

# Talkum hatása a politejsav biopolimer tulajdonságaira

## Effect of talc on the properties of Poly(Lactic Acid) biopolymer

Dr. TÁBI Tamás<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Polimertechnika Tanszék, Gépészmérnöki Kar, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, H-1111 Budapest, Műgyetem rkp. 3.,

<sup>2</sup> MTA–BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport, H-1111 Budapest, Műgyetem rkp. 3. [\\*tabi@pt.bme.hu](mailto:tabi@pt.bme.hu)

### Abstract

*Poly(Lactic Acid) (PLA) is one of the most promising and widely used biopolymers today, which can be produced from renewable resources on the one hand, and biodegradable on the other. At the same time, injection molded PLA products have low heat deflection temperature and impact strength, which is mainly due to the small crystalline fraction. In my work, I compounded multi-molecular weight PLA with talc as a magnesium silicate and investigated the effect of talc on the crystallization and mechanical properties of PLA.*

**Keywords:** biopolymer, injection molding, Poly(Lactic Acid) (PLA), Talc, heat deflection temperature

### Kivonat

*A Politejsav (PLA - Poly Lactic Acid) napjaink egyik legígéretesebb és legszélesebb körben alkalmazott biopolimere, amely egyrészt megújuló erőforrásból előállítható, másrészt biológiai úton lebontható. A fröccsöntéssel előállított PLA termékek ugyanakkor kis hőállósággal és ütőszilárdsággal rendelkeznek, amelyet a késztermék kis kristályos részaránya okozza. Munkámban talkummal, mint magnézium-szilikáttal társítottam a PLA-t és vizsgáltam a talkum hatását a PLA kristályosodására és mechanikai tulajdonságaira.*

**Kulcsszavak:** biopolimer, fröccsöntés, politejsav (PLA), talkum, hőállóság

## 1. BEVEZETÉS

Napjainkban a megújuló erőforrásból előállítható és egyben biológiai úton lebontható polimereket, az úgynevezett biopolimereket egyre nagyobb mennyiségben alkalmazzák a hagyományos, kőolaj alapú és biológiai bomlásra nem képes műanyagok helyettesítésére [1,2]. Jelenleg az egyik legígéretesebb, egyben legelterjedtebb biopolimer a politejsav (PLA – PolyLactic Acid), amelyet elsősorban nagy keményítőtartalmú agárnövényekből lehet előállítani, mint a búza, kukorica, vagy éppen nagy cukortartalmú növényekből, mint a cukorrépa. Hidrolízissel mind a keményítőtől, mind pedig a cukorból glükóz (szőlőcukor) hozható létre, amely erjesztésével pedig tejsav. Végző lépésként a PLA a tejsav polikondenzációjával gyártható. Ez a biopolimer nagy szilárdsággal (60-65 MPa), nagy modulusszal (2,5-3,5 GPa) rendelkezik, ugyanakkor rideg (szakadási nyúlása 3-5%), valamint kicsi a hőállósága (~50-55°C) [3]. A csekély hőalaktartási képességét kis, ~50-55 °C körüli üvegesedési átmeneti hőmérséklete (Glass Transition Temperature –  $T_g$ ), valamint a kis kristályos részaránya okozza [4]. Ezek hatására  $T_g$  fölötti hőmérsékleten a PLA modulusza két nagyságrendnyit csökken, és a PLA-ból készített termékek gumiszerű állapotba jutnak, amely során elveszítik alakjukat, vetemednek, így végül műszakilag használhatatlanná válnak [5]. A hőállóság növelésének egyik lehetséges módja, hogy növeljük a PLA kristályos részarányát, például gócképző, azaz kristályosodást elősegítő adalékanyagokkal [6-8], valamint, hogy a terméken kristályosító hőkezelést hajtunk végre. A talkum ( $Mg_3(Si_4O_{10}(OH)_2)$ ), mint magnézium-szilikát egy természetes, lemezes szerkezetű anyag és egyben bizonyítottan hatékony gócképző adalékanyaga a PLA-nak, ugyanakkor a PLA-hoz adott mennyisége és eloszlottsága jelentős hatással lehet a PLA tulajdonságaira [9, 10]. A nagyobb alkalmazott talkum tartalom habár előnyös lehet a PLA tulajdonságaira, ugyanakkor annak polimerben történő hatékony eloszlása a töltőanyag tartalom növelésével egyre bonyolultabb. Munkámban kétféle molekulatömegű (viszkózitású) PLA biopolimerbe töltöttem 10-20-30m% talkumot ömledékállapotban kétcsigás extrúziót alkalmazva és vizsgáltam a fröccsöntéssel előállított és a fröccsöntést követően utólagosan hőkezeléssel kristályosított próbatestek kristályosságai (és kristályosodási), mechanikai, valamint hőállósági tulajdonságait.

