

## Növényi alapú polimer biokompozitok előállítása és vizsgálata

### Preparation and investigation of plant-based polymer biocomposites

PALÁSTI Ferenc<sup>1</sup>

Neumann János Egyetem, palasti.ferenc@nje.hu

Neumann János Egyetem, Magyarország, 6000, Kecskemét, Izsáki út 10. tel.: +36-76-516-300, www.nje.hu

#### Abstract

*In today's world, the recyclability of polymers and products made from them has emerged as a key issue, making it an outstanding area of both industrial and research importance. The two main approaches typically involve either recycling waste materials back into production – although the quantity of recyclable material is limited in this case – or producing polymers that can be biologically degraded. Unfortunately, the properties of polymers falling into the latter category currently lag behind those produced by traditional methods, which is why much research is focused on modifying these biopolymers. One way to achieve this is through the formation of composites, where various reinforcing materials are blended into the polymer as a matrix.*

*In this study, I present biocomposites reinforced with different plant fibers, with the matrix materials being the well-known polylactic acid (PLA) and a lesser-known biopolymer, polybutylene succinate (PBS), which also exhibits promising properties. The reinforcing materials consist of natural plant fibers extracted from the Agave americana species of agave and fibers obtained from common maize plants (Zea mays). These fibers were blended with the mentioned two polymers in various compositions. I report on the preparation of the plants, the preparation of the mixtures/composites, and also on the properties of the granules measured by us.*

**Keywords:** green composites, recyclability, plant fibres, polylactic acid, biodegradable

#### Kivonat

*A mai világban a polimerek és a belőlük készült termékek újrahasznosíthatósága kulcskérdéssé nőtte ki magát, éppen ezért mind ipari, mint kutatási szinten kiemelkedő területnek számít. A két fő megközelítés általában vagy a hulladékanyag visszaforgatása a termelésbe – bár ilyenkor korlátozott a reciklálható anyag mennyisége -, vagy olyan polimer gyártása, amely biológiai úton lebontható. Sajnos az utóbbi kategóriába eső polimerek tulajdonságai egyelőre elmaradnak a hagyományos úton előállított társaikéhoz képest, éppen ezért sok kutatás foglalkozik ezen biopolimerek módosításával. Ennek egyik módja a kompozitá történő alakítás, ekkor a polimerben, mint mátrix kevernek el különböző erősítő anyagokat. Jelen kutatásban különböző növényi szálakkal erősített biokompozitokat mutatok be, melyek mátrixanyagai a jól ismert polilaktosav (PLA), illetve egy kevésbé ismert biopolimer – a polibutilén-szukcinát (PBS) -, melynek szintén igen ígéretes tulajdonságai vannak. Az erősítő anyagok az Agave americana nevű agávefajtából kinyert természetes növényi szálak, illetve a közönséges kukoricánövényből (Zea mays) kinyert szálak, melyeket az említett két polimerrel kevertünk el többféle összetételben. Beszámolok a növények előkészítéséről, a keverékek/kompozitok elkészítéséről, illetve a granulátumok általunk mért tulajdonságairól is.*

**Kulcsszavak:** zöld kompozitok, újrahasznosítás, növényi szálak, polilaktosav, biodegradálhatóság

## 1. BEVEZETÉS

A fenntartható fejlődés egyik jelentős kihívása, hogy a világon megtermelt hatalmas mennyiségű termék életútjának végén mi fog történni ezek anyagával, alkotóival. A kőolajból előállítható nagyszámú hasznos termék közül a polimerek azok, melyek újrafeldolgozása számos akadályt gördít a kutatók elé, nem csak azért, mert nagy mennyiségben termeli az emberiség őket, hanem mert a makromolekulás szerkezet degradálódása során lejátszódó folyamatok többnyire visszafordíthatatlanok [1]. Köztudott az is, hogy az újrafeldolgozás során a polimerláncok tördelődnek, a molekulatömegük ezáltal csökken, ez pedig megmutatkozik a következő generációs termékek tulajdonságaiban is.

