

Orientált biopolimer szerkezetek vizsgálata

Investigation of oriented biopolymer structures

CSÉZI Gergely¹, Dr. TÁBI Tamás^{1,2*}

¹ Polimertechnika Tanszék, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem,
H-1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.,

² MTA–BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport,
H-1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3. *tabi@pt.bme.hu

Abstract

Due to its brittleness, Poly Lactic Acid (PLA) has significant limitations in its field of application, but its toughness can be significantly increased after orientation at elevated temperatures. In the course of our research work, we performed stretches at different speeds and stretch ratios by heating the PLA above the glass transition temperature, and then qualified it by tensile testing after cooling to room temperature.

Keywords: biopolymer, orientation, poly(lactic acid) (PLA), stretching, toughening

Kivonat

A Politejsav (PLA - Poly Lactic Acid) ridegsége miatt jelentős korlátokba ütközik a felhasználhatósági területét illetően, azonban emelt hőmérsékleten megnyújtva, alakrögzítést követően a szívóssága jelentősen megnövelhető. Kutatómunkánk a során a PLA-t üvegesedési átmeneti hőmérséklet fölé melegítve végeztünk nyújtásokat különböző sebességekkel és nyújtási arányokkal, majd szobahőmérsékletre hűtés után szakítóvizsgálattal minősítettük.

Kulcsszavak: biopolimer, orientáció, politejsav (PLA), nyújtás, szívósságnövelés

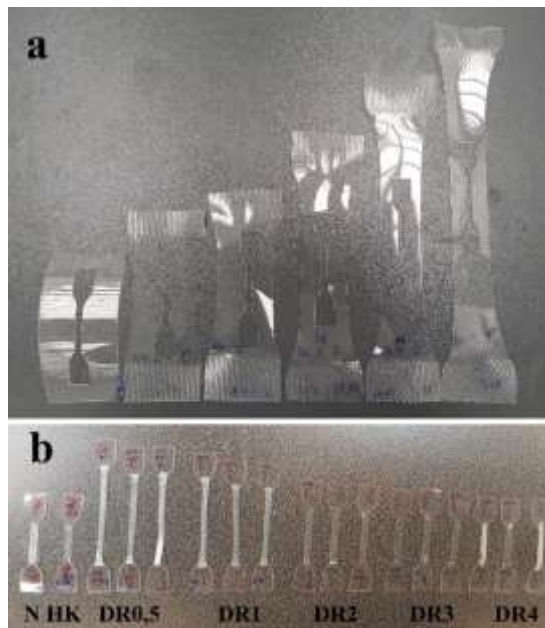
1. BEVEZETÉS

A népszerűség és az életszínvonal növekedése elképzelhetetlen lenne műanyagok nélkül, ugyanakkor a környezetünkre és élőhelyünkre is egyre nagyobb teher kerül. Erre kínálnak a biopolimerek egy járhatóbb, fenntarthatóbb megoldást [1-3]. A biopolimereket több osztályba sorolhatjuk, lehetnek megújuló erőforrásból előállíthatók, vagy biológiai úton lebonthatók, vagy teljesíthetik akár egyszerre mindkét feltételt, ami legjobb lehetőség, hiszen így a természetes anyagokhoz hasonlóan beilleszthetők a természetes körforgásba [4-5]. A politejsav (PLA - Poly Lactic Acid) egy ilyen biopolimer, ami az utóbbi évtizedekben kezdi felvenni a versenyt a fosszilis alapú, biológiailag nem lebontható műanyagokkal. A PLA biopolimer felhasználhatóságát azonban a ridegsége korlátozza. Friss kutatások bizonyították, hogy a PLA emelt hőmérsékleten végzett nyújtása a szívósságát jelentősen megnöveli szobahőmérsékleten [6-9]. Azonban a pontos technológiai paraméterek, és ezek hatása az anyagszerkezetre még nincs feltérképezve. Ennek megfelelően kutatómunkánk során különböző paraméterekkel végeztünk emelt hőmérsékleten nyújtásokat, majd a kész minták tulajdonságát szobahőmérsékleten végrehajtott szakítóvizsgálattal minősítettük.