## 2. FELHASZNÁLT ANYAGOK, VIZSGÁLATOK

A kutatásunkhoz 3100HP (NatureWorks) típusú PLA biopolimert alkalmaztunk, amelyet a feldolgozást megelőzően 85°C-on, 6 óráig szárítottunk. A PLA granulátumhoz Labtech LTE 26-44 ikercsigás extrúder segítségével (L/D=44) 10, 20, 30 m%-ban HTP05 (IMI-Fabi) típusú talkumot adtunk. A kompaundálás (ömlékállapotú keverés) során 20 1/perc fordulatszámot, 190-185-180-175-170°C-os extrúder hengerhőmérsékletet alkalmaztunk. A kész extrudátumot 3 mm-es darabokra granuláltuk, majd ismételtén szárítottuk a fröccsöntés előtt 85°C-on 6 órán át. A fröccsöntés során ISO 527-2/1A szabvány szerinti, 4 mm vastag és 10 mm széles szakító-próbatesteket gyártottunk. A fröccsöntés során egy Arburg Allrounder Advance 270S 400-170 típusú fröccsöntőgépet használtunk (30 mm-es csigaátmérő). A főbb gyártási gépparaméterek az alábbiak voltak: 30°C-os szerszámhőmérséklet, 190-185-180-175-170°C-os hengerhőmérséklet, 50 cm<sup>3</sup>/s befroccsöntési sebesség, 600 bar utónyomás, 20 s utónyomási idő, 15 m/perc csiga kerületi sebesség, valamint 30 bar torlónyomás. A fröccsöntést, azaz a próbatestek elkészítését követően azok egyik részét kristályosító hőkezelésnek vetettük alá egy Faithful WGLL-125 BE típusú hőkamrában 80°C-on 1 órán át. A próbatesteket ezután szakítóvizsgálatnak, Charpy-féle ütvehajlító vizsgálatnak vetettük alá, valamint meghatároztuk többek között a kristályos részarányukat DSC (Differential Scanning Calorimetry – Differenciális Pásztázó Kalorimetria) vizsgálattal, és a hőalakításukat HDT (Heat Deflection Temperature – Hő általi lehajlási hőmérséklet) vizsgálattal. A szakítóvizsgálatot egy Zwick Z020-as univerzális szakítógépen hajtottuk végre 115 mm befogási hosszt és 5 mm/perc sebességet alkalmazva. A Charpy-féle ütvehajlító vizsgálatához 2 mm mély V-alakú bemetszéssel láttuk el a próbatesteket, valamint a mérés kivitelezéséhez 2 J-os kalapácsot használtunk. A próbatestek termikus jellemzőit (kristályosodási csúcshőmérséklet ( $T_c$ ), hidegkristályosodási csúcshőmérséklet ( $T_{cc}$ ), kristályolvadási csúcshőmérséklet ( $T_m$ ), olvadáshő ( $\Delta H_m$ ), hidegkristályosodási entalpia ( $\Delta H_{cc}$ ) és kristályos részarány ( $X_c$ )) egy TA Instruments Q2000 típusú DSC segítségével határoztuk meg a próbatestekből vett 3-5 mg-os minta 5°C/perc sebességgel történő felfűtésével és a létrejövő hőáram elemzésével. Végül a hőalakítás (hőállóság) mérést egy Ceast HV3 6911.000 típusú HDT-VICAT berendezésen végeztük 80 mm alátámasztást, 0,45 MPa hajlítófeszültséget és 2°C/perc felfűtési sebességet alkalmazva (HDT B mérés).