A fenti kihívásokra választ jelenthet a biológiailag lebontható polimerek (biopolimerek) előállítása és alkalmazása. Eredetüket tekintve lehetnek természetesek, vagy mesterségesen előállíthatók [2], legnagyobb előnyük pedig a hulladékkezelésükben rejlik. Míg a hagyományos polimerláncok bomlása csak magasabb hőmérsékleten lehetséges – ami során irányíthatatlan reakciók zajlanak -, addig a biopolimerek bakteriális hatásra bomlanak 60 °C, vagy az alatti hőmérsékleten, ráadásul szabályozott, enzimek által kontrollált módon, bár igaz, hogy a folyamat hőmérséklettől és anyagtól függően hetekig is eltarthat [3].

Lebonthatóságuk ellenére a biopolimerek tulajdonságai elmaradnak a hagyományos polimerekétől, így alkalmazásuk és elterjedésük azon alapszik, hogy hogyan tudjuk ezen hátrányokat csökkenteni, megszüntetni, vagy akár javítani. A tulajdonságok módosításának, javításának egyik módja, hogy különböző adalékanyagokkal való összekeveréssel kompozitokat hozunk létre. A töltőanyag lehet mesterségesen előállított, mint például a szén-nanocsövek (CNT), agyagásványok (pl.: montmorillonit, MMT), vagy az üvegszálak (glass fibres, GF), de jelen cikk a természetes szálerősítésű, ún. „zöld kompozitok” területére koncentrál [4][5].

Nem újdonság, hogy valamilyen növényi szálat próbálnak elkeverni egy polimerben, mint mátrix anyag. A cellulózszálak poilszterben történő elkeveréséről 1986-ban már jelent meg egy svéd közlemény [6], de a múlt évtizedig, amíg az igény nem jelent meg a kőolaj-alapú polimerek termelésének csökkentésére, addig a természetes biokompozitok kutatása és előállítása sem volt intenzív. Hozzávetőleg 2016-ban kezdett megnövekedni a kereslet ezekre az anyagokra, amire a kínálat növekedése volt a természetes reakció és azóta cikkek százai jelentek meg a területen, ami kitűnő indikátora, hogy mennyire fontos részterülete lett ez a polimerkutatásnak. [7] Legnagyobb előnyük, hogy a biológiai lebontás során teljes mértékben lebomlanak, hiszen minden összetevőjük táplálékul szolgálhat a komposztálóknak levő baktériumoknak.

A természetes szálak közül a növényi szálak kitűnő alternatívát jelenthetnek az üveg- [8], vagy szénszálak kiváltására [9]. A kender, a bambusz, a juta, a szizál, az agávé egyébként is jelentős hatású növények a társadalomban a belőlük készült termékek változatossága miatt, ugyanis az erős szálszerkezetük végett alkalmasak kötelek, madzagok, szövetanyagok készítésére. Növényi eredetük miatt a biopolimer mátrixszal együtt bomlanak le a komposztálóban, így a kompozit maradéktalanul átalakul jelentősebb környezetterhelés nélkül. Biopolimer gyanánt leggyakrabban a politejsav (PLA), a polihidroxiálkanoátok (PHA), a maleinanhidriddel ojtott polipropilén (MAPP), újabban a polibutilén-szukcinát (PBS) kerül szóba.

A zöld kompozitok előállítása során a termék minőségét döntően meghatározza a szálak és a polimerláncok között kialakuló adhéziós kölcsönhatás, mely elsősorban a másodrendű kötőerők számától és minőségétől függ. A növényi rostok jelentős mennyiségű cellulózt tartalmaznak [10], ami egy poliszacharid, vagyis nagy mennyiségű hidroxilcsoportot (-OH) tartalmaznak molekulánként, ami poláros jellegéből fakadóan nagyszámú erős kölcsönhatás kialakulását teszi lehetővé. A természetes szálak eredetükből fakadóan nem feltétlenül alkalmasak az azonnali kompozitképzésre, előkészítésük során fizikai módszerekkel (aprítás őrlés) teszik alkalmasabbá őket az adhéziós kölcsönhatás kialakítására, bár a kémiai szálmódosításra is rengeteg példát láthatunk [11].

