristályos minták esetén nem változott számottevően a lágyítás hatására (3.a. ábra). A legnagyobb  $R_f$ -fel az amorf minták rendelkeztek, a legkisebbel pedig a legnagyobb kristályos részarányú minták. A programozott alaklélezésért a kapcsoló részek felelősek, PLA esetén az amorf részek. Ha a kapcsoló részek nagyobb arányban vannak jelen az anyagban, akkor a programozott deformáció kevésbé húzódik vissza a leterhelést követően. A lágyító tartalom és az ebből



△ 3. ábra: Az OLA tartalom hatása az alaklélezés a) alaklélezési tényezőjére és b) visszaalakulási tényezőjére



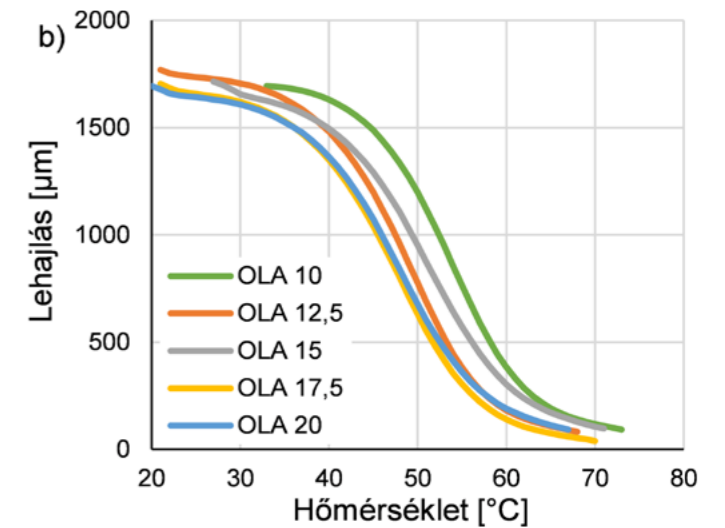
△ 4. ábra: A a) 2003D és b) 4032D minták visszaalakulási görbéinek lefutása

fakadó kristályos részarány változás azonban nem volt hatással az alaklélezésre a 2003D minta esetén. A 2003D minták 90% feletti  $R_f$  értékei kifejezetten jónak számítanak.

A visszaalakulási tényező a különböző anyagok tekintetében éppen ellentétes trendet mutat az alaklélezési tényezővel (3.b. ábra). Az amorf minták visszaalakulási tényezője jelentősen kisebb volt a részben kristályos mintáknál, különösen a lágyított esetekben. A magyarázat, hogy az erősebb kötésponktokat (kristályos részeket) tartalmazó anyagok hatásosabban tudnak belső feszültségeket tárolni és később felszabadítani. A 4060D esetén a kötésponktok szerepét csak az amorf részek molekuláris áthurkolódásai töltötték be. A 2003D minták visszaalakulási tényezője csökkent a lágyítás hatására. A lágyításkor bár a kristályos részarány nőtt, a belső feszültségek feltehetően jobban tudtak relaxálni a kristályos részekben, ezért kevésbé húzták vissza a deformált mintát. A 4060D anyagnál a lágyítás az áthurkolódások kibogozását segíthette elő. A 4032D anyagnál nem volt jelentős változás a visszaalakulási tényező értékében. A lágyító ebben az esetben nem tudott hatást gyakorolni a kristályos részekre, ahogy az a kristályos részarányból is látható volt.

Megvizsgáltuk azt is, hogy a lágyítással elért  $T_g$  csökkenés hogyan hatott az alaklélezési görbék hőmérséklet szerinti lefutására. A 4.a. ábra mutatja a 2003D minták alaklélezési görbéit. A visszaalakulás hőmérsékletét az 1 mm-es lehajlásra való visszatéréshez szükséges hőmérséklettel minősítettük. A várakozásnak megfelelően ez a hőmérséklet a lágyítás hatására csökkent, de kisebb mértékben, mint a  $T_g$ . Míg a  $T_g$  értéke  $\sim 15$  °C-ot csökkent, a vizsgált lehajláshoz tartozó hőmérséklet csak  $\sim 10$  °C-ot. Ez azért lehet, mert a lágyító hatására a  $T_g$  csökkenése mellett a DSC görbéken a  $T_g$  tartomány szélesebb is lett. Folyamatos fűtés mellett, 46 °C környékén a 20 w/w% OLA-t tartalmazó minta visszatért a vizsgált lehajlásra. Érdekes megjegyezni, hogy izotermikus melegítésnél hosszabb idő alatt ez a visszaalakulás jelentősen nagyobb lehet.

A 4032D anyag esetén hasonló folyamat figyelhető meg, mint a 2003D anyagnál, azonban sokkal kevésbé konzisztensek az eltérések



(4.b. ábra). Itt annak ellenére csökkent a visszaalakulás hőmérséklete, hogy a  $T_g$  nem csökkent. Ez arra enged következtetni, hogy bár a  $T_g$  és kristályos részarány vonatkozásában korlátja volt a lágyító tartalom hatásának, a  $T_g$  fölötti molekuláris mozgást segítette a lágyító jelenléte. A 17,5 w/w% és 20 w/w% OLA-t tartalmazó minták itt is elérték a 46 °C-os visszaalakulási hőmérsékletet.

