

# Bioalapú láncossz-növelő adalékanyag fejlesztése politejsavhoz

## Development of bio-based chain extender for poly(lactic acid)

CSILLAG Jessica Boglárka<sup>1</sup>, DR. GERE Dániel<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimerteknika Tanszék  
1111 Budapest, Műgyetem rkp. 3., gere.daniel@gpk.bme.hu, www.pt.bme.hu

### Abstract

*In our research, we processed PLA in multiple extrusion cycles, thereby modeling the processes occurring during mechanical recycling. PLA is highly sensitive to thermal degradation and as a result of hydrolysis during the recycling steps, its molecular weight decreases significantly, which leads to a deterioration of the mechanical properties of the final product. During our experiments, we tested a bio-based chain extender. Our goal was to find materials with potential chain extender properties that would offer a more sustainable and biodegradable alternative to currently commercially available petroleum-based additives.*

**Keywords:** multiple recycling, poly(lactic acid), chain extender, waste reduction, extrusion

### Kivonat

*Kutatásunk során a PLA-t több extrúziós ciklusnak vetettük alá, ezzel modellezve a mechanikai újrahasznosítás során lejátszódó folyamatokat. A PLA kiemelten érzékeny a termikus degradációra, az újrafeldolgozási lépések közben fellépő hidrolízis eredményeként molekulatömege jelentősen csökken, ami a végtermék mechanikai tulajdonságainak romlásához vezet. Kísérleteink során bioalapú láncossz-növelő adalékanyagot fejlesztettünk. Célunk az volt, hogy olyan potenciálisan láncosszabbító tulajdonságú anyagokat találjunk, amelyek fenntarthatóbb és biológiailag lebontható alternatívát kínálnak a jelenleg kereskedelmi forgalomban kapható kőolaj alapú adalékokkal szemben.*

**Kulcsszavak:** többszöri újrahasznosítás, politejsav, láncossz-növelő, hulladékcsökkentés, extrúzió

## 1. BEVEZETÉS

Napjainkban egyre fontosabb szerepet kapnak a biológiai úton előállított, megújuló forrásokból származó és biológiailag lebontható polimerek. Ezek közül kiemelkedő a politejsav, ami ígéretes alternatívája lehet számos kőolaj alapú műanyagoknak. Különösen a csomagolóiparban lehet jelentős szerepe felhasználásának, mivel a hagyományos egyszer használatos műanyag csomagolások jelentős környezeti terheléssel járnak [1, 2].

Manapság a teljes műanyag termelésnek, még csak csekély részét adják a bioműanyagok (kb. 1,5%) [1]. Ugyanakkor belátható, hogy egyre nagyobb figyelmet kell fordítani a bioműanyagok hulladékgazdálkodására is. A komposztálás mellett a hulladék kezelésének másik módja lehet a mechanikai újrahasznosítás. Egyre több kutatás foglalkozik a PLA újrafeldolgozás során tanúsított viselkedésével. Az újrafeldolgozási lépések során a végbemenő degradációs mechanizmusok miatt, a PLA átlagos molekulatömege jelentősen csökken, ami a polimer mechanikai és termikus tulajdonságainak romlásához vezet. Ezen negatív hatások kiküszöbölésére láncossz-növelő adalékanyagokat alkalmazhatunk, amelyek feldolgozás közben reakcióba lépnek az alapanyaggal. Új kémiai kötések létrehozásával növelik annak molekulatömegét, ezáltal javítva a tulajdonságait [3, 4].

A láncossz-növelők olyan funkcionális tulajdonságokkal rendelkező molekulák, amelyek a kondenzációs polimer molekulákhoz adagolva a hasadt láncokat újra összekapcsolják, azáltal, hogy beépülnek két láncvég közé. A PLA esetében a karboxil és hidroxil csoportokkal reagálnak. Ennek köszönhetően növelve a polimer ömledékszilárdságát, molekulatömegét. Általában ezek kettő vagy több funkciós csoportot tartalmazó (például diizocianát, dianhidrid, diamín vagy epoxi) anyagok. A bifunkciós adalékok két végcsoporttal lépnek reakcióba, ezáltal lineáris szerkezetet eredményezve. Ezzel szemben a többfunkciós molekulák elágazó, térhálós szerkezetet alakítanak ki [5, 6].