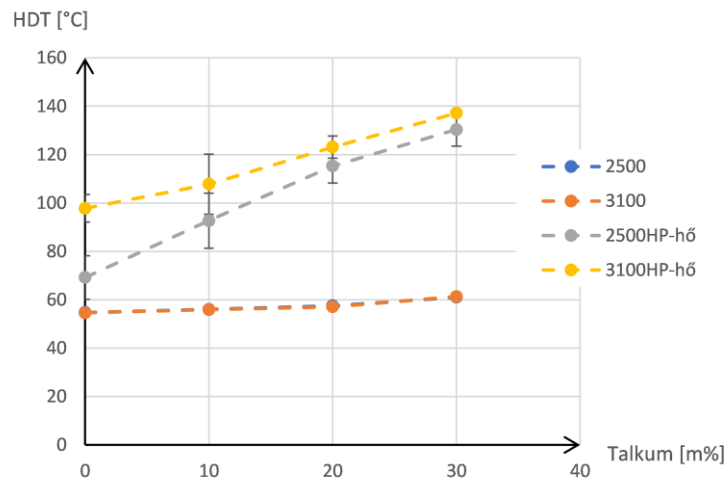
## 3. EREDMÉNYEK

Kutatásunk első lépéseként meghatároztuk a próbatestek termikus jellemzőit, abból is kiemelten a kristályos részarányt ( $X_c$ ), hogy annak segítségével a későbbiekben a bekövetkezett tulajdonságbeli változásokat magyarázni tudjuk (1. táblázat).

	$T_c$ [°C]	$T_{cc}$ [°C]	$T_m$ [°C]	$\Delta H_m$ [J/g]	$\Delta H_{cc}$ [J/g]	$X_c$ [%]
2500HP PLA (natúr)	97,0	93,2	174,8	41,82	19,63	23,8
2500HP + 30m% talkum	124,4	77,9	175,2	34,79	15,96	28,9
2500HP + 30m% talkum + hőkezelés	123,9	-	175,4	33,72	-	51,7
3100HP PLA (natúr)	106,8	93,6	174,7	42,42	25,9	17,7
3100HP + 30m% talkum	125,8	85,0	175,7	35,03	18,42	25,5
3100HP + 30m% talkum + hőkezelés	125,4	-	175,6	35,01	-	53,7

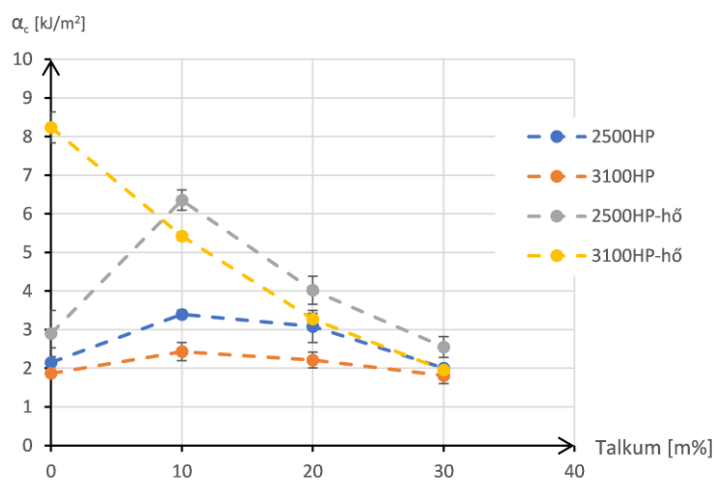
1. táblázat A natúr PLA, talkummal töltött PLA és talkummal töltött, valamint egyben hőkezelt PLA próbatestek termikus jellemzői

