

Háromfázisú bioműanyag keverékek vizsgálata

Investigation of three-phase bioplastic blends

Dr. TÁBI Tamás^{1,2*}

¹ Polimertechnika Tanszék, Gépészmérnöki Kar, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, H-1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.,

² ELKH–BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport, H-1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3. *tabi@pt.bme.hu

Abstract

Today, among the bioplastics (biopolymers), polylactic acid (PLA), which is a brittle polymer, is the most common. In order for the PLA bioplastic to be able to replace traditional plastics, it definitely needs to be modified. In my work, I added several types of bioplastics to PLA (tough rubber-like and flexible) and examined the properties of test specimens produced by injection molding from a three-phase bioplastic blend.

Keywords: bioplastic, injection molding, Poly(Lactic Acid) (PLA), blend, mechanical properties

Kivonat

Napjainkban a bioműanyagok (biopolimerek) közül a politejsav (PLA – PolyLactic Acid) a legelterjedtebb, amely egy rideg polimer. Azért, hogy a PLA bioműanyag képes legyen helyettesíteni hagyományos műanyagokat, úgy mindenképpen a módosítására van szükség. Munkámban a PLA-hoz többféle bioműanyagot adtam (szívós gumyszerű, valamint rugalmas) és vizsgáltam a háromfázisú bioműanyag keverékből fröccsöntéssel előállított próbatestek tulajdonságait.

Kulcsszavak: bioműanyag, fröccsöntés, politejsav (PLA), keverék, mechanikai tulajdonságok

1. Bevezetés

Napjainkban egyre népszerűbben alkalmazzák a megújuló erőforrásból előállítható és egyben biológiai úton lebontható bioműanyagokat (biopolimereket) a kőolaj alapú („hagyományos”) és biológiai bomlásra nem alkalmas műanyagok helyettesítésére, mivel a bioműanyagok beilleszthetőek a természet körforgásába és így kielégítik a körforgásos (körkörös) gazdasági modellt is [1]. Egyike a legnépszerűbb, legkönnyebben elérhető és ezért legolcsóbb bioműanyagoknak a keményítőtől (pl. búza, kukorica) vagy cukorból (pl. répacukor, nádcukor, cukorcirok) előállítható politejsav (PLA – PolyLactic Acid) [2]. A PLA egy, a műanyagokhoz képest nagy rugalmassági moduluszal (~3,0-3,5 GPa) és szilárdsággal (~60-65 MPa) rendelkező bioműanyag, ugyanakkor rideg, ami a kis szakadási nyúlásában (~3-5%) és kis Charpy-féle ütőszilárdságában (~ 2-3 kJ/m²) mutatkozik meg [3]. Azért, hogy a PLA helyettesíteni tudjon széles tartományban mozgó tulajdonságokkal rendelkező hagyományos műanyagokat, úgy mindenképpen a PLA szívósságának növelésére van szükség. Szívósságnövelés, illetve bármely módosítás esetén a PLA esetében különösen kell arra figyelni, hogy a bioműanyag környezetbarát jellege, azaz a megújuló erőforrásból előállíthatóság és a biológiai úton való lebonthatóság ne szoruljon háttérbe. Ennek megfelelően a PLA módosítására csakis természetes töltőanyagok (pl. talkum [4], kalcium-karbonát [5], növényi- [6], és ásványi [7] szálak) jöhetnek szóba, vagy pedig más bioműanyagokkal történő keverékképzés [8]. A keverékképzés folyamán a kész keverék tulajdonságait az összetevők tulajdonságai, azok kompatibilitása, részaránya, valamint a kialakuló szerkezet (eloszlatott vagy kettős folytonos fázis) határozza meg. PLA módosítására alkalmas bioműanyagok lehetnek a ma még kevésbé ismert PBAT (polibutilén-adipát-tereftalát) [9] vagy pedig PBS (polibutilén-szukcinát) [10]. A PBAT gumyszerű tulajdonságokkal rendelkezik, így alkalmas a PLA szívósságának növelésére, viszont kevésbé rugalmas (kicsi a visszaalakuló képessége deformációt követően). Ezzel szemben a PBS viszont a PLA-hoz képesti jelentősen kisebb modulusza mellett jelentős rugalmassággal, deformáció utáni visszaalakuló képességgel rendelkezik. Munkámban a rideg PLA bioműanyag szívósságát PBAT és PBS együttes hozzáadásával növeltem annak érdekében, hogy az elkészített keverék kiválthasson szívósabb műanyagokat is, mint akár a polipropilén (PP).