2. FELHASZNÁLT ANYAGOK, VIZSGÁLATOK

Kutatómunkához a NatureWorks által gyártott, Ingeo 4032D típusú, 1,4% D-laktid tartalmú PLA-t használtunk, amelyet feldolgozás előtt 80°C-on, 6 óráig szárítottunk. Szárítás után a granulátumot LCR-300 típusú síkfólia-gyártósor Labtech 25-30C típusú extrúderébe töltöttük. A szélesrésű szerszám résmérete 1 mm, a hűtő henger hőmérséklete 65 °C. A lemez vastagsága 500 µm-re lett beállítva, a hűtőhenger után a lemez 24 °C-os szobahőmérsékletre hűlt. Az extrúderben 25 mm átmérőjű, 30 L/D viszonyszámú csiga volt, a zónahőmérsékletek pedig a következőképpen adódtak: 190°C-190°C-185°C-180°C-175°C-175°C (rendre a szerszámtól garatig). A csiga fordulatszáma 54 1/perc volt, az elhúzási sebesség pedig 1 m/perc. A lemez szélezve lett, 40-40 mm lett levágva mindkét oldalából. A középső homogén szakaszból munkáltuk ki az

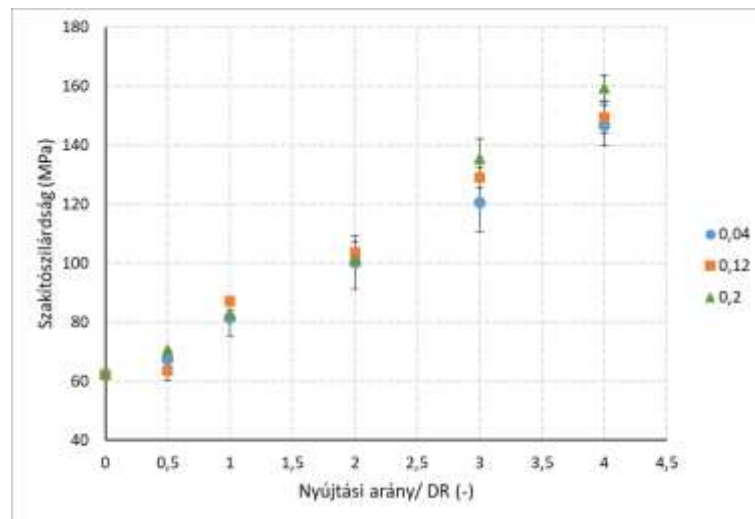
50x100-as próbateteket az előnyújtáshoz extrúziós irányban, majd a nyújtott próbatetek közepéből ISO 527-2 szabvány szerinti 5A alakú próbateteket stancoltunk ki a szakítóvizsgálathoz. Az emelt hőmérsékletű nyújtást hőkamrával ellátott Zwick Z250-es szakítógépen végeztük 70 °C-on, 5 nyújtási aránnyal (DR): 0,5; 1; 2; 3; 4 (-), 3 különböző sebességgel: 0,04; 0,12; 0,2 (1/s). A nyújtás előtt, befogás után minden mintát 140 másodpercen át hűn tartottuk, és ezután kezdődött a nyújtás. A befogási távolság DR=0,5 esetén 50 mm, többi nyújtási arány esetén 40 mm volt. A konkrét sebességeket ezen befogási hosszok alapján számítottuk, így 50 mm-es befogás esetén a sebességek rendre: 120; 360; 600 mm/perc, 40 mm-es befogás esetén 96; 288; 480 mm/perc. Nyújtás után a hőkamrát kinyitva 15 másodpercet vártunk, majd hőkamrából kivéve szobahőmérsékletű (24 °C-os) acéllemezre kivéve hűtöttük tovább. Ezután a nyújtott minta közepéből stancoltuk ki a próbateteket, majd Zwick Z005-ös szakítógéppel, ékpályás befogóval, 5 mm/perc sebességgel elszakítottuk a próbateteket (1. ábra).



1. ábra Nyújtó és szakítópróbatetek a vizsgálati szakaszok végén. a) a hőkamrában nyújtott fóliák, és a stancolás helye; b) a kistancolt próbatetek a szakítóvizsgálatot követően. N: nyújtás és hőkezelés előtti minta, HK: hőkezelt, de nem nyújtott minta, DRX: nyújtott minták, ahol X a nyújtás mértéke

