

Keményítővel társított polilaktosav (PLA-PolyLactic Acid) fröccsöntése és vizsgálata
Tábi T., Kovács J. G.

Accepted for publication in Műanyag- és Gumiipari Évkönyv
Published in 2009

DOI:

Keményítővel társított politejsav (PLA – PolyLactic Acid) fröccsöntése és vizsgálata

Napjainkban környezetvédelmi szempontból egyre nagyobb szerepe van az úgynevezett lebomló polimerek alkalmazásának. Ezeknek a lebomló polimereknek az anyaga általában valamilyen természetes erőforráson (pl. keményítő) alapul, továbbá komposztálva ártalmatlan anyagokká (víz, szén-dioxid, humusz) bomlanak, nem szennyezik a környezetet. A jövő és szinte már a jelen legújabb lebomló alapanyaga a keményítő erjesztésével és a kapott tejsav polimerizációjával létrehozható politejsav (PLA – PolyLactic Acid). A politejsav a hagyományos hőre lágyuló polimer feldolgozási technológiákkal (fröccsöntés, extrúzió, vákuumformázás) feldolgozható. Ennek a kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkező alapanyagnak a társítását és vizsgálatát végeztük el a Budapesti Műszaki Egyetem Polimertechinika Tanszékének akkreditált laboratóriumában.

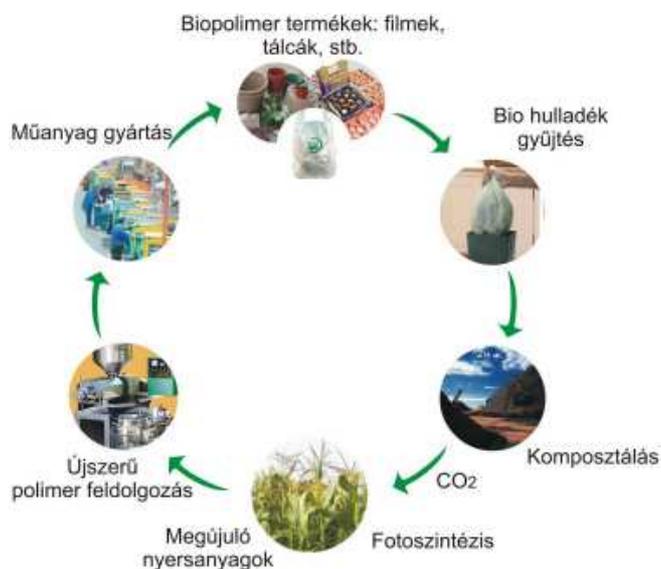
Nowadays, the so called biodegradable polymers gain more and more role due to environmental friendly consciousness. The biodegradable polymers are usually natural resource (starch) based, and furthermore by composting they are degraded into environmental friendly materials (water, carbon-dioxide, soil). The newest biodegradable polymer of the future and already the present is the starch-based PolyLactic Acid (PLA). The PLA can be processed by the conventional thermoplastic processing equipment (injection moulding, extrusion, vacuum forming). The blending and analysis of this material was carried out in the accredited laboratory of Department of Polymer Engineering, Budapest University of Technology and Economics.

Die biologisch abbaubaren Polymeren spielen heutzutage eine große Rolle aus umweltfreundlichen Aspekten. Das Material dieses biologisch abbaubaren Polymers basiert meist auf natürliche Ressourcen wie zum Beispiel Stärke, und wird durch Kompostierung zu harmlosen Stoffen (Wasser, Kohlendioxid, Humus), die die Umwelt nicht belasten, degradiert. Das neueste Material der Zukunft und nahezu der Gegenwart, ist die mit der Gärung der Stärke und mit der Polymerisation der Milchsäure hergestellte Polylactid (PLA – PolyLactic Acid), die eine sehr gute Biodegradabilität aufweist. Die Polylactid kann mit Spritzgießen, Extrusion oder Vakuumverformung verarbeitet werden. Die Blendung und die Analysierung dieses mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften ausgestatteten Materials wurde auf der Technische Universität Budapest, in dem akkreditierten Labor des Lehrstuhls für Polymertechnik verrichtet.

