

## Szizálszállal erősített politejsav

A megújuló forrásból előállított és komposztálható politejsav (PLA) ma már ipari termék, és egyre nagyobb mennyiségben használják fel különböző termékek gyártására. Viszonylag magas ára miatt és tulajdonságainak célirányos javítása érdekében gyakran társítják más polimerekkel vagy erősítőanyagokkal. Az utóbbiak közül népszerű a meleg éghajlatú országokban ültetvényeken termelt szizál, amelynek rostjai alkalmasak az erősítésre, és mivel ugyancsak megújuló forrásból származnak, jól illenek a PLA-hoz. Tajvani kutatók számolnak be szizálszállal erősített politejsav előállítására végzett kísérleteikről.

*Tárgyszavak: műanyaggyártás; politejsav; szizálszál; kompozit; megújuló forrás; biodegradálhatóság.*

A politejsav (PLA, polylactid) sokoldalú, komposztálható polimer, amelyet megújuló forrásból (kukorica, cukorrépa, rizs) a **Nature Works Co.** gyárt. A hagyományos műanyagokkal (pl. polietilén, polipropilén) szemben, amelyek a természetben talán több száz vagy több ezer év alatt bomlanak le, a PLA-nak ehhez csak néhány évre van szüksége. *A polimer iránt jó tulajdonságai (átlátszóság, biokompatibilitás, magas, 155–175 °C-os olvadáspont) miatt rohamosan növekszenek az igények.* Ehhez hozzájárul, hogy a PLA más polimerekkel jól keverhető, a keverékekből csomagolóanyagot, palántanevelő csészéket, eldobható poharakat, a mezőgazdaság számára növényházak fedésére, talajtakarásra, zsákok céljára fóliákat készítenek. A Nature Works ezért évi 140 ezer tonnás gyártókapacitásának jelentős növelését tervezi.

*A PLA azonban viszonylag drága műanyag.* Ára mérsékelhető, ha természetes bioanyagokkal keverve kompozitokat készítenek belőle. *A kompozitok egyik lehetséges változata a természetes szálakkal, pl. szizálszállal végzett erősítés,* ami által a polimer eredeti mechanikai tulajdonságai nagymértékben javíthatók és egyúttal mérsékelhető a szintetikus szálak felhasználása.

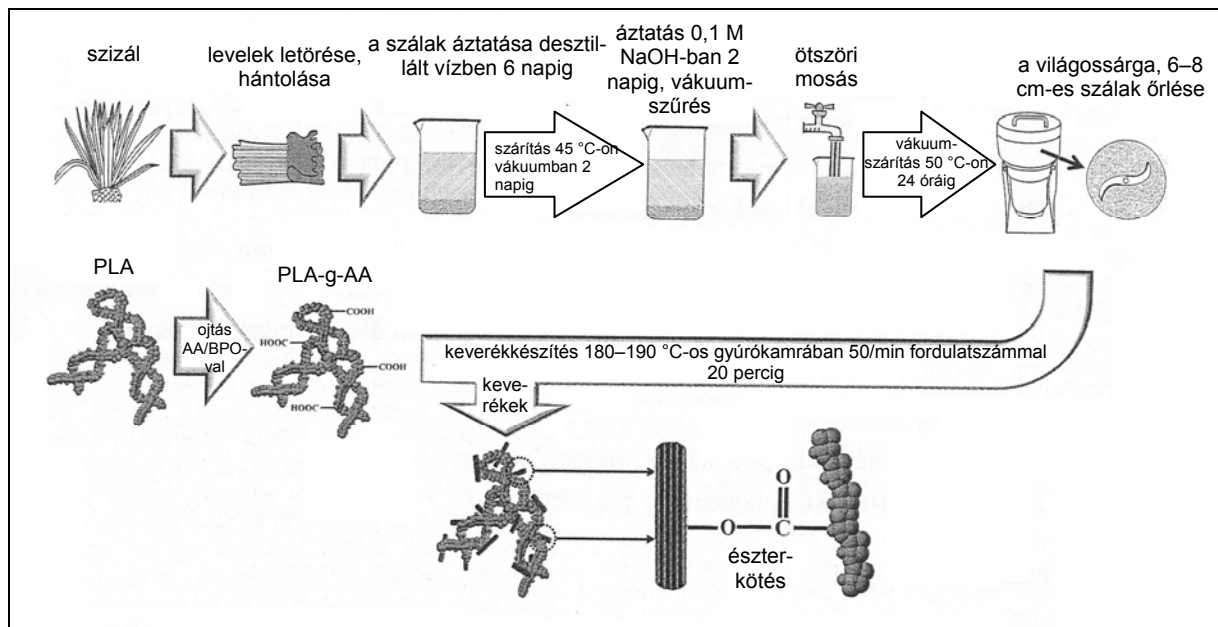
A szizál – *Agave sisalana* – más néven szizálagáve, az agávefélék (Agavaceae) családjába tartozó, levélrostot szolgáltató természetű növényfaj. A növény szára kb. 1 m magas, átmérője kb. 40 cm, a csúcsán fejlődő húsos, durva, szürke vagy sötétzöld színű lándzsás levelek 60–180 cm hosszúak. A szizál mérsékelten termékeny, jó vízáteresztő képességű talajon és meleg, nedves éghajlaton természetű legjobban. A növény a 7–8. évben ad kielégítő mennyiségű rostot, és élete során mintegy 300 levél szedhető le róla. A durva és merev szizálrost erőssége, tartóssága, nyújthatósága és tengervízzel szembeni ellenállósága miatt kiválóan alkalmas a tengerészetben, a me-

