

A politejsav módosítása – PLA alapú társított rendszerek

Imre Balázs* tanársegéd, Dr. Renner Károly* tudományos munkatárs,
Dr. Pukánszky Béla* tanszékvezető, egyetemi tanár

1. Bevezetés

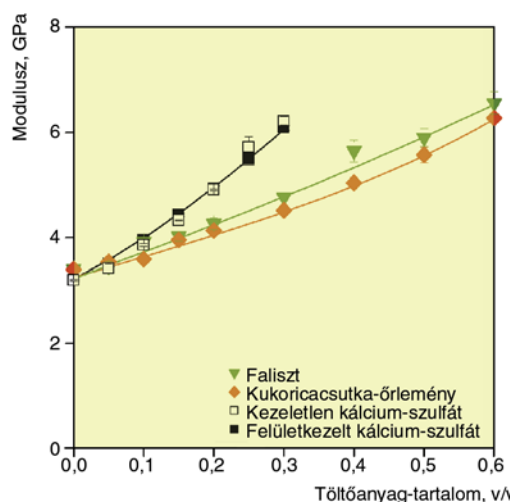
A biopolimerek termelése és felhasználása világszerte folyamatosan növekszik [1, 2]. Ezek az anyagok számos környezeti előnnyel bírnak: megújuló forrásból állíthatók elő, esetenként biológiai úton, rövid idő alatt lebontathatók, számos típusuk mindkét említett feltételnek megfelel. Kémiai felépítésüknek köszönhetően az élő szövetekkel jól összeférhetők, azaz biokompatibilisek. Ennek következtében széleskörűen alkalmazzák ezeket az anyagokat az orvostudományban. A növekvő termelőkapacitások ellenére azonban áruk jellemzően magasabb a hagyományos versenytársaikénál, míg tulajdonságaik (feldolgozhatóság, záróképesség, szilárdság, ütésállóság) gyakran nem képesek teljesíteni a műanyag-feldolgozók, illetve a felhasználók elvárásait. A piaci igények kielégítése érdekében tehát mindenképpen szükséges a biopolimerek módosítása. Erre számos kémiai (kopolimerizáció, ojtás, funkciós csoportok helyettesítése) és fizikai (lágyítás, keverékek és kompozitok készítése) módszer kínálkozik. Jelen munkánkban a politejsav (PLA) társításának lehetőségeit vesszük sorra, ezen belül is kiemelten foglalkozunk a PLA szempontjából legfontosabb területekkel, a merevség és az ütésállóság javításával.

1. Politejsav alapú kompozitok

A megújuló forrásból előállítható, biológiai úton lebontható polimerek között a politejsav kiemelkedő jelentőségű, jellemzői már ma is számos alkalmazási területen lehetővé teszik felhasználását, míg ára folyamatosan közelíti a mai tömegműanyagokéhoz. Széleskörű elterjedését nagyban hátráltatja néhány kedvezőtlen tulajdonsága, a fentebb említettek mellett a feldolgozás során degradációra érzékeny, a késztermék jellemzői pedig időben változhatnak a polimer gyors fizikai öregedése következtében. Egyensúlyi állapotában a PLA rideg, üveges anyag (üvegesedési hőmérséklete 55–60°C), mechanikai tulajdonságai a polisztiroléhoz hasonlóak [3]. Ezzel együtt merevsége (~3 GPa) nem teszi lehetővé szerkezeti anyagként való alkalmazását, ez utóbbi csakis kompozit formájában lehetséges. Az alkalmazott töltőanyag lehet hagyományos, ásványi alapú, azonban számos okból előnyösebbnek mutatkozik valamilyen természetes eredetű,

szerves erősítő anyag – faliszt vagy más lignocellulóz – használata. Ezáltal a kompozit teljes egészében megújuló nyersanyagokból állítható elő és biológiai úton lebontható, kielégítve a jelenleg érvényben lévő szabványok komposztálhatósággal szemben támasztott feltételeit (EN 14995, EN 13432). Szintén előnyt jelent a természetes töltőanyagok kis sűrűsége, így jobb teljesítmény/tömegarány érhető el, valamint az a tény, hogy számos iparágban melléktermékként képződnek a kompozitok előállítására felhasználható lignocellulózok, ezáltal a töltőanyagok alacsony áron hozzáférhetők [4]. Bizonyos esetekben ugyanakkor hagyományos, ásványi töltőanyagok alkalmazása is valódi környezeti előnnyel járhat. A politejsav – pontosabban a tejsav monomer – gyártása során nagy mennyiségben képződik kalcium-szulfát (CaSO_4), ennek PLA/ CaSO_4 kompozitok gyártására való felhasználása jelentősen csökkenti a folyamat környezetterhelését, ugyanakkor lehetőséget biztosít a polimer tulajdonságainak módosítására.

