

Politejsav reaktív szívósítása

Reactive toughening of poly(lactic acid)

*LUKÁCS Nóra¹, Dr. RONKAY Ferenc²,
Dr. MOLNÁR Béla², DECISOV Kata Enikő¹, Dr. BOCZ Katalin¹*

¹ Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar,
Szerves Kémia és Technológia Tanszék,

1111 Budapest, Budafoki út 8. F. II. mfsz, Tel.: +36 1 463 2101, fax: +36 1 4633648

² IMSYS Kft., 1033 Budapest, Mozaik utca 14/a Tel.: 06 1 430 0014, email: alabor@imsys.hu

Abstract

Poly(ethylene-n-butylene-acrylate-co-glycidyl methacrylate) (EBA-GMA) has been successfully used as a reactive toughening agent for poly(lactic acid) (PLA). The effectiveness of the reactive compatibilization was noticeably enhanced by using optimized processing conditions. The elevated melt-blending temperature promoted the reactive compatibilization but may have accelerated the degradation of PLA during processing at the same time. Therefore, the effect of blending temperature was optimized in terms of the mechanical properties of the PLA/EBA-GMA blends, while corresponding changes in the crystalline structure, phase morphology, and rheology were explored.

Keywords: poly(lactic acid), toughening, reactive compatibilization, functionalized elastomer, EBA-GMA

Kivonat

Jelen munkánk során etilén-N-butil-akrilát-glicidil-metakrilátot (EBA-GMA) sikeresen alkalmaztunk, mint politejsav (PLA) reaktív szívósító adalék. Az eredmények azt mutatták, hogy a reaktív kompatibilizáció hatékonysága jelentősen megnövekedett a gyártási paraméterek optimalizálásával. A megemelt gyártási hőmérséklet elősegítette a reaktív kompatibilizáció kialakulását, ugyanakkor megnövelte a politejsav degradációjának lehetőségét is. Ezért az extrúziós hőmérséklet hatását optimalizáltuk a PLA/EBA-GMA blendek mechanikai tulajdonságainak szempontjából, miközben a kristályszerkezet, morfológiai és reológiai tulajdonságok változását vizsgáltuk.

Kulcsszavak: politejsav, szívósítás, reaktív kompatibilizáció, funkcionizált elasztomer, EBA-GMA

1. BEVEZETÉS

Napjaink egyik legintenzívebben kutatott biopolimere a politejsav (PLA), mely számos kitűnő fizikai és mechanikai tulajdonsággal rendelkezik (például átlátszóság, szilárdság merevség), azonban eredendően rideg anyag; az elterjedtebb használat érdekében szívósításra van szükség, növelni kell az ütőszilárdságát [1]. Elasztomerekkel történő kevertetés megfelelő módszer lehet e tulajdonságok javítására, azonban a polaritásbeli különbségek miatt szükség van reaktív kompatibilizáció alkalmazására, funkcionizált elasztomerek használatára [2].

Liu és társai glicidil-metakrilát tartalmú elasztomereket alkalmaztak az ütőszilárdság növelésére, munkájuk során PLA/EBA-GMA/EMAA-Zn rendszereket vizsgáltak. Az extrúziós gyártás során két különböző hőmérséklet profilt alkalmaztak: 185 °C és 240 °C véghőmérséklettel. Annak érdekében, hogy megmutassák az epoxi funkciók csoport jelentőségét a kompatibilizációban, etilén-N-butil-akriláttal (EBA) helyettesítették az etilén-N-butil-akrilát-glicidil-metakrilátot (EBA-GMA). Az eredmények azt mutatták, hogy az ütésállóság jelentősen lecsökkent az eredeti összetételhez képest, ebből arra következtettek, hogy az epoxi csoportoknak kulcsfontosságú szerepük van a kompatibilizációs reakciók kialakításában [3].

Yuryev és társai munkájuk során politejsavat szívósítottak EBA-GMA elasztomerrel, epoxi-alapú lánchossznövelő jelenlétében. A minták kompaundálása 180 °C és 270 °C közötti hőmérséklet tartományban történt. Azt találták, hogy a lánchossznövelő segítségével a PLA kevésbé degradálódik, javul a határfelületi kompatibilizáció, növekszik a politejsav molekulatömege, emellett magasabb gyártási hőmérsékleten a reakciók lejátszódásának a mértéke is megnövekedett [4].

