

Új távlatok a bioalapú műanyagok számára

Német kutatók a politejsavak (PLA) szerkezetének módosításával ún. hibrid blokk-kopolimerek kifejlesztésével próbálnak műszaki célokra alkalmas tejsavakat létrehozni. Egy másik munkában a „jó öreg” cellulóz-acetátot társították polipropilénnel (PP), a PP zöldebbé tétele céljából.

Tárgyszavak: bioműanyagok; cellulóz-acetát; polipropilén; kompaund; politejsav; molekulaszervezet.

A megújuló biomasszából előállított műanyagok a világon felhasznált összes műanyag egyre nagyobb részarányát képezik. Előrejelzések szerint a mai 1,4 millió tonnára becsült igények néhány éven belül 6 millió tonnára növekednek. Az ún. bioműanyagok tulajdonságai egyre javulnak. Kezdetben ezeket szinte kizárólag csomagolásra alkalmazták, és arra törekedtek, hogy felhasználás után természetes körülmények között minél rövidebb idő alatt lebomoljanak. Ma már jóval szélesebbek a felhasználási területek, és az ilyen polimerek folyamatos fejlesztése alkalmazásukat még esetleges műszaki műanyagként is valószínűsíti. Ezt célozzák a Celanese Corp. (Dallas, USA) cellulóz-acetáttal végzett kísérletei és a németországi Fraunhofer Intézet műanyagok alkalmazásával foglalkozó részlege (Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung, IAP, Potsdam-Golm), ahol a politejsav módosításával ennek a polimernek a 3. generációját próbálják előállítani.

Visszatér-e a jó öreg cellulóz-acetát?

A cellulóz-acetát (CA) az egyik legkorábbi műanyag, több mint 100 éve ismerik. A 20. század elejétől annak közepéig ez volt a leggyakrabban alkalmazott, műanyag. Szemüvegeket, bizsukat, divatkiegészítőket, fogantyúkat, dobozokat, játékokat, háztartási eszközöket készítettek belőle. Ezt számos jó tulajdonsága tette lehetővé: a belőle készített termékek átlátszók, csillogó a felületük; a polimernek viszonylag nagy az ütésállósága, a vegyszerállósága, kevésbé érzékeny a feszültségrepedésre; villamosan szigetel, de az elektrosztatikus töltést gyorsan elveszti; könnyen színezhető, jól nyomtatható, bevonható, ragasztható. Alapanyaga, a cellulóz – amelyből acetilezéssel és azt követő részleges hidrolízissel állítható elő – korlátlanul rendelkezésre áll. Üvegesedési hőmérséklete (T_g -értéke) 160–180 °C között van, jóval magasabb, mint a legtöbb biopolimeré (a politejsavé pl. 55–60 °C). Mechanikai és termikus tulajdonságai összevethetők a polipropilénnel (PP) (1. táblázat).

Néhány biopolimer és egy PP kopolimer mechanikai és termikus tulajdonságai

Tulajdonság	Egység	CA ^{1/}	PLA ^{2/}	PHA ^{3/}	PP ^{4/}
Húzószilárdság	MPa	54,24	25,9	25	16
Szakadási nyúlás	%	9,7	8,1	4	31
Húzómodulus	MPa	2598	2980	3000	1122
E-modulus	MPa	2737	2850	2000	1109
Hajlítószilárdság	MPa	59,5	44	40	24,3
Izod ütésállóság ^{5/}	J/m	96	144	26	81
HDT ^{6/}	°C	77	65	77	90