Az 1. ábrán különböző lignocellulózok – faliszt (EFC 1000, J. RETTENMAIER AND SÖHNE GMBH) és kukoricacsutka-örlemény (GM 200, BÓLY ZRT.) –, valamint kalcium-szulfát (CAS-20-4, US GYPSUM Co.) adagolásának a politejsav (Ingeo 4032D, NATUREWORKS LLC.) merev-

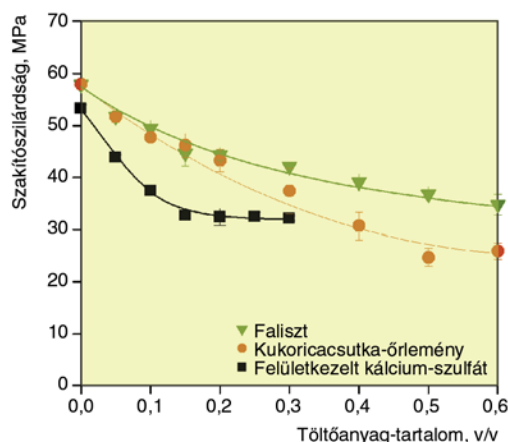


1. ábra. Természetes és ásványi töltőanyagok hatása a politejsav merevségére

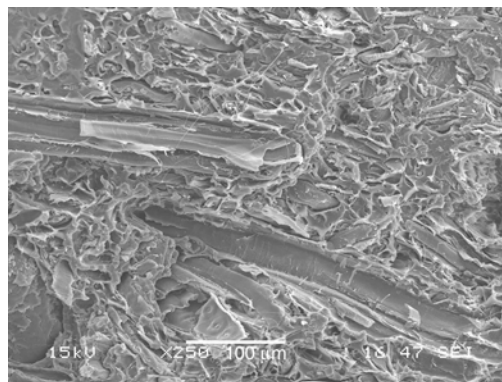
* BME Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, Műanyag- és Gumiipari Laboratórium, 1111 Budapest, Műegyetem rakpart 3.

ségére gyakorolt hatását hasonlítottuk össze. A modulusz az összetétel függvényében hasonló a lignocellulózok esetében, míg a szervesen töltőanyaggal ennél nagyobb mértékű javulást érhetünk el. A hatás függ az alkalmazott erősítőanyag merevségétől, de számos egyéb tényező, így a szerkezet, a kölcsönhatások, valamint a töltőanyag alakja csak kisebb mértékben befolyásolja. A faliszt és a kukoricacsutka-örlemény alaki tényezője (6,7, illetve 3,5) jelentősen különbözik, a moduluszra gyakorolt hatásuk viszont nem tér el egymástól jelentősen. A bemutatott eredményeket belső keverőben homogenizált és ezután préselt mintákon mértük, így azokban a töltőanyag orientációja nem jelentős, ezáltal a nagyobb alaki tényező hatása kevésbé érvényesül. A kalcium-szulfát töltőanyagok esetén az egyetlen különbséget a felületkezelés jelenti, amely a vizsgált mintáknál sztearinsavval történt, és célja a szemcsék között ható kölcsönhatások csökkentése, ezáltal az aggregáció visszaszorítása. Hatására csökken a mátrix-töltőanyag kölcsönhatás is, amely láthatólag nem befolyásolja a merevség alakulását.