zőgazdaságban és az iparban használt kötéláru készítésére. A rostból ezen felül szőnyeget, pokrócot, kalapot és kefét is készítenek. Ma Tanzánia és Brazília a legnagyobb szizáltermelő ország.

Hőre lágyuló műanyagokat gyakran erősítenek szárított szizálszállal, amelyek hossza a mm-től a cm-ig terjedhet. De míg a szintetikus polimerekbe keverés előtt a szálakat nedvesítést segítő anyaggal kell kezelni a jobb összeférhetőség érdekében, a sokkal hidrofilebb PLA enélkül is jól nedvesíti a szálakat. *A PLA és a szizál társítása ezért mind az összeférhetőség, mind pedig az árak szempontjából előnyös.*

## Szizállal erősített PLA-kompozitok előállítása

Egy tajvani egyetem kutatói a Cargill Dow cégtől beszerzett reciklált politejsavból kiindulva készítettek szizálszállal (SF) erősített kompozitokat. Ezek egy részében a polimerhez eredeti állapotában adták hozzá a szálakat, másik részükben a PLA-ra előzetesen benzoil-peroxid (BPO) iniciátor jelenlétében akrilsavat (AA) ojtottak. A szálelőkészítés, a PLA-ojtás és a keverékkészítés fő lépéseit az 1. ábra mutatja.



1. ábra A szizálszál előkészítésének, a PLA ojtásának és a keverékkészítésnek a vázlatos lépései

Az szizálszál előkészítésekor az ábra szerinti utolsó lépés, az őrlés eredményeképpen finom barna porból és világossárga szálakból álló keveréket kaptak, az utóbbiak hossza 150–500  $\mu\text{m}$  volt. Ezt a keveréket 0,246 mm (60 mesh), majd 0,175 mm (80 mesh) lyukbőségű szitán szitálták át, és 2 napig 70–80 °C-os levegőben legalább 5 óra hosszát, ill. amíg a szálak nedvességtartalma  $5 \pm 1$  %-ra csökkent, 105 °C-on vákuumban szárították.

Ojtáskor a 190±5 °C-on megömlesztett PLA-hoz nitrogénatmoszférában állandó (60/min) keverés mellett 2 perces időközönként négy részletben adagolták hozzá az AA/BPO keveréket, a keverés teljes időtartama 10 perc volt. A kapott terméket xilolban visszafolyós hűtéssel ellátott berendezésben oldották fel, az oldatot gézszerű textílen többszörösen átszűrték, a szűrőt acetonnal átöblítették, hogy eltávolítsák a xilolban oldhatatlan és reagálatlan akrilsavat. Az ojtott polimer tömegét a szűrő kiszáritása után a tömegnövekedésből határozták meg. Az ojtás hatásfokát titrálós módszerrel is mérték, ez 6,86 %(m/m) volt.