Jelen cikkben két biológiai úton lebontható polimerrel - a politejsavval (PLA) és a polibutilén-szukcináttal (PBS) – valamint kétféle növényből fizikai módszerekkel kinyert szálakkal (agávé és kukorica) képeztem különböző összetételű zöld kompozitokat, vizsgáltam előállításuk körülményeit, mértem MFI (melt flow index) értékeik változását, valamint felvettem TGA (termogravimetriás analízis) görbéiket is.

## 2. FELHASZNÁLT ESZKÖZÖK, ANYAGOK, MÓDSZEREK

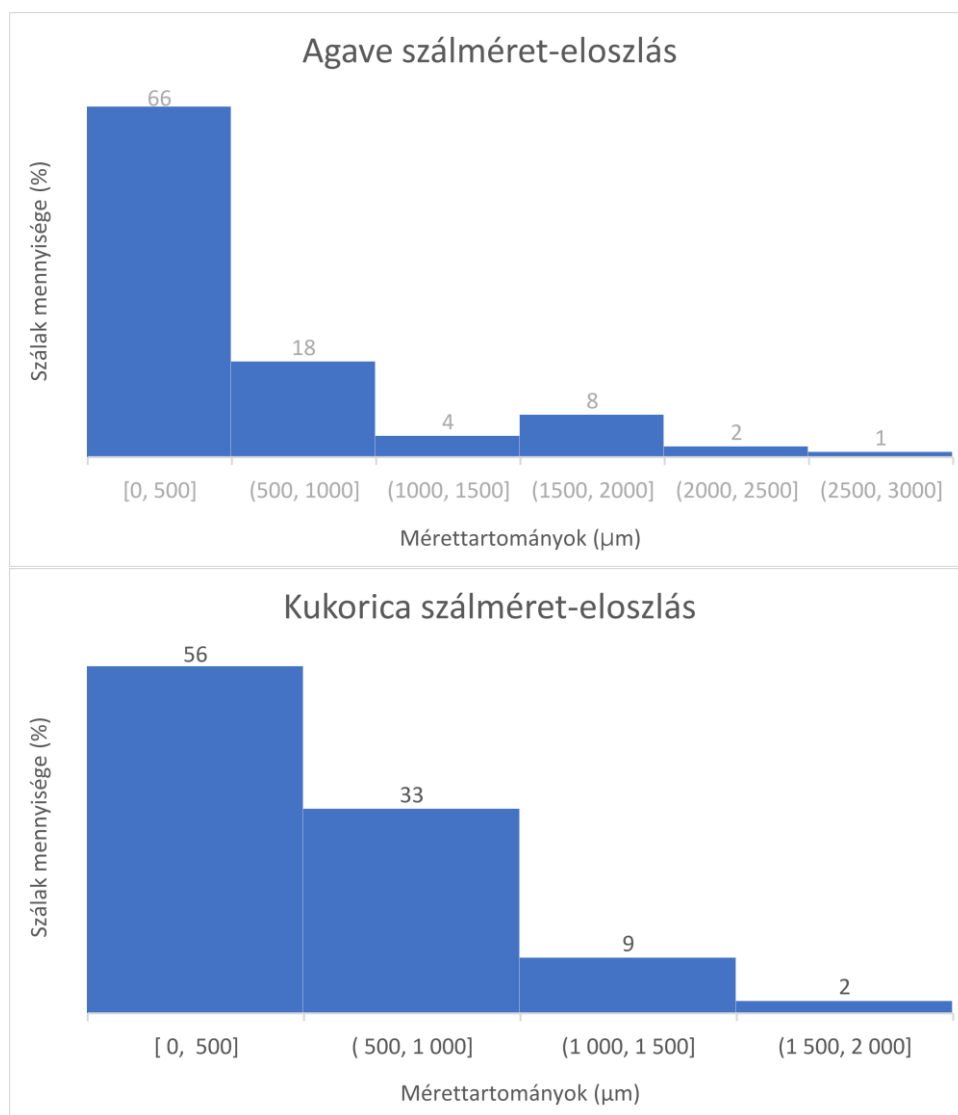
A zöld kompozitok témakörébe tartozó cikkek legnagyobb részében meghatározták a töltőanyagban a szálméret valamilyen eloszlását (szám szerinti-, vagy tömeg szerinti), ezzel is jellemezve az eloszlás lehetséges mértékét. Ezt a szálméret-eloszlást egy Keyence VHX-2000E digitális mikroszkóppal a következő módon állapítottam meg: Mikroszkóp alatt kiválasztottam 100 különböző szálat mind az agávé, mind a

