

BIOMATERIAŁY

Ćwiczenie nr 1

Otrzymywanie biomateriałów – nanokompozytów polimerowych na bazie polilaktydu (PLA)

Cel ćwiczenia:

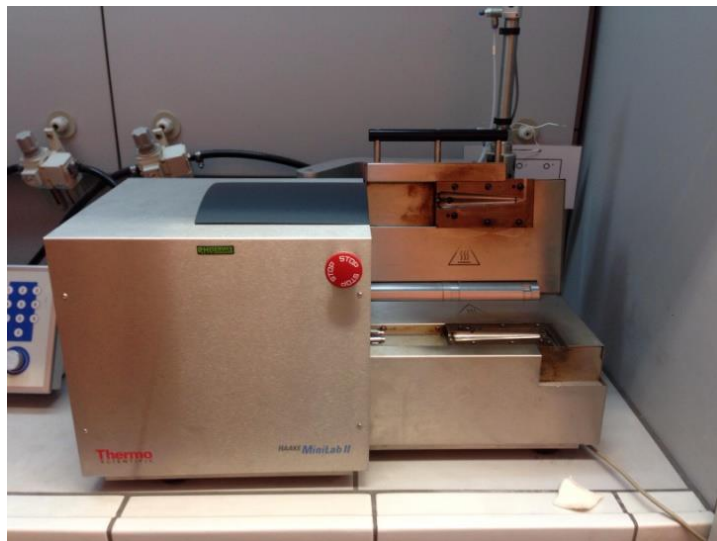
Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z techniką otrzymywania nanokompozytów na bazie PLA z dodatkiem napełniaczy np. modyfikowanych glinokrzemianów, nanokrzemionki, hydroksyapatytu z wykorzystaniem miniwyłaczarki.

Materiały stosowane do badań:

1. Polilactyd,
2. Kompatybilizator,
3. Bentonit modyfikowany chlorkiem butylotrifenylofosfoniowym lub chlorkiem benzylodimetylododecyloamoniowym,
4. Nanokrzemionka,
5. Hydroksyapatyt.

Wykonanie ćwiczenia:

1. Wyłaczanie mieszanek polilaktydowych z dodatkiem nanonapełniaczy.

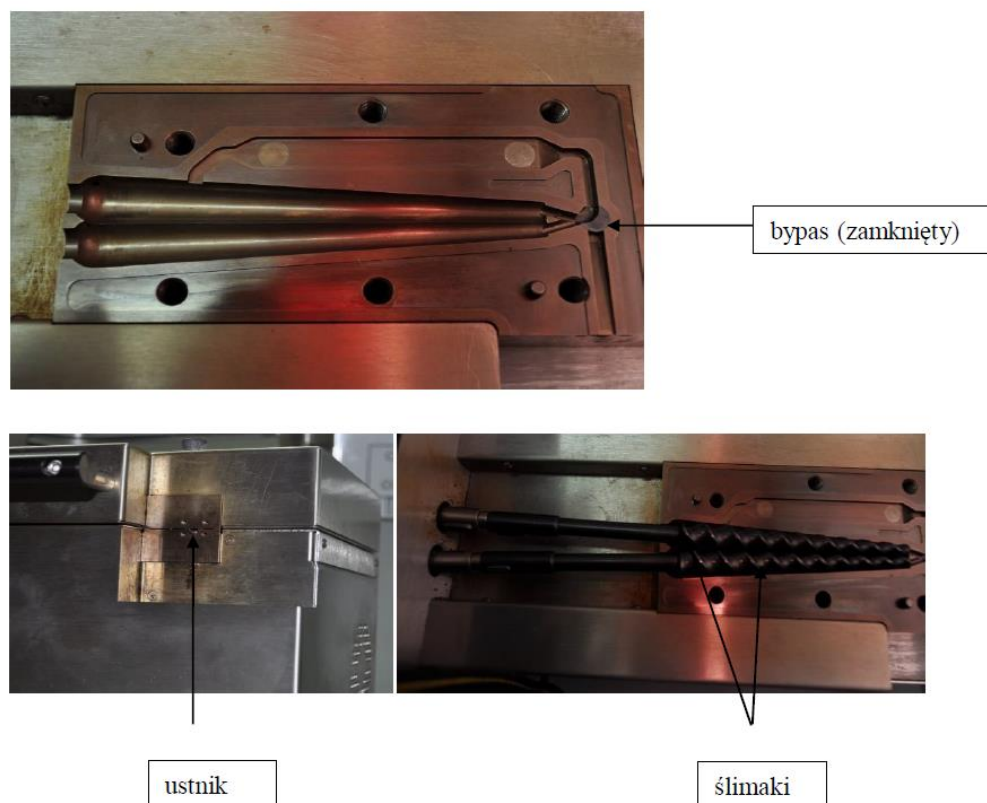


Rys. 1. Miniwyłaczarka dwuślimakowa HaakeMiniLab II Thermo Scientific, RHL- Service.

UWAGA! Przed przystąpieniem do ćwiczenia należy dokładnie zapoznać się z instrukcją obsługi i bezpiecznej pracy w/w wylączarce dwuślimakowej.

Wytłaczanie mieszanek polilaktydowych z dodatkiem modyfikowanych glinokrzemianów, nanokrzemionki, hydroksyapatytu przeprowadzić za pomocą stożkowej dwuślimakowej wylączarki współbieżnej typu HaakeMiniLab wraz głowicą szczelinową. Wylączarka jest wyposażona w 2 ślimaki oraz cylinder z zaworem i kanałem zwrotnym (bypas) pozwalającym zawracać stop do ponownego skierowania do komory mieszania (Rys. 2.). W kanale tym umieszczone są czujniki temperatury i ciśnienia służące do pomiaru lepkości stopu i wyliczania krzywej płynięcia. Przed ustaleniem parametrów pomiaru umieścić ślimaki w cylindrze. Za pomocą programu sterującego ustalić odpowiednie parametry wytłaczania. Po ustaleniu się temperatury uruchomić ślimak przy prędkości obrotowej 50 rpm. Do leja zasypowego wsypać odważoną ilość tworzywa wymieszanego z napełniaczem w trzech porcjach (po każdym wsypaniu dokładnie ubijać tłuczkiem).

UWAGA! Tworzywo wsypywać przy zamkniętym bypasie (Rys. 2.).



Rys. 2. Układ uplastyczniający wylączarki dwuślimakowej.

Po wsypaniu tworzywa włączyć stoper i po odpowiednim czasie otworzyć bypas w celu wytłoczenia tworzywa przez ustnik. Otrzymane nitki tworzywa pociąć na granulki, które zostaną wykorzystane na następnych zajęciach.

Parametry wytłaczania:

- ✚ temperatura 220°C,
- ✚ ciśnienie 200;100 barów,
- ✚ szybkość obrotów ślimaka 50 – 150 obr/min,
- ✚ naważka 7,0 g,
- ✚ czas wytłaczania: 10-60 s.

Po każdym wytłoczeniu należy dokładnie wyczyścić układ za pomocą odpowiednich szczotek (Rys. 3.).



Rys. 3. Zestaw miedzianych narzędzi.

Zagadnienia:

1. Biomateriały.
2. Nanokompozyty – definicja, rodzaje.
3. Metody otrzymywania nanokompozytów.
4. Rodzaje nanonapełniaczy i ich charakterystyka.