Napjainkra a BASF által előállított kőolaj alapú Joncryl ADR az egyik legtöbbet alkalmazott láncossz-növelő adalékanyaggá vált [7]. Bár rendkívül hatékonynak bizonyult a biopolimerek körében, a Joncryl nem bioalapú és nem is biológiailag lebontható. Emiatt az így gyártott termékek komposztálásakor mikroműanyag részecskék maradnak vissza, tehát nem bomlik le teljesen a biopolimer. Lehetséges bioalapú láncossz-növelő alternatívák lehetnek az epoxidált kardanol-alapú prepolimerek, módosított növényi olajok (hidroxilált szója olaj), olajalapú diizocianátok vagy a szerves alkoholok észterei. Az epoxidált növényi olajok (EVO) széleskörűen elérhetőek viszonylag nagy mennyiségben, ugyanakkor hatékonyságuk limitált, mivel kevesebb epoxi csoportot tartalmaznak a kőolaj alapú alternatíváknál [8].

Kutatásunk célja olyan bioalapú potenciálisan láncossz-növelő hatású anyagok feltérképezése és alkalmazása, amelyek hatása összehasonlítható a jelenleg kereskedelmi forgalomban kapható láncossz-növelő adalékanyagokéval.

## 2. FELHASZNÁLT ALAPANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK

### 2.1. Felhasznált alapanyagok

A kísérletekhez Natureworks Ingeo 2003D típusú PLA-t használtunk. A bioalapú láncossz-növelő adalékanyag előállításához Emery Oleochemicals Edenol D 81 típusú epoxidált szójaolajat (ESO) és a Molar Chemicals által forgalmazott borostyánkősavat (SA) használtunk.

### 2.2. Mintaelőkészítés

A PLA-t a hidrofílije miatt szárítani szükséges, ezért a PLA-t Faithful WGLL-125 BE típusú meleg levegős szárítószekrényben 100 °C-on 8 órán keresztül szárítottuk a feldolgozások előtt.

Az anyagokat Labtech Scientific LTE 26-44 moduláris ikercsigas extruder (csigaátmérő: 26 mm, hossz/átmérő (L/D) arány: 44) segítségével extrudáltuk. A PLA-t öt egymás utáni extrúziós ciklusban dolgoztuk fel. A ciklusok során a feldolgozás paraméterei azonosak voltak. A csigák forgási sebessége: 100 1/perc, a hőmérsékletprofil a garattól a szerszám felé haladva 170 – 175 – 180 – 185 – 185 – 190 – 190 – 195 – 195 – 200 – 200 °C volt. Az egyszer, háromszor és ötször extrudált PLA-ból kivettünk 1-1 kg-t, amihez szárítás után hozzáadtuk a láncossz-növelő adalékot 1 tömeg% mennyiségben. A bioalapú adalékot tartalmazó minták esetében a szakirodalmat [8] vettük alapul, ahol az adalékolás során a sztöchiometrikus arányt (1:1 mol) találták optimálisnak.

Az egyes mintákból Arburg Allrounder 370 S 700-290 típusú fröccsöntőgépen 1A típusú 4 mm x 10 mm keresztmetszetű és 170 mm teljes hosszúságú MSZ EN ISO 527-2:2012 szakítóvizsgálati szabványban meghatározott piskóta alakú próbatesteket fröccsöntöttünk. A szerszámhőmérséklet 25 °C, a befroccsöntési sebesség 40 cm<sup>3</sup>/s, a hőmérsékletprofil 175 – 180 – 185 – 190 – 190 °C, az utónyomás 600 bar, az utónyomási idő 10 s, a maradék hűtési idő 40 s volt.

A továbbiakban az egyes minták elnevezésére rövidítéseket használtunk, a megnevezésben az *r* a recycled kifejezésre utal, a szám pedig mindig azt jelzi, hogy hány extrúziós cikluson esett át az adott minta, pl. *rPLA*\_1*x*. A bioalapú adalékot tartalmazó minták végén ESO és SA jelölés látható, pl. *rPLA*\_1*x*ESO/SA.

### 2.3. Vizsgálati módszerek

#### 2.3.1. Határviszkozitás meghatározása

A határviszkozitás (IV) meghatározásával információt kapunk az adott alapanyag felhasználhatóságáról. Feldolgozás során az IV csökken a termikus és mechanikai degradációnak köszönhetően. Az anyagok határviszkozitását az ASTM D4603 szabvány szerint, PSL Rheotek RPV-1 típusú, számítógép-vezérelt, optikai szenzoros, automata oldatviszkozitásmérővel határoztuk meg. A mérési hőmérséklet 30 °C, a polimer koncentráció 0,5 g/dl, az oldószer fenol/1,1,2,2-tetraklóretán 60:40%-os elegy volt.