2. Felhasznált anyagok, vizsgálatok

A kutatáshoz 3100HP (NatureWorks) típusú PLA bioműanyagot, Ecoflex F blend C1200 (BASF) típusú PBAT bioműanyagot és PBI 003 (NaturePlast) típusú PBS bioműanyagot alkalmaztunk. Mindegyik összetevőt a feldolgozás előtt 85°C-on, 6 óráig szárítottunk forrólevegős szárítoszekrényben. Az összetevőkből fizikai keveréket képeztünk és azt közvetlenül fröccsöntöttük. A fő fázis minden esetben a PLA volt 70-80-90%-ban, a fennmaradó (10-20-30%) bioműanyag részarányt felosztottuk a PBAT és PBS fázisok között. Azaz például 80% PLA tartalom mellett a fennmaradó 20% bioműanyag esetében vizsgáltuk a 0-20%, 10-10% és 20-0% PBAT/PBS arányt. A próbatetek megnevezésére az X_Y_Z jelölést vezettük be, amelyben X [%], Y [%] és Z [%] rendre a PLA, PBAT és PBS részaránya. Tehát például a 70_20_10 jelölésű keverék 70% PLA-t, 20% PBAT-ot és 10% PBS-t tartalmazott. A fröccsöntés során egy Arburg Allrounder Advance 270S 400-170 típusú fröccsöntőgépet használtunk (30 mm-es csigaátmérő) és ISO 527-2/1A szabvány szerinti, 4 mm vastag és 10 mm széles szakító-próbatesteket gyártottunk 30°C-os szerszámhőmérséklet, 190-185-180-175-170°C-os hengerhőmérséklet, 50 cm³/s befroccsöntési sebesség, 600 bar utónyomás, 20 s utónyomási idő, 15 m/perc csiga kerületi sebesség, valamint 30 bar torlónyomás alkalmazásával. A kész próbatesteket ezután kvázistatikus (szakítóvizsgálat) és dinamikus (Charpy-féle ütvehajlító vizsgálat) mechanikai vizsgálatnak, kristályosodás és kristályosság vizsgálatnak (DSC (Differential Scanning Calorimetry – Differenciális Páztázó Kalorimetria)), valamint hőalakítási vizsgálatnak (HDT (Heat Deflection Temperature – Hő általi lehajlási hőmérséklet) vetettük alá. A szakítóvizsgálatot egy Zwick Z020-as univerzális szakítógépen hajtottuk végre 115 mm befogási hossz és 5 mm/perc vizsgálati sebesség esetén. A Charpy-féle ütvehajlító vizsgálat végrehajtása előtt V-alakú, 2 mm mély bemetszéssel láttuk el a próbatesteket, és 2 J-os kalapácsot használtunk a mérés kivitelezéséhez. A próbatetek termikus jellemzőit, mint kristályosodási csúcshőmérséklet (T_c), hidegkristályosodási csúcshőmérséklet (T_{cc}), kristályolvadási csúcshőmérséklet (T_m), olvadáshő (ΔH_m), hidegkristályosodási entalpia (ΔH_{cc}) és kristályos részarány (X_c) egy DSC (TA Instruments Q2000) segítségével határoztuk meg. A mérés során a próbatetekből vett 3-5 mg-os mintát 5°C/perc sebességgel fűtöttük és hűtöttük 0-200°C között. A hőalakítás (hőállóság) mérést pedig egy Ceast HV3 6911.000 típusú HDT-VICAT berendezésen végeztük. Ennek során 80 mm alátámasztást, 0,45 MPa hajlítófeszültséget és 2°C/perc felfűtési sebességet alkalmaztunk (HDT B típusú mérés).

