

Politejsav szívósságának növelése növényi kaucsuk segítségével
Hajba Sándor, Tábi Tamás

Accepted for publication in Polimerek
Published in 2016

DOI:

Politejsav szívósságának növelése növényi kaucsuk segítségével

Hajba Sándor¹ doktorandusz, Tábi Tamás^{1,2} tudományos munkatárs

¹Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék

²MTA–BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport

Napjainkban egyre nagyobb figyelem fordul a bioműanyagok és a hozzájuk kapcsolódó fejlesztések felé. Az egyik kiemelkedő képviselője ennek a csoportnak a politejsav (PLA), amely számos előnyös tulajdonsága ellenére rideg viselkedése miatt nem terjedt el szélesebb körben. Jelen munka keretein belül arra a kérdésre keresünk választ, hogy a növényi kaucsuk alkalmazása miként befolyásolja a politejsav fő mechanikai jellemzőit, főként a szívósságát és a szilárdságát.

1. BEVEZETÉS

Napjainkban az olcsó és könnyen feldolgozható műanyagok felhasználása az élet szinte minden területén meghatározó. A világ műanyagigénye és -termelése az elmúlt években folyamatosan nő: az előrejelzések szerint, 2016-ban világszinten meghaladhatja az 500 millió tonnát, ennek legnagyobb részét a csomagolóanyagok teszik ki. Az óriási mennyiségű felhasználás mellett kiemelt fontosságú a műanyag hulladékok hasznosítása is. A fejlődő környezettudatosságnak köszönhetően, a lerakás (deponálás) helyett előtérbe kerültek az alternatív lehetőségek, mint például a megújuló erőforrás alapú biopolimerek [1].

Ezeket a biopolimereket három csoportba oszthatjuk: mezőgazdasági eredetű, mikrobák által előállított és a biotechnológiai úton gyártott típusok. A három nagy csoport tagjai közül a legkiemelkedőbb képviselő a politejsav (PLA), amely a legtöbb kutatás és fejlesztés középpontjában áll. Előállítás a tejsav polikondenzációjával történik, amelyet erjesztéssel különböző gabonanövények szénhidrátjaiból nyernek ki. A biopolimerek közül kiemeli számos előnyös tulajdonsága, mint például a szilárdsága (60 MPa), optikai átlátszósága, kitűnő UV-állósága és kis feldolgozási hőmérséklete (170–190 °C), valamint a többi biopolimerhez viszonyított alacsony ára (kb. 2 €/kg). Ellenben számos hátránnyal is rendelkezik, amelyek megnehezítik az alkalmazhatóságát. Ide sorolható a nagyfokú nedvességérzékenység, öregedés, kis üvegesedési hőmérséklet (55 °C), de a legkiemelkedőbb a rideg viselkedés, amelyet jól jellemez a 2 kJ/m² bemetszett és a 23 kJ/m² nem bemetszett Charpy ütőszilárdság is [2–5].

A szívósság növelésére egy lehetséges módszer a PLA természetes kaucsukkal (NR) történő társítása. A kaucsuk a PLA-val nem elegyedik, abban egy második fázisként jelenik meg. A kaucsukkal történő szívósságnöveléshez az alábbi követelményeknek kell teljesülnie: (1) a NR szemcséket a lehető legegyszerűsebb mértékben kell eloszlatni a mátrixanyagban, (2) a lehető legkisebb szemcseméretet kell előállítani, (3) fon-

tos a megfelelő adhézió kialakítása a PLA és az NR között, (4) az adott kaucsukot úgy kell megválasztani, hogy a keverék előállítási hőmérsékletén stabil legyen, (5) üvegesedési hőmérséklete pedig a végleges felhasználási hőmérséklet alatt körülbelül 20 °C-kal legyen kisebb. Az NR alkalmazásának egyetlen hátránya, hogy mennyiségétől függően jelentősen (akár 50%-kal) is csökkentheti a PLA szilárdságát [6–13]. Cél az optimális mennyiség megtalálása a szívósságnövekedés/szilárdságcsökkenés tekintetében.

Jelenlegi munkánkban vizsgáljuk az NR mennyiségének a PLA tulajdonságaira gyakorolt hatását, illetve a feldolgozási körülmények és a kialakult morfológia, valamint a mechanikai tulajdonságok közötti kapcsolatot.