Literatura:

1. K. Kurzydłowski, M. Lewandowska, „*Nanomateriały inżynierskie, konstrukcyjne, funkcjonalne*”,
2. D. Żuchowska, „*Polimery konstrukcyjne: Wprowadzenie do technologii istosowania*”,
3. Heneczkowski M., Oleksy M., „*Technologia przetwórstwa tworzyw sztucznych*”, Rzeszów 2014,
4. R. W. Kelsall i inni, „*Nanotechnologie*”, PWN, Warszawa2009,
5. Bronzino, Joseph D., and Joon B. Park, editors. *Biomaterials: Principles and Applications*. CRC Press, 2003.
6. Silver, Frederick H. *Biomaterials, Medical Devices and Tissue Engineering: An Integrated Approach*. Chapman a.Hall, 1994.
7. https://kompozyty.ptmk.net/pliczki/pliki/semVIII_1.pdf
8. <http://zasoby.open.agh.edu.pl/~11sashot/stronad1c1.html>

BIOMATERIAŁY

Ćwiczenie nr 2

Wtryskiwanie mikrokształtek z modyfikowanego polilaktydu (PLA)

Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z techniką otrzymywania mikrokształtek z modyfikowanego oraz niemodyfikowanego PLA z wykorzystaniem miniwtryskarki.

Materiały do badań:

1. Polilaktyd,
2. Modyfikowany polilaktyd.

Wykonanie ćwiczenia:

1. Do wtrysku mikrokształtek do badań użytkowych, mechanicznych czy reologicznych (beleczek i wiosełek) zostanie zastosowana mikrowtryskarka HAAKE MiniJet II.
Wtrysk kształtek należy wykonać przy poniższych parametrach.

Tabela 1. Parametry wtrysku kształtek.

Rodzaj parametru	Wartość parametru	
	Belecзки	Wiosełka
czas wtrysku, s	1-5	1-5
czas docisku, s	1-5	1-5
ciśnienie wtrysku, bar	850	750
ciśnienie docisku, bar	800	700
temperatura cylindra, °C	220/230	220/230
temperatura formy, °C	50 - 80	50 - 80

Opis obsługi mikrowtryskarki:

Włączyć zasilanie mikrowtryskarki umieścić odpowiednią formę w uchwycie. Wprowadzić parametry wtrysku do panelu sterowania pracą mikrowtryskarki, zapamiętać je opatrując odpowiednim numerem programu. Po osiągnięciu odpowiedniej temperatury do cylindra

wsypać ok. 2 g granulatu, a tłok umieścić w cylindrze wtryskowym i pozostawić go na stojaku obok maszyny. Dla całkowitego uplastycznienia tworzywa termostatować je w cylindrze przez około dwie minuty. Po wprowadzeniu odpowiednich parametrów wtrysku włączyć obie sprężarki. Po upływie czasu termostatowania cylinder wstawić pionowo w otworze wlewowym formy i po zamknięciu osłony bezpieczeństwa przyciskiem uruchomić cykl wtrysku. Po zakończeniu cyklu wtryskowego zdjąć cylinder i wstawić go na stojak, następnie wyjąć formę z uchwytu oraz otworzyć ją za pomocą szczypiec Segera i wyjąć wypraskę. Po oczyszczeniu powierzchni formy ponownie ją złożyć (zamknąć) i umieścić w uchwycie mikrowtryskarki. Następnie wkręcić do oporu w otwór tłoka gwintowaną część wyciągacza i wyjąć go łagodnym pionowym ruchem z odpowiednio unieruchomionego cylindra. Wyczyścić cylinder, mikrowtryskarki dyszę po jej odkręceniu oraz tłok za pomocą flaneli.



Rys. 1. Wtryskarka HAAKE MiniJet II.

Uwaga:

- **wszystkie elementy formujące mikrowtryskarki są gorące. Do ich czyszczenia należy zakładać termoizolacyjne rękawice.**
- **do czyszczenia elementów formujących mikrowtryskarki należy stosować kawałki flaneli oraz wyciory wykonane z materiałów o twardości mniejszej od stali: mosiądzu, miedzi, glinu.**

Po każdym wtrysku należy dokładnie wyczyścić układ za pomocą odpowiednich szczotek (Rys. 2.).