Bevezetés

Napjainkban, amikor a Föld kőolajkészletének elapadását az elemzők már erre az évszázadra becsülik, a kőolaj alapú mesterséges polimerek felhasználását és csekély mértékű újrahasznosítását egyre nagyobb vádák érik. Ezzel párhuzamosan egyre nagyobb érdeklődés övezi a megújuló erőforrásból létrehozható polimerek alkalmazását. Ezekre a problémákra adhat egy lehetséges választ az úgynevezett lebomló polimerek alkalmazása. A lebomló polimerek (másnéven biopolimerek vagy biodegradábilis polimerek) alapanyaga általában valamilyen

természetes megújuló erőforrás, továbbá – ahogy nevük is jelzi – mikrobák enzimatikus bontóképeségének hatására szén-dioxidra, vízre, oxigénné és humusszá képesek lebomlani (oxigénmentes környezetben történő lebomlásnál metángáz is keletkezik, amit biogázként lehet hasznosítani). További fontos jellemzőjük, hogy feldolgozásuk a hagyományos hőre lágyuló polimer feldolgozási technológiákkal megvalósítható. A lebomló polimerek és az azokból készült termékek beilleszthetők a természet körforgásába (1. ábra).



1. ábra. Lebomló polimer termékek életciklusa

Alapanyagforrás szempontjából megkülönböztethetünk kőolaj alapú (pl. PCL-polikaprolakton, PEA-poliészteramid) és biomassza (megújuló erőforrás) alapú (pl. keményítő, PLA-politejsav) lebomló polimereket. Közleményünkben a napjainkra legfontosabbá vált két lebomló polimert, a keményítőt és a politejsavat mutatjuk be részletesebben, és kutatásaink során is ezeket az alapanyagokat vizsgáltuk. A keményítőt a cellulóz után a második legnagyobb mértékben rendelkezésre álló szénhidrát a Földön. Megtalálható a legfőbb kultúrnövényekben, mint például a kukoricában, búzában, a burgonyában és a rizsben. Emiatt és mivel gyors lebomlásra képes, már az 1980-as évek óta folytattak a keményítővel kísérleteket, amelyek főként annak töltőanyagként való használhatóságára, illetve termoplasztikussá tételére vonatkoztak (TPS – ThermoPlastic Starch). A keményítő szemcseszerkezetének elnyírásával, lágyítók (pl. víz, glicerin), hőmérséklet és magas fokú nyírás hatására extrúzióval termoplasztikus keményítőt hoztak létre a kutatók. A termoplasztikus keményítő negatív tulajdonságait (vízoldhatóság, gyenge mechanikai tulajdonságok, gyors öregedés) azonban a további kutatások során nem sikerült tökéletesen kiküszöbölni. A keményítő töltőanyagként (pl. keményítő tartalmú mesterkeverékek) való használhatósága is kettős eredményeket hozott. Egyrészt egy hagyományos (nem lebomló) hőre lágyuló polimerbe beke-

verve annak mechanikai tulajdonságai romlottak, előnyként viszont a társítás során kapott keverék részben lebomlóvá (szétmáló, de tökéletesen nem lebomló) vált. A keményítő tehát módosítatlan formában nem nyert széleskörű alkalmazást, azonban úgy tűnik, hogy mégis egy fontos alapanyaggá fog válni a műanyagipar számára politejsav szintetizálás kapcsán.

Az 1980-as évek közepén megtörtént az áttörés politejsav (PLA – PolyLactic Acid) előállítás terén, ugyanis az addig költséges, kőolaj alapú gyártástechnológia helyett bevezették a keményítő erjesztésén alapuló előállítást. Kukorica, búza (keményítő) és cukorrépa (szacharóz) erjesztésével tejsavat, annak polikondenzációjával vagy a laktid nevű dimerjének gyűrűfelnýtásos polimerizációjával politejsav hozható létre a kőolaj alapú technológiához képest jelentősen olcsóbban. Tekintve, hogy a politejsav kitűnő mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik, biomasszából előállítható, és mivel a hagyományos hőre lágyuló polimer feldolgozási technológiákkal (fröccsöntés, extrúzió, vákuumformázás) feldolgozható, ezért több elemző is úgy tekinti, hogy a jövőben forradalmasíthatja a műanyagipart. Készülhet belőle csomagolástechnikai eszköz (szemeteszacskó, joghurtos doboz), ideiglenes adattároló CD-lemez, orvostechikai eszköz (varratok, implantátumok), mezőgazdasági talajtakaró fólia, de akár a jövőben műszaki termékek anyagaként is megjelenhet. Egyik hátránya manapság a hagyományos hőre lágyuló polimerekhez képesti magasabb ára (2,5 Euro/kg), illetve, hogy lebontásához ipari komposzt szükséges (magas hőmérséklet és nedvességtartalom) (1. táblázat).