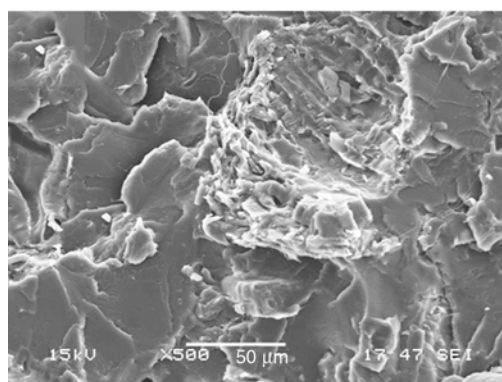
Ugyanez nem mondható el a szilárdságra gyakorolt hatásról, amelyet a 2. ábra hivatott bemutatni: a lignocellulózok egyik fő alkotóeleme, a cellulóz kémiai felépítésének köszönhetően, hidrogénkötést képes létrehozni a mátrix polimerrel, így erős a határfelületi adhézió, ellentétben az apoláris, sztearinsavval borított kalcium-szulfáttal. Lényeges emellett a szemcsék fajlagos felülete is, ami meghatározza a mátrix-töltőanyag határfelület nagyságát, ez a szemcsék alaki tényezőjével függ össze. A faliszt szálak (3. ábra), nagyobb alaki tényezőjük miatt, kevésbé csökkentik a kompozit szilárdságát, mint a kukoricacsutka örlemény. Meg kell jegyeznünk ugyanakkor, hogy a merevség növelésének a legtöbb esetben ára van, ami a szilárdság és deformálhatóság csökkenésében nyilvánul meg. Az erősítőanyagok helyes megválasztásával és kezelésével, a kölcsönhatások, illetve a szerkezet megfelelő alakításával ez az ár mérsékelhető, sőt, né-



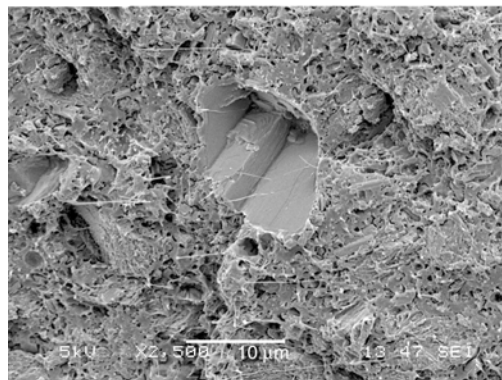
2. ábra. Politejsav kompozitok szilárdságának összetételüfüggése



a)



b)



c)

3. ábra. (a) falisztet, (b) kukoricacsutka-örleményt, (c) kalcium-szulfátot tartalmazó PLA kompozitok szerkezete (30 v/v% töltőanyag, SEM felvétel törési felületről)

mely esetben, a merevség és a szilárdság egyidejű növelése is lehetséges.

3. A PLA ütészállóságának javítása

Mint fentebb említettük, a politejsav rideg, üveges polimer, gyenge ütészállósága pedig számos területen korlátozza felhasználását. A törési ellenállás növelhető egyebek mellett lágyítószer alkalmazásával [3]. Számos vegyületet felhasználtak a PLA lágyítására, többek között különböző észtereket [5–7], poli(etilén-glikol)t (PEG) [7–9], glicerint [9], valamint tejsav oligomereket [9]. A

lágýításhoz hasonlóan elterjedt megoldás a polimer keverékek alkalmazása. A módszer számos előnnyel rendelkezik: a komponensek homogenizálása költséghatékony módon, hagyományos feldolgozógépekkel elvégezhető, és az így létrehozott keverék tulajdonságai széles skálán változtathatók, a célzott felhasználásnak megfelelően. A rideg polimerek, így a politejsav ütésállósága is hatékonyan növelhető elasztomerekkel való társítással. Mint az 1. táblázat mutatja, a PLA alapú biopolimer keverékek fejlesztésének legtöbb esetben ez az elsődleges célja [9–17]. Az ár csökkentése érdekében elterjedten használják a társításhoz az egyik legolcsóbb, nagy mennyiségben hozzáférhető természetes polimert, a keményítőt [9, 18, 19].