2. ALAPANYAGOK, MÉRÉSI MÓDSZEREK

Kísérleteinkhez *Nature Works 3052D* típusú PLA granulátumot (MFI = 14 g/10 perc, 2,16 kg terheléssel 210 °C-on) használtunk. A PLA-t feldolgozás előtt 80 °C-on 4 óráig szárítottuk. A blendék elkészítéséhez a XA BANG által forgalmazott növényi kaucsukot használtuk (Mooney viszkozitás 100 °C ML (1+4) = 60–70).

A vizsgálati próbatestek kétféle gyártástechnológiával, extrúzióval/fröccsöntéssel, illetve belsőkeverővel/préseléssel készültek. A keverékek kaucsuktartalma 5, 10, 20 és 30 m% volt. A belső keverővel készültek a dinamikus vulkanizált keverékek is. Az extrúzió ikercsigás extruderen 190 °C-on 30/perces fordulatszámmal történt, amelyet szintén 190 °C-os ömledék-hőmérsékletű fröccsöntés követett. A szerszám hőmérséklete 25 °C, az utónyomás 600 bar/20 s, a fröccsöntési sebesség 50 cm³/s, a hűtési idő 40 s volt. A belső keverő és préselés esetében szintén 190 °C-os feldolgozási hőmérsékletet választottunk. A keverés fordulatszáma 80/perc volt, időtartama 5 perc a csak kaucsuk, és 10 perc a dinamikus vulkanizált keverékek esetében. Ezt követően 4 mm vastag lapokat préseltünk 16,5 bar nyomással 5 perc préselési idővel 190 °C-on, majd nyomás alatt hűtöttük ki a préselt lapokat. A dina-

mikus vulkanizációhoz szükséges adalékok mennyiségét az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat.

A dinamikus vulkanizációhoz felhasznált adalékok

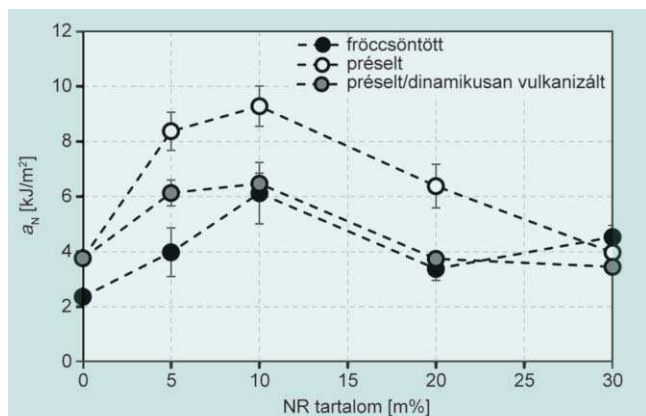
	Adalékanyag	Funkció	Mennyiség
Cink-oxid	ZnO	szervetlen aktivátor	5 phr
Sztearinsav	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	szerves aktivátor	2 phr
Kén	S	vulkanizáló szer	2 phr
CBS	n-ciklohexil-2-benzotiazil-szulfénamid	gyorsító	1,5 phr

Az elkészített mintákon Charpy ütőszilárdság, szakító, hajlító, differenciál pásztázó kalorimetriás (DSC) és pásztázó elektronmikroszkópi (SEM) vizsgálatokat végeztünk.

3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

3.1. CHARPY ÜTŐSZILÁRDSÁG

A szívósság javulásának mérésére első lépésben bemetszett Charpy ütővizsgálatot végeztünk 2 J-os kalapács segítségével. Az 1. ábrán láthatók az egyes keverékek ütőszilárdsága a kaucsuktartalom függvényében. Megállapítható, hogy mindkét technológia esetében a 10 m% NR tartalom esetében mértük a legnagyobb ütőszilárdság növekedést. A keverékek közül kiemelkedik a belső keverővel és préseléssel készített változat, amelynél a javulás 2,5-szeres; a referencia 3,76 -ról 9,28 kJ/m²-re nőtt az ütőszilárdság értéke. Ehhez képest a dinamikus vulkanizált és a fröccsöntött keverékek elmaradnak, ellenben ezek a keverékek is a referencia érték felett teljesítenek 6,47 és 6,13 kJ/m²-tel.