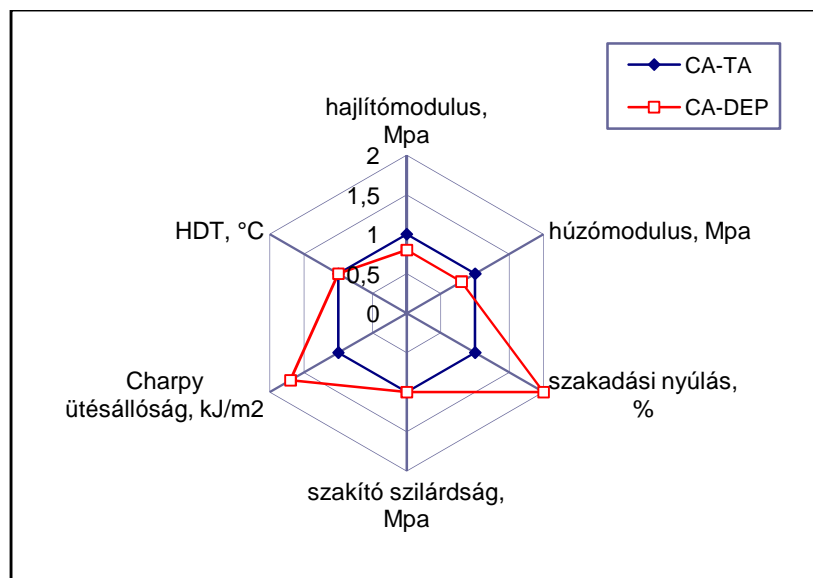
^{1/} cellulóz-acetát, XACE 122, Celanese; ^{2/} politejsav, Ingeo 3801X, NatureWorks; ^{3/} poli(hidroxi-alkanoát), Mirel 1003-F1005; Metabolix; ^{4/} polipropilén, kopolimer, Lyondell Basel; ^{5/} hornyolt próba testen mérve; ^{6/} 0,45 MPa terhelés alatti behajlás hőmérséklete.

A CA tulajdonságait könnyű módosítani, más polimerek hozzákeverésével, kompaundálással. Eredetileg 50 °C-os HDT értékét pl. akár 100 °C-ra is lehet növelni. Biodegradálhatósága a „tartós”-tól, (lebomlása kb. 5 év alatt következik be) a „komposztálható” besorolásig (ASTM D6400 vagy EN 14995 szabvány szerint vizsgálva 180 nap alatt épül le) variálható.

A CA-t gyártó Celanese cég kutatói azt vizsgálták, hogy hogyan lehetne a PP-t CA-val társítani. Egy ilyen keverék „zöldebbé” tenné a kőolajalapú PP-t (kevesebb fosszilis energiaforrást használnának fel, emellett csökkenne a szén-dioxid-emisszió is.) Vizsgálták a lágyítók hatását; a keverékekbe a Sigma Aldrich cég dietil-ftalátját (DEP) és (a ftalátok körüli vita miatt) élelmiszeripari alkalmazásra is engedélyezett triacetinjét (TA, szinonimái: 1,2,3-triacetoxi-propán, 1,2,3-triacetil-glicerol, gliceril-triacetát) vitték be. A polimerkeverékekben a Lyondell Basell egy autóiparban alkalmazott PP kopolimerjét használták fel (folyási száma 210 °C-on 2,16 kg terheléssel mérve 21 g/10 min). A keverékek egy részébe kompatibilizálószer is adagoltak. Valamennyi keveréket kétcsigás laboratóriumi extruderben készítették el.

A 20, 28, 30 vagy 32% DEP-t tartalmazó CA mechanikai tulajdonságai arra utaltak, hogy a lágyító mennyiségének növelése jelentősen csökkenti a fröccsöntött próbatestek húzószilárdságát, húzó- és hajlítómodulusát, növeli viszont az ütésállóságot és a szakadási nyúlást. A lágyító típusának kisebb a jelentősége. Az 1. ábrán látható, hogy a TA-val és a DEP-vel lágyított minták szilárdsága és modulusai gyakorlatilag azonosak voltak, de a DEP-vel lágyított mintáknak a nyúlása és hornyolt próbatesten mért Charpy ütésállósága kicsit magasabb volt.

A PP erősítésére alkalmazott üvegszálakat több helyen próbálják cellulózszállakkal helyettesíteni. Ennek előnye lenne a biobázisú anyagok magasabb részaránya a kompaundokban, továbbá a kompaundok sűrűségének csökkenése. A Celanese kutatócsoportja ezzel szemben a CA-t mint hőre lágyuló műanyagot próbálta társítani a PP-vel.



1. ábra Azonos mennyiségű TA-val és DEP-vel lágyított CA egymáshoz viszonyított mechanikai és termikus tulajdonságai

A polimerkeverékek alapja a megjelölt PP kopolimer volt, amelyet 20, 25 vagy 50% CA-val dolgoztak össze. A keverékek egy részéhez összeférhetőséget javító adalékot is adtak (X1C és X2C). Az elkészített keverékek összetételét a 2. táblázat szemlélteti. A tiszta PP-t és tiszta CA-t ugyanolyan feldolgozási műveleteknek vetették alá, mint a keverékeket, és ezek után hasonló módon vizsgálták a tulajdonságaikat, amelyek a 2. ábrán láthatók. Ugyanezeknek a keverékeknek a húzómodulusa és a hajlítómodulusa MPa-ban a következő volt: CA: 1580, 1720; PP: 1120, 1100; 20%: 1250, 1340; 25%: 1180, 1200; 25% w/X1C: 1190, 1300; 25% w/X2C: 840, 870; 50% w/X1C: 910, 1000.