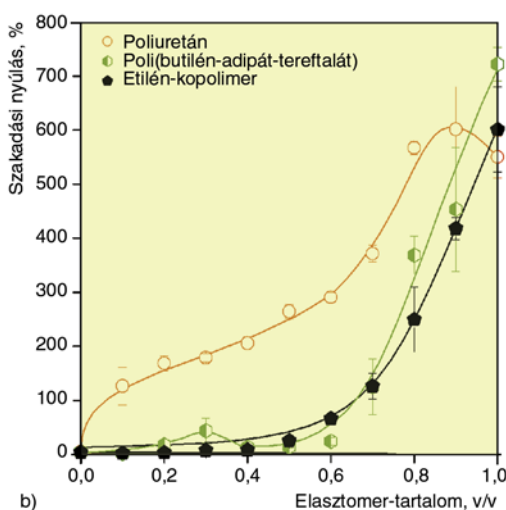
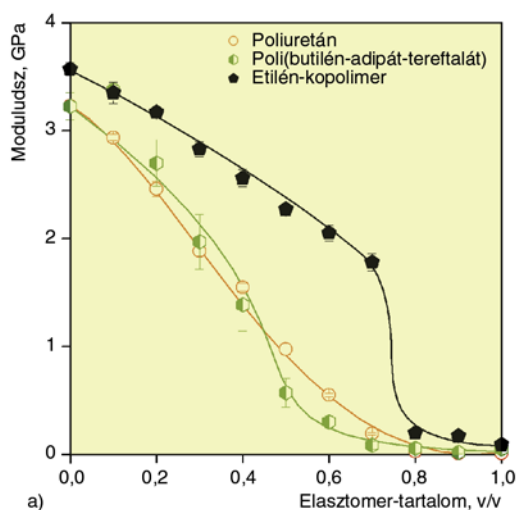
Elasztomerek adagolásának hatására csökken az üveges polimerek merevsége, míg a deformálhatóság nő, ezt szemléltetik a 4a. és a 4b. ábrák. Munkánkhoz egy általunk szintetizált poliéter típusú poliuretánt (PU), valamint két kereskedelmi típust, egy biodegradálható poli(butilén-adipát-tereftalát) kopoliésztert (PBAT, Ecoflex F BX 7011, BASF) és egy etilén-kopolimert (EK, Biomax Strong 100, DuPont) használtunk fel. Utóbbi két típus gyártója kifejezetten a politejsav módosítására, ütésállóságának növelésére ajánlja.

Hasonlóan a kompozitok esetében elmondottakhoz, a

1. táblázat.

A PLA módosítsa biopolimerekkel – a társítás célja

Hozzáadott polimer	Célzott tulajdonság		
	Ár	Mechanikai jellemzők	Ütésállóság
Keményítő	[9, 18, 19]	–	[9]
Polihidroxialkanoátok	–	[20]	[10, 11, 12]
Polikaprolakton	–	–	[13, 14]
Natív kaucsuk	–	–	[15, 16]
Poli(butilén-szukcinát)	–	–	[17]



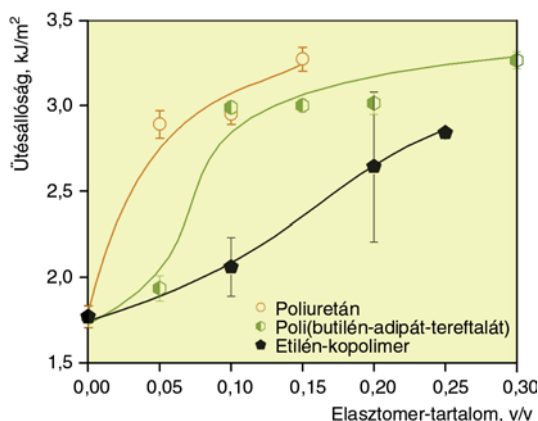
4. ábra. Elasztomerek adagolásának hatása a politejsav (a) merevségére és (b) deformálhatóságára

keverékek merevsége is elsősorban a komponensek tulajdonságaitól és az összetételtől függ, a szerkezet és a kölcsönhatások másodlagosak. Számos eltérést figyelhetünk meg ugyanakkor a három keverék viselkedésében: a keverékek modulusza csak kis mértékben csökken az etilén-kopolimer adagolásának hatására, de a deformálhatóságban is csak nagy elasztomer-tartalomnál észlelhetünk komolyabb változást. Ezzel szemben a másik két típus adagolása jelentősen rontja a merevséget, míg ezzel párhuzamosan nő a szakadási nyúlás is, bár a hatás a poliuretán esetében jóval jelentősebb. A PLA/PBAT keverékekben széles összetételi tartományon igen rossz a komponensek elegyíthetősége, a keverék nagy diszpergált szemcséket tartalmaz, amelyek kis fajlagos felülettel rendelkeznek, így viszonylag kis feszültség hatására elválnak a mátrixtól: a minta elszakad. Ezzel magyarázható, hogy 30 és 80 v/v% kopoliészter-tartalom között a szakadási jellemzők rendkívül gyengék. Mindez sokkal kevésbé meghatározó a poliuretán esetében, míg a PLA/EK keverékekben a fázis inverzió rendkívül szűk tartományon, 70–80 v/v% elasztomer-tartalom környezetében játszódik le, amit a modulusz hirtelen esése jelez.