Rys. 2. Zestaw miedzianych narzędzi

2. W podobny sposób wykonać 5 beleczek oraz 5 wiosłek.

Zagadnienia:

1. Wtryskarki tłokowe, wtryskarki ślimakowe.
2. Polilaktyd – otrzymywanie, właściwości, zastosowanie.
3. Nanonapełniacz np. modyfikowanych glinokrzemian, nanokrzemionka, hydroksyapatyt (wykorzystany w trakcie zajęć) - otrzymywanie, właściwości, zastosowanie.

Literatura:

1. Florjańczyk. Z., Penczek S. (red.), „*Chemia polimerów*”, tom II, Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2002
2. Żuchowska D., „*Polimery konstrukcyjne*”, WNT, Warszawa, 1999
3. E. Hałasa, M. Heneczkowski, „*Wprowadzenie do inżynierii termoodpornych materiałów polimerowych*”, Rzeszów 2007,
4. Heneczkowski M., Oleksy M., „*Technologia przetwórstwa tworzyw sztucznych*”, Rzeszów 2014,
5. J. J. Pielichowski, A.A. Puszyński, „*Technologia tworzyw sztucznych*”, WNT 1994,

BIOMATERIAŁY

Ćwiczenie nr 3

Badanie właściwości użytkowych, mechanicznych nanokompozytów.

Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest zbadanie właściwości otrzymanych na wcześniejszych zajęciach biomateriałów oraz ocena wpływu zastosowania nanonapełniaczy na badane cechy.

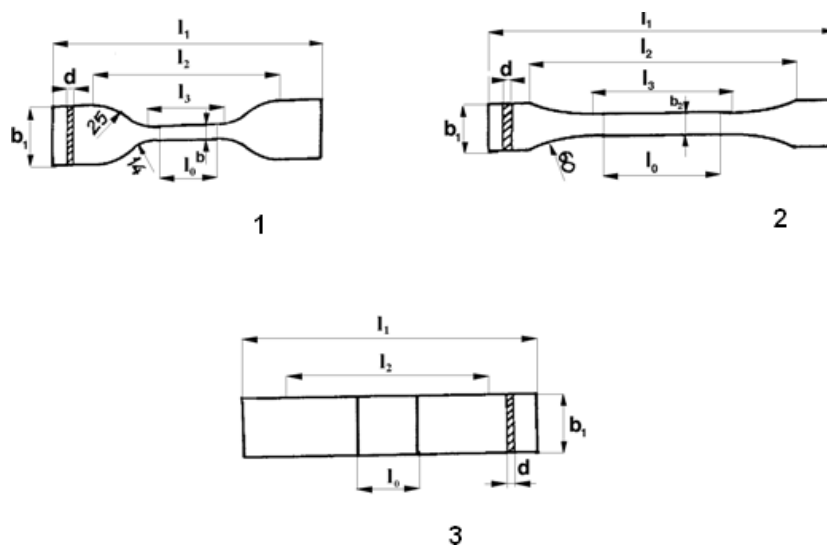
Materiały do badań:

Próbki otrzymane na wcześniejszych zajęciach.

Metody badawcze:

1. Oznaczanie cech wytrzymałościowych podczas statycznego rozciągania.

Metoda polega na krótkotrwałym, statycznym naprężeniu rozciągającym próbkę zamocowaną osiowo aż do jej zerwania lub osiągnięcia maksymalnej siły. W zależności od własności fizykomechanicznych badanego tworzywa stosuje się trzy typy próbek, których kształty i wymiary podano na rysunkach i w tabeli.



Rys. 1.1. Kształtki do badań wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu (próbka małe wiosełko (1), wiosełko duże (2), prosta (3)).