#### 2.3.2. Szakítóvizsgálat

A szakítóvizsgálatokat Zwick Z005 típusú univerzális szakítógépen 23 °C-on, 40%-os relatív páratartalom mellett végeztük. A próbatestek hossza 170 mm, keresztmetszete 4 mm x 10 mm, a befogási hossz 115 mm, a szakítási sebesség pedig 20 mm/perc volt. A húzási rugalmassági modulust minden esetben a 0,05 % és 0,25 % relatív nyúlásértékek között számítottuk ki.

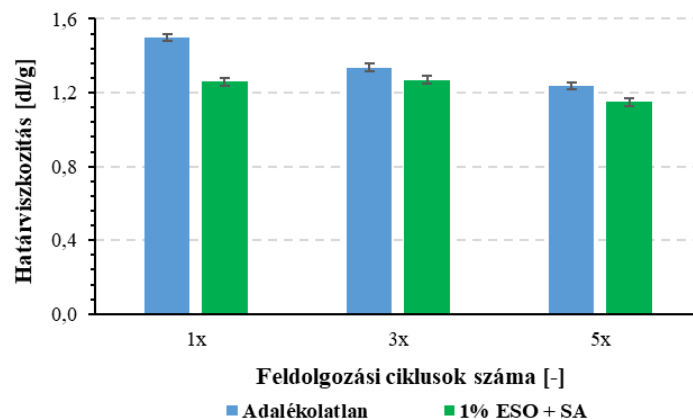
### 2.3.3. Charpy-féle ütvehajlító vizsgálat

A minták ütvehajlító szilárdságát Ceast Resil Impactor Junior típusú ütőművel, 2 J-os kalapáccsal határoztuk meg 23 °C-on, 50%-os relatív páratartalom mellett. A méréseket az MSZ EN ISO 179-1/1eA szabványnak megfelelő 80 mm hosszú, 4 mm x 10 mm keresztmetszetű fröccsöntött próbatesteken végeztük el, amelyeken 2 mm-es bemetszést ejtettünk.

## 3. KIÉRTÉKELÉS

### 3.1. Határviszkozitás mérés

Az adalékolt és adalékolatlan PLA határviszkozitás értékeit az 1. ábra mutatja az extrúziós ciklusok függvényében. A kiértékelést az ASTM D4603-18-as szabvány alapján végeztük. Megállapítható, hogy a többszöri újrafeldolgozás során végbemenő degradációs folyamatok a PLA esetében jelentős viszkozitáscsökkenést eredményeznek, amely összefüggésben van a molekulatömeg csökkenésével. Ez különösen fontos az újrahasznosítás és az ipari felhasználás szempontjából. Az 1x és 3x extrudált minták esetében nagyobb mértékű viszkozitáscsökkenés figyelhető meg, mint a 3x és 5x extrudált minták között. Ebből arra következtethetünk, hogy a termo-mechanikai degradáció hatása az első néhány feldolgozási ciklus során intenzívebb. A bioalapú lánchossz-növelő adalékanyagot tartalmazó minták határviszkozitása kismértékben csökkent, amely valószínűleg az epoxidált szójaolaj PLA-nál kisebb molekulatömegének köszönhető.



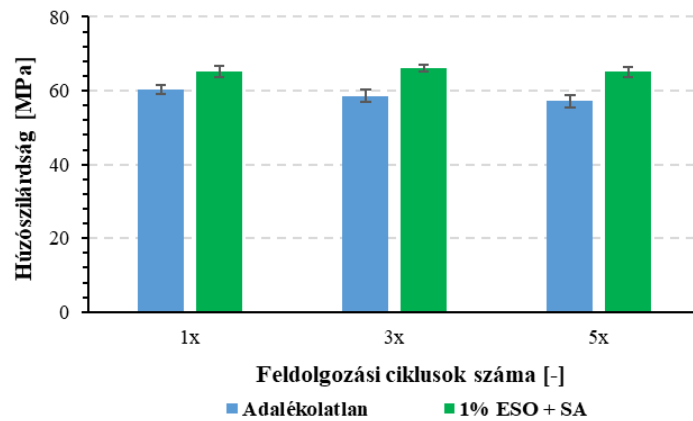
1. ábra. Az adalékolt és adalékolatlan PLA határviszkozitása a feldolgozási ciklusok számának függvényében