A deformálhatóság növekedése nem feltétlenül jár együtt a törési ellenállás jelentős javulásával, ezért statikus mechanikai vizsgálatok (pl. szakítóvizsgálat) alapján nem vonhatunk le messzesemenő következtetéseket a keverékek ütésállósága tekintetében. Az 5. ábrán látható törési görbék szerint, az általunk előállított poliuretán hatása a legkedvezőbb az ütésállóság növelésében is, de a különbség messze nem olyan jelentős, mint a szakadási nyúlás esetében. Ugyanakkor a PU már kis koncentrációban is hatékony, míg mindkét kereskedelmi típusnál nagyobb hozzáadott mennyiségre van szükség.

A vizsgált adalékok hatását tekintve számos egyéb különbség is adódik, amelyek a célzott felhasználásnak

megfelelően meghatározhatják azok alkalmazhatóságát. Az etilén-kopolimer adagolása csökkent a merevséget, emellett a keverék széles összetételi tartományon megőrzi átlátszóságát. A másik két típus esetében a

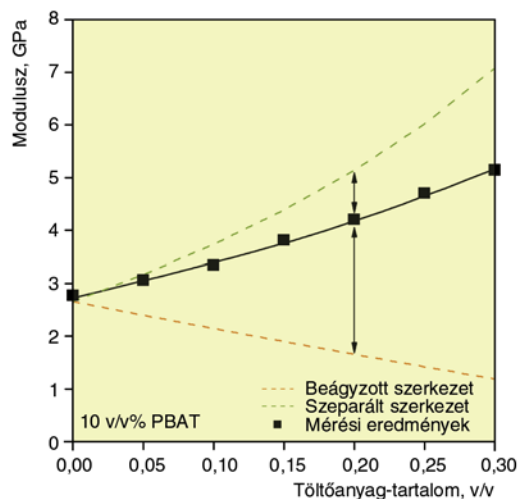


5. ábra. A politejsav ütészállóságának növekedése különböző elasztomerek hatására

heterogén szerkezet átlátszatlan, fehér terméket eredményez, amely ugyanakkor jobb ütészállósággal rendelkezik, és bár e mutató tekintetében a PBAT kopoliészter valamivel gyengébb a poliuretánnál, a három vizsgált polimer közül ez az egyetlen biodegradálható típus. Megjegyezzük, hogy a törési ellenállást egyik elasztomer sem növeli kielégítő mértékben, így ezen a területen további előrelépésre van szükség. Ennek egyik kulcsa lehet a keveréket alkotó fázisok közötti határfelületi adhézió növelése, amelyre számos fizikai és kémiai módszer kínálkozik. Előbbire jellemző példa a blokk-kopolimerek adagolása, míg reaktív eljárásokkal kovalens kötést alakíthatunk ki a komponensek között.

4. Többkomponensű rendszerek

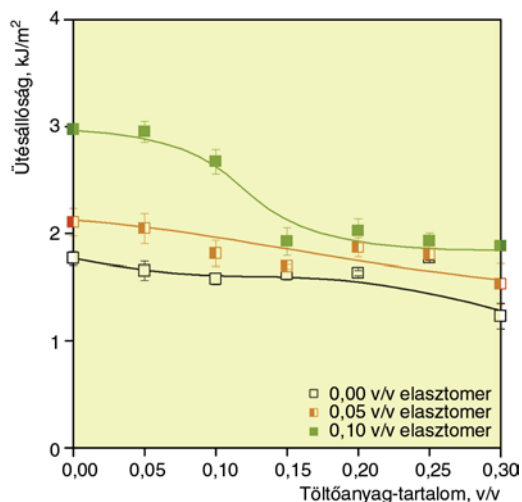
A töltőanyagok adagolásával növelhető a polimer merevsége, ugyanakkor ennek ára a deformálhatóság csökkenésében mutatkozik meg, míg elasztomerek felhasználásával éppen ellentétes hatást érhetünk el. A szerkezeti alkalmazások azonban számos esetben megkövetelik a merevség és a törési ellenállás egyidejű javítását, amit hagyományosan különböző adalékok, társító anyagok kombinációjával érnek el. Tipikus példa a gépkocsik lökhárítója, amely valamilyen töltő-, illetve erősítőanyag mellett elasztomert is tartalmaz a megfelelő ütészállóság biztosítása érdekében. E többkomponensű anyagok szerkezete meglehetősen összetett. Két határesetet különböztetünk meg: az elasztomer és a töltőanyag egymástól függetlenül diszpergálódhat a mátrixban (szeparált szerkezet), vagy előbbi bevonja az erősítőanyag szemcséit (beágyazódás). A komponensek között ható adhézió ez utóbbinak kedvez, míg a feldolgozás során ható nyíróerők szeparált szerkezet kialakításához vezetnek. Reális rendszerekben általában a két határeset közötti szerkezetről beszélhetünk, amennyiben a töltőanyag egy részét bevonja ez elasztomer, de függetlenül diszpergált szemcsék is jelen vannak [21]. Megfelelő modellek segítségével a