A natúr, talkum töltés nélküli 2500HP és 3100HP PLA próbatestek kristályos részaránya 17,7-23,8% között alakult, amely 30m% talkum töltés hatására 25,5-28,9%-ra nőtt. Ez a talkum göcképző, azaz kristályosodást elősegítő hatása miatt volt tapasztalható, amelyet göcképző hatást a PLA hidegkristályosodási csúcshőmérsékletének ( $T_{cc}$ ) csökkenése, valamint a kristályosodási csúcshőmérsékletének ( $T_c$ ) növekedése is alátámasztja. Ugyanakkor a talkum hatására a kristályos részarányban bekövetkezett növekedés mértéke kicsi, ami pedig a fröccsöntés során általánosan alkalmazott intenzív hűtés kristályosodást hátráltató hatása okozza. Ezzel szemben, ha hőkezelést is alkalmaztunk, akkor a kristályos részarány értékek nagymértékben nőttek egészen az 51,7-53,7% tartományig. Ez egyben az adott kompaund maximális kristályos részarányát is jelentette, azaz a kristályos részarányt a hőkezelési idő növelésével már nem volt lehetséges fokozni. Mind a PLA-hoz adott talkum mennyisége, mind pedig a kristályos részarány jelentősen befolyásolta a próbatestek HDT hőalakítását (1. ábra).



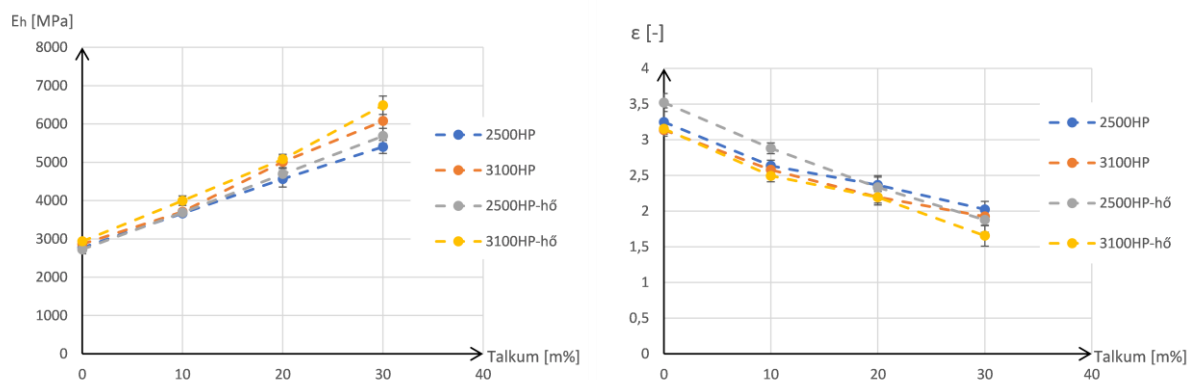
1. ábra A natúr PLA, valamint hőkezelt PLA próbatetek HDT hőalaktartása (hőállósága) a talkum tartalom függvényében

Megfigyelhető, hogy amennyiben hozzáadtuk a talkumot a PLA-hoz, úgy annak hőállósága csak kis mértékben nőtt meg (átlagosan  $54,6^{\circ}\text{C}$ -ról  $61,3^{\circ}\text{C}$ -ra), amely kismértékű kristályos részarány növekedéssel magyarázható. Ugyanakkor, amikor hőkezelést is alkalmaztunk, és így nagymértékben megnöveltük a PLA kristályos részarányát, akkor a talkum hozzáadásával már jelentősen és lineáris jelleggel nőtt a hőállóság is. Hőkezelés, valamint 30m% talkum alkalmazásával  $130,4$ - $137,2^{\circ}\text{C}$ -os tartományra sikerült növelni a PLA hőalaktartását, és így szélesíteni annak alkalmazhatósági hőmérséklet-tartományát. A méréseinket a Charpy-féle ütvehajlító vizsgálattal folytattuk (2. ábra).