Munkánk során politejsav ütőszilárdságát növeltük EBA-GMA típusú - potenciálisan reaktív - elasztomer használatával, emellett az extrúziós hőmérséklet, valamint az elasztomer mennyiségének hatását vizsgáltuk a PLA termékek ütőszilárdságára. Célunk nagy mechanikai teljesítményű, csökkentett adaléktartalmú alapanyag kifejlesztése volt.

2. FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS ESZKÖZÖK

A kísérletekhez a NatureWorks LLC által gyártott Ingeo™ Biopolymer 3100HP típusú PLA granulátumot használtuk. Az ütőszilárdság megnöveléséhez a Dow Chemical Company által gyártott Elvaloy™ PTW típusú granulátumot alkalmaztuk adalékanyagként, melynek nevezéktani elnevezése etilén-N-butil-akrilát-glicidil-metakrilát (EBA-GMA). A kompaundálás minden esetben LTE 26-44 típusú (Labtech Engineering, Thaiföld) ikercsigás, moduláris csigaszerkezetű 44 L/D arányú extruderrel történt. Feldolgozás előtt a politejsavat 80 °C-on, legalább 12 órán keresztül szárítottuk. Három különböző hőmérséklet profilt alkalmaztunk a gyártás során, a zónahőmérsékleteket az 1. táblázat foglalja össze. A kapott granulátumokból fröccsöntés során piskóta formájú próbatesteket gyártottunk, ahol az alkalmazott ömledékhőmérséklet 200 °C, az alkalmazott szerszámhőmérséklet 60 °C volt. A művelet előtt az anyagot 80 °C-on, egy éjszakán keresztül szárítottuk.

Extruder zónahőmérsékletei

1. táblázat

Gyártási hőmérséklet	Extruder zónahőmérsékletek [°C]				
	1-3. zóna	4-6. zóna	7-9. zóna	10-11. zóna	szerszám
220 °C	205	210	215	220	220
240 °C	225	230	235	240	240
260 °C	245	250	255	260	260

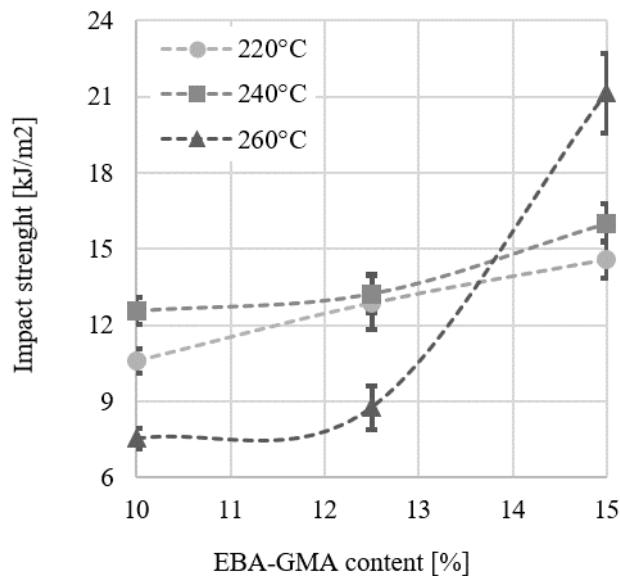
A próbatestek morfológiai vizsgálatát Zeiss EVO MA 10 típusú pásztázó elektronmikroszkóppal végeztük. Ehhez a mintadarabokat NX MET XF10 típusú akril műgyantába ágyasztuk, majd toluolban 23 °C-on 1 órán keresztül szelektív oldást alkalmaztunk, mely során az EBA-GMA adalékanyag oldódott ki. A felvételek készítésénél az alkalmazott gyorsítófeszültség 15,75 kV volt.

Az Izod-féle ütővizsgálatok során az alkalmazott műszer 5113.100/01 típusú (Zwick, Németország) berendezés volt. A vizsgálatokat 2,75 J-os kalapáccsal, szobahőmérsékleten végeztük el, MSZ EN ISO 180:2001 szabvány szerint, hornyolt próbatesteken.

Szerkezeti vizsgálat céljából Setaram TSC II termikusan stimulált polarizációs árammérő berendezést alkalmaztunk. A vizsgálatokhoz a mintaelőkészítés Labtech hidraulikus présgéppel történt granulátumokból, 200 °C-on. A minták vastagsága 0,3-0,5 mm között volt, a keletkezett formákból 1 cm átmérőjű korongokat vágunk ki. Az alkalmazott feszültség 300 V körüli értéket vett fel, a hőmérséklet tartomány -80 – 0 °C között volt.