Typ próbki, sposób przygotowania, grubość i prędkość rozciągania zależą od rodzaju tworzywa i jego postaci. Jeżeli w normach przedmiotowych dotyczących badanego tworzywa nie przewidziano inaczej, należy stosować próbkę typu 2 (Rys. 1.1.). W uzasadnionych przypadkach można proporcjonalnie zmniejszyć wymiary np. w stosunku

1:2 lub 1:5 przy czym musi być zachowana taka sama prędkość odkształcania równoległej części próbki, wyrażona w mm/mm długości odcinka pomiarowego.

Do badania tworzyw izotropowych należy przygotować co najmniej 5 próbek. W przypadku tworzyw anizotropowych należy przygotować co najmniej 5 próbek dla każdego rodzaju. Próbki powinny mieć powierzchnię gładką i równą, bez pęcherzy, rys, wżerów i innych defektów. Typ próbki, sposób przygotowania zalecane szybkości jej odkształcania zależy od rodzaju tworzywa i jego postaci. Szczegółowe dane zestawiono w tabeli 1.1.:

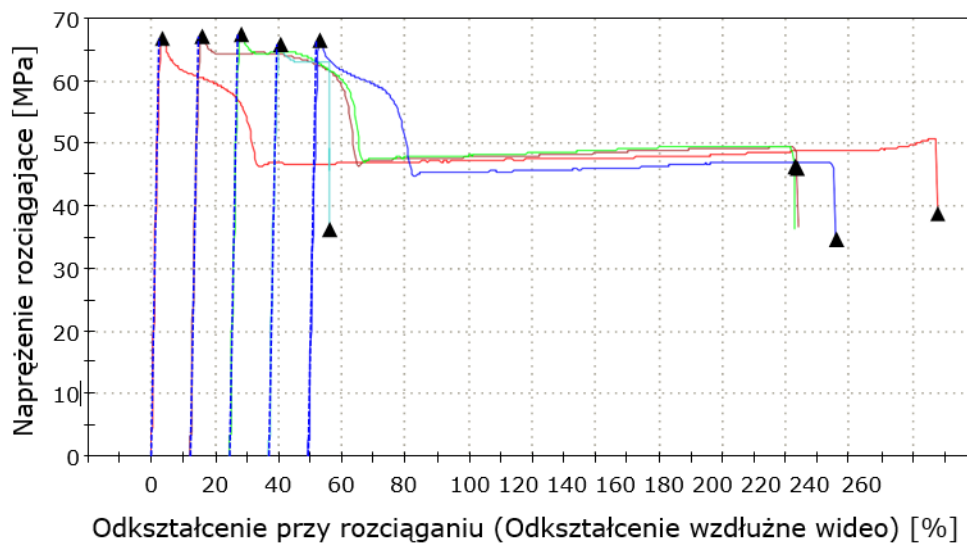
Tabela 1.1. Wymiary próbek do badań wytrzymałościowych przy statycznym rozciąganiu.

Charakterystyka wymiarów	Typ próbek		
	1	2	3
Długość całkowita l_1 nie mniej niż, mm	115	150	250
Odległość między zaciskami uchwytów l_2 , mm	80±5	115±5	170±5
Długość części roboczej l_3 , mm	33±2	60±0,5	50±1
Odcinek pomiarowy l_0 , mm	25±1	50±0,5	25±0,5
Szerokość części mocowanej w uchwytach b_1 , mm	25±1	20±0,5	
Szerokość części roboczej b_2 , mm	6±0,4	10±0,5	
Większy promień zaokrąglenia r_1 , mm	25±1		1±6
Mniejszy promień zaokrąglenia r_2 , mm	14±0,5	60	
Promień zaokrąglenia niemniej niż, mm			
Grubość d , mm			

Oznaczenie należy wykonać w temperaturze $23\pm 2^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej $50\%\pm 5\%$. Przed badaniem należy oznaczyć odcinek pomiarowy l_0 o wymiarach wg tabeli 1.1., zmierzyć jego grubość i szerokość w trzech miejscach: w środku odcinka pomiarowego i w odległości 5 mm od obu jego krańców. Powierzchnię początkowego przekroju A_0 oblicza się wykorzystując średnią arytmetyczną otrzymanych wyników. Próbki, w których różnice pomiędzy maksymalną a minimalną wartością grubości lub szerokości są większe niż 0.2 mm, należy odrzucić.

