

Fröccsöntött politejsav termékek vizsgálata  
Tábi T., Kovács J. G.

Accepted for publication in Műanyag és Gumi  
Published in 2009

DOI:

# Fröccsöntött politejsav termékek vizsgálata

TÁBI TAMÁS\*

PhD hallgató

DR. KOVÁCS JÓZSEF GÁBOR\*

egyetemi adjunktus

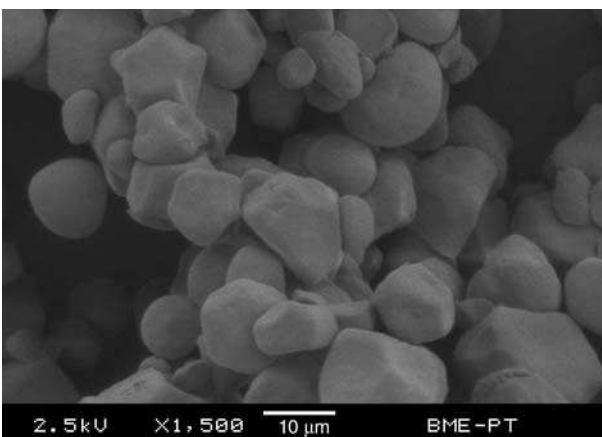
## 1. Bevezetés

A hagyományos hőre lágyuló polimerek felhasználását érő vádakat egyike, hogy alapanyaguk a kőolaj, amelynek fogyasztása szinte naponta érzékelteti hatását. Az igazsághoz tartozik, hogy a járművekben alkalmazott polimerek kisebb tömege révén az adott közlekedési eszköz fogyasztása is kisebb [1, 2], azonban alapanyaguk továbbra is kőolajszármazék. Egy másik súlyos vád az alacsony szintű újrahasznosítás. Ez a poliolefinok esetében nem gazdaságos, megoldása is nehézkes. Ezekre a problémákra adhat választ olyan polimerek használata, amelyek megújuló erőforrásokból származnak és bizonyos értelemben az újrahasznosításuk megoldható a termék komposztálásával, biológiai lebontásával. Ha még hozzátesszük, hogy a baktériumok, gombák, algák okozta biológiai lebomlás során – amely hónapokat, maximum pár évet vehet igénybe – az adott termék nem szennyezi a környezetet, azaz vízre, humuszra és szén-dioxidra bomlik, akkor definíciót is adunk a biológiailag lebomló polimerekre (biodegradábilis polimer, vagy röviden lebomló polimer, biopolimer) [3–5]. Az egyik ilyen megújuló erőforrás a keményítő, amely lebomló polimer termékek alapanyaga lehet. Megtalálható a kukoricában, búzában, burgonyában és a rizsben, így ez – a cellulóz után – a Földön a második legnagyobb mennyiségben rendelkezésre álló szénhidrát. A burgonyát leszámítva, az összes felsorolt

növény termésének közel 70%-át a szemcsés szerkezetű keményítő teszi ki (1. ábra).

A kutatók a múlt század nyolcvanas éveitől a keményítő módosításával kísérleteztek, és élelmiszeripari tapasztalatok alapján a keményítő szemcséinek nyírásával (hő és lágyítók segítségével) ún. termoplasztikus keményítőt hoztak létre (TPS – Thermoplastic Starch) [6–8]. Bár a TPS feldolgozható a hagyományos hőre lágyuló technológiákkal (extrúzió, fröccsöntés, vákuumformázás stb.), hátrányait azonban nem sikerült kiküszöbölni. Rossz mechanikai tulajdonságai, gyors öregedése, vízoldhatósága következtében nem terjedt el széleskörűen. Manapság más lebomló polimerekkel, pl. a kőolaj alapú polikaprolaktonnal (PCL) társítják. Az így kapott kiváló fólia-alapanyagot az olasz NOVAMONT cég gyártja *Mater-Bi* néven.