A polimereket (PLA, ill. PLA-g-AA) és a szizálszálakat *Brabender Plastograph W50EHT* típusú gyúrókamrában 180-190 °C-on 50/min fordulatszámú rotorral 20 perces gyúrással állították elő. A szizálszál/polimer aránya a keverékekben 10/90, 20/80, ill. 40/60 volt. A keverékekből lapokat sajtoltak, a vizsgálatokhoz ilyen lapokból vágták ki a szabványos próbatesteket.

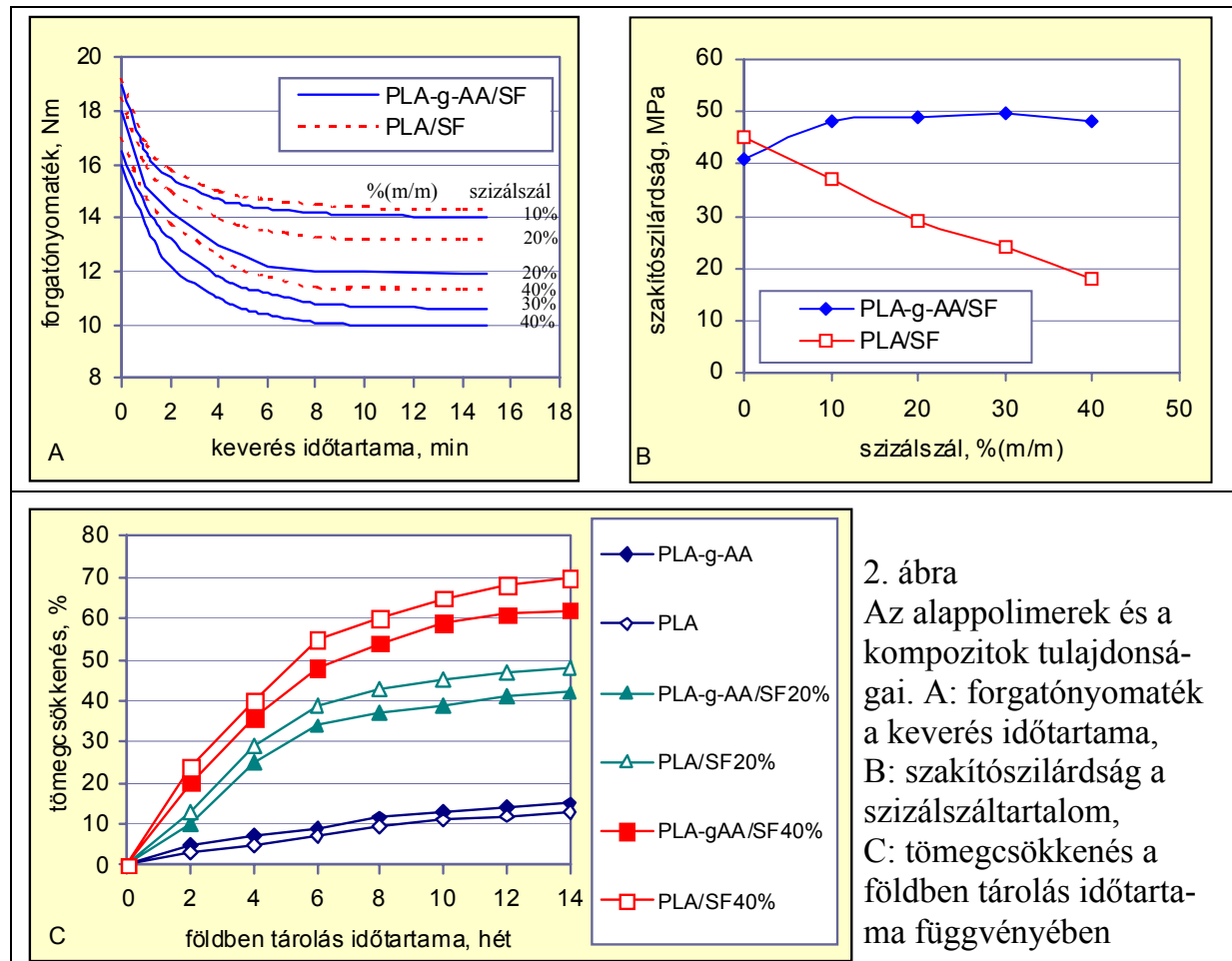
## A kompozitok tulajdonságai

A kompozitok molekulá szerkezetét infravörös (FTIR) és <sup>13</sup>C-NMR spektrumok alapján tanulmányozták. Az FTIR spektrumok egyértelműen bizonyították azt, hogy az akrilsav ráépült a politejsav molekulaláncára. Észtercsoportra jellemző csúcs alapján feltételezték egy elágazó és térhálókötést képező makromolekula kialakulását is a PLA-g-AA/SF kompozitban, ahol az akrilsav kovalens kötéssel észterkötést alkotott a szizálszál hidroxilcsoportjaival. A <sup>13</sup>C-NMR spektrumok alátámasztották ezt a feltevést. A PLA/SF kompozitokban ilyen észtercsoportot nem sikerült kimutatni. Az ojtott PLA-ban kialakuló észtercsoport jelenléte erősen befolyásolja a kompozitok termikus tulajdonságait és biodegradálhatóságát.

A kompozitkészítés közben mérték a rotor forgatónyomatékát az idő függvényében (2/A ábra). A 180–190 °C-on megömlesztett polimerhez fokozatosan adagolták a szizálszálakat. A forgatónyomaték a száltartalom és a gyúrási idő növekedésével is csökkent, de mintegy 8 perc után stabilizálódott. A PLA-g-AA polimerkomponenst tartalmazó keverékekben minden esetben kisebb forgatónyomatékot mértek, mint a PLA-t tartalmazókban.

A differenciál pásztázó kaloriméterben (DSC) mérték a 0–40 %(m/m) szizált tartalmazó keverékek termikus tulajdonságait ( $T_g$  = üvegesedési hőmérséklet,  $T_m$  = olvadási hőmérséklet,  $\Delta H_f$  = olvadási hő). A  $T_m$ -érték mindkét fajta kompozitban csökken a száltartalom növekedésével. Ennek oka feltehetően az, hogy a szálak fellazítják a molekulá szerkezetet, eltávolítják egymástól a polimerláncokat. Az azonos száltartalmú kompozitok közül a PLA/SF típusúak  $T_m$ -értéke magasabb, ami összhangban van a forgatónyomaték-értékekkel. A PLA-g-AA/SF