kukorica szálaiból, majd a beépített program segítségével egyesével lemértem a szálak legnagyobb dimenzióit, ezután az adatokból szám szerint eloszlási görbét hoztam létre. A polimerek és a szálak elkeverését egy 22 mm csigaátmérőjű Brabender Plastograph-val és egy IDMX<sup>TM</sup> dinamikus ömledékkeverő berendezéssel végeztem. Az adagoló extruder zónahőmérsékletei – a garattól a szerszámig – az agávét tartalmazó keverékek esetén 120, 130, 140, 150 °C, míg a kukoricát tartalmazó keverékek esetén 140, 150, 150, 158 °C voltak. A keverőből kilépő ömledéket a Collin granuláló sor vízzel teli hűtőkádján vezettem át, a gyors hűtés után a szál egy Collin Teach-Line CSG 171 T granulálóba került. A granulátumokon ezután MFI (Melt flow index) és termogravimetriás analízis (TGA) vizsgálatokat végeztem. Előbbit egy Ceast MF10, utóbbit pedig egy TA-Q50 berendezéssel mértem. A könnyebb értelmezhetőség kedvéért a TGA görbékből előállítottam annak derivált görbéit is (DTGA görbék).

A kísérletekhez használt PLA a NatureWorks Ingeo Biopolymer 7032D típus, a PBS pedig egy BioPBS FZ91PM azonosítóval rendelkező polimer volt. A nyers agávé növényeket egy kertészettől vásároltam meg, míg a kukorica családi termőföldről származott.

### 3. KÍSÉRLETI RÉSZ

A növényi részeket 1 héten keresztül 60 °C-os szárítószekrényben szárítottam, aminek következtében a tömegük jelentősen lecsökkent (az agávé a tömegének 92%-át elvesztette). Ezután aprítással, darálással, majd végül őrléssel csökkentettem a méretüket, míg végül egy rövid szálakból és porból álló keveréket kaptam. A szálméret-eloszlás meghatározásakor az 1. ábrán látható eloszlást kaptam.



1. ábra. A növényi őrleményekben mért szálméret-eloszlások

Jól látható, hogy az agávė esetén a 0 és 500  $\mu\text{m}$  közötti mérettartományba eső szálak dominálnak, míg a kukorica esetén a 0 és 1000  $\mu\text{m}$  közötti szálak jelenléte a jellemzőbb.