A PLA tördelődésének kezdetéhez és teljes lebomlásához szükséges idő a hőmérséklet és a páratartalomfüggvényében

1. táblázat

Hőmérséklet [°C]	Páratartalom [%]	Tördelődés kezdete	Teljes lebomlás
4	100	5,3 év	10,2 év
25	20	2,5 év	4,8 év
25	80	2 év	3,1 év
40	80	5,1 hónap	10 hónap
60	20	1 hónap	2,5 hónap
60	80	0,5 hónap	2 hónap

A kutatók töltőanyagként keményítő hozzáadásával kísérleteztek annak az érdekében, hogy csökkentsék az árat, megnöveljék a lebonthatóságot (akár házi komposztban való lebonthatóság) és tovább csökkentsék a lebomlás során képződő üvegházhatásért felelős gázokat (2. táblázat), amelyek mennyisége a tiszta politejsav esetében is kisebb, mint a hőre lágyuló polimerek égetésekor keletkező gázmennyiség.

A különböző polimerek előállítási energiaigénye, és lebomlása (égetése) során fejlődő gázmennyiség

2. táblázat

Polimer típus	Előállítási energiaigény [MJ/kg]	Üvegházhatást elősegítő gáz kibocsátás [egyenértékű CO ₂ tartalom kg/kg]
LDPE	81	5,0
HDPE	80	4,9
PCL	77	5,3
PLA	57	2,2
TPS	25	1,1
TPS + 60 m% PCL	52	3,6

A Budapesti Műszaki-, és Gazdaságtudományi Egyetem Polimertechika Tanszékén politejsav és keményítő társítását valósítottuk meg és elvégeztük az így kapott alapanyag vizsgálatát.

Kísérleti rész

A kísérletekhez Meritena 100 típusú kukoricakeményítőt (Brenntag Hungaria Kft.) és Natureworks Ingeo 3051D típusú politejsavat (Resinex Hungary Kft.) használtunk. A keményítőt az extrúziót megelőzően szárítókamencében 72 órán át, a politejsavat pedig 6 órán át szárítottuk 85 °C-on. A politejsavhoz 5, 10, illetve 15 m%-ban adagoltunk keményítőt, amit a kézi elkeverés után Brabender Plasti-Corder PL 2100 típusú kétcsigás extruderen (csigaátmérő 25 mm, L/D arány 20) extrudáltunk. Az extruder zónáinak hőmérséklete 190, 195, 195, 200 °C-os volt (az etető zónától a szerszám irányában), a csiga fordulatszáma pedig 7 fordulat/perc. A 3 mm átmérőjű extrudátumot granuláltuk. A kapott granulátumokkal folyási vizsgálatot (MFI, MSZ EN ISO 1133 szabvány szerint) végeztünk, továbbá azok felszínéről felvételeket készítettünk Jeol JSM6380 LA típusú elektronmikroszkóp segítségével (2. ábra).



2. ábra. Jeol JSM 6380 LA típusú pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) energiadiszperzív röntgenspektroszkóp (EDS) feltétellel

A mintákat a vizsgálat előtt bearanyoztuk, hogy megelőzzük azok feltöltődését. Az extrúzió során létrehozott társított PLA/keményítő alapanyagból Arburg Allrounder 320C 600-250 típusú fröccsöntőgépen (csigaátmérő 35 mm) szakító próbatesteket fröccsöntöttünk (3. ábra).

A tiszta politejsavra vonatkozó fröccsöntési paraméterek a 3. táblázatban láthatóak.