1. ábra. A PLA/NR keverékek bemetszett Charpy ütőszilárdsága

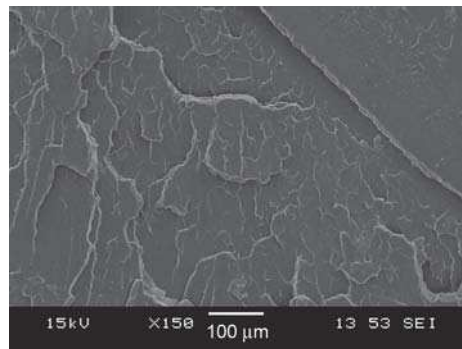
Az egyes keverékek közötti különbségek főként az NR szemcsék eloszlásával és méretével állnak kapcsolatban, amelyeket a SEM felvételek mutatnak.

A kaucsuk mennyiségének további növelésével mindegyik esetben drasztikus csökkenés tapasztalható az ütőszilárdsági értékekben, mert a szemcsék mérete jelentősen megnő, ezáltal már nem fejt ki az NR a megfelelő hatását, továbbá a szilárdság és a merevség is jelentősen csökken.

3.2. PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSKÓPI VIZSGÁLAT

A szemcsék méretének és eloszlásának vizsgálatához az elkészített próbatétel folyékony nitrogénben előállított kriogén töretfelületéről SEM felvételeket készítettünk JEOL JSM 6380LA típusú elektronmikroszkóppal (2–5. ábra).

A 2. ábrán látható a referencia PLA töretfelülete, amely rideg viselkedést mutat. A 3–5. ábrán láthatók a fröccsöntéssel és a préseléssel készített próbatestek SEM felvételei.



2. ábra. Referencia PLA töretfelülete

A 3. ábra szemlélteti a belső keverővel készített PLA/NR keverékek morfológiáját, amelyen jól látható a szemcsék kis mérete, ezek 10 m% kaucsuk tartalomig 5 mikron alattiak, és egyenletes eloszlása biztosítja azt, hogy a 1. ábrán látható bemetszett ütőszilárdság érték jelentősen kiemelkedik a többi közül. Ellenben 20 m% NR-től a növekvő szemcseméret és a 30 m%-nál megjelenő összefüggő kaucsuk szigetek azok a tényezők, amelyek a 10 m% kaucsuktartalom felett tapasztalt ütőszilárdságbeli csökkenést előidéznek.

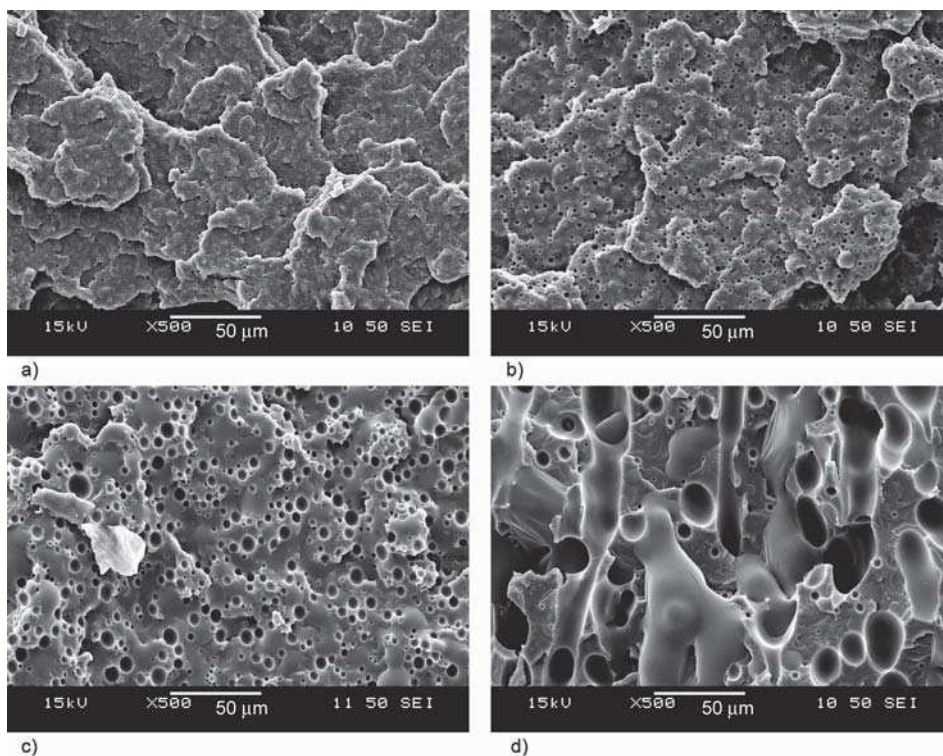
A fröccsöntött PLA/NR keverékek esetében, a belső keverővel és préseléssel készített mintákhoz képest, a kaucsuk tartalom növelésével a szemcseátmérő sokkal jelentősebben nőtt, illetve eloszlásuk is kevésbé egyenletes (4. ábra). Ez okozhatja azt, hogy a varakozásokkal ellentétben az extrudált és fröccsöntött változat rosszabbul teljesített a belső keverőben és a préseléssel készítetténnél.