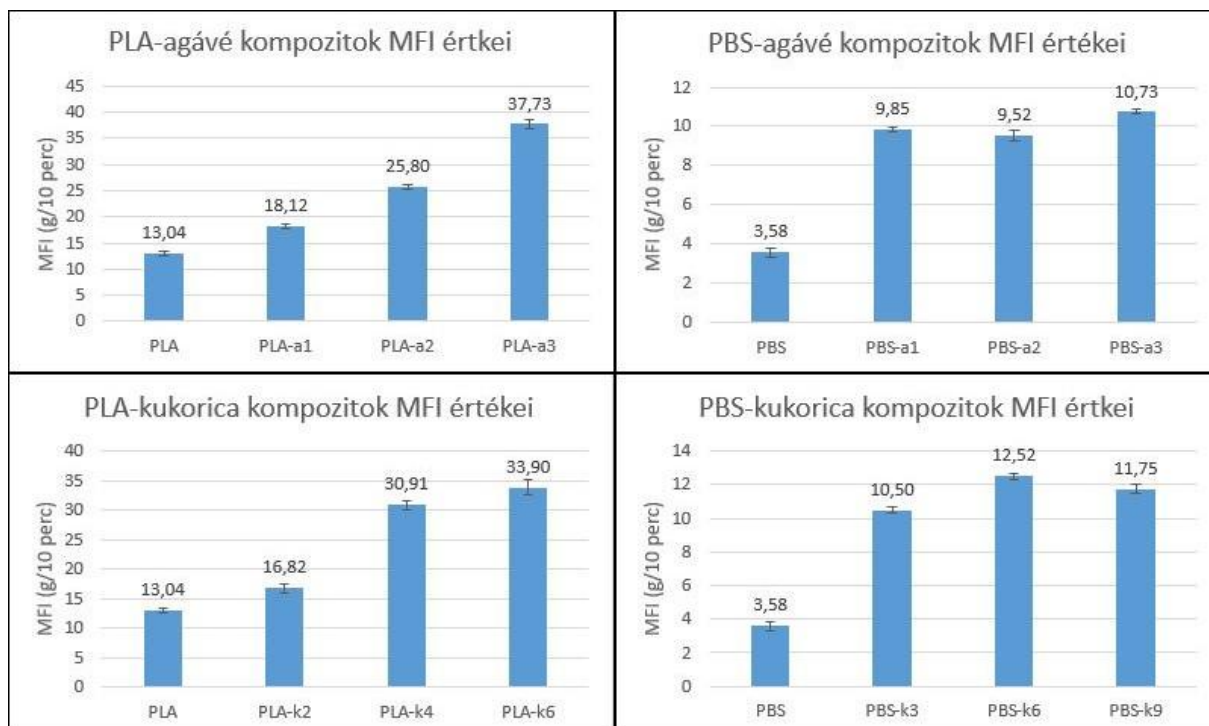
Az előzetes tesztek során azt tapasztaltam, hogy a PLA granulátum szemcséi gömbszimmetrikusak, míg a PBS szemcséi inkább levélszerű, lapos alakkal rendelkeztek, így a PBS-sel való munka során a granulátum-por elválás kisebb mértékben volt tapasztalható a relatíve nagyobb felület miatt. A kísérletterv összeállítása során azt tartottam főként szem előtt, hogy a lehető legnagyobb mennyiségű növényi anyagot juttassam a polimer mátrixba pusztán száraz keverés és fizikai előkészítés mellett, a szálak kémiai módosításon nem estek át. A kísérletben alkalmazott tömegszázalékok meghatározásánál figyelembe vettem a rendelkezésre álló, feldolgozott növényi anyagok tömegét, így végül amellelt döntöttem, hogy az agávét 1-, 2- és 3 m/m% arányban keverem el mindkét polimerrel, a kukoricát a PLA-val 2-, 4- és 6 m/m% arányban, valamint a kukoricát PBS-sel 3-, 6-, és 9 m/m% arányban. Az elkészített összesen 12-féle keverék tömege keverékenként hozzávetőleg 1 kg volt. Az összehasonlíthatóság végett a két bázispolimert is hasonlóan dolgoztam fel, ezek szolgálták referenciaként a mérések során. A keverékek összetételét és az általam később használt jelöléseket az 1. táblázat foglalja össze.