3. ábra. A tanszéken található Arburg Allrounder 320C 600-250 típusú fröccsöntőgép és Wittmann segédberendezései (W711 szervorobot, kétkörös temperáló, szárazlevegős szárító)



Az alkalmazott fröccsöntési paraméterek
Arburg Allrounder 320 C 600–250 (35 mm
csigaátmérő) típusú fröccsöntőgépen a töltetlen
PLA-anyag fröccsöntése

3. táblázat

Fröccsöntési paraméter	Érték
Adagsúly	44 cm ³
Bedfröccsöntési sebesség	50 cm ³ /s
Fröccsnyomás	850 bar
Átkapcsolási pont	10 cm ³
Utónyomás nagysága	600 bar
Utónyomás ideje	20 s
Maradék hűtési idő	15 s
Csiga fordulatszám	15 m/min
Dekompresszió adagsúlya	5 cm ³
Dekompresszió sebessége	5 cm ³ /s
1. Zóna hőmérséklete	185 °C
2. Zóna hőmérséklete	195 °C
3. Zóna hőmérséklete	200 °C
4. Zóna hőmérséklete	205 °C
5. Zóna hőmérséklete	210 °C
Szerszám-hőmérséklet	25 °C

A fröccsöntés után 1, 24 és 168 órával MSZ EN ISO 294-4 szabvány szerint mértük a próbatetek lineáris zsugorodását és mechanikai tulajdonságait (szakítás: MSZ EN ISO 527-1 szabvány szerint, hajlítás: MSZ EN ISO 178 szabvány szerint). Végül a töretfelületeket is megvizsgáltuk elektronmikroszkóppal.

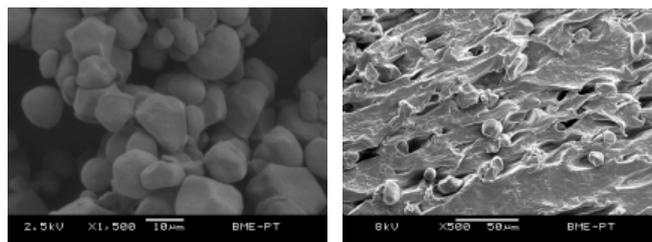
Eredmények és értékelésük

A granulátumok felszínéről készített elektronmikroszkópi felvételeken jól látható, hogy a politejsav összefüggő fázist alkot, amíg a szemcsés szerkezetű keményítő különálló szemcsék formájában, elosztatva található meg (4. ábra, jobb oldali kép).

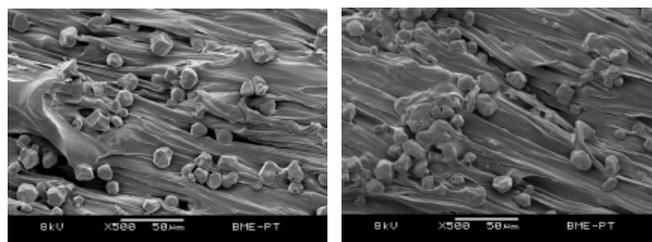
Megfigyelhető a politejsav és a keményítő inkompatibilitása annak ellenére, hogy mindkettő erősen poláros. Az is jól látható a felvételen, hogy a keverék granulálása következtében fellépő deformáció miatt a keményítő szemcsék a felvételek készítésének síkjában elmozdultak, és üreget hagytak maguk után. Ez a jelenség a 10, illetve a 15 m% keményítőt tartalmazó keverékeknél is megfigyelhető (5. ábra).

A kézi elkeverés miatt a granulátum felszínének egyes régióin tapasztaltunk keményítő szemcse felhalmozódást (6. ábra).

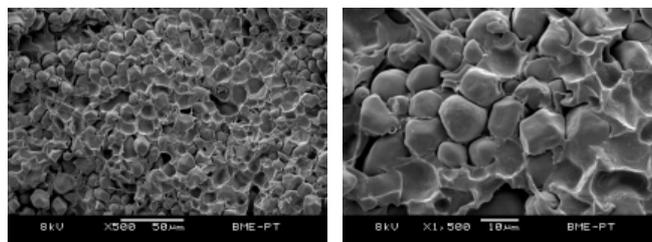
A granulátumokból ezután szakító próbatesteket fröccsöntöttünk. A politejsav nagyon alacsony zsugorodása problémá-



4. ábra. A szemcsés szerkezetű keményítő (balra) és az 5 m% keményítőt tartalmazó PLA/keményítő keverék granulátum felszínének elektronmikroszkópi képe (jobbra)



5. ábra. A 10 m% keményítőt (balra), illetve 15 m% keményítőt tartalmazó PLA/keményítő keverékek elektronmikroszkópi képe (jobbra)