2. ábra A natúr PLA, valamint hőkezelt PLA próbatetek Charpy-féle ütőszilárdsága a talkum tartalom függvényében

Az ütőszilárdság alakulásán megfigyelhető, hogy egyrészt a natúr PLA rideg anyagnak tekinthető, a maga  $1,9$ - $2,2$   $\text{kJ/m}^2$  ütőszilárdságával, ugyanakkor egyrészt talkum hatására az ütőszilárdság növelhető. A talkum tartalom függvényében kezdeti növekedés, majd pedig csökkenés (ridegedés) volt megfigyelhető az ütőszilárdság értékekben a nem hőkezelt próbateteknél. Amennyiben a natúr, talkum töltés nélküli PLA-t hőkezeltük, az önmagában szintén növelte az ütőszilárdságot, legjelentősebb mértékben a 3100HP PLA esetében (magnövelt kristályosság hatása). Érdekes tendencia figyelhető meg abban az esetben, ha a hőkezelt PLA-hoz talkumot adtunk, ugyanis a 3100HP esetében monoton csökkenést tapasztaltunk, a 2500HP-t pedig ismételen kezdeti növekedés, majd csökkenés jellemezte. Mind a hőkezelés, mind pedig a talkum külön-külön növelik az ütőszilárdságot, de együttesen alkalmazva már csak egy bizonyos mértékig tudják növelni azt, mivel egymás hatását rontják. Végül pedig elvégeztük a próbatetek szakítóvizsgálatát és meghatároztuk a rugalmassági modulusz, valamint szakadási nyúlás értékeket (3. ábra).



3. ábra A natúr PLA, valamint hőkezelt PLA próbatestek húzó rugalmassági modulusza (balra) és szakadási nyúlása (jobbra) a talkum tartalom függvényében

Ahogy látható, a talkum használatával a rugalmassági modulusz lineáris jelleggel nőtt és a natúr PLA 2,7-2,9 GPa moduluszához képest 30m% talkum tartalom esetében az alkalmazott PLA típusától és a hőkezeltől függően elérte az 5,4-6,5 GPa tartományt. A kisebb molekulatömegű 3100HP típus adta a nagyobb modulusz értékeket és minden esetben a hőkezeléssel azt még tovább lehetett növelni. A megnövekedett modulusznak ugyanakkor rendszerint ára van, mégpedig a szakadási nyúlást tekintve, amely a talkum alkalmazásával csökkent. Habár kicsi a különbség a mért értékek között, mindenesetre a hőkezelés hatására általában még inkább kisebb nyúlást mértünk. Összességében kimutattuk, hogy talkum, mint egy természetes magnézium-szilikát alkalmazásával, valamint a hőkezelési metódus megválasztásával a fröccsöntött PLA biopolimer termékek ütőszilárdsági és hőalakartási értékei kiterjeszhetőek.