A kísérletterv

1. táblázat

Polimer	Töltőanyag m/m%	Jelölés	Polimer	Töltőanyag m/m%	Jelölés
PLA	Agávė 1%	PLA-a1	PBS	Agávė 1%	PBS-a1
PLA	Agávė 2%	PLA-a2	PBS	Agávė 2%	PBS-a2
PLA	Agávė 3%	PLA-a3	PBS	Agávė 3%	PBS-a3
PLA	Kukorica 2%	PLA-k2	PBS	Kukorica 3%	PBS-k3
PLA	Kukorica 4%	PLA-k4	PBS	Kukorica 6%	PBS-k6
PLA	Kukorica 6%	PLA-k6	PBS	Kukorica 9%	PBS-k9

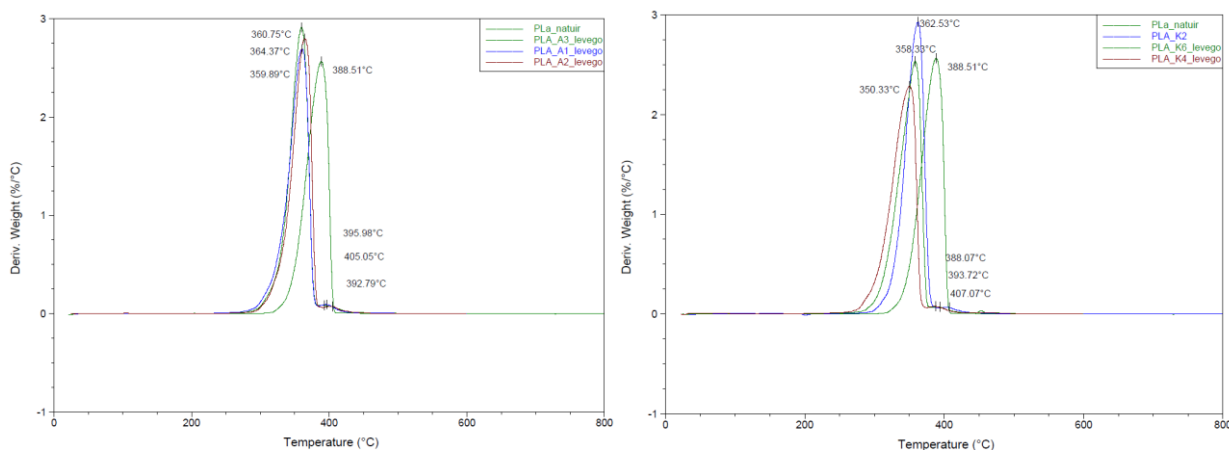
A granulálás befejeztével a granulátumokat néhány napig hagytam állni, ezután egy 60 °C-os kemencében 8 órán át szárítottam őket, majd MFI vizsgálatot végeztem rajtuk. A méréseket 2,16 kg-os szabványos terhelésű mellett végeztem, a hőmérsékletet PLA kompozitok esetén 210 °C-ra, PBS kompozitok esetén 190 °C-ra állítottam be. A 2. ábrán láthatók az eredmények.