6. ábra. A töltőanyag beágyazódásának meghatározása a modulusz összetétel-függése alapján PLA/PBAT/CaSO₄ rendszerben

beágyazódás mértéke meghatározható, amennyiben a 6. ábrán bemutatott módon vizsgáljuk a merevség alakulását a töltőanyag koncentrációja függvényében, adott elasztomer-tartalomnál [22]. A vizsgált esetben a politejsav mátrix a kalcium-szulfát mellett PBAT kopoliésztert tartalmazott.

Különböző elasztomer-tartalmú rendszerek ütészállóságát vizsgálva (7. ábra), megállapítható, hogy a merevség és a törési ellenállás egyidejű növelése sikeres, ehhez azonban viszonylag nagy mennyiségű PBAT hozzáadása szükséges. Mindez összhangban van a korábbi megállapításainkkal. Ugyanakkor a töltőanyag mennyiségét bizonyos határon túl növelve az ütészállóság nagyobb elasztomer-tartalomnál is jelentősen csökken, ami minden bizonnyal a mikromechanikai deformációs folyamatokban



7. ábra. Az ütészállóság függése a töltőanyag-tartalomtól PLA/PBAT/CaSO₄ rendszerben, különböző elasztomer koncentrációk esetén

bekövetkező változásokra vezethető vissza. A kívánt tulajdonságok elérése érdekében elsőrendű fontosságú a rendszer optimális összetételének meghatározása, valamint a megfelelő szerkezet kialakítása a komponensek közötti kölcsönhatások és a feldolgozási paraméterek változtatásával.

5. Összefoglalás

A politejsav jelenleg az egyik legelterjedtebben alkalmazott biopolimer, eredeti formájában azonban nem felel meg a magasabb hozzáadott értékű műszaki felhasználásokban az alapanyagokkal szemben támasztott követelményeknek. Módosítására számos út kínálkozik: kompozit formájában nagy a merevsége, míg lágyítással, illetve elasztomerekkel társítva törési ellenállását növelhetjük. Minden esetben számolnunk kell azonban a PLA mátrix egyéb jellemzőinek romlásával. Az ütésállóság javításában jelentős szerepe lehet az általunk előállított poliuretán elasztomereknek, amelyek intenzív kutatása, fejlesztése jelenleg is folyik. Számos felhasználási területen előnyös a töltőanyagok és az elasztomerek együttes alkalmazása, de a kívánt tulajdonságok eléréséhez minden esetben szükséges a kölcsönhatások és szerkezet pontos ismerete és módosítása.

A szerzők köszönetüket fejezik ki az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA K 101124), valamint a Forbioplast (212239) FP7 keretprogram anyagi támogatásáért.