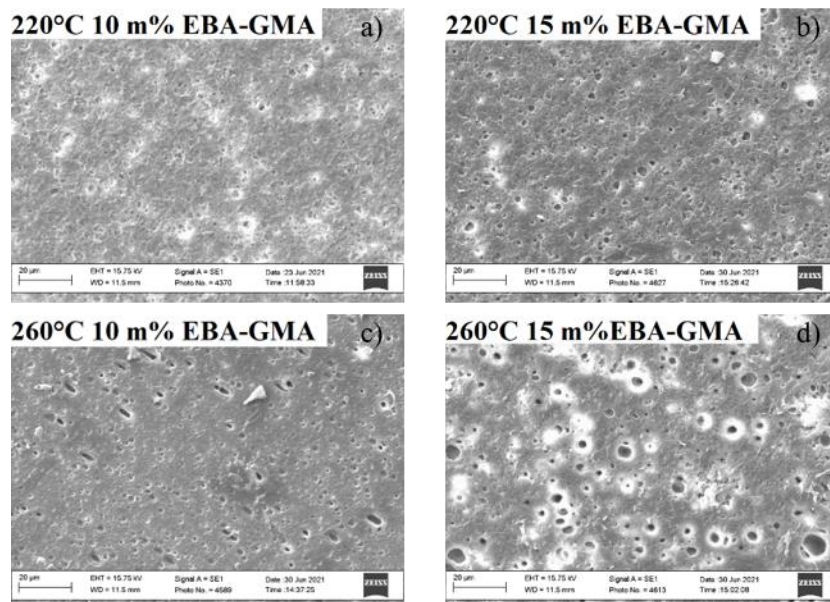
3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

Az Izod ütővizsgálati eredmények azt mutatták, hogy egy politejsavra jellemző maximális gyártási hőmérsékleten, 200 °C-on, a gyártott próbatestek esetében az ütőszilárdság az adalékanyag mennyiségével arányosan megnőtt, 20 m% EBA-GMA tartalom esetében azonban jelentős növekedés volt tapasztalható az ütőszilárdságban. Ezt követően három különböző EBA-GMA részarány (10,0%, 12,5%, és 15,0%) mellett a hőmérséklet hatásának vizsgálata céljából megemeltük a kompaundálási hőmérsékletet, az ütővizsgálati eredményeket az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra Izod-féle ütőszilárdság a gyártási hőmérsékletek szerint

Az eredményekből látszik, hogy kisebb EBA-GMA tartalom mellett (10,0 m%) a magas hőmérséklet nem volt kedvező, az ütőszilárdság romlott az alacsonyabb hőmérsékleten gyártott próbatetekéhez képest. Látható, hogy a 220 °C-on gyártott 15,0 m%-os mintákhoz képest (14,57 kJ/m²) – ami már szintén egy nem szokványos, magasabb hőmérséklet – a 260 °C-on gyártott próbatetek ütőszilárdsága körülbelül másfélszeres (21,14 kJ/m²). Feltételeztük, hogy ez a jelentős növekedés magasabb gyártási hőmérsékleten a megnövelt hatékonyságú reaktív szívósítással van összefüggésben. Ennek bizonyítására további reológiai, morfológiai és szerkezeti vizsgálatokat végeztünk el.



2. ábra A vizsgált minták SEM képei: a) 220 °C, 10 m% EBA GMA, b) 220 °C, 15 m% EBA GMA, c) 260 °C 10 m% EBA GMA, d) 260 °C 15 m% EBA GMA

A szelektíven kioldott mintadarabokról pásztázó elektronmikroszkóp segítségével felvételt készítettünk. A képek alapján (2. ábra) elmondható, hogy magasabb gyártási hőmérsékleten az elosztatott fázis mérete nem egységes, méretbeli különbségek vannak. Meglepően tapasztaltuk, hogy a jobb ütőmunkával rendelkező minta esetében (260 °C, 15 m% EBA-GMA) volt a legnagyobb az elosztatott fázisméret, ugyanis a nagyobb fázisméret kisebb határfelülettel jár együtt, ami nem kedvez a kompatibilizációnak.