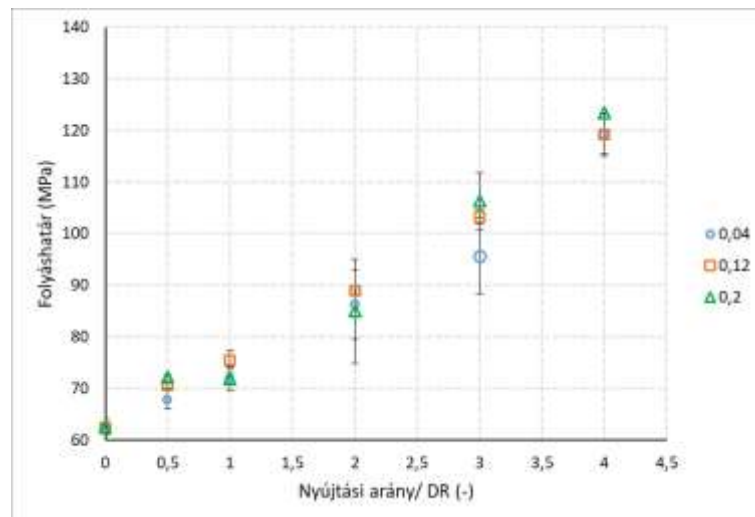
3. EREDMÉNYEK

A kísérletek alapját az képezte, hogy bár a PLA orientációjáról már született néhány tanulmány, amelyek egy része a nyújtási arány hatását vizsgálta a mechanikai tulajdonságokra, mások pedig a nyújtási sebesség hatását vizsgálták a morfológiára, azt viszont még senki sem kutatta, hogy különböző orientációs sebességek milyen hatással vannak a mechanikai tulajdonságokra. A szakítószilárdságokban sebességfüggést nem, csak nyújtási aránytól való függést figyeltünk meg (2. ábra).



2. ábra Szakítószilárdságok különböző orientációs sebességek mellett a nyújtási arány függvényében

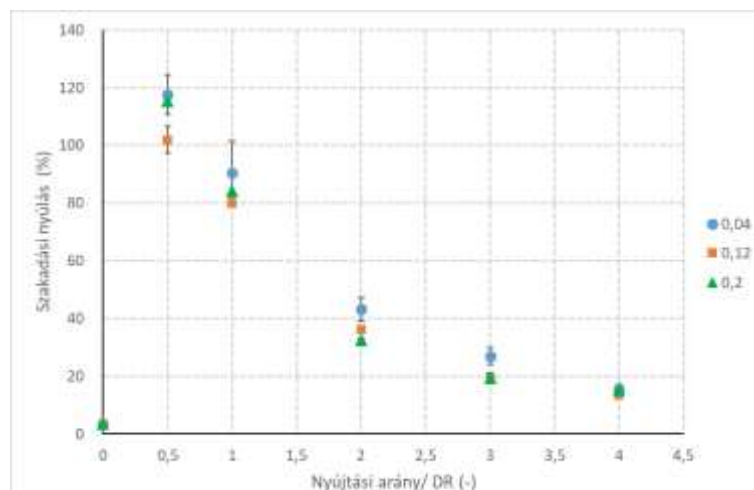
Ezzel szemben a folyási feszültség vizsgálatánál már különbségeket figyelhetünk meg DR=3 nyújtási aránynál (3. ábra).



3. ábra Folyási feszültségek különböző orientációs sebességek mellett a nyújtási arány függvényében

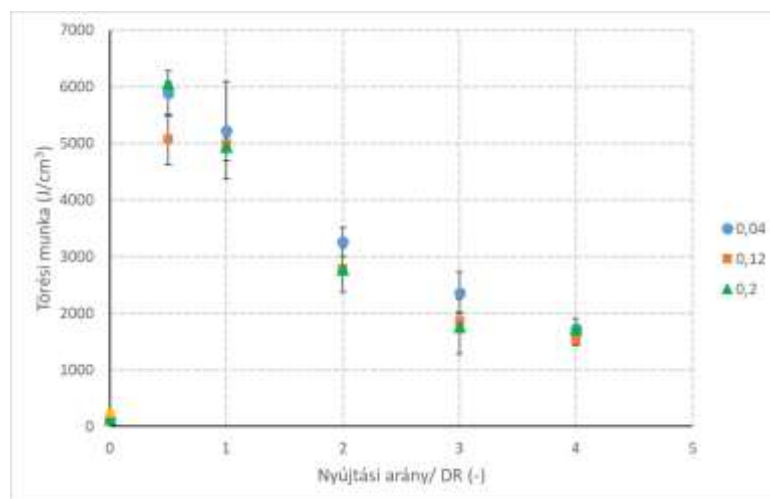
Bár a szórásmezők kissé összeérnek, elkülönülőbbnek látszik a 0,04 1/s-mal, és a két nagyobb sebességgel nyújtott lemez folyáshatára DR=3-nál, míg kisebb és nagyobb nyújtási arányoknál nem találunk ilyen különbséget. Ezt alátámasztja Zhang X. és társainak [9] az a kutatási eredménye, amelyben azt állapították meg, hogy az orientáció során fellépő feszültség emelkedő szakaszában megváltozik a PLA szerkezete, ami befolyásolhatja a mechanikai tulajdonságokat, de ők ezt nem vizsgálták. Az általuk vizsgált 3 sebesség mellett (amely egybevág a mi kutatásunk sebességeivel), DR=2 és DR=3 voltak azok a nyújtási arányok, ahol a két nagyobb sebesség mellett a feszültségek már egy meredek, emelkedő szakaszban jártak, míg a kisebb sebesség mellett még közel állandó értéken volt, DR=4-nél pedig már a legkisebb sebesség mellett a nyújtás is elérte azt a fázist, ahol a nyújtáshoz szükséges feszültség jelentős növekedésnek indul. Ez magyarázhatja, hogy ennél a nyújtási aránynál újra hasonló értéket vesznek fel a folyáshatárok.