Egyes kutatók a keményítő termoplasztikussá tételében látták a jövő lebomló polimerét, mások annak erjesztésével sikeresen hoztak létre tejsavat, polimerizációjával pedig ún. politejsavat (PLA – PolyLacticAcid) [9, 10]. A nagy áttörés akkor következett be, amikor sikerült a költséges kőolaj alapú politejsav előállítását a keményítő erjesztésével felváltani, így az alapanyag árát jelentősen csökkenteni (ez ma 2,5–3,5 euró/kg). A politejsav kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik és a hagyományos hőre lágyuló technológiákkal feldolgozható. Gyártása során kevesebb energiát használ-



1. ábra. A kukoricakeményítő szemcsés szerkezetéről készített elektronmikroszkópos felvétel



2. ábra. A lebomló polimer termékek életciklusa

\*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Polimertechnika Tanszék

nak fel, mint a hagyományos hőre lágyuló polimerekhez, és lebomlásakor csekély mértékű szén-dioxid keletkezik. Ezek alapján a politejsavból készült termékek teljesen beilleszthetők a természet körforgásába (2. ábra), és valószínűsíthető, hogy maga az alapanyag a műanyagipar egyik meghatározó anyaga lehet, akár már a közeljövőben is.

Negatív tulajdonságai közé tartozik a feldolgozásra való érzékenység (nyírás, hő) és a hidrofil hajlam. Ezek gondos feldolgozással kiküszöbölhetők. Készíthető fólia (szemetes zacskó, mezőgazdasági takarófólia), irodai eszköz, joghurtos doboz, orvostechikai implantátum (interferenciacsavar), mezőgazdasági palántázó cserép, a jövőben műszaki termékek anyagaként is megjelenhet.

## 2. Mérési elrendezés

A vizsgált politejsav a NATUREWORKS alapanyaggyártó INGENO 3051 D jelű, kifejezetten fröccsöntésre ajánlott terméke volt. A polimert a feldolgozás előtt 85°C-on 6 óráig szárítottuk, meghatároztuk folyóképességét. ARBURG 320C 600-250 típusú (csigaátmérő 35 mm) fröccsöntő géppel 80×80 mm alapterületű, 2 mm vastag lapkákat fröccsöntöttünk az 1. táblázatban szereplő paraméterekkel.

### 1. táblázat.

#### A fröccsöntési paraméterek

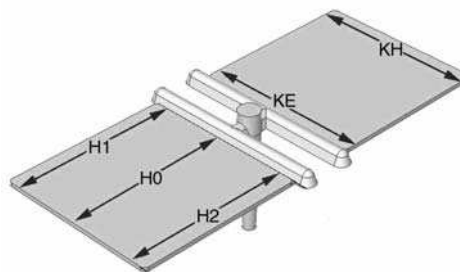
Fröccsöntési paraméter	Érték
Adagsúly, cm <sup>3</sup>	50
Befröccsöntési sebesség, cm <sup>3</sup> /s	50
Fröccsnyomás, $p_{fr}$ , bar	változó
Átkapcsolási pont, cm <sup>3</sup>	12
Utónyomás nagysága, bar	$0,8 \cdot p_{fr}$
Utónyomás ideje, s	20
Maradék hűtési idő, s	15
Csiga kerületi sebesség, m/min	15
Torlónyomás, bar	30
Dekompresszió adagsúlya, cm <sup>3</sup>	5
Dekompresszió sebessége, cm <sup>3</sup> /s	5
1. zóna hőmérséklete, °C	165
2. zóna hőmérséklete, °C	175
3. zóna hőmérséklet, °C	180
4. zóna hőmérséklete, °C	185
5. zóna hőmérséklete, °C	190
Szerszám hőmérséklete, °C	25

Négy különböző helyen mértük a próbatetest méreteit a fröccsöntés után 1 órával (3. ábra).