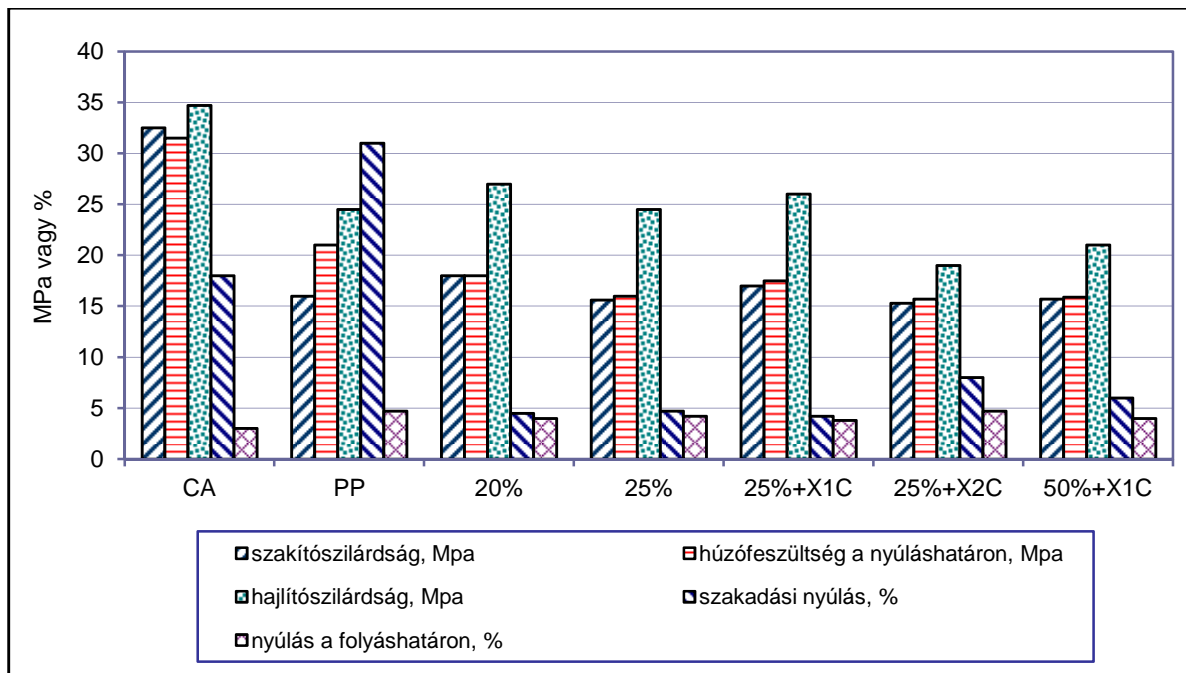
2. táblázat

A vizsgált cellulóz-acetát (CA), PP és keverékek jelölése

Jelölés	Összetétel
CA	tiszta cellulóz-acetát
PP	tiszta polipropilén
20%	PP 20% CA-val
25%	PP 25% CA-val
25% w/X1C	PP 25% CA-val + X1C adalékkal
25% w/X2C	PP 25% CA-val és X2C adalékkal
50% w/X1C	PP 50% CA-val és X1C adalékkal

A húzó és hajlító igénybevételkor a CA modulusai magasabbak voltak, mint a PP-é. 20 és 25% CA hozzákeverése után a PP modulusai kicsit nőttek, de a 25% CA-t

tartalmazó keverék valamivel alacsonyabb modulusokat mutatott, mint a 20%-ot tartalmazó, ami a tökéletlen összeférhetőséggel magyarázható. Ezt az X1C adalékkal sikerült kompenzálni. Az összeférhetőséget javító adalék nem befolyásolta az ütésállóságot és a szilárdsági értékeket. Jelentős mértékben növelte viszont keverékek folyási számát. Míg a 25% CA-t tartalmazó keverék MFI értéke azonos volt a PP eredeti értékével (20 g/10 min), X1C hatására ez 45, X2C hatására 40 g/10 min-ra nőtt. Ennek köszönhetően a keverék fröccsöntése könnyebbé válik, ill. több töltőanyagot képes felvenni.