Próbki zamocowuje się w maszynie wytrzymałościowej tak, aby oś próbki była zgodna z kierunkiem rozciągania. Należy uniemożliwić wysuwanie się próbki podczas rozciągania

przez równomierne mocne zaciśnięcie uchwytów. W czasie oznaczania rejestruje się w sposób ciągły obciążenie lub naprężenie i wydłużenie odcinka pomiarowego próbki. Z zależności obciążenia (naprężenia) w funkcji wydłużenia oznacza się wymagane wskaźniki badania na rozciąganie: maksymalne obciążenie rozciągające F_{max} , obciążenie, przy którym próbka uległa zerwaniu F_r , obciążenie rozciągające przy osiągnięciu granicy plastyczności F_s lub umownej granicy plastyczności F_{sx} , wydłużenie względne przy maksymalnym obciążeniu, wydłużenie względne przy zerwaniu, wydłużenie względne przy granicy plastyczności. Próbki, które ulegają zniszczeniu poza odcinkiem pomiarowym l_0 lub w których wystąpiły defekty tworzywa podczas rozciągania należy odrzucić.



Rys. 1.2. Krzywe otrzymane podczas próby statycznego rozciągania (wykres przeniesiony z maszyny wytrzymałościowej Instron).

Na podstawie przeprowadzonych badań wyznaczyć naprężenie zrywające, naprężenie przy granicy plastyczności, moduł Younga oraz odkształcenie przy zerwaniu. Uzyskane wyniki zamieścić w tabeli.

[1] PN-EN ISO 527-1:2012. Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu -- Część 1: Zasady ogólne

[2] PN-EN ISO 527-2:2012. Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu -- Część 2: Warunki badań tworzyw sztucznych przeznaczonych do prasowania, wtrysku i wytłaczania.

2. Oznaczanie udarności metodą Charpy'ego

Oznaczenie udarności metodą Charpy'ego polega na dynamicznym złamaniu prostopadłościennej próbki bez karbu lub z karbem. Próbki powinny mieć wymiary zgodne z tabelą 2.1.:

Tabela 2.1. Wymiary próbek do oznaczania udarności.

Długość l , mm	Szerokość b , mm	Wysokość h , mm
120±2	15±0.5	10±0.5
80±1	10±0.2	4±0.2
50±1	6±0.2	4±0.2

W zależności od rodzaju tworzywa, próbki do oznaczeń udarności powinny być wykonane jednym z podanych sposobów:

- z tworzyw termoutwardzalnych należy wykonać próbki metodą prasowania
- z tworzyw termoplastycznych należy wykonać próbki przez prasowanie lub wtrysk,
- z tworzyw warstwowych uformowanych w płyty należy wykonać próbki przez wycięcie lub wyfrezowanie (kierunek uderzenia młota powinien być równoległy lub prostopadły do warstw).