A belső keverőben dinamikus vulkanizációval készített mintáknál a szemcsék eloszlása szintén egyenletesebb, a nagyobb kaucsuktartalmak esetén is megfigyelhetők nagyobb, egybefüggő, kaucsukban gazdagabb területek. Ugyanakkor a dinamikus vulkanizációval nem sikerült a hasonló körülmények között belső keverőben készített PLA/NR blendék ütőszilárdságát meghaladni. Ennek egyik lehetséges oka az NR szemcsék nem megfelelő térhálósodása lehet.

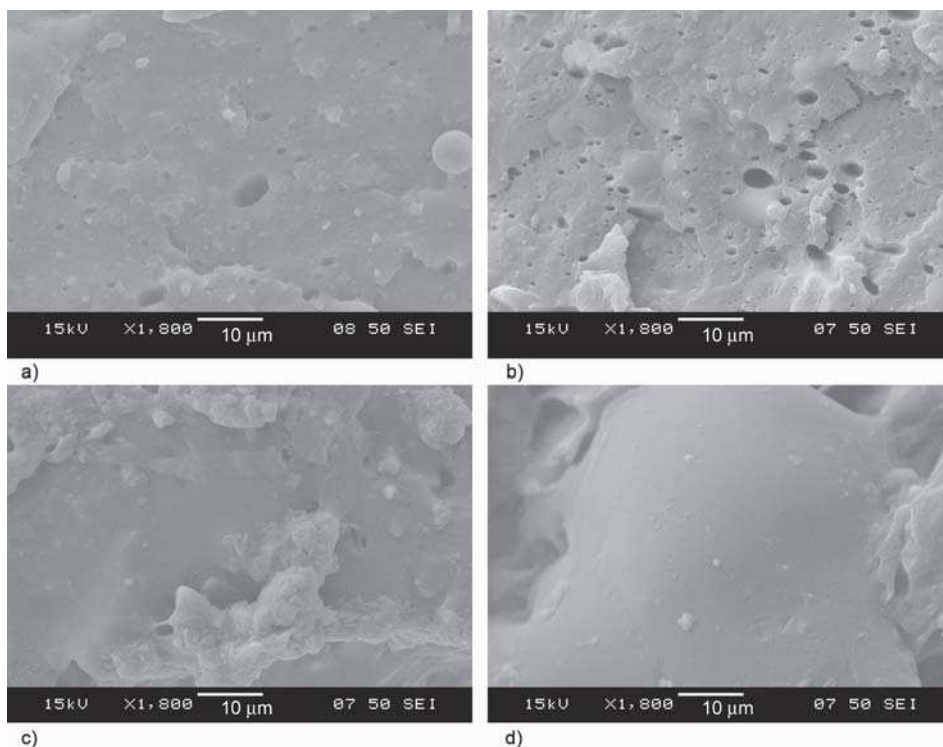
3.3. SZAKÍTÓVIZSGÁLAT

A szakítóvizsgálatokat egy univerzális ZWICK Z020 típusú szakítógépen végeztük 5 mm/perc vizsgálati sebességgel, 4×10 mm keresztmetszetű próbatesteken, 110 mm befogási hossz mellett.