2. ábra A tiszta polimerek és a PP/CA keverékek mechanikai tulajdonságai

PLA sztereo- és blokk-kopolimerek

A politejsav (PLA) biológiai lebonthatósága és speciális záróképesége révén számos területen vált népszerű műanyagká. Alkalmazzák az orvostechikában, a mezőgazdaságban és mindenekelőtt a csomagolástechnikában, de vannak már műszaki alkalmazásai is, készítenek belőle pl. számítógépházat és kenafrosttal (kenaf = rostmályva) erősített ajtóbélést gépkocsikba. Felhasználásának műszaki műanyagként korlátokat szabnak a gyenge termikus tulajdonságok, mindenekelőtt az alacsony hőalaktartóság, továbbá a nem kielégítő ütésállóság, de a csomagolástechnikában fő erényeként számon tartott biodegradálhatóságát is mérsékelni kellene. Az IAP kutatói a polimer szerkezetének módosításával, ún. *PLA sztereokomplexek (sc-PLA)*, ezen belül *sztereo-blokk-PLA (sb-PLA)* és szintetikus polimerek felhasználásával előállított *hibrid blokk-kopolimerek* kifejlesztésével próbálnak műszaki célokra alkalmas „harmadik generációs” tejsavakat létrehozni. Ezek elméleti felépítését a 3. ábra érzékelteti.

Sztereokomplex (sc-PLA)	
sztereo-blokk-kopolimer (sb-PLA)	
hibrid blokk-kopolimer (hb-PLA)	

3. ábra Az IAP-ben tervezett különleges PLA-k vázlatos szerkezete
 (① = PLLA egység, ② = PDLA egység, ③ = szintetikus monomeregység)

Az sc-PLA-ban – ez a PLA optikai izomerjeinek, a PLLA-nak és a PDLA-nak keveréke – racém kristályszerkezet alakul ki. (Olyan keverék, amely egyenlő arányban tartalmazza valamely optikailag aktív anyag (+) vagy/és (–) alakú összetevőit.) Az ilyen sc-kristályok olvadáspontja ($T_m = 230\text{ °C}$) kb. 50 K-nel magasabb, mint a homokristályos (hc) PLLA-é. Az sc-kristályok képződése elsősorban a PLA molekula-tömegének függvénye. Nagy molekulasúlyú PLA-k keverésekor az sc-kristályok képződését mindig hc-kristályok képződése kíséri. Ha az egyik vagy mindkét PLA-enantiomer (olyan optikailag aktív molekulák, amelyek egymás tükörképei) molekula-láncai megfelelően rövidek, kizárólag sc-kristályok alakulnak ki. Az alacsony molekulasúly miatt azonban a kapott sc-PLA-nak gyenge mechanikai tulajdonságai vannak.

Ennek ellensúlyozására határozták el az sb-PLA-k kifejlesztését, amelyekben az enantiomer PLA-láncok között kovalens épülnek ki. Ez molekuláris szinten könnyíti meg a keveredést és meggátolja a hc-kristályok képződését lehetővé tevő fázisszétválást. Eddig kétféle technológiát próbáltak ki sb-PLA-k szintetizálására: az L- és D-laktid kétféle gyűrűfelnnyílásos polimerizációját (ROP) és a közepes molekulasúlyú PLLA és PDLA keverékének szilárd fázisú polikondenzációját (SSP).

ROP eljárással maximálisan 20 000 g/mol molekulasúlyú (M_n , gélpermeációs kromatográfiával – GPC-vel – mérve) diblokk-sb-PLA-t tudtak előállítani. Ennek a terméknek az olvadáspontja 205 °C, homokristályokat nem tartalmaz, a PLLA és PDLA aránya 85/15 és 15/85 között van. Ezzel a módszerrel elméletileg elő lehet állítani nagy molekulasúlyú sb-PLA-t, de ehhez az elsőként szintetizált PLA-blokknak monomermentesnek kell lennie, ami technológiailag szinte megvalósíthatatlan.

A multiblokk-sb-PLA-t közepes molekulasúlyú PLLA és PDLA keverékből szilárd fázisú polikondenzációval szintetizálták. Az enantiomer polimerekből először sc-PLA képződik, amely fokozatosan alakul át sb-PLA-vá. A kétféle ROP eljárással ellentétben ez a szintézis technikailag kivitelezhető, de a reakcióidő 10–30 óra, ami elég kellemetlen.