A próbatetest méreteiből az alábbi összefüggés szerint lineáris zsugorodást számoltunk:

$$S_i[\%] = \frac{L_C - L_i}{L_C} \cdot 100$$

ahol az  $L_C$  a szerszámüreg, az  $L_i$  a szerszám adott helyen



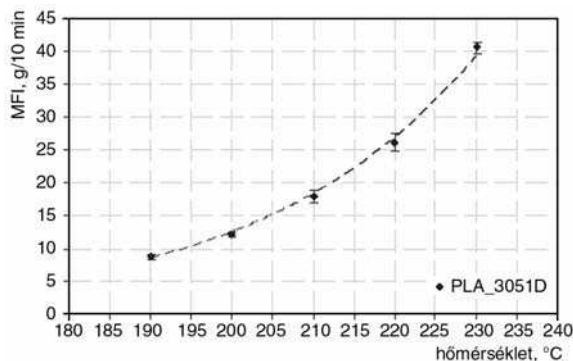
3. ábra. A lapka próbatest és a mérési helyek.  $H_0$  – közepén hosszirányban,  $H_1$  és  $H_2$  – széleken hosszirányban,  $KE$  – keresztirányban elöl,  $KH$  – keresztirányban hátul mért távolság mm-ben. A  $H_1$  és  $H_2$  értékek átlaga HSZ.

mért mérete mm-ben,  $S_i$  [%] a számított lineáris zsugorodás. Vizsgáltuk az utónyomás és az ömledékhőmérséklet zsugorodásra gyakorolt hatását. A vetemedés jellemzésére bevezettük a hosszirányú zsugorodások hányadosát ( $H_0/HSZ$ ), a keresztirányú zsugorodások hányadoát ( $KE/KH$ ), valamint a hossz- és keresztirányú zsugorodások hányadosát ( $K_{\text{átlag}}/H_{\text{átlag}}$ ). A  $K_{\text{átlag}}$  [%] és  $H_{\text{átlag}}$  [%] jelölésekkel a keresztirányú és a hosszirányú zsugorodások átlagát definiáltuk. A hányadosok értéke egyenletes zsugorodás esetén 1, az ettől való eltérés vetemedést jelez. A zsugorodás és vetemedés mérések után a próbatestekből marással szakító próbatesteket munkáltunk ki, és vizsgáltuk a mechanikai tulajdonságokat (szakítás, hajlítás) a kitöltéssel megegyező és arra merőleges irányban.

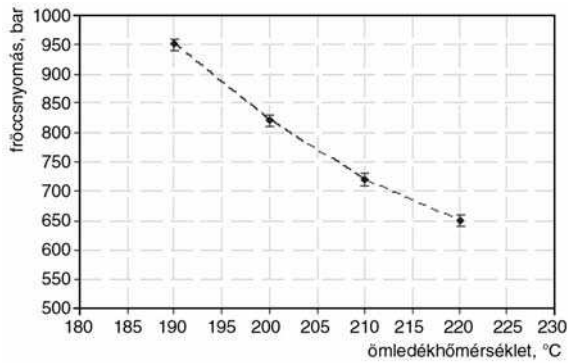
## 3. Kísérleti eredmények

A 4. ábrán az alapanyag MFI értékeit ábrázoltuk a hőmérséklet függvényében. A folyóképesség kis hőmérséklet különbség hatására is jelentősen változik, így a feldolgozáskor is könnyen beállítható a kívánt érték. 220°C felett azonban már erős degradációs folyamatok kezdődnek, így ezen a hőmérsékleten a hosszú tartózkodási idő kerülendő.