A kaucsuktartalom növekedésével mind a szilárdság, mind a modulusz értékek csökkenő tendenciát mutatnak. Az ütőszilárdsági értékek szempontjából legjobb eredményt mutató 10 m% NR esetén a szilárdsági értékek a referencia PLA-hoz



3. ábra Préselt keverékek kriogén töretfelülete, a) 5 m%, b) 10 m%, c) 20 m%, d) 30 m% NR



4. ábra. Fröccsöntött keverékek kriogén töretfelülete, a) 5 m%, b) 10 m%, c) 20 m%, d) 30 m% NR

képest 30%-kal csökkentek, de még így is 40 MPa felett maradtak (6. ábra). Figyelembe véve az ütőszilárdság 2,5-szeres növekedését megállapítható, hogy sikerült megközelíteni a jó szívóssággal és szilárdsággal rendelkező, és ezen tulajdonságai

miatt széleskörűen alkalmazott akrilnitril-butadién-sztirol (ABS) értékeit. A húzó rugalmassági modulusz értékek az ütőszilárdság szempontjából optimális 10 m% kaucsuktartalom esetén 2–2,2 GPa körül alakulnak (7. ábra), ugyanakkor mind a modulusz, mind a szilárdság jelentős csökkenést mutat 10 m% felett.

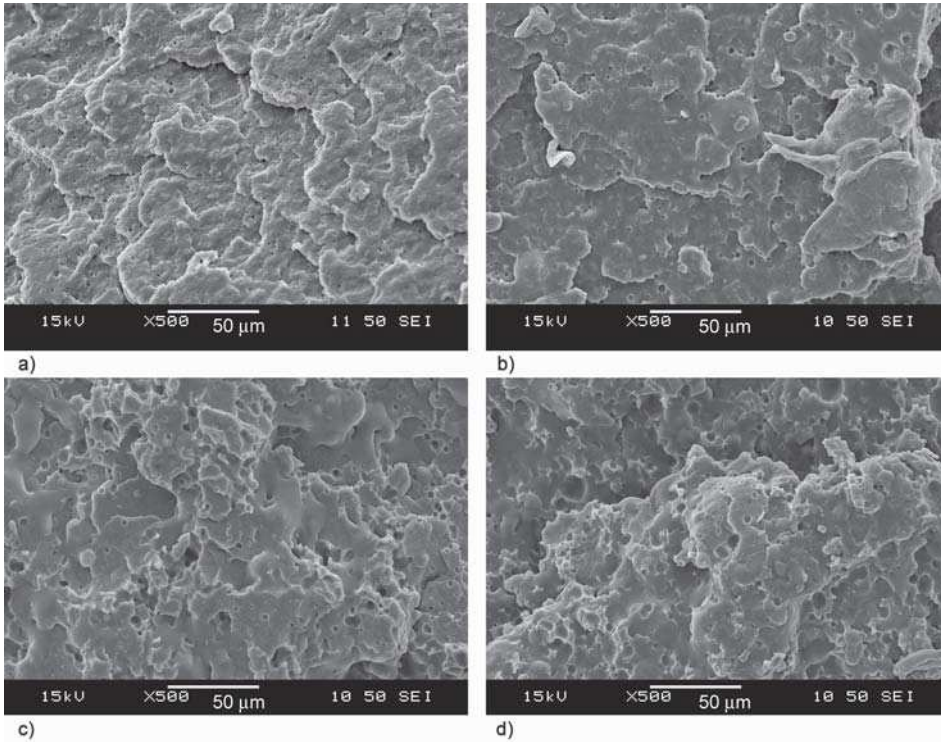
A kaucsuk szívósságnövelő hatását a Charpy ütőszilárdság mellett a szakadási nyúlás megváltozása is jól szemlélteti (8. ábra). Már kis mennyiségű (5 m%) NR adagolásával is a kezdeti 4%-os szakadási nyúlás a duplájára növelhető, amely a kaucsuk tartalom növekedésével 30 m%-nál már elérheti az 50%-ot is. A trendből a dinamikus vulkanizált keverékek kilógnak, ugyanis ebben az esetben 10 m% NR felett a szakadási nyúlás ismét csökkenést mutat. Ennek javítására a dinamikus vulkanizáció paramétereinek változtatása jelenthet egy megoldást a későbbiekben.