6. ábra. Keményítő szemcse felhalmozódás

kat okozott a szerszámból való kivételnél, ugyanis a ciklusok jelentős részénél előfordult, hogy a próbatest a kidobásnál befejeződött, és a kidobó tűskék megsértették, esetleg el is törték azt. Ezt a jelenséget fokozta – amint azt az elektronmikroszkópi felvételekből is sejteni lehetett – a keményítő hozzáadása, mivel a próbatetek ezáltal ridegbbé váltak. Ennek hatására a 10, és a 15 m% keményítő tartalmú keverékek a próbatetek kidobáskor bekövetkező sorozatos eltörése következtében nem voltak fröccsönthetőek. Tekintve, hogy a politejsavból készült termékek erőteljes elterjedése várható a jövőben, így erre a problémára szerszámtervezésnél oda kell figyelni nagyobb oldalferdeség betervezésével, vagy a kidobótűskék számának növelésével, vagy a kidobási mód (tűskék helyett letolólap) helyes megválasztásával.

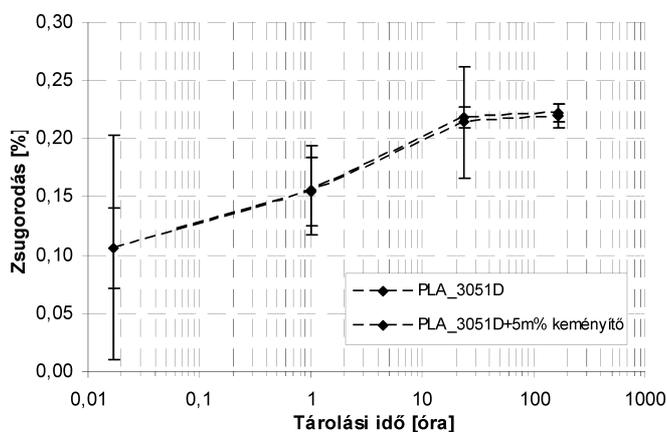
Ezután megmértük a granulátumok folyási mutatószámát 200 °C-on, megvizsgáltuk az elkészült töltetlen PLA és 5 m% keményítő PLA/keményítő próbatetek mechanikai tulajdonságait (4. táblázat).

A töltetlen PLA és a PLA/keményítő keverék tulajdonságai

4. táblázat

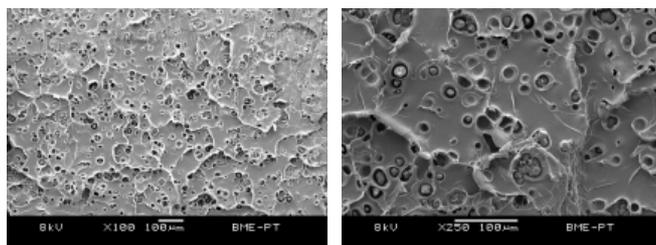
Alapanyag	Szakítóvizsgálat			Hajlítóvizsgálat		
	Húzó rugalmassági modulusz [MPa]	Húzószilárdság [MPa]	Szakadási nyúlás [%]	Hajlító rugalmassági modulusz [MPa]	Hajlítószilárdság [MPa]	MFI [g/10 perc]
PLA	2760 ± 80	63,4 ± 0,5	3,24 ± 0,1	530 ± 13	41,9 ± 0,3	17 ± 0,3
PLA+5 m% keményítő	2810 ± 70	60,0 ± 1,7	2,73 ± 0,1	553 ± 15	40,5 ± 0,5	26 ± 1,4
Eltérés [%]	+1,1%	-15,7%	-15,7%	+4,3%	-3,3%	+53%

Az adatokból jól kiolvasható, hogy amíg a keményítő töltőanyagként a húzó és hajlító merevséget nem változtatta, addig az adhézió hiányában a húzó és hajlító szilárdságot csökkentette. Az adhézió csökkenésére utal továbbá a szakadási nyúlás közel 16%-os csökkenése is. A folyási mutatószám mérése nem várt eredményt hozott, ugyanis általában a hőre lágyuló polimerhez adott töltőanyag a viszkozitást növeli. Ezzel szemben a keményítő hozzáadásával a PLA viszkozitása lecsökkent. A jelenség azzal magyarázható, hogy a keményítő szárítás után visszamaradt nedvességtartalma hidrolizálta a politejsavat. A hidrolízis és a csekély mértékű PLA-keményítő adhézió ellenére a próbatestek szilárdsága így is elérte a 60 MPa-t, merevségük pedig a 2,8 GPa-t, ami alapján a műszaki műanyagok osztályba sorolhatnánk. A keverékből fröccsöntött próbatestek zsugorodása a töltetlen politejsavhoz képest számottevően nem változott (7. ábra).