Az ömledékhőmérséklet emelésével a növekvő folyóképesség jól látható a fröccsöntési nyomások alakulásá-



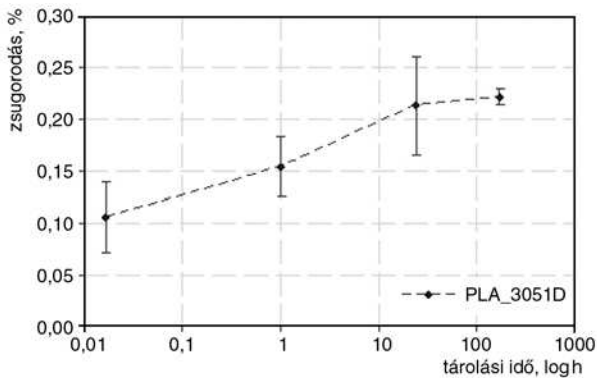
4. ábra. A 3051 D jelű PLA MFI értékei (terhelés 2,16 kg)



5. ábra. A 3051 D jelű PLA fröccsöntéséhez (szerszámüreg ki-töltéséhez) szükséges nyomás

ban is (5. ábra). Az ömlédkéhsnéklet 16%-os növe-lésével a fröccsnyomás 32%-kal csökkent.

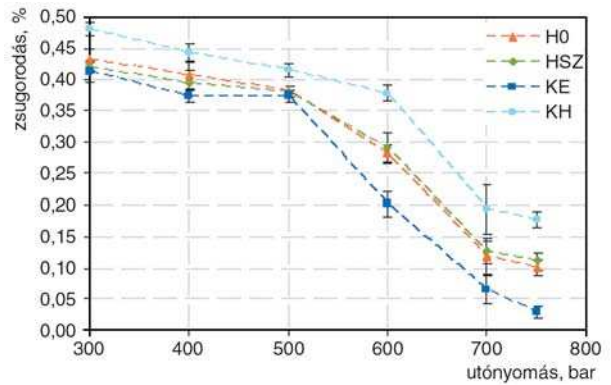
A politejsav fröccsöntésekor már a termék szerszám-ból való nehézkes eltávolításakor megfigyeltük, hogy nagyon kicsi a zsugorodása (6. ábra).



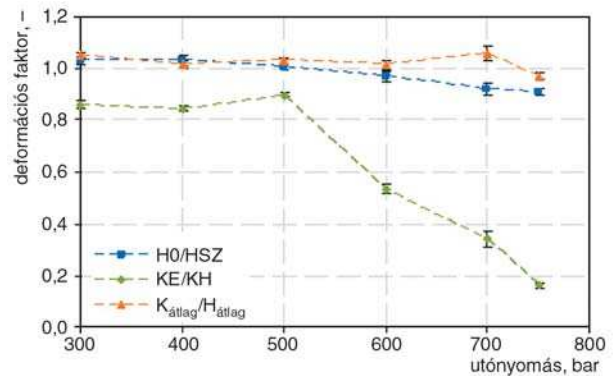
6. ábra. A 3051 D jelű PLA lineáris, hosszirányú zsugorodása az idő függvényében

Több esetben előfordult, hogy a kidobócsapok elhajlí-tották, megsértették a csekély zsugorodás következtében befe-szülő terméket. Tekintve, hogy egy még többnyire kísérleti stádiumban lévő anyagról van szó, a jövőben a gondos szerszámtervezésnél figyelembe kell venni a PLA kis zsugorodását nagyobb oldalferdeség tervezésével, és a kidobási mód helyes megválasztásával. A PLA termékek az intenzív hűtés hatására amorffá váltak, át-látszóak lettek.

A fröccsöntés után egy órával mértük a lapka próba-testek zsugorodását (7. ábra). Az utónyomás növelése a mért zsugorodásokat csökkentette. A keresztirányú elü-lő zsugorodások a keresztirányú hátulsó zsugorodások-hoz képest a teljes utónyomási tartományban kisebb ér-téket vettek fel, ami a gát közelségének a hatása. Megfi-gyelhető továbbá, hogy mind a gáthoz közel mért, mind pedig a gáttól távol mért zsugorodás egy kritikus utó-nyomást meghaladva (előbbi 500 bar, utóbbi 600 bar esetén jelentkezik) jelentősebben csökken, mint kisebb