3.4. HAJLÍTÓVIZSGÁLAT

A hajlítóvizsgálatokat univerzális ZWICK Z020 típusú szakítógépen végeztük 5 mm/perc vizsgálati sebességgel, 4×10 mm keresztmetszetű próbatesteken, 64 mm alátámasztási távolság mellett.

A hajlítószilárdság és modulusz alakulása a szakításnál tapasztaltakhoz hasonló, azaz az NR tartalom növelésével mindkettő csökkenő trendet mutat. A már korábban tárgyalt 10 m%-os kaucsuktartalom esetében a hajlítószilárdság 70 MPa (9. ábra), a modulusz 2,5 GPa (10. ábra) körül alakul. 10 m% NR felett a csökkenés még jelentősebb,

valamint a dinamikus vulkanizációval készült keverékek ezekben az esetekben kisebb értékeket mutatnak, mint a fröccsöntött és préselt változatok.



5. ábra. Dinamikusan vulkanizált, préselt keverékek kriogén töretfelülete
a) 5 m%, b) 10 m%, c) 20 m%, d) 30 m% NR

3.5. DIFFERENCIÁL PÁSZTÁZÓ

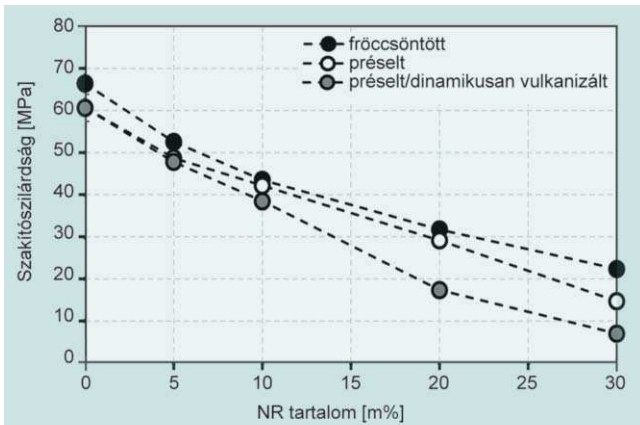
KALORIMETRIA

A kaucsuk PLA kristályosságára gyakorolt hatását differenciál pásztázó kalorimetria segítségével vizsgáltuk fűt-hűt-fűt ciklusban, 0 és 200 °C között, 5 °C/perc fűtési és hűtési sebességgel.

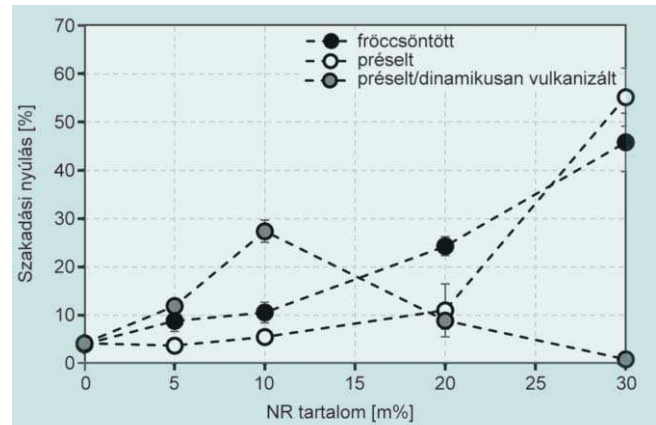
A kaucsuk mennyisége sem a PLA üvegesedési hőmérsékletét, sem a kristályos részarányát nem befolyásolta számottevően (2. táblázat), így megállapítható hogy a kaucsuknak, mint adalékanyagnak nincs jelentős gócképző szerepe a PLA esetében. Az üvegesedési hőmérsékletben a legnagyobb tapasztalt eltérés 3 °C, míg a kristályos részarány esetében 6%.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