### 3.2. Mechanikai vizsgálatok

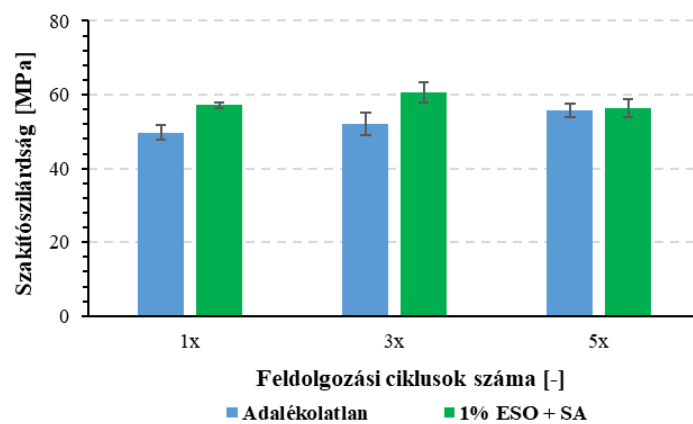
A mechanikai tulajdonságok meghatározására szakító - és Charpy-féle ütvehajlító vizsgálatot végeztünk a fröccsöntött próbatesteken. A többszöri extrúzió és a lánchossz-növelő adalék mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatását részletesebben a 2 – 7. ábrák segítségével elemeztük.

Az adalékolt és adalékolatlan PLA próbatestek húzószilárdságát mutatja a 2. ábra az újrafeldolgozási ciklusok függvényében. Megfigyelhető, hogy az extrúziós ciklusok számának növelésével az első lokális maximális feszültség (húzószilárdság) nem változott. Továbbá megfigyelhető, hogy a bioalapú lánchossz-növelőt tartalmazó próbatestek húzószilárdság értékei mind meghaladták az adalékanyag nélküli mintáét.

Az adalékolt és adalékolatlan PLA próbatestek szakítószilárdságának változását az újrafeldolgozási ciklusok számának függvényében a 3. ábrán láthatjuk. A szakadás pillanata előtt fellépő feszültség (szakítószilárdság) jelentős mértékben nem változott a többszöri feldolgozás során, tendencia nem figyelhető meg. Az adalékot tartalmazó minták szakítószilárdság értékei, a húzószilárdsághoz hasonlóan, mind meghaladták az adalékolatlanokét.

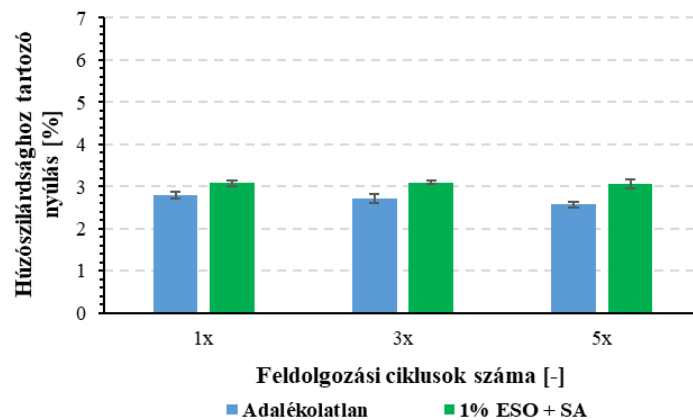


2. ábra. Az adalékolt és adalékolatlan PLA próbatetek húzószilárdsága a feldolgozási ciklusok számának függvényében



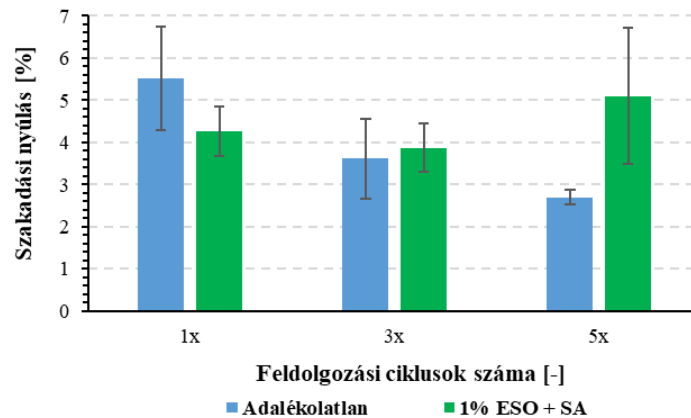
3. ábra. Az adalékolt és adalékolatlan PLA próbatetek szakítószilárdsága a feldolgozási ciklusok számának függvényében