Ennek ellenére reaktív extrúzióval készítettek sb-PLA-t ezzel az eljárással. Laboratóriumi kétszigás extruderbe 14 200 g/mol molekulatömegű PLLA- és 16 000 g/mol molekulatömegű PDLA-diolt vittek be 4,4'-metilén- biszfenil-izocianurát (MDI) tapadóanyag adalékolása mellett. A diolokat extrudálás előtt a megfelelő dilaktidokat ROP technológiát alkalmazva etilén-glikollal reagáltatták; a terméket iniciátorként használták fel. Az extruderbe adagolt PLLA és PDLA tömegarányát 80:20 és 20:80 között variálták. A kapott sb-PLA-k között a legmagasabb molekulatömeg 60 000 g/mol volt. A viszonylag nagy molekulatömeg azt bizonyította, hogy a telechelikus (reakcióképes végcsoportjaik révén polimerizáció után további kötések kialakítására képes) PLA-láncok között sűrűn nagyszámú kötés jött létre. Differenciál pásztázó kalometriával (DSC) mérve az sc-kristályok olvadáspontja 205 °C körül volt, a D:L aránytól függetlenül. Hc-kristályokra utaló csúcsot (140–160 °C közötti olvadáspontú anyag jelenlétét) a kromatogramon nem észlelték. Hasonló összetételű, de reaktív extrudálást nem kapott PLLA-PDLA keverékek kromatogramjain mindkét hőmérséklet-tartományban megjelent mindkét kristályos fázis olvadáspontjának csúcsa. A reaktív extrúzióval készített mintákban az sc-PLA jelenlétét széles szögű röntgenszórással is igazolták.

A minták mechanikai tulajdonságait az 50:50 arányú PLLD/PDLA sb-PLA keverékeken mérték. Mivel csak a hasonló molekulatömegű polimereken mért tulajdonságokat lehet egymással összevetni, referenciaanyagként két ugyancsak 50:50 PLLA/PDLA arányú, reaktív extrudálást nem kapott polimerkeveréket választottak ki. Ezek molekulatömege, M_n , 50000, ill. 20000 g/mol volt. A vizsgálati eredményeket a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

A reaktív extrudálással készített sb-PLA és sc-PLA, és az ilyen kezelést nem kapott PLLA 4042D keverék termikus és mechanikai tulajdonságai 115 °C-os temperálás után

Vizsgált minta	HDT-B, °C	Húzószilárdság MPa	Szakadási nyúlás %	Rugalmassági modulus, MPa
sb-PLA	143	30,8	1,6	2198
sc-PLA	140	13,9	0,5	2479
PLLA 4042D	60	68,4	5,6	2406

Látható, hogy a terhelés alatti behajlás hőmérséklete 80 K-nel nőtt a reaktív extrúzió hatására. A szakító szilárdság és a szakadási nyúlás ezzel szemben romlott, az sb-PLA-é valamivel kisebb mértékben, mint az sc-PLA-é. Jelenleg arra irányuló kutatásokat végeznek, hogy milyen molekulatömeg, optimális extrudálási paraméterek és csigafelépítés mellett lehetne a mechanikai tulajdonságokat növelni.

A kísérletek egy részében hibrid PLA blokk-kopolimereket állítottak elő. Ezeknek az a lényege, hogy a PLA-hoz szintetikus hőre lágyuló polimereket kevernek aból a célból, hogy növeljék a PLA hőalaktartóságát, rugalmasságát és szívósságát. Ez-

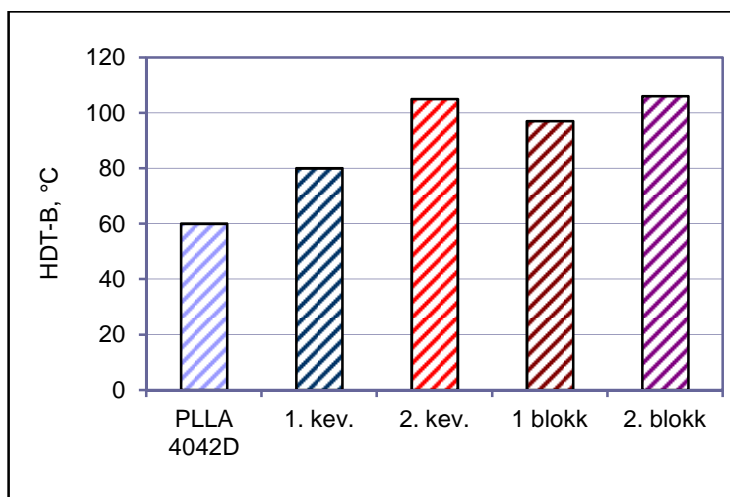
zel több helyen próbálkoznak, de az eddigi eredmények szerények, mert a polimerkeverékek többnyire könnyebben törnek, mint az alappolimer, aminek oka a gyenge összeférhetőség. Ezen blokk-kopolimerizálással próbáltak segíteni.