kompozitok kisebb ömledékvizkozitása egyúttal a könnyebb feldolgozhatóságra utal. A  $T_g$ -értékek mindkét kompozitfajtában növekednek a száltartalom növekedésével, mert ha több szál kerül a polimermátrixra, csökken a rendelkezésre álló tér a molekulamozgásra. A PLA-g-AA/SF kompozitok  $T_g$ -értéke 0,5–4,5 °C-kal magasabb az azonos száltartalmú PLA/SF kompozitokénál, mert az előbbieknél láncára ojtott karboxilcsoportok tovább

csökkentik a molekulamozgások lehetőségét. A szálak nem tartalmazó PLA-g-AA olvadási hője kisebb a PLA-énál, amit az ojtott polimer szabályos szerkezeti rendjének megzavarása okozhat. A szálak bekeverése után megfordul a sorrend. A PLA-g-AA/SF magasabb olvadási hőjében szerepe lehet az észtercsoportok szerkezetet erősítő hatásának.



2. ábra  
Az alappolimerék és a kompozitok tulajdonságai. A: forgatónyomaték a keverés időtartama, B: szakítószilárdság a szizálszáltartalom, C: tömegcsökkenés a földben tárolás időtartama függvényében

A 20% szizálszálat tartalmazó kompozitok felületét pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgálták. A felületekről készített fotók azt mutatták, hogy a PLA/SF minták felületén a szálak kötegeket képeztek, és egyenetlenül oszlottak el a mátrixban, amit a szálak közötti hidrogénkötéseknek, továbbá a polimer és a szálak hidrofilitulajdonságai közötti eltéréseknek tulajdonítanak. A PLA-g-AA/SF minták felülete homogénebb eloszlást mutatott, és a szálakat a polimer jobban nedvesítette.

A mechanikai tulajdonságok közül a szakítószilárdság függése a száltartalom függvényében a 2/B. ábrán látható. A szálak nem tartalmazó polimerok közül az ojtott polimer szakítószilárdsága kb. 5 MPa-lal kisebb. A szizálszál hozzákeverésének hatására azonban a PLA-g-AA szilárdsága már 10%-nál 7-8 MPa-lal nő, további szálmennyiségtől csak nagyon keveset változik. A PLA szakítószilárdsága ezzel szemben

a száltartalom növekedésével folyamatosan csökken, 40% szizáltartalomnál 20 MPa alá süllyed. Ennek oka a szálak egyenetlen eloszlása. A PLA-g-AA szilárdságát az egyenletesebb száleloszlás és a szálak jobb nedvesedése (tapadása) mellett az észterkötés is növeli.