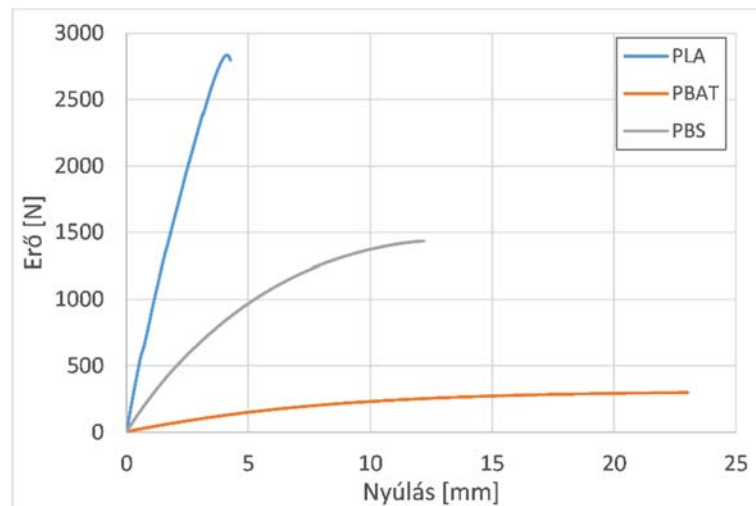
3. Eredmények

A kutatás első lépéseként meghatároztuk a minták termikus jellemzőit, amelyek kihatással lehetnek a mechanikai és termo-mechanikai tulajdonságokra. Ilyen jellemző legfőképpen a PLA fázis kristályos részaránya (X_c), valamint hideg-kristályosodási (T_{cc}) és olvadási csúcshőmérséklete (T_m) (1. táblázat).

	T_{cc} [°C]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	ΔH_{cc} [J/g]	X_c [%]
100 0 0 (natúr PLA)	100,1	174,3	44,7	26,5	19,6
70 30 0	88,4	175,5	33,2	16,9	25,0
70 0 30	86,0	175,3	35,4	14,1	32,6
70 15 15	87,3	175,3	33,6	14,3	29,5