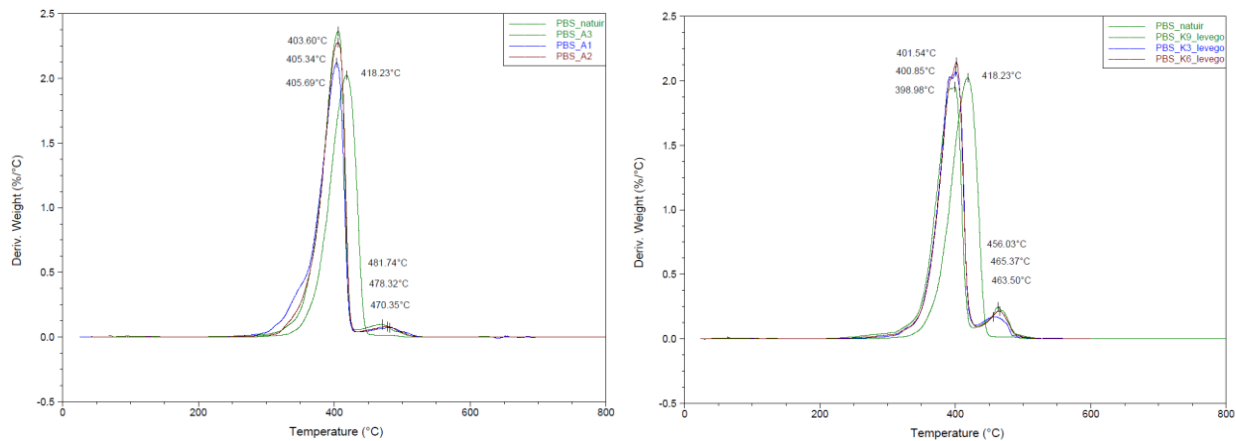
2. ábra. A minták MFI értékei

Az ábrán jól látható módon a PBS kompozitok esetén az MFI változása nem függ a növekvő száltartalomtól, pusztán a növényi szál jelenléte okozza az MFI érték 3-4-szeres növekedését, míg a PLA kompozitok esetén, különösen az agavéval képzett kompozitnál megfigyelhető az MFI érték tendenciózus növekedése. Az is jól kitűnik, hogy a szerves anyagokkal képzett kompozitokkal ellentétben – ahol általában a töltőanyag mennyiségének növekedésével egyre csökkenő MFI értékeket tapasztalhatunk – a növényi szál jelenléte az MFI növekedésével, tehát a viszkozitás csökkenésével jár. Ennek okát abban látom, hogy a növényi szálakból a feldolgozás hőmérsékletén vízmolekulák jutnak ki a polimerláncok közötti térbe, amelyek végső soron hidrolízist fognak okozni, ami a molekulatömeg csökkenésével és az MFI növekedésével fog járni.

A TGA mérések esetén a DTGA görbéket adtam meg a szemléletesség érdekében, a kompozitokon elvégzett mérések eredményei az alábbi két ábrán láthatók:



3. ábra. A PLA kompozitok DTGA görbéi



4. ábra. A PBS kompozitok DTGA görbéi

A DTGA görbék alapján megállapítható, hogy a bázispolimerek legnagyobb arányú bomlásához tartozó hőmérséklet a kompozitképzés hatására jelentősen csökken, valamint magasabb hőmérsékleten megjelenik egy másodlagos bomlási csúcs, mely feltehetően a töltőanyag bomlásából származik. Mindez azt jelenti, hogy a kompozitok bomlásakor előbb a bázispolimer bomlása történik meg, amit közvetlenül követ a töltőanyag bomlása.

## 4. ÖSSZEFOGLALÁS

A PLA és PBS polimerek agávéval és kukoricaszálakkal képzett, 12 különböző összetételű kompozitot hoztam létre, a töltőanyag mennyisége minden keverék esetén 9 m/m%, vagy az alatti volt. A nyers növények a szárításon kívül csak és kizárólag fizikai előkészítéssel, azon belül is aprításon és őrléssel kerültek keresztül. Az így képzett növényi szálakból és szemcsékből álló keveréket fénymikroszkóp alatt vizsgálva meghatároztam a száltartalom eloszlását. Az agávé esetén egy szélesebb mérettartományon belüli méreteket regisztráltam, de a szálak nagyrészt 0-500 µm mérettartományba estek, a kukorica esetén a regisztrált szálak teljes tartománya ugyan szűkebb volt, viszont azon belül többféle méret is jelentős arányban megjelent. A polimereket a szálakkal összekeverve a keletkezett 12 keveréket MFI és TGA vizsgálatnak vettem alá. Az MFI vizsgálat során azt tapasztaltam, hogy a folyási mutatószám minden esetben jelentősen megnőtt. A PLA-val képzett kompozitok esetén tendenciózus változást tapasztaltam, míg a PBS kompozitok esetén a legkisebb hozzáadott növényi anyag mennyiséget leszámítva további változás nem volt mérhető. A termogravimetriás mérések esetén a legnagyobb mértékű bomlás hőmérséklete minden esetben csökkent a bázispolimeréhez képest, PBS kompozitok esetén 15-20, PLA kompozitok esetén 28-29 °C-kal.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani volt hallgatónak, Sáska Gábornak a lelkes közreműködéséért, és Ádám Balázs kollégámnak a szakmai segítségnyújtásért.

## IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Bhandari, N. L., Bhandari, G., Bista, S., Pokhrel, B., Bist, K., & Dhakal, K. N. (2021). Degradation of fundamental polymers/plastics used in daily life: a review. *BIBECHANA*, 18(1), 240–253. <https://doi.org/10.3126/bibechana.v18i1.29619>
- [2] Shreya Sharma, Bhasha Sharma, Ankit Manral, Parmendra Kumar Bajpai, Purnima Jain, Chapter 11 - Biopolymers in the automotive and adhesive industries, Editor(s): Sabu Thomas, Sreeraj Gopi, Augustine Amalraj, *Biopolymers and their Industrial Applications*, Elsevier, 2021, Pages 261-280, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819240-5.00011-0>.
- [3] Kliem, S.; Kreutzbruck, M.; Bonten, C. Review on the Biological Degradation of Polymers in Various Environments. *Materials* **2020**, 13, 4586. <https://doi.org/10.3390/ma13204586>
- [4] A.Z.M. Rus, 18 - Biopolymers for superhydrophobic photocatalytic coatings, Editor(s): Fernando Pacheco-Torgal, Volodymyr Ivanov, Niranjana Karak, Henk Jonkers, *Biopolymers and Biotech Admixtures for Eco-Efficient Construction Materials*, Woodhead Publishing, 2016, Pages 421-447, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100214-8.00018-X>.

- [5] Mochane MJ, Magagula SI, Sefadi JS, Mokhena TC. A Review on Green Composites Based on Natural Fiber-Reinforced Polybutylene Succinate (PBS). *Polymers (Basel)*. 2021 Apr 8;13(8):1200. doi: 10.3390/polym13081200.
- [6] Pawel Zadorecki, HÅÅkan Karnerfors, Sven Lindenfors, *Cellulose fibers as Reinforcement in Composites: Determination of the stiffness of cellulose fibers*, *Composites Science and Technology*, Volume 27, Issue 4, 1986, Pages 291-303, [https://doi.org/10.1016/0266-3538\(86\)90072-2](https://doi.org/10.1016/0266-3538(86)90072-2).
- [7] Keya, K. N., Kona, N. A., Koly, F. A., Maraz, K. M., Islam, M. N., & Khan, R. A. (2019). Natural fiber reinforced polymer composites: history, types, advantages and applications. *Materials Engineering Research*, 1(2), 69-85. <https://doi.org/10.25082/MER.2019.02.006>
- [8] Sumaila, M., Ibhadode, A.O.A., 2013. Technical Properties of Some Plant Fibres Compared with Glass Fibre. *JERA*. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/jera.11.11>
- [9] Mahir, Fatin & Keya, Kamrun N. & Sarker, Bijoyee & Nahiun, Khandakar & Khan, Ruhul. (2019). A brief review on natural fiber used as a replacement of synthetic fiber in polymer composites. 1. 88-99. 10.25082/MER.2019.02.007.
- [10] Mochane, M.J.; Magagula, S.I.; Sefadi, J.S.; Mokhena, T.C. A Review on Green Composites Based on Natural Fiber-Reinforced Polybutylene Succinate (PBS). *Polymers* 2021, 13, 1200. <https://doi.org/10.3390/polym130812>
- [11] Selvakumar P., *Res. J. Chem. Environ*; Vol. 27(1); 111-119; 2021, doi: <https://doi.org/10.25303/2701rjce1110119>;