Az adalékolt és adalékolatlan PLA húzószilárdsághoz tartozó megnyúlását az újrafeldolgozási ciklusok számának függvényében a 4. ábrán láthatjuk. Az adalék nélküli minták esetében a húzószilárdsághoz tartozó nyúlás értéke az első és a harmadik ciklus alatt nem változott, amíg az ötödik ciklus esetében kismértékben csökkent. Az ESO/SA rendszert tartalmazó minták nagyobb megnyúlásra voltak képesek mindegyik ciklus esetén.



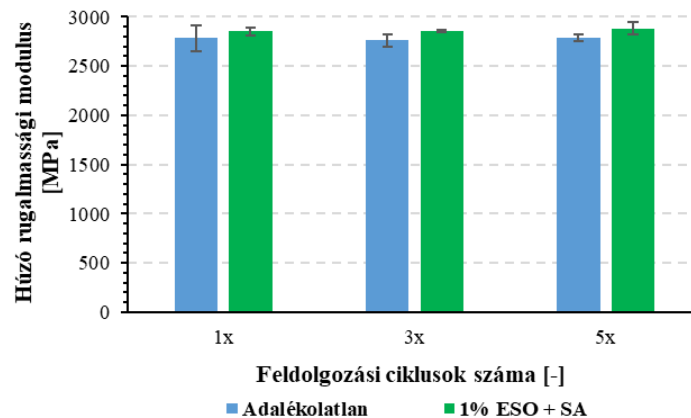
4. ábra. Az adalékolt és adalékolatlan PLA próbatetek húzószilárdsághoz tartozó megnyúlása a feldolgozási ciklusok számának függvényében

Az adalékolt és adalékolatlan PLA szakadási nyúlása az újrafeldolgozási ciklusok számának függvényében az 5. ábrán látható. A PLA szakadási nyúlása körülbelül felére csökkent öt extrúziós ciklus alatt (rPLA\_1x: 5,52%, rPLA\_5x: 2,69%-ra). Ennek elsődleges oka az alapanyag degradációja, a polimer láncok töredezése miatt bekövetkező molekulatömeg csökkenés, ezáltal a PLA ridegedése volt. Az rPLA\_5xESO/SA esetében bár viszonylag nagy a szórási sáv, látható, hogy a szakadási nyúlás hasonló értékeket vett fel, mint az adalékolatlan rPLA\_1x.



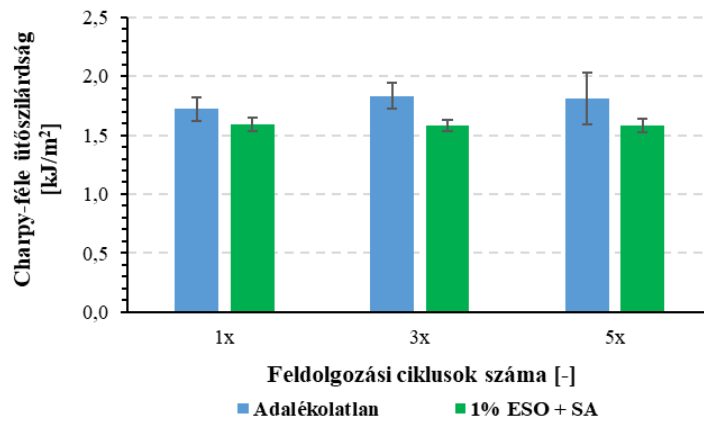
5. ábra. Az adalékolt és adalékolatlan PLA próbatestek szakadási megnyúlása a feldolgozási ciklusok számának függvényében

A 6. ábrán az adalékolt és adalékolatlan PLA húzó rugalmassági modulus értékei láthatók az újrafeldolgozási ciklusok számának függvényében. A különböző minták húzó rugalmassági modulusai hasonló értékeket mutatnak, ez annak köszönhető, hogy abban a megnyúlás tartományban, ahol a modult vizsgáljuk (0,05% és 0,25%), a kötőszögeknek és kötéstávolságoknak van jelentősége. Emiatt a polimer degradáltságának mértéke és az adalékolás nem befolyásolja a modulus értékét.