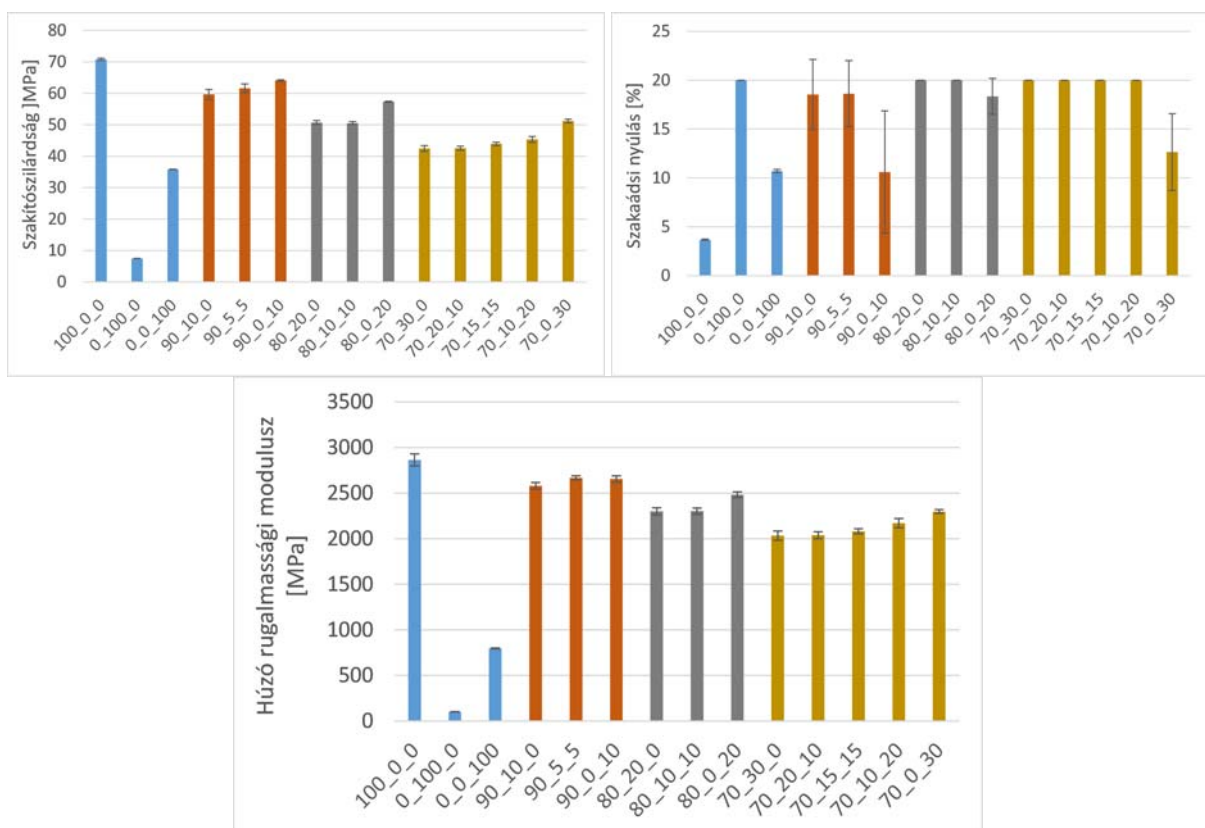
1. táblázat A PLA, valamint a PBAT-tal és PBS-sel alkotott keverékeinek termikus jellemzői. A keverékek esetében a feltüntetett jellemzők a PLA fázisra értendők

Megfigyelhető, hogy a natúr PLA esetében a hozzáadott további bioműanyagok a hideg-kristályosodási hőmérsékletet csökkentették. Ez gócképző, azaz kristályosodást elősegítő hatásra utal, hiszen ennek hatására a PLA már kisebb hőmérsékleten kristályosodik. Ennek eredményeképpen a PLA fázis kristályos részaránya 19,6%-ról a további bioműanyagok hozzáadásával átlagosan 29,0%-ra nőtt. Végül pedig arra is rámutatunk, hogy a PBAT és a PBS közül a PBS tűnik a PLA számára hatékonyabb gócképzőnek, mivel 30% PBAT hozzáadása a PLA-hoz a PLA fázis kristályos részarányát 19,6%-ról 25,0%-ra, amíg 30% PBS hozzáadása a PLA-hoz a PLA fázis kristályos részarányát pedig 19,6%-ról 32,6%-ra növelte. Mindezen eredmények alapján a következő lépésben elvégeztük a natúr PLA, PBAT és PBS próbatetek (1. ábra), valamint a keverékekből fröccsöntött próbatetek (2. ábra) szakítóvizsgálatát.