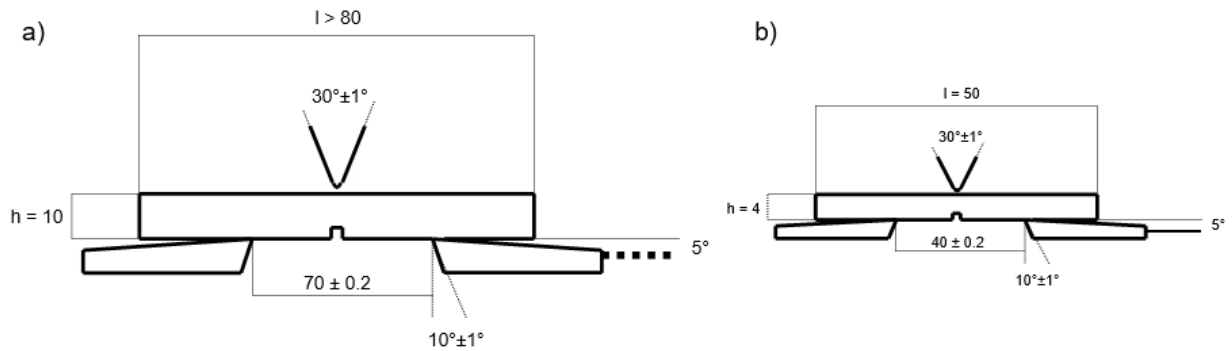
Należy przygotować co najmniej 10 próbek o ile w normach przedmiotowych dla danego tworzywa nie przewiduje się inaczej. Do oznaczenia stosuje się młoty typu Charpy'ego o parametrach podanych w tabeli 2.2.

Młot powinien być umocowany trwale na niesprężystym podłożu i tak ustawiony, aby w chwili uderzenia styk ostrza wahadła z próbką był liniowy. Wyboru odpowiedniego zakresu pracy należy dokonywać w zależności od rodzaju badanego tworzywa - pomiar powinien być dokonany w zakresie 10 ÷ 80% maksymalnego zakresu młota.

Tabela 2.2. Parametry młotów typu Charpy'ego.

Maksymalny zakres pracy młota, J	Średnia prędkość ostrza wahadła w chwili uderzenia o próbkę, m/s	Masa młota, kg
0.5	2.9	0.119
1.0		0.239
4.0		0.955

Kształt ostrza wahadła i podpór oraz rozstaw podpór przedstawiono na Rys. 2.1.:



Rys. 2.1. Rozstaw podpór dla a) dużych próbek, b) małych próbek.

Oznaczenie należy wykonać w temperaturze $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Należy zmierzyć w połowie długości próbki jej szerokość i wysokość (dla próbek z karbem - w środku karbu) z dokładnością do 0.1 mm. Próbkę ułożyć na podporach zgodnie ze schematem w ten sposób, aby środek długości próbki przypadła w płaszczyźnie ruchu wahadła. Następnie należy podnieść wahadło w położenie górne, zaczepić je o występy dźwigni zwalniającej i zabezpieczyć przez wciśnięcie sworznia. Wyzerować wskazówkę pomiarową. Odblokować dźwignie zwalniająca przez wyciągnięcie sworznia zabezpieczającego. Przez nacisk dźwigni następuje zwolnienie wahadła, które po swobodnym spadku uderza ostrzem w badaną próbkę.

Należy oznaczyć następujące parametry wytrzymałościowe:

✚ udarność próbek bez karbu a_n w kJ/m^2 obliczyć wg wzoru:

$$a_n = \frac{A_n}{b \cdot h}$$

gdzie:

A_n - praca potrzebna na dynamiczne złamanie próbki bez karbu, J,

b - szerokość próbki, mm,

h - wysokość próbki, mm.

✚ udarność próbek z karbem a_k obliczyć w kJ/m^2 wg wzoru:

$$a_k = \frac{A_k}{b \cdot h_k}$$

gdzie:

A_k - praca potrzebna na dynamiczne złamanie próbki z karbem, J,

b - szerokość próbki, mm,

h_k - wysokość próbki w miejscu karbu, mm.

✚ udarność względną KZ obliczyć w % wg wzoru:

$$KZ = \frac{a_k}{a_n} \cdot 100$$

gdzie:

a_n - udarność próbki bez karbu, kJ/mm²,

a_k - udarność próbki z karbem, kJ/mm².