## ÖSSZEFOGLALÁS

Munkánkban azt vizsgáltuk, hogy a politejsav (PLA – PolyLactic Acid) nevű, megújuló erőforrásból előállítható és egyben biológiai úton lebontható biopolimerből gyártott fröccsöntött termékek tulajdonságai hogyan befolyásolhatóak talkum ( $Mg_3(Si_4O_{10}(OH)_2$ )), mint magnézium-szilikát adagolásával, valamint a PLA kristályos részarányának a növelésével. Ennek érdekében PLA biopolimerbe kevertünk 10-20-30m% talkumot ömledékállapotban kétszigás extrúziót alkalmazva és az így létrehozott granulátumból fröccsöntött próbatesteket hoztunk létre. A próbatesteket hőkezelő kristályosításnak vetettük alá, és vizsgáltuk a próbatestek kristályossági, mechanikai, valamint hőállósági tulajdonságait. Sikerült bizonyítani, hogy a talkum gócképző, azaz kristályosodást elősegítő hatással bír a PLA-ra, amely kristályos részaránya így megnőtt, habár csak csekély mértékben, mivel a fröccsöntés során általánosan alkalmazott gyors hűtés a gócképző hatást mérsékelte. Hőkezeléssel viszont a kristályos részarány jelentősebb mértékben volt növelhető, egészen akár telítődésig. Ennek megfelelően a PLA-hoz adott talkum mennyisége kisebb, a hőkezelés pedig nagyobb mértékben növelte a próbatestek hőalakartását, együttes alkalmazással pedig a kezdeti 54,6°C-os hőállóságot akár 130,4-137,2°C-os tartományra is lehetett növelni. Ezen felül megvizsgáltuk a próbatestek Charpy-féle ütőszilárdságát, amely során azt tapasztaltuk, hogy mind a talkum, mind pedig a hőkezelés külön-külön növelik az ütőszilárdságot, ugyanakkor együttesen alkalmazva már csak egy adott értékig tudják növelni azt, tekintve, hogy egymás hatását rontják. Végül pedig bizonyítottuk, hogy a talkum, mint adalékanyag használatával a PLA 2,7-2,9 GPa rugalmassági modulusza 30m% talkum tartalom esetében a hőkezeléstől függően akár az 5,4-6,5 GPa tartományt is eléri. Összességében sikerült igazolni, hogy a talkum, mint egy természetes magnézium-szilikát adalékanyag alkalmazásával, valamint a kristályosító hőkezelési metódus paramétereinek megválasztásával a fröccsöntött PLA biopolimer termékek ütőszilárdsági és hőalakartási értékei jelentős mértékben növelhetőek, és ezáltal a PLA termékek alkalmazhatósági tartománya pedig szélesíthető.

## 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) és OTKA FK134336 pályázata támogatta. A cikk a Bolyai János Kutatási ösztöndíj támogatásával készült. Az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-21-5 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült. A cikk a Magyar Tudományos Akadémia Magyarország-Olaszország kétoldalú mobilitás pályázatának keretein belül készült (NKM2018-42).

**IRODALMI HIVATKOZÁSOK**

- [1] George A., Sanjay M. R., Srisuk R., Parameswaranpillai J., Siengchin S. *A comprehensive review on chemical properties and applications of biopolymers and their composites*. International Journal of Biological Macromolecules. 2020, 154, 329-338.
- [2] Srikanth P. *Handbook of bioplastics and biocomposites engineering applications*, first ed., John Wiley and Sons Inc., New Jersey 2011.
- [3] Tábi T., Ageyeva T., Kovács J. G. *Improving the ductility and heat deflection temperature of injection molded Poly(lactic acid) products: A comprehensive review*. Polymer Testing. 2021, 101, 107282.
- [4] Tábi T., Hajba S., Kovács J. G. *Effect of crystalline forms ( $\alpha'$  and  $\alpha$ ) of poly(lactic acid) on its mechanical, thermo-mechanical, heat deflection temperature and creep properties*. European Polymer Journal. 2016, 82, 232-243.
- [5] Lim L-T., Auras R., Rubino M. *Processing technologies for poly(lactic acid)*. Progress in Polymer Science. 2008, 33, 820-852.
- [6] Song P., Wei Z., Liang J., Chen G., Zhang W. *Crystallization behavior and nucleation analysis of poly(l-lactic acid) with a multiamide nucleating agent*. Polymer Engineering and Science. 2012, 52, 1058-1068.
- [7] Chen P., Yu K., Wang Y., Wang W., Zhou H., Li H., Mi J., Wang X. *The effect of composite nucleating agent on the crystallization behavior of branched poly (lactic acid)*. Journal of Polymers and the Environment. 2018, 26, 3718-3730.
- [8] Feng Y., Ma P., Xu P., Wang R., Dong W., Chen M., Joziassé C. *The crystallization behavior of poly(lactic acid) with different types of nucleating agents*. International Journal of Biological Macromolecules. 2018, 106, 955-962.
- [9] Battegazzore D., Bocchini S., Frache A. *Crystallization kinetics of poly(lactic acid)-talc composites*. Express Polymer Letters. 2011, 5, 849-858.
- [10] Shakoor A., Thomas N. L. *Talc as a nucleating agent and reinforcing filler in poly (lactic acid) composites*. Polymer Engineering and Science. 2013, 54, 64-70.