1. ábra A natúr PLA, PBAT és PBS próbatetek egy-egy jellemző szakítógörbéje

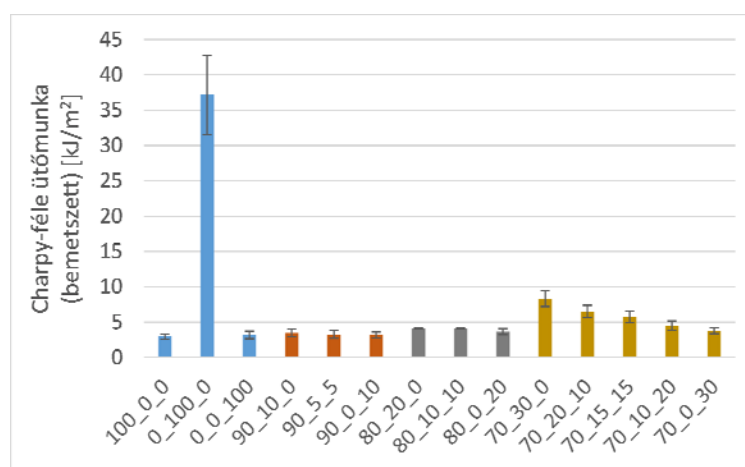
Mint ahogyan az látható, a tiszta PLA, PBAT és PBS próbatetek szakítógörbéi megfeleltek az elvárásainknak, azaz a PLA nagy szilárdságú, viszont rideg, a PBAT gumyszerű, azaz nagy nyúlású, viszont kis szilárdságú, a PBS, pedig a kettő közötti szilárdsággal és szakadási nyúlással rendelkezik. A szakítógörbék továbbá alátámasztják a három bioműanyag lehetséges alkalmazási területeit: amíg a PLA merevfallú, rideg termékek készítésére alkalmas, addig a PBAT főleg gumyszerű termékekre, a PBS pedig kisebb szilárdságú, egyben szívós termékek (pl. polipropilén) előállítására. Ezek után megvizsgáltuk a PLA alapú és PBAT-tal, valamint PBS-sel töltött próbatetek húzó mechanikai tulajdonságait (2. ábra).



2. ábra A PLA PBAT-tal és PBS-sel alkotott keverékeinek szakítószilárdsága (balra fent), szakadási nyúlása (jobbra fent) és rugalmassági modulusza (közpépen lent)

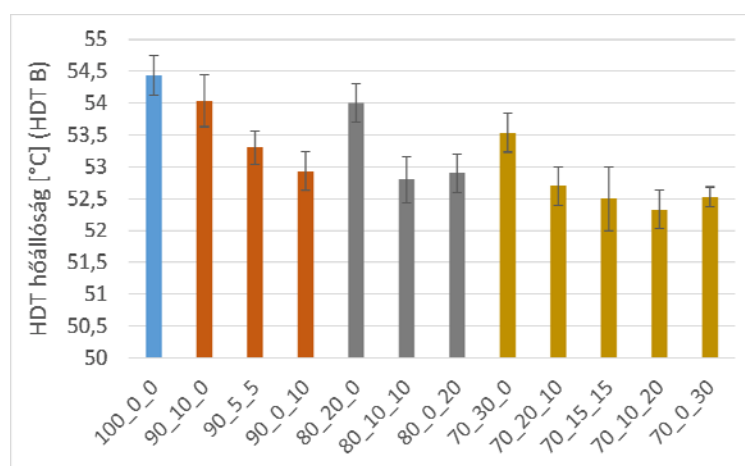
Ahogy az látható, a PLA rendelkezett a legnagyobb (70,8 MPa), a PBAT a legkisebb (7,5 MPa), a PBS pedig a kettő közötti (35,8 MPa) szilárdsággal. Ezek alapján természetesen mind a PBAT, mind pedig a PBS csökkenti a PLA saját szilárdságát, ugyanakkor várhatóan szívósság-növelő hatással bír. A kétfázisú keverékek (PLA/PBAT és PLA/PBS) szilárdsága ennek megfelelően kisebb volt a PLA-hoz képest a második fázis hozzáadásával, továbbá a keverékek szilárdsága keverékszabály alapján becsülhető volt, ugyanakkor a becslés