Irodalom

- [1] European Bioplastics. Driving the evolution of plastics. <http://en.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2012/publications/Imagebroshuere_Dec2012.pdf>.
- [2] Shen, K.; Haufe, J.; Patel, M. K.: Product overview and market projection of emerging bio-based plastics, Final report of Utrecht University to European Bioplastics (2009).
- [3] Liu, H.; Zhang, J.: Research progress in toughening modification of poly(lactic acid), J. Polym. Sci. B Polym. Phys., 49/15, 1051–83 (2011).
- [4] Bledzki, A. K.; Gassan, J.: Composites reinforced with cellulose based fibres, Prog. Polym. Sci., 24/2, 221–274 (1999).
- [5] Labrecque, L. V.; Kumar, R. A.; Davé, V.; Gross, R. A.; McCarthy, S. P.: Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid), J. Appl. Polym. Sci., 66/8, 1507–1513 (1997).
- [6] Hassouna, F.; Raquez, J.-M.; Addiego, F.; Toniazio, V.; Dubois, P.; Ruch, D.: New development on plasticized poly(lactide): Chemical grafting of citrate on PLA by reactive extrusion, Eur. Polym. J., 48/2, 404–415 (2012).
- [7] Jacobsen, S.; Fritz, H. G.: Plasticizing polylactide – the effect of different plasticizers on the mechanical properties, Polym. Eng. Sci., 39/7, 1303–1310 (1999).
- [8] Hassouna, F.; Raquez, J. M.; Addiego, F.; Dubois, P.; Toniazio, V.; Ruch, D.: New approach on the development of plasticized polylactide (PLA): Grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via reactive extrusion, Eur. Polym. J., 47/11, 2134–2144 (2011).
- [9] Martin, O.; Avérous, L.: Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, Polymer, 42(14), 6209–6219 (2001).
- [10] Qiang, T.; Yu, D.; Gao, H.: Wood flour/polylactide biocomposites toughened with polyhydroxyalkanoates, J. Appl. Polym. Sci., 124/3, 1831–1839 (2011).
- [11] Takagi, Y.; Yasuda, R.; Yamaoka, M.; Yamane, T.: Morphologies and mechanical properties of polylactide blends with medium chain length poly(3-hydroxyalkanoate) and chemically modified poly(3-hydroxyalkanoate), J. Appl. Polym. Sci., 93/5, 2363–2369 (2004).
- [12] Modi, S.; Koelling, K.; Vodovotz, Y.: Miscibility of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with high molecular weight poly(lactic acid) blends determined by thermal analysis, J. Appl. Polym. Sci., 124/4, 3074–3081 (2012).
- [13] Wang, L.; Ma, W.; Gross, R. A.; McCarthy, S. P.: Reactive compatibilization of biodegradable blends of poly(lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone), Polym. Degrad. Stabil., 59/1–3, 161–168 (1998).
- [14] Na, Y.-H.; He, Y.; Shuai, X.; Kikkawa, Y.; Doi, Y.; Inoue, Y.: Compatibilization effect of poly(ϵ -caprolactone)-b-poly(ethylene glycol) block copolymers and phase morphology analysis in immiscible poly(lactide)/poly(ϵ -caprolactone) blends, Biomacromolecules, 3/6, 1179–1186 (2002).
- [15] Jaratrotkamjorn, R.; Khaokong, C.; Tanrattanakul, V.: Toughness enhancement of poly(lactic acid) by melt blending with natural rubber, J. Appl. Polym. Sci., 124/6, 5027–5036 (2011).
- [16] Juntuek, P.; Ruksakulpiwat, C.; Chumsamrong, P.; Ruksakulpiwat, Y.: Effect of glycidyl methacrylate-grafted natural rubber on physical properties of polylactic acid and natural rubber blends, J. Appl. Polym. Sci., 125/1, 745–754 (2012).
- [17] Wu, D.; Yuan, L.; Laredo, E.; Zhang, M.; Zhou, W.: Interfacial properties, viscoelasticity, and thermal behaviors of poly(butylene succinate)/polylactide blend, Ind. Eng. Chem. Res., 51(5) 2290–2298 (2012).
- [18] Zhang, J.-F.; Sun, X.: Mechanical properties of poly(lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride, Biomacromolecules, 5/4, 1446–1451 (2004).
- [19] Li, H.; Huneault, M. A.: Effect of chain extension on the properties of PLA/TPS blends, J. Appl. Polym. Sci., 122/1, 134–141 (2011).
- [20] Zhang, M.; Thomas, N. L.: Blending polylactic acid with polyhydroxybutyrate: The effect on thermal, mechanical, and biodegradation properties, Adv. Polym. Technol., 30/2, 67–79 (2011).
- [21] Keledi, G.; Sudár, A.; Burgstaller, Ch.; Renner K.; Móczó, J.; Pukánszky, B.: Tensile and impact properties of three-component PP/wood/elastomer composites, Express. Polym. Lett., 6/3, 224–235 (2012).
- [22] Molnár, Sz.; Pukánszky, B.; Hammer, C. O.; Maurer, F. H. J.: Impact fracture study of multicomponent polypropylene composites, Polymer, 41/4, 1529–1539 (2000).