6. ábra. Az adalékolt és adalékolatlan PLA próbatestek húzó rugalmassági modulusa a feldolgozási ciklusok számának függvényében

A 7. ábra a minták bemetszett Charpy-féle ütőszilárdságát mutatja be az újrafeldolgozási ciklusok számának függvényében. Az adalék nélküli minták ütőszilárdság értékeinél nem figyelhető meg tendencia. A bioalapú adalékrendszer hatására (zölddel jelölt oszlopok) az ütőszilárdság minimális csökkenése figyelhető meg az adalékolatlan PLA-hoz képest. A szakirodalom [9] alapján ennek lehetséges oka a fázisszeparáció. Ez egyrészt lehet az adott adalékanyag szaturációja miatt fellépő migrációs jelenség következménye, ami már alacsony adalékanyag tartalom mellett is megjelenhet. Másrészt az epoxidált szójaolaj lágyító tulajdonsága megváltoztathatja az anyag morfológiáját. A mátrixban kialakulhatnak kis gömb alakú cseppek, amik javíthatják a polimer ütőállóságát. Mindkét jelenség előfordulhat, akár egyszerre is, ezek együttes hatása függ a cseppmérettől, eloszlástól és a lehetséges kölcsönhatásoktól is.



7. ábra. Az adalékolt és adalékoltatlan PLA próbatestek bemetszett Charpy-féle ütőszilárdsága a feldolgozási ciklusok számának függvényében

## 4. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatásunk során a PLA újrahassznosítását modelleztük öt újrafeldolgozási ciklusig ikercsigás extruderrel. A következő lépésben 1 tömeg% lánchossz-növelő adalékanyagot tartalmazó kompaundokat készítettünk. Majd fröccsöntött próbatesteken vizsgáltuk a többszöri feldolgozás és az adalékolás hatását a PLA mechanikai és reológiai tulajdonságaira.

Összefoglalva elmondható, hogy a többszöri újrafeldolgozás során fellépő bomlási folyamatok miatt a PLA ridegebben viselkedik, mechanikai tulajdonságai gyengülnek, feldolgozhatósága romlik. Lánchossz-növelő adalékanyag jelenlétében az újrafeldolgozás negatív hatása kevésbé érvényesül.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj (BO/00894/23/6), valamint a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) PD 146135 pályázatának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

## IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] PlasticsEurope. *Plastics – the Facts 2022*, PlasticsEurope AISBL, Brüsszel, 2022.
- [2] Geyer R., Jambeck J. R., Law K. L. *Production, use, and fate of all plastics ever made*. Science Advances. AAAS, 2017, 3, e1700782.
- [3] Skoczinski P., Carus M., Tweddle G., Ruiz P., Hark N., Zhang A., de Guzman D., Ravenstijn J., Käh H., Raschka A. *Bio-based building blocks and polymers – Global capacities, production and trends 2023 – 2028*, Nova-Institut GmbH, Hürth, 2024.
- [4] Niaounakis M. *Introduction to Biopolymers in Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal*, William Andrew, Amsterdam, 2013.
- [5] Khankrua R., Pivsa-Art S., Hiroyuki H., Suttiruengwong S. *Effect of chain extenders on thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) at high processing temperatures: Potential application in PLA/Polyamide 6 blend*. Polymer Degradation and Stability. Elsevier, 2014, 108, 232-240.
- [6] Iñiguez-Franco F., Auras R., Ahmed J., Selke S., Rubino M., Dolan K., Soto-Valdez H. *Control of hydrolytic degradation of Poly(lactic acid) by incorporation of chain extender: From bulk to surface erosion*. Polymer Testing. Elsevier, 2018, 67, 190-196.
- [7] Gere D., Czigany T. *Future trends of plastic bottle recycling: Compatibilization of PET and PLA*. Polymer Testing. Elsevier, 2020, 81, 106160.
- [8] Coltelli, M.-B., Bertolini, A., Aliotta, L., Gigante, V., Vannozzi, A., Lazzeri, A. *Chain extension of poly(lactic acid) (PLA)-based blends and composites containing bran with biobased compounds for controlling their processability and recyclability*. Polymers, MDPI, 2021, 13, 3050.
- [9] Quiles-Carrillo L., Duarte S., Montanes N., Torres-Giner S., Balart R. *Enhancement of the mechanical and thermal properties of injection-molded polylactide parts by the addition of acrylated epoxidized soybean oil*. Materials & Design, Elsevier, 2018, 140, 54-63.