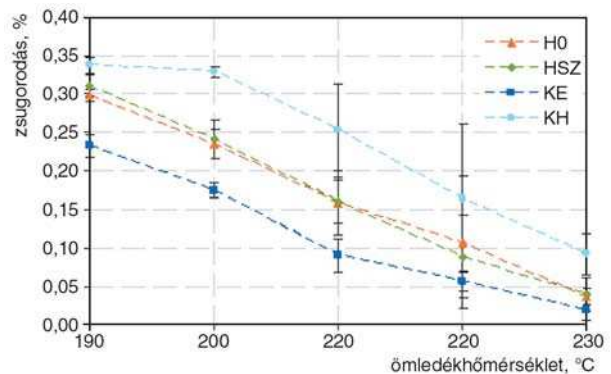
7. ábra. A 3051 D jelű PLA-ból fröccsöntött lapka próbatestek zsugorodása az utónyomás függvényében



8. ábra. A 3051 D jelű PLA-ból fröccsöntött próbatestek vete-medése az utónyomás függvényében

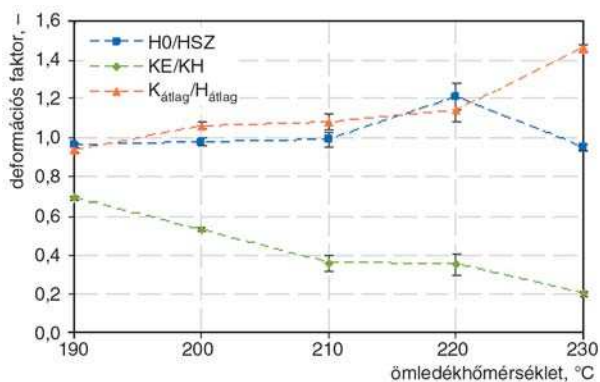
utónyomásnál. Ezt a kritikus utónyomási értéket megha-ladva a keresztirányú zsugorodások relatív különbsége megnő, ami a KE/KH deformációs faktor ideális értéké-től való eltávolodást, azaz vetemedést jelez (8. ábra).

Az utónyomás mellett megvizsgáltuk az ömlédkéhsnélet hatását is (9. ábra). Ennek emelése elvileg nö-veli a zsugorodást, politejsav esetén azonban ezzel ellen-kező hatást tapasztaltunk. A jelenségre magyarázatot ad-hat a jelentős mértékű folyóképesség növekedés (4. áb-*ra*), ugyanis a jobb folyóképesség hatására a gátfagyás



9. ábra. A 3051 D jelű PLA-ból fröccsöntött lapka próbatestek zsugorodása az ömlédkéhsnéklet függvényében

később következik be, így az utónyomás tovább fejt ki zsugorodáscsökkentő hatását. A keresztirányú zsugorodások között fellépő relatív különbség az ömledékhőmérséklet növelésével fokozódik, ennek hatására pedig a fellépő vetemedés is (10. ábra).



10. ábra. A 3051 D jelű PLA-ból fröccsöntött próbatestek vetemedése az ömledékhőmérséklet függvényében

A politejsav a mechanikai tulajdonságok alapján a műszaki műanyagok kategóriába sorolható, és azon belül is leginkább a polisztirolra hasonlít, mivel hasonlóan nagy a szilárdsága és a merevsége, viszont kicsi a szakadási nyúlása, azaz rideg (2. táblázat).

## 2. táblázat.

### A fröccsöntött PLA próbatestek irányfüggő mechanikai tulajdonságai

	$\sigma$ , MPa	E, MPa	E, %
Szakítóvizsgálat (  )	$68 \pm 1,3$	$3090 \pm 140$	$2,8 \pm 0,06$
Szakítóvizsgálat ( $\perp$ )	$64 \pm 1,5$	$2730 \pm 100$	$2,56 \pm 0,04$
Hajlítóvizsgálat	$105 \pm 0,6$	$3310 \pm 80$	$3,71 \pm 0,05$

## 4. Előretételezés

A politejsav ridegsége egyelőre lassítja térhódítását. Legjobb lágyítójának saját oligomerjét találták, amelynek hatására akár több száz százalékos szakadási nyúlást is el lehet érni, természetesen a merev és szilárdság rovására. Alacsony hőaktaritása miatt mikrohullámú sütőben nem melegíthető a belőle készített ételtartó doboz. A gyártó cégek intenzíven foglalkoznak olyan technológiák vagy adalékanyagok kifejlesztésével, amelyekkel a hőaktaritás növelhető.