## 4. ÖSSZEFOGLALÁS

A kísérletekben két részben kristályos és egy amorf PLA típust lágyítottunk OLA lágyítóval. A lágyító hozzáadása nagyrészt a várakozásoknak megfelelően befolyásolta a PLA típusok tulajdonságait. A szilárdsága és hajlító modulusza minden mintának csökkent a lágyítás hatására. A  $T_g$  10 w/w% OLA tartalomig minden mintánál csökkent. Nagyobb OLA tartalom esetén azonban a legkisebb D-laktid tartalmú 4032D típus  $T_g$ -je, feltehetően a nagy kristályos részarány és nagy OLA molekulatömeg miatt, nem csökkent tovább. A többi típus  $T_g$ -je közel lineárisan csökkent OLA hozzáadásával. A kristályos részarány a 2003D típusnál nőtt a lágyítás hatására, míg a 4032D esetén a  $T_g$ -hez hasonlóan platóhoz érkezett 10 w/w% felett az OLA rossz behatoló képessége miatt.

Az alaklélezési vizsgálatokban a két részben kristályos minta jó alaklélezési tulajdonságokat mutatott, míg az amorf minta, különösen lágyítva, alkalmatlan volt az alaklélezésre, mert kristályos részek híján itt túlságosan kilágylt az anyag. A nagyobb kristályos részarányval rendelkező 4032D jobb visszaalakulási, de rosszabb alaklélezési tényezővel rendelkezett, mint a kevésbé kristályos 2003D. A lágyítás nem volt hatással az alaklélezés pontosságára, azonban a visszaalakulás hőmérséklete mind a 4032D, mind a 2003D minta esetén csökkent. A 4032D esetén ez a  $T_g$  csökkenése nélkül valósult meg. A visszaalakulás hőmérsékletét mindkét mintánál  $\sim 46$  °C-ra sikerült csökkenteni.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás a Kulturális és Innovációs Minisztérium **ÚNKP-23-5-BME-434** kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával, valamint az MTA Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával készült.

## IRODALOMJEGYZÉK

- [ 1 ] Margoy, D. et al.: Epoxy-based shape memory composite for space applications. *Acta Astronautica*, 178, 908-919 (2021).
- [ 2 ] Santhosh, B. et al.: *Shape memory materials*. Boca Raton: CRC Press (2018).
- [ 3 ] Jyotishkumar, P. et al.: *Shape Memory Polymers, Blends and Composites Advances and Applications*. Springer, Singapore (2019).
- [ 4 ] Xia, Y. L. et al.: A Review of Shape Memory Polymers and Composites: Mechanisms, Materials, and Applications. *Advanced Materials*, 33 (2021).
- [ 5 ] Behl, M.; Zotzmann, J.: *Shape-Memory Polymers*. Springer, Berlin, Heidelberg (2010).
- [ 6 ] Peterson, G. I.; Dobrynin, A. V.; Becker, M. L.: Biodegradable Shape Memory Polymers in Medicine. *Advanced Healthcare Materials*, 6(21) (2017).
- [ 7 ] Yahia, H.: *Shape memory polymers for biomedical applications*. Cambridge, UK: Woodhead Publishing (2015).
- [ 8 ] Zhang, X.; Tan, B. H.; Li, Z. B.: Biodegradable polyester shape memory polymers: Recent advances in design, material properties and applications. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, 92, 1061-1074 (2018).
- [ 9 ] Han, X. J. et al.: pH-Induced Shape-Memory Polymers. *Macromolecular Rapid Communications*, 33(12), 1055-1060 (2012).
- [ 10 ] Kurtz, S. M.: *UHMWPE biomaterials handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement and medical devices*. Elsevier Inc.: USA (2016).
- [ 11 ] Darie-Nita, R. N. et al.: Evaluation of some eco-friendly plasticizers for PLA films processing. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(13) (2016).
- [ 12 ] Pillin, I.; Montrelay, N.; Grohens, Y.: Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor? *Polymer*, 47(13), 4676-4682 (2006).
- [ 13 ] Luo, F. et al.: Preparation of poly(lactic acid)-based shape memory polymers with low response temperature utilizing composite plasticizers. *Polymer Bulletin*, 79(7), 4761-4781 (2022).
- [ 14 ] Guo, Y. et al.: The effect of plasticizer on the shape memory properties of poly(lactide acid)/poly(ethylene glycol) blends. *Journal of Materials Research*, 33(23), 4101-4112 (2018).
- [ 15 ] Burgos, N. et al.: Synthesis and Characterization of Lactic Acid Oligomers: Evaluation of Performance as Poly(Lactic Acid) Plasticizers. *Journal of Polymers and the Environment*, 22(2), 227-235 (2014).
- [ 16 ] Leones A. et al.: Shape memory effect on electrospun PLA-based fibers tailoring their thermal response. *European Polymer Journal*, 117, 217-226 (2019).
- [ 17 ] Leonés, A. et al.: Effect of the Addition of MgO Nanoparticles on the Thermally-Activated Shape Memory Behavior of Plasticized PLA Electrospun Fibers. *Polymers*, 14(13) (2022).
- [ 18 ] Wunderlich, B.: *Thermal analysis*. Academic Press, San Diego (2012).
- [ 19 ] Lascano D. et al.: Development of Injection-Molded Polylactide Pieces with High Toughness by the Addition of Lactic Acid Oligomer and Characterization of Their Shape Memory Behavior. *Polymers*, 11(12) (2019).

# Mindenki számára elérhető az új weboldalunk

- megújult honlap: látványban és tartalmában
- olvasható számítógépen, tableten, okostelefonon
- újság „másodközlése” helyett aktuális hírfolyam
- nemzetközi kitekintés
- korszerű hirdetési lehetőségek
- hírlevél



[www.polimerek.hu](http://www.polimerek.hu)