enyhén felülbecsülte a valós mért szilárdsági értékeket. A háromfázisú keverékek esetében a PLA/PBS arány változtatásával (a PLA fázis részarányának rögzítése mellett) szintén a keverékszabályból becsült értékhez képest kisebb szilárdsági értékek adódtak, ami negatív keresztthatásra utal a PBAT és PBS között erre a mechanikai jellemzőre. A szakadási nyúlás értékeknél látható, hogy a PLA rendelkezett a legkisebb (3,7%), a PBAT a legnagyobb (>20%) és a PBS pedig a kettő közötti (10,8%) értékkel. Megjegyzendő, hogy a szakítóvizsgálatokat minden esetben csak 20% szakadási nyúlásig végeztük, így amennyiben a diagramon pontosan 20% szakadási nyúlás érték van feltüntetve, akkor a tényleges érték $\geq 20\%$. Megfigyelhető, hogy a PLA szakadási nyúlását már kis mennyiségű (10%) PBAT is jelentős mértékben növelte átlagosan 3,7%-ról 18,5%-ra, amíg a PBS ehhez képest csak kisebb mértékben volt képes azt növelni (átlagosan 10,6%). Ugyanakkor a háromfázisú keverékek esetében a két szívós bioműanyag együttes alkalmazásával azok a PLA szakadási nyúlását legalább annyira növelték, mint külön-külön önmagában a két szívós bioműanyag, így ennek értelmében pozitív keresztthatást figyelhetünk meg. Végül pedig a rugalmassági modulusz értékei esetében teljesen analóg viselkedést fedeztünk fel a szilárdsági értékek alakulásához hasonlóan. A kutatómunka folytatásaként a kvázistatikus jellemzők után a dinamikus jellemzőket is megvizsgáltuk Charpy-féle ütvehajlító vizsgálat keretein belül (3. ábra).



3. ábra A PLA PBAT-tal és PBS-sel alkotott keverékeinek Charpy-féle ütőmunkája

Megfigyelhető, hogy mind a PLA (3,0 kJ/m²) mind pedig a PBS (3,2 kJ/m²) esetében szerény ütőmunka értéket mértünk, amíg a PBAT gumyszerű, szívós viselkedést mutatott (37,2 kJ/m²). Egyfázisú keverékek esetében (főleg a PLA/PBAT esetén) a keverékszabály felülbecsüli a valós mért ütőszilárdság értéket, azaz pl. a 70/30 PLA/PBAT esetében nagyobb értéket lehet becsülni, mint a valós (8,3 kJ/m²). Ettől függetlenül a PBAT-tal lehetett a leginkább növelni a PLA csekély ütőszilárdságát. Háromfázisú keverékek esetében lényegében a keverékszabály alapján kalkulálható volt az ütőszilárdság, mint ahogy az a 70% PLA-t és változó mennyiségben PBAT-ot és PBS-t tartalmazó keverékeknél látható. Azaz a háromfázisú keverékek esetében is leginkább a PBAT tartalom számított az ütőszilárdság növelését tekintve. Végül pedig elemeztük a kísérleti bioműanyag keverékek hőalaktartását (hőállóságát) (4. ábra).



4. ábra A PLA PBAT-tal és PBS-sel alkotott keverékeinek HDT hőalaktartása (hőállósága)