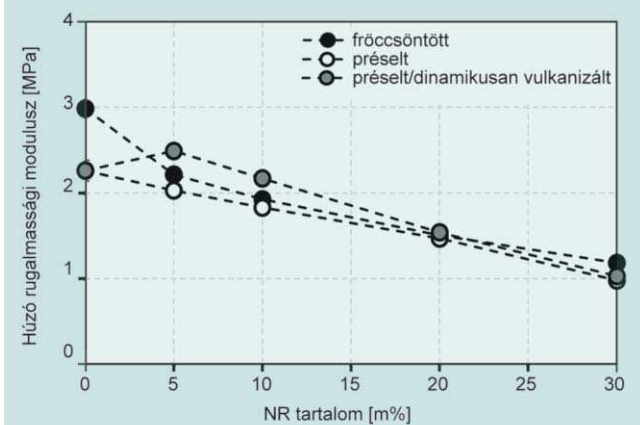
Munkánk során sikeresen növeltük természetes kaucsuk (NR) adagolásával a politejsav (PLA)



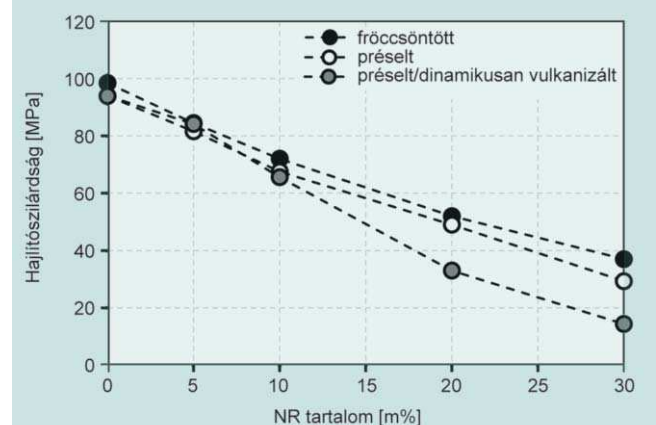
6. ábra. PLA/NR blendek szakítószilárdsága



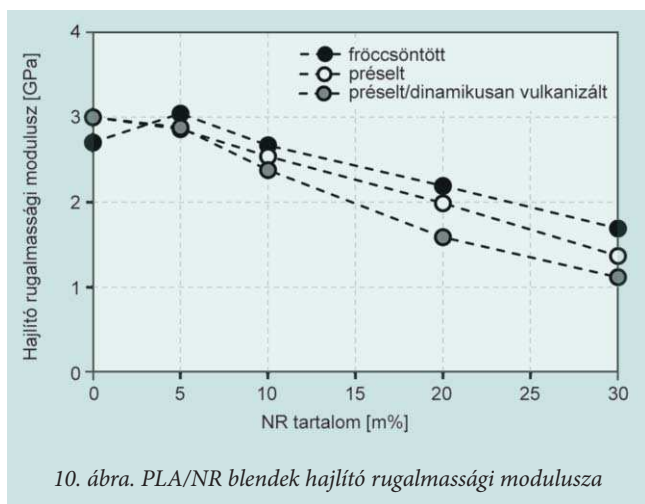
8. ábra. PLA/NR blendek szakadási nyúlása



7. ábra. PLA/NR blendek húzó rugalmassági modulusza



9. ábra. PLA/NR blendek hajlítósilárdsága



10. ábra. PLA/NR blendek hajlító rugalmassági modulusza

2. táblázat.

PLA/NR blendek DSC mérési eredményei

Keverék csoport	Keverék	Üvegesedési hőmérséklet, T_g [°C]	Kristályos részarány, X_c [%]
Referencia	0NR	58,9	2,7
Fröccsöntött	5NR	58,6	5,3
	10NR	59,4	7,0
	20NR	60,2	4,2
	30NR	58,5	3,7
Préselt	5NR	57,5	5,4
	10NR	59,9	7,6
	20NR	62,1	4,2
	30NR	58,2	2,4
Préselt/dinamikusán vulkanizált	5NR	60,2	3,6
	10NR	61,0	3,7
	20NR	55,9	3,4
	30NR	55,1	8,5