A szakadási nyúlásokat tekintve nem csak DR=3, de már DR=2-nél is megfigyelhető, hogy eltér az értéke a legkisebb, és a két nagyobb sebességhez tartozó szakadási nyúlásnak. Itt a kisebb sebességhez rendre nagyobb szakadási nyúlás párosul. DR=4 nyújtási aránynál megszűnik ez a különbség (4. ábra).



4. ábra Szakadási nyúlások különböző orientációs sebességek mellett a nyújtási arány függvényében

Bár kissé szórásmezőn belül, de ugyanez a jelenség figyelhető meg a fajlagos törési munkák értékeinél (5. ábra).



5. ábra Törési munkák különböző orientációs sebességek mellett a nyújtási arány függvényében

Beigazolást nyert tehát, hogy a nyújtási sebesség is befolyásolja egy bizonyos tartományban a mechanikai tulajdonságokat, de fontos továbbá, hogy a nyújtási sebességet ne mm/perc-ben hasonlítsuk össze, hanem relatív, deformációs sebességként kezeljük ahhoz, hogy összehasonlíthatóvá váljanak nyújtási folyamatok.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A munkát a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) PIACI-KFI pályázata (2019-1.1.1-PIACI-KFI-2019-00205 és 2019-1.1.1-PIACI-KFI-2019-00335) támogatta. A munkát a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) OTKA (FK 134336) pályázata támogatta. A cikk a Bolyai János Kutatási ösztöndíj támogatásával készült. Az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-20-5 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült. A kiadvány a Magyar Tudományos Akadémia Magyarország-Olaszország kétoldalú mobilitás pályázatának keretein belül készült (NKM2018-42). A szerző (Csézi Gergely) részvételét az OGÉT 2021 konferencián az Emberi Erőforrás Támogatáskezelő NTP-HHTDK-20 pályázata támogatta.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Czigány T., Editorial corner – a personal view Disposable or single-use plastics? Neither! Recyclable or reusable plastics! eXPRESS Polymer Letters Vol.14, No.1 (2020) 1
- [2] Haeldermans T., Samyn P., Cardinaels R., Vandamme D., Vanreppelen K., Cuypers A., Schreurs S. Poly(lactic acid) bio-composites containing biochar particles: Effects of fillers and plasticizer on crystallization and thermal properties. eXPRESS Polymer Letters Vol.15, No.4 (2021) 343–360
- [3] Garlotta D. *A literature review of poly(lactic acid)*. Journal of Polymers and the Environment. 2001, 9, 63-84.
- [4] Niaounakis M. Biopolymers: Applications and Trends, William Andrew, 2015
- [5] Mohamed El Sayed Hassan; Jun Bai; De-Qiang Dou. "Biopolymers; Definition, Classification and Applications". Egyptian Journal of Chemistry, 62, 9, 2019, 1725-1737.
- [6] Xu S., Tahon J.-F., De-Waele I., Stoclet G., Gaucher V. Brittle-to-ductile transition of PLA induced by macromolecular orientation. eXPRESS Polymer Letters Vol.14, No.11 (2020) 1034–1047
- [7] Chen Y., Zhao L., Pan H., Jia S., Han L., Dong L.: Impact of d-isomer content on the microstructure and mechanical properties of uniaxially pre-stretched poly(lactic acid), Polymer, Volume 186, 2020.
- [8] Kokturk, G., Piskin, E., Serhatkulu, T.F. and Cakmak, M. (2002), Evolution of phase behavior and orientation in uniaxially deformed polylactic acid films. Polym Eng Sci, 42: 1619-1628.
- [9] Zhang X., Schneider K., Liu G., Chen J., Brüning K., Wang D., Stamm M.: Structure variation of tensile-deformed amorphous poly(l-lactic acid): Effects of deformation rate and strain, Polymer, Volume 52, Issue 18, 2011, Pages 4141-4149,