A diagramban a tiszta PBAT és PBS hőállóságát nem tüntettük fel, mivel azok kilógnak a több mért érték tartományából és feltüntetésükkel a keverékek közti különbségeket nem lehetne jól megfigyelni. Mindenesetre a PBAT a PLA-nál jelentősen kisebb ($41,2^{\circ}\text{C}$), a PBS pedig jelentősen nagyobb ($79,5^{\circ}\text{C}$) hőállósággal rendelkezik. A PLA hőállósága $54,5^{\circ}\text{C}$ -ra adódott, amiből látható, hogy sok esetben ez az érték szab határt a PLA szélesebb körű alkalmazhatóságának. Látható, hogy mind a PBAT, mind pedig a PBS csökkentette a kész keverékek hőállóságát, annak ellenére, hogy a tiszta PBS hőállósága nagyobb volt, mint a PLA hőállósága. Ugyanakkor ez a csökkenés nem túl jelentős, pusztán csak $1-2^{\circ}\text{C}$. További érdekes megfigyelés, egyben ellentétes az előzetes elképzelésekkel, hogy nem a PBAT, hanem az önmagában nagyobb hőállóságú PBS tartalom csökkenti nagyobb mértékben a PLA hőállóságát. Ez az eredmény még abból a szempontból is ellentmondás, hogy a PBS gócképzőként hatott a PLA-ra, növelve ezáltal a kristályos részarányát és a PLA várható hőállóságát. Egy lehetséges magyarázat, hogy mind a PBAT, mind pedig a PBS a PLA-hoz képest hajlékonyabb, kisebb rugalmassági modulusú bioműanyag lévén csökkentették a PLA és így a kész keverékek modulusát, és ezáltal hőállóságát. Továbbá annak ellenére, hogy a PBS jelentős gócképző hatással bír, és hiába növelte meg a PLA fázis kristályos részarányát $19,6\%$ -ról $32,6\%$ -ra, ez a növekedés a korábbi tapasztalatoknak megfelelően [11] még kevés érdemi hőállóság növeléséhez.

Összefoglalás

Munkánkban a politejsav (PLA – PolyLactic Acid) nevű, megújuló erőforrásból előállítható és egyben biológiai úton lebontható bioműanyaghoz két további bioműanyagot, a gumyszerű PBAT-ot (polibutilén-adipát-tereftalát) és a rugalmas PBS-t (polibutilén-szukcinát) adtunk és azt vizsgáltuk, hogy a PLA alapvetően rideg tulajdonsága hogyan módosítható az önmagában szívós második bioműanyag fázis hozzáadásával, továbbá, hogy együttesen két szívós bioműanyag PLA-hoz történő hozzáadása esetén fellép-e keresztartás a két hozzáadott bioműanyag között. A PLA, PBS és PBAT granulátumokat fizikailag összekevertük és ezekből a keverékekből közvetlenül fröccsöntöttünk vizsgálatokra alkalmas próbatesteket. DSC vizsgálattal kimutattuk, hogy a PBAT és PBS gócképző, azaz kristályosodást elősegítő hatással bír a PLA-ra és átlagosan 10% -kal növeli annak kristályos részarányát. A szakítóvizsgálatok során bemutattuk, hogy a PLA nagy szilárdságú, viszont rideg, a PBAT gumyszerű, azaz nagy nyúlású, viszont kis szilárdságú, a PBS, pedig a kettő közötti szilárdsággal és szakadási nyúlással rendelkezik, ami alapján mindkét bioműanyag alkalmas lehet a PLA szívósságának növelésére. A szakítóvizsgálatok eredményei alapján kimondható, hogy mind a PBAT, mind pedig a PBS csökkenti a PLA szilárdságát és rugalmassági modulusát, ugyanakkor nagyon jelentős mértékben növelte meg a PLA szakadási nyúlását a kezdeti $3,7\%$ -ról több mint 20% -ra. A kvázistatikus szakítóvizsgálati eredmények után dinamikus (Charpy) vizsgálatnak is alávetettük a keverékeket, amely során megállapítottuk, hogy leginkább a gumyszerű PBAT alkalmas a PLA ütőszilárdságának növelésére. Ennek hatására 30% PBAT alkalmazásával a PLA kezdeti $3,0 \text{ kJ/m}^2$ ütőszilárdsága $8,3 \text{ kJ/m}^2$ -ra nőtt. PBAT és PBS együttes alkalmazásával lényegében a keverékszabály alapján kalkulálható volt az ütőszilárdság és nem tapasztaltunk keresztartást. Végül pedig elemeztük a kísérleti bioműanyag keverékek hőalaktartását (hőállóságát). A PLA hőállósága $54,5^{\circ}\text{C}$ -ra adódott, amíg a PBAT a PLA-nál jelentősen kisebb ($41,2^{\circ}\text{C}$), a PBS pedig jelentősen nagyobb ($79,5^{\circ}\text{C}$) hőállósággal rendelkezett. Az előzetes várakozásunkkal szemben mind a PBAT, mind pedig a PBS $1-2^{\circ}\text{C}$ -kal csökkentette a kész keverékek hőállóságát, annak ellenére, hogy a tiszta PBS hőállósága nagyobb volt, mint a PLA hőállósága és még a PLA kristályos részarányát is növelte. Ennek egy lehetséges magyarázata, hogy mind a PBAT, mind pedig a PBS csökkentették a PLA és így a kész keverékek rugalmassági modulusát, és ez tényező dominált, elfedve a PBS kristályos részarányt fokozó hatását (nem volt elegendő a kristályos részarány fokozó hatás), valamint a saját nagyobb hőállóságát (nem volt elegendő a PBS tartalom). Összességében sikerült igazolni, hogy szívós bioműanyagok, mint a PBAT vagy a PBS segítségével közel azonos hőállóság mellett jelentősen növelhető a PLA szakadási nyúlása és szívóssága, és ezáltal pedig a PLA termékek alkalmazhatósági tartománya is érdemben szélesíthető.