W ten sam sposób opracować wyniki oznaczania udarności z karbem a_k

[1]. PN-EN ISO 179-2:2001. Tworzywa sztuczne. Oznaczanie udarności metodą Charpy'ego - Instrumentalne badanie udarności

[2]. PN-EN ISO 179-2:2001/A1:2012. Tworzywa sztuczne. Oznaczanie udarności metodą Charpy'ego. Instrumentalne badanie udarności

3. Badanie twardości tworzyw polimerowych.

Oznaczenie twardości tworzyw sztucznych metodą Rockwella. Oznaczenie to polega na wciskaniu w badaną próbkę stalowej kulki o średnicy $5 \pm 0,05$ mm pod działaniem obciążenia całkowitego F . Za położenie wyjściowe kulki przyjmuje się wielkość zagłębienia powstałego na próbce pod działaniem obciążenia wstępnego F_0 ($9,81 \text{ N} \pm 1\%$). Przyłożone obciążenie całkowite powinno działać prostopadle do powierzchni badanej próbki oraz powinno wzrastać w sposób równomierny, a osiągnięta pełna wielkość tego obciążenia powinna być w określonym czasie stała i dobrana tak, aby zagłębienie h zawierało się w przedziale mm. Obciążenie całkowite powinno być zgodne tabelą nr 3.1.

Tabela 3.1. Obciążenie całkowite próbek w zależności od zastosowanych ciężarków:

Numer lub nazwa obciążnika	Obciążenie całkowite, N
Wieszak (bez obciążników)	49,0
Wieszak + obciążnik: 1	132,4
Wieszak + obciążnik: 1 + 2	358,0
Wieszak + obciążnik: 1 + 2 + 3	490,0
Wieszak + obciążnik: 1 + 2 + 3 + 4a + 4b	961,0

Próbki użyte do badań powinny mieć powierzchnie gładkie, równe, wzajemnie równoległe, bez pęcherzy, rys, wżerów i innych widocznych wad. Grubość próbki winna wynosić co najmniej 4 mm, a wielkość jej powierzchni powinna być wystarczająca do wykonania 10 pomiarów w odległości co najmniej 5 mm od krawędzi próbki i co najmniej 5 mm między środkami zagłębień kulki.

Badaną próbkę należy umieścić na płycie stolika tak, aby szczelnie przylegała do płyty. Przyłożyć obciążenie F_0 (przez zmianę położenia płyty stolika). Ustawić czujnik w położeniu zerowym a następnie przyłożyć obciążenie całkowite F . Po przyłożeniu obciążenia całkowitego zagłębienie kulki powinno mieścić się w zakresie 0.15 ± 0.35 mm. Jeżeli wielkość zgiębnienia kulki znajduje się poza poprawnym zakresem należy zmieniać obciążenie całkowite tak, aby uzyskać zagłębienie kulki w określonym zakresie.

W przypadku uzyskiwania zagłębienia kulki w poprawnym zakresie dla kilku różnych obciążeń całkowitych, należy przyjąć obciążenie najmniejsze. Wykonać co najmniej 10 pomiarów dla każdej z co najmniej 3 próbek.

Twardość HK wyrażona w MPa jest to stosunek siły F przyłożonej do powierzchni wgłębienia sferycznego odcisku kulki o średnicy 5 mm utworzonego w badanej próbce pod działaniem siły w określonym czasie.

[1]. PN-EN ISO 2039-1:2004. Tworzywa sztuczne. Oznaczanie twardości. Część 1: Metoda wciskania kulki.

[2]. PN-EN ISO 868:2005. Tworzywa sztuczne i ebonit. Oznaczanie twardości metodą wciskania z zastosowaniem twardościomierza (twardość metodą Shore'a).

Zagadnienia do kolokwium:

1. Zjawiska wykorzystywane w nanomateriałach.
2. Wpływ powierzchni granicznych.
3. Właściwości mechaniczne nanomateriałów.

Literatura:

1. K. Kurzydłowski i M. Lewandowska *"Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne"*, PWN, Warszawa 2010