A kompozitok vízfelvételét ASTM D570 szabvány szerint, 75 x 25 mm méretű, 150 µm vastag fóliacsíkokon mérték. A fóliacsíkokat hat hétig tartották 25 °C-os desztillált vízben, és hetenként mérték tömegnövekedésüket. Az alappolimerék vízfelvétele az idő függvényében lineáris volt, a 6. hét végére a PLA-g-AA 5,2%, a PLA 4,5% nedvességet adszorbeált. A szizálszálat tartalmazó kompozitok vízfelvitelénél a sorrend megfordult, az először meredekebben, majd lassabban emelkedő görbék végpontja a 20% szálat tartalmazó PLA/SF kompozitnál 11%, a 40% szálat tartalmazónál 16%; a PLA-g-AA kompozitoknál ugyanilyen sorrendben 9,7%, ill. 14,95%. A szizálszál mennyiségének növelése valamennyi kompozit hidrofíliáját növelte; az ojtás ezt a növekedést bizonyos mértékben fékezte.

A biodegradációt 30 x 30 mm méretű, 1 mm vastag lapokon, talajban vizsgálták. A talajmintát egy farmon növényültetéshez előkészített hordalékos talaj felszíni rétegéből vették. Nedvességtartalma a vizsgálat alatt folyamatosan 30% volt. Ebben 12–15 cm mélységben helyezték el a mintákat. A vizsgálat teljes időtartama 14 hét volt, de kéthetenként kivették, lemosták, vákuumszekrényben két napig 50 °C-on szárították majd lemérték a lapokat, felületüket elektronmikroszkóp alatt lefényképezték, ezután visszahelyezték őket a talajba. A 2/C. ábra mutatja a kompozitok tömegvesztését az idő függvényében. A szálat nem tartalmazó PLA 14 hét után tömegének kb. 10%-át veszítette el, a PLA-g-AA ezt minden méréskor kb. 1–2%-kal haladta meg. A fényképeken a PLA-n 2 hét után már látszottak a degradáció első jelei, hat hét után jóval erősebben további repedések, eróziós foltok jelezték a biodegradációt. A szizálszálat tartalmazó kompozitok közül a PLA-g-AA mátrixot tartalmazó kompozitok bomlottak lassabban. A 20 szizálszálat tartalmazó PLA/SF tömegvesztése 6 hét után közel 40%, 14 hét után kb. 48% volt, a PLA-g-AA-é 6 hét után 34%, 14 hét után 42%; a 40% szálat tartalmazó PLA/SF hat hét után tömegének 55%-át, 14 hét után majdnem 70%-át veszítette el, a PLA-g-AA ugyanilyen sorrendben 48, ill. 63%-át.

Ha a 20% szálat tartalmazó PLA-g-AA/SF kompozit biodegradációját a PLA alappolimerével vetik össze, szembetűnő az előbbi fokozott lebomlása. A PLA-g-AA lapokat két hét után baktériumsejtekből álló biofilm vonta be, 6 és 14 hét után pedig a felület erősen pórusossá vált. A görbéből az is látható, hogy míg a PLA bomlásának növekedése gyakorlatilag leáll, a PLA-g-AA-é a 14. héten még erőteljesen növekszik. Egyértelmű tehát, hogy *a szizálszál hozzákeverése a PLA-g-AA-hoz erőteljesen növeli a biodegradációt*. A 40% szizálszálat tartalmazó kompozitok tömegvesztése az első hat hét alatt meghaladja száltartalmuk tömegét, de tömegük a továbbiakban is jelentős csökkenést mutat.

Összeállította: Pál Károlyné

Chin-San Wu: Preparation, characterization, and biodegradability of renewable resource-based composites from recycled polylactide bioplastics and sisal fibers. = Journal of Applied Polymer Science, 123. k. 1. sz. 2012. p. 347–355.

Terebess: Ázsia Lexikon. = [terebess.hu/keletkultinfo/lexikon/szotar.html/](http://terebess.hu/keletkultinfo/lexikon/szotar.html/)