Köszönetnyilvánítás

A munkát a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) PIACI-KFI pályázata (2019-1.1.1-PIACI-KFI-2019-00335) és OTKA FK134336 pályázata támogatta. A cikk a Bolyai János Kutatási ösztöndíj támogatásával készült. Az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-22-5 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

Irodalmi hivatkozások

- [1] George A., Sanjay M. R., Srisuk R., Parameswaranpillai J., Siengchin S. *A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites*. International Journal of Biological Macromolecules. 2020, 154, 329-338.
- [2] Srikanth P. *Handbook of bioplastics and biocomposites engineering applications*, first ed., John Wiley and Sons Inc., New Jersey 2011.
- [3] Tábi T., Ageyeva T., Kovács J. G. *Improving the ductility and heat deflection temperature of injection molded Poly(lactic acid) products: A comprehensive review*. Polymer Testing. 2021, 101, 107282.
- [4] Cai Y.-H. *Crystallization and melting behavior of biodegradable poly(L-lactic acid)/talc composites*. E-Journal of Chemistry. 2012, 9, 1569–1574.
- [5] Liao R., Yang B., Yu W., Zhou C. *Isothermal cold crystallization kinetics of polylactide/nucleating agents*. Journal of Applied Polymer Science. 2007, 104, 310–317.
- [6] Bax B., Müssig J. *Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites*. Composites Science and Technology. 2008, 68, 1601–1607.
- [7] Tábi T., Égerházi A. Z., Tamás P., Czigány T., Kovács J. G. *Investigation of injection moulded poly(lactic acid) reinforced with long basalt fibres*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2014, 64, 99–106.
- [8] Park J. W., Im S. S. *Phase behavior and morphology in blends of poly(L-lactic acid) and poly(butylene succinate)*. Journal of Applied Polymer Science. 2002, 86, 647–655.
- [9] Jiang L., Wolcott M. P., Zhang J. *Study of biodegradable polylactide/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends*. Biomacromolecules. 2006, 7, 199–207.
- [10] Wu D., Yuan L., Laredo E., Zhang M., Zhou W. *Interfacial properties, viscoelasticity, and thermal behaviors of poly(butylene succinate)/polylactide blend*. Industrial and Engineering Chemistry Research. 2012, 51, 2290-2298.
- [11] Tábi T., Wacha A. F., Hajba S. *Effect of D-Lactide content of annealed Poly(lactic acid) on its thermal, mechanical, heat deflection temperature, and creep properties*. Journal of Applied Polymer Science. 2018, 10, 47103.