szívósságát. Összehasonlítottuk a különböző gyártástechnológiák (extrúzió és fröccsöntés, illetve belső keverő és préselés) hatását a blendek tulajdonságaira. A szilárdsági jellemzők tekintetében jelentős eltérés nem tapasztalható a két gyártástechnológia között, ellenben az ütőszilárdság esetében a belső keverővel és préseléssel készített minták értékei számottevően nagyobbak voltak, mint az extrúzióval és fröccsöntéssel készített mintáké. Ez annak tudható be, hogy a belső keverő segítségével a kaucsuk szemcséket kisebb méretben sokkal egyenletesebben sikerült elosztatni a PLA-ban. A szívósság-szilárdság kombináció tekintetében mindegyik technológia esetén a 10 m% NR tartalom bizonyult optimális értéknek, ahol az ütőszilárdság értéke a legnagyobb, ellenben a szilárdsági és modulusz értékek még elfogatható mértékben csökkentek a referencia PLA-hoz képest. A szakító- és hajlítószilárdság körülbelül 30%-kal lett kisebb, 45, illetve 75 MPa, míg a modulusz értékek 0,5–1 GPa-lal csökkentek. A gyártástechnológiák mellett vizsgáltuk a vulkanizálatlan és a dinamikusan

vulkanizált keverékek közötti különbségeket is. Megállapítható, hogy a vulkanizáláshoz használt adalékok mennyiségét és a feldolgozás paramétereit a továbbiakban érdemes részletesebben vizsgálni, mivel lehet, hogy ezek a keverékek jobban teljesítsenek a vulkanizálatlan változatoknál.

A cikk a Bolyai János Kutatási ösztöndíj támogatásával készült. A munka szakmai tartalma kapcsolódik a „Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen” című projekt szakmai célkitűzéseire. A projekt megvalósítását az Új Széchenyi Terv TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 programja támogatja.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Czvikovszky, T.: Lehet-e „zöld” a műanyag?, Műanyag és Gumi, 43, 24–31 (2006).
- [2] Garlotta, D.: A literature review of poly(lactic acid), Journal of Polymers and the Environment, 9, 63–84 (2001).
- [3] Auras, R.; Lim, L.-T.; Selke, S. E. M.; Tsuji, H.: Poly(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and applications, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey (2010).
- [4] Lim, L.-T.; Auras, R.; Rubino, M.: Processing technologies for poly(lactic acid), Progress in Polymer Science, 33, 820–852 (2008).
- [5] Carrasco, F.; Pagès, P.; Gámez-Pérez, J.; Santana, O. O.; MasPOCH, M. L.: Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties, Polymer Degradation and Stability, 95, 116–125 (2010).
- [6] Bitinis, N.; Verdejo, R.; Cassagnau, P.; Lopez-Manchado, M. A.: Structure and properties of polylactide/natural rubber blends, Materials Chemistry and Physics, 129, 823–831 (2011).
- [7] Pongtanayut, K.; Thongpin, C.; Santawitee, O.: The effect of rubber on morphology, thermal properties and mechanical properties of PLA/NR and PLA/ENR blends, Energy Procedia, 34, 888–897 (2013).
- [8] Jaratrotkamjorn, R.; Khaokong, C.; Tanrattanakul, V.: Toughness enhancement of poly(lactic acid) by melt blending with natural rubber, Journal of Applied Polymer Science, 124, 5027–5036 (2012).
- [9] Xu, C.; Yuan, D.; Fu, L.; Chen, Y.: Physical blend of PLA/NR with co-continuous phase structure: Preparation, rheology property, mechanical properties and morphology, Polymer Testing, 37, 94–101 (2014).
- [10] Chen, Y.; Yuan, D.; Xu, C.: Dynamically vulcanized biobased polylactide/natural rubber blend material with continuous cross-linked rubber phase, ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 3811–3816 (2014).
- [11] Yuan, D.; Xu, C.; Chen, Z.; Chen, Y.: Crosslinked bicontinuous biobased polylactide/natural rubber materials: Super toughness, ‘net-like’-structure of NR phase and excellent interfacial adhesion, Polymer Testing, 38, 73–80 (2014).
- [12] Yuan, D.; Chen, K.; Xu, C.; Chen, Z.; Chen, Y.: Crosslinked bicontinuous biobased PLA/NR blends via dynamic vulcanization using different curing systems, Carbohydrate Polymers, 113, 438–445 (2014).
- [13] Bitinis, N.; Fortunati, E.; Verdejo, R.; Bras, J.; Kenny, J. M.; Torre, L.; Manchado, M. A. L.: Poly(lactic acid)/natural rubber/cellulose nanocrystal bionanocomposites, Part II: Properties evaluation, Carbohydrate Polymers, 96, 621–627 (2013).