Szakirodalmi ismeretek szerint szinte minden esetben a kompatibilizáció az elasztomer térhálósodásával jár együtt, ebben az esetben az elasztomer üvegesedési hőmérséklete eltolódik, jelen helyzetben a PLA üvegesedési hőmérsékletének irányába [5]. Ennek a jelenség vizsgálatára alkalmaztunk termikusan stimulált polarizációs árammérés módszerét. A 15 m%-os minták vizsgálati eredményeit a 2. táblázat mutatja. Látható,

hogy a 260 °C-on gyártott minták esetében az elasztomer üvegesedési hőmérséklete megnőtt, melyből keresztkötések kialakulására következethetünk.

TSC mérés eredmények, EBA-GMA üvegesedési hőmérsékletének meghatározása

2. táblázat

	220 °C-os gyártás	240 °C-os gyártás	260 °C-os gyártás
T _g [°C]	-54,6	-55,5	-53,7

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatómunkánk során az extrúzió hőmérsékletének hatását vizsgáltuk a PLA - EBA-GMA kompatibilizáció reakciójára, illetve közvetlenül az ütőszilárdság-növelés hatékonyságára. Azt találtuk, hogy azonos (15 m%) EBA-GMA tartalom esetén csupán az extrúziós hőmérséklet 200 °C-ról 260 °C-ra történő növelésével a bemetszett Izod ütőszilárdság 5 kJ/m²-ről 21 kJ/m²-re növelhető anélkül, hogy az egyéb mechanikai jellemzők (pl. szilárdság, merevség) számottevően megváltoznának. Máshogy megközelítve, a gyártási paraméterek optimális megválasztásával azonos – pl. 20 kJ/m²-es – ütőszilárdság 35 %-kal kevesebb reaktív szivósító adalékkal vált elérhetővé, amely jelentős költségsökkentést jelent. Morfológiai, szerkezeti és reológiai vizsgálatokkal bizonyítottuk, hogy a hatékony ütőszilárdság-növelés a magasabb gyártási hőmérsékleten intenzifikált kompatibilizációs reakcióval, azaz a reaktív szivósítás megnövelt hatékonyságával áll összefüggésben, ezen vizsgálatok részletes bemutatása az előadás anyagát képezik. A kompatibilizációs reakciók során feltehetően a politejsav hidroxil csoportja reagált el az EBA-GMA epoxi csoportjával, ennek az emelt gyártási hőmérséklet kedvezhetett, a mobilisabb láncok könnyebben léptek reakcióba, emellett az adalék térhálósodása is valószínűbbé vált.

A vizsgált technológia megoldást kínál a műszaki alkalmazásokra szánt, ütésálló PLA termékek gazdaságos gyártására, ezáltal versenyképességének növelésére. Bízunk benne, hogy munkánk hasznosítható lesz az új, szivós politejsav termékek gyártási technológiájának fejlesztésében.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatást a 2018-1.3.1-VKE-2018-00017 és a 2019-1.3.1- KK-2019-00004 projektek keretében a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alap támogatta. A munkát a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) OTKA FK 128352 pályázata támogatta. A publikáció az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-21-3 kódszámú új nemzeti kiválóság programjának a nemzeti kutatási, fejlesztési és innovációs alapról finanszírozott szakmai támogatásával készült. A szerző konferencia részvételét a BME Gépészmérnöki Kar NTP-HHTDK-21-0051 pályázata támogatta.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Rasal RM, Janorkar A V, Hirt DE Poly(lactic acid) modifications, Progress in Polymer Science (Oxford),2010, 35:338–356
- [2] Zhao X, Hu H, Wang X, Yu X, Zhou W, Peng S Super tough poly(lactic acid) blends: A comprehensive review, RSC Advances, 2020, 10:13316–13368
- [3] Liu H, Chen F, Liu B, Estep G, Zhang J Super toughened poly(lactic acid) ternary blends by simultaneous dynamic vulcanization and interfacial compatibilization, 2010, Macromolecules 43:6058–6066
- [4] Yuryev Y, Mohanty AK, Misra M A New Approach to Supertough Poly(lactic acid): A High Temperature Reactive Blending, Macromolecular Materials and Engineering, 2016, 301:1443–1453
- [5] Bocz K, Ronkay F, Decsov KE, Molnár B, Marosi G (2021) Application of low-grade recycle to enhance reactive toughening of poly(ethylene terephthalate). Polymer Degradation and Stability 185