7. ábra. Politejsav és az 5 m% keményítőt tartalmazó politejsav/keményítő próbatestek zsugorodása

Látható, hogy a politejsav nagyon kis zsugorodással rendelkezik, amely, ahogy azt már a korábbiakban is tárgyaltuk, gondokat okozhat fröccsöntés esetén a szerszámból való kivételnél, de nagyon kedvező lehet a termék funkciójának szempontjából. Vizsgálataink lezárásaképpen megvizsgáltuk a szakítóvizsgálat során kapott töretfelületeket (8. ábra).



8. ábra. Az 5 m% keményítő tartalmú PLA/keményítő szakítópróbatest töretfelülete

A szakítóvizsgálat esetén a granulátumról készített felvételekkel szemben nem a képalkotás síkjában, hanem a vizsgált töretfelületre merőleges irányban történt deformáció. Ennek következtében szemből figyelhető meg a politejsav-keményítő határfelület, illetve annak hiánya, amelyet a keményítő szemcsék körüli üregek jeleznek.

Összefoglalás

A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Polimertechnika Tanszékén a jövő új lebomló polimer alapanyagán, a politejsavon (PLA – PolyLactic Acid) végzetünk

kísérleteket. A politejsav kitűnő mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik, de lebontásához ipari kompozitálóra van szükség (megfelelő hőmérséklet, nedvességtartalom). A gyorsabb lebomlás érdekében a széleskörűen rendelkezésre álló lebomló polimerrel, a keményítővel társítottuk, és fröccsöntött próbatesteket hoztunk létre. A társítás következtében a próbatestek zsugorodása az eredeti alapanyagéhoz képest nem változott, azonban a mechanikai tulajdonságok csekély mértékben romlottak, amire az elektronmikroszkópi felvételeken megfigyelhető adhézió hiánya ad magyarázatot. Az új keverék lebomló polimer mechanikai tulajdonságok szempontjából még így is eléri a 60 MPa húzószilárdságot és 2,8 GPa húzó rugalmassági moduluszt, ami alapján műszaki műanyagnak is tekinthető.

Szerzők:

Tábi Tamás

doktorandusz hallgató

Dr. Kovács József Gábor

egyetemi adjunktus

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Polimertechnika Tanszék

Irodalom

1. Czvikovszky T. – Nagy P. – Gaál J.: A polimertechnika alapjai, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2000
2. Tábi T. – Kovács J. G.: Examination of injection moulded thermoplastic maize starch, *Express Polymer Letters*, 1, 2007, 804-809
3. Bodnár I.: Biopolimerek I.-II., oktatási segédlet, Debreceni Egyetem, Műszaki Főiskolai Kar, Környezet-, és Vegyészmérnöki Tanszék, Debrecen, 2005
4. 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
5. Environment Australia: Biodegradable plastics – Developments and environmental impacts, *Excelplas Australia*, 2002, 1-66
6. Bastioli C.: Handbook of biodegradable polymers, Rapra Technology Limited, Shawbury, 2005
7. Stepto R. F. T.: The processing of starch as a thermoplastic, *Macromolecular Symposia*, 201, 2003, 203-212
8. Ke T. – Sun X.: Moisture content and heat treatment on the physical properties of starch and poly(lactic acid) blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 2001, 3069-3082
9. Ke T. – Sun S. X. – Seib P.: Blending of poly(lactic acid) and starches containing varying amylose content, *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 2003, 3639-3646
10. Bánhegyi Gy.: Hőformázott csomagolóeszközök politejsavból, *Műanyagipari Szemle*, 1, 2004

Köszönetnyilvánítás

A cikk a Bolyai János Kutatási ösztöndíj támogatásával készült. A cikket támogatta továbbá a Magyar-Dél Afrikai (TÉT ZA-12/2007) és Magyar-Francia (TÉT FR-5/2007) TÉT-program. A szerzők külön köszönetet mondanak *Kallós Kornélnak*, a Resinex Hungary Kft. kereskedelmi képviselőjének az alapanyag beszerzésében nyújtott segítségével. Köszönjük továbbá az *Arburg Hungaria Kft*-nek az Arburg Allrounder 320C 600-250 típusú fröccsöntőgépet.