## 5. Összefoglalás

NATUREWORKS INGENEO 3051 D típusú politejsavat fröccsöntöttünk és vizsgáltuk a lapkaszerű próbatestek zsugorodását, vetemedését és mechanikai tulajdonságait. Az ömledékhőmérséklet megválasztásával tág határok között beállítható az alapanyag folyóképessége, és így a

szerszámüreg kitöltéséhez szükséges fröccsnyomás. Nagyon alacsony, néhány tized százalékos zsugorodást tapasztaltunk. Az ömledékhőmérséklet növelése a zsugorodást csökkentette, valószínűsíthetően azért, mert a nagyobb gát befagyási idő következtében az utónyomás hosszabb ideig tudta kompenzálni a zsugorodást. Az alapanyag mechanikai tulajdonságai a polisztirolra hasonlítanak, annak nagy szilárdságával, merevségével és kis mértékű szakadási nyúlásával. A politejsavból készíthető termékek alakadó szerszámának tervezésekor figyelembe kell venni az alapanyag csekély zsugorodását és ridegségét, ami problémákat okozhat a termék számból való eltávolításakor.

A cikk a Bolyai János Kutatási ösztöndíj, a Magyar-Dél-Afrikai (TÉT ZA-12/2007) és Magyar-Francia (TÉT FR-5/2007) TÉT-program támogatásával készült. A szerzők köszönetet mondanak Kallós Kornélnak, a Resinex Hungary Kft. képviselőjének az alapanyag beszerzésében nyújtott segítségével. Köszönik továbbá az Arburg Hungaria Kft. által rendelkezésre bocsátott Allrounder 320C típusú fröccsöntő gépet, a Wittmann Robottechnikai Kft. által biztosított W 711 robotot, továbbá a Lenkes GmbH-től kapott szerszámfelfogókat.

## Irodalomjegyzék

- [1] Czvikovszky, T.; Nagy, P.; Gaál, J.: A polimertechnika alapjai, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2000.
- [2] Czvikovszky, T.: Lehet-e zöld a műanyag?, Műanyag és Gumi, 43, 24–31 (2006).
- [3] Bodnár, I.: Biopolimerek I.–II., Debreceni Egyetem, Műszaki Főiskolai Kar, Környezet- és Vegyészmérnöki Tanszék, Debrecen, 2005.
- [4] Environment Australia: Biodegradable plastics – Developments and environmental impacts, Excelplaus Australia, pp. 1–66, 2002.
- [5] Bastioli, C.: Handbook of biodegradable polymers, Rapra Technology Limited, Shawbury, 2005.
- [6] Tábi, T.; Kovács, J. G.: Examination of injection moulded thermoplastic maize starch, Express Polymer Letters, 1, 804–809 (2007).
- [7] Czigány, T.; Romhány, G.; Kovács, J. G.: Starch for injection moulding purposes, 3. fejezet, 81–108, Engineering Biopolymers: Homopolymers, Blends, and Composites, Hanser Publishers, Munich–Cincinnati, 2007.
- [8] Avérous, L.: Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review, Journal of Macromolecular Science, 44, 231–274 (2004).
- [9] Martin, O.; Avérous, L.: Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, Polymer, 42, 6209–6219 (2001).
- [10] Lim, L. T.; Auras, R.; Rubino, M.: Processing technologies for poly(lactic acid), Progress in Polymer Science, 33, 820–852 (2008).