A kísérletekben társpolimerként polisztirolt választottak ennek magas, 100 °C körüli üvegesedési hőmérséklete (T_g érték) miatt. Első lépésként egy 30 000 g/mol molekulatömegű, hidroxil funkciós csoportokat tartalmazó PS makroiniciátort szintetizáltak sztirolból gyökös polimerizációval, adalékként egy hidroxifunkcionált azoiniciátor (V-50, gyártja Wako Chemicals) és egy hidroxifunkcionált láncátvivő (2-merkaptó-etanol) kombinációját alkalmazták. Ezzel az iniciátorral indították be ROP technikával az L,L-dilaktid polimerizációját. PLLA-ból és PS-ből felépülő AB típusú blokk-kopolimereket kaptak, amelyekben a PS aránya 10-35% között változott. GPC-vel igazolták, hogy a blokk-kopolimerizáció hatásfoka meghaladta a 90%-ot. A blokk-kopolimerek és a hagyományos keverékek összetétele és néhány tulajdonsága a 4. táblázatban található.

4. táblázat

A PLLA-b-PS diblokk-kopolimerek és keverékek összetétele

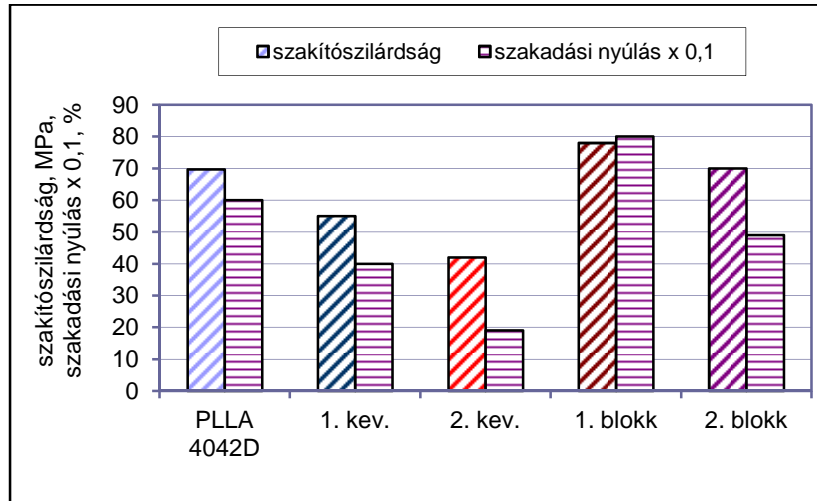
Minta jele	PS:PLA ^{1/} w/w%	M _n , PS ^{2/} , kD	M _n , PLA, kD	Együttesen M _n ^{2/} , kD
PLA 4042D	0:100	–	92 ^{2/}	–
1. keverék	10:90	30	92 ^{2/}	–
2. keverék	32:68	30	56 ^{2/}	–
1. blokk-kop.	11:89	30	67 ^{3/}	97
2. blokk-kop-	35:65	30	40 ^{3/}	70



4. ábra A tiszta PLLA és a PLA-PS keverékek, ill. blokk-kopolimerek terhelés alatti behajlási hőmérséklete

115 °C-on végzett temperálás után mérték a mechanikai tulajdonságokat és a hőalaktartóságot (4–5. ábra). A keverékek és a blokk-kopolimerek terhelés alatti lehaj-

lási hőmérséklete is magasabb volt a tiszta PLLA-énál, bár a blokk-kopolimerek valamivel jobbnak bizonyultak. Figyelemreméltó, hogy a PS-blokk már 10% tömegarány mellett is látványos javulást eredményezett. A blokk-kopolimerek előnye a mechanikai tulajdonságok vizsgálatakor már vitathatlanná vált.



5. ábra A tiszta PLLA és a PLA-PS keverékek, ill. blokk-kopolimerek szakítószilárdsága és szakadási nyúlása

Összeállította: Pál Károlyné

Budhavaram, N. K.; Bing Lu stb.: Cellulose acetate as a tunable bio-based engineered material = *Plastics Engineering*, 71. k. 3. sz. 2015. p. 28–34.

Hahn, M.; Lieke, A.: Erweitertes Marktpotenzial für PLA = *Kunststoffe*, 105. k. 4. sz. 2015. p. 100–103.