

Hőkezelési hőmérséklet hatása a nyújtott politejsav tulajdonságaira

Influence of heat treatment temperature on the properties of prestretched polylactic acid

CSÉZI Gergely¹, Dr. TÁBI Tamás^{1,2*}

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

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

Abstract

By stretching polymers at elevated temperatures, strength, modulus, and in some cases toughness can be increased. Further modification of properties can be achieved by post-stretch heat treatment due to the relaxation of residual stresses and, in the case of partially crystalline polymers, further crystallization or transformation of crystallites. In my work, I have investigated the stretching and annealing of biodegradable polylactic acid (PLA) from renewable sources, the effect of the stretching rate, and the annealing temperature.

Keywords: bioplastic, Poly(Lactic Acid) (PLA), stretching, heat treatment, mechanical properties

Kivonat

Polimerek emelt hőmérsékletű nyújtásával a szilárdság, modulus, és egyes esetekben a szívósság is növelhető. Nyújtás utáni hőkezeléssel további tulajdonságmódosítás érhető el, köszönhetően a maradó feszültségek relaxációjának, és részben kristályos polimerek esetén a további kristályosodásnak, vagy a kristallitok átalakulásának. Munkámban megújuló erőforrásból származó, biológiai úton lebontható politejsav (PLA – PolyLactic Acid) nyújtásával és hőkezelésével foglalkoztam, vizsgáltam a nyújtás mértékének, és a hőkezelés hőmérsékletének hatását.

Kulcsszavak: bioműanyag, politejsav (PLA), nyújtás, hőkezelés, mechanikai tulajdonságok

1. Bevezetés

A körforgásos gazdaság szemlélete egyre inkább a hétköznapjaink részévé válik, egyre több figyelmet fordítunk az ökológiai lábnyomunk csökkentésére, a környezet védelmére, így egyre nagyobb figyelem fordul a megújuló erőforrásból származó, biológiai úton lebontható műanyagokra (biopolimerekre), amelyekkel a kőolaj alapú, tömegpolimereket igyekszünk kiváltani, elsősorban a rövid életciklusú termékek esetén, mint a csomagolások [1, 2]. A politejsav (PLA – PolyLactic Acid) az egyik legígéretesebb ilyen biopolimer, amelyet keményítőből, vagy cukorból, fermentálással, majd gyűrűfelnyitások polimerizációval állíthatunk elő. Legnagyobb hátránya a fosszilis alapú társaival szemben, hogy a szakadási nyúlása és ütőszilárdsága kisebb (~3-7%; ~2-3kJ/m²), ugyanakkor versenyképes moduluszal (~3-3,5 GPa) és szilárdsággal (~60-65 MPa) rendelkezik [3, 4]. A polimereket, mivel hosszú, elsőrendű kötéssel kapcsolódó, láncba rendeződő építőegységekből álló molekulaláncok alkotják, ezért, ha valamilyen módszerrel ezeket az óriásmolekulákat irányba tudjuk rendezni (orientálni), akkor szilárdságuk és modulusok tovább növelhető. Ilyen módszer például az üvegesedési átmeneti hőmérséklet feletti mechanikus nyújtás [5]. Egyes polimereknek azonban nem csak a szilárdságuk és modulusuk nő, hanem a szakadási nyúlásuk is, mint például a polisztirol, vagy polikarbonát [6]. Egyes tanulmányok már beszámoltak arról, hogy a PLA az előbb felsorolt polimerekhez hasonlóan reagál az emelt hőmérsékletű nyújtásra, azaz megnő a szakadási nyúlása, de emellett a szilárdsága is növekszik [7-10]. A PS-hez és a PC-hez képest azonban a politejsav lehet amorf, vagy részben kristályos is, attól függően, hogy az öt felépítő két izomer, a D-, és L-tejsav milyen arányban van jelen a molekulaláncokban. Az iparban elérhető PLA-k kb. 15%, vagy annál kevesebb D-laktidot tartalmaznak. Minél kisebb ez az arány, azaz minél inkább csak L-tejsavból áll, annál gyorsabban tud kristályosodni, míg 12% felett a politejsavat amorfnak tekinthetjük. Amennyiben a PLA részben kristályos, nyújtás hatására kristályosodás is bekövetkezik, amely további javulást eredményezhet. Munkánk során az elérhető legkisebb D-laktid tartalmú (0,5%) PLA-

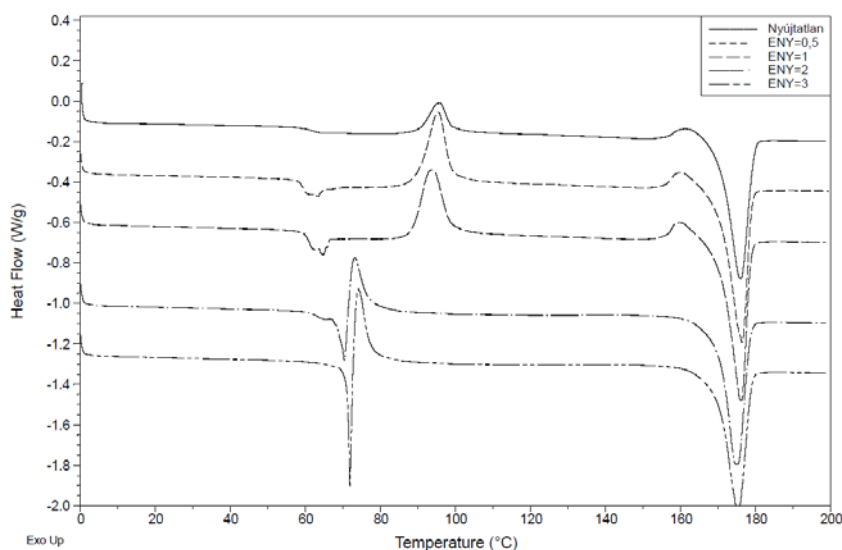
val dolgoztunk, amelyeket különböző mértékig előnyújtottunk 70 °C-on, majd DSC (Differential Scanning Calorimetry – Differenciális Pásztázó Kalorimetria) vizsgálatokból megállapítottuk, hogy az előnyújtás mértékének növelésével a hidegkristályosodási csúcshőmérséklet egyre csökken, ahol a leggyorsabban kristályosítható a próbatest. Kísérleteink során arra kerestük a választ, hogy ez a csökkenés vajon csak annak tudható-e be, hogy a nyújtott minta relaxálódik a mérés közben, és ez indukálja alacsonyabb hőmérsékleten a kristályosodást, vagy kényszer alatt is lecsökken, ahogyan a próbatesteket is kényszerre (zsugorodást gátolva) hőkezeljük. Emiatt a próbatestjeinket két különböző hőmérsékleten hőkezeltük: az egyik a nyújtatlan mintához tartozó hidegkristályosodási csúcshőmérséklet, a másik pedig az adott előnyújtású mintához tartozó saját csúcshőmérséklet (SH).

2. Felhasznált anyagok, vizsgálatok

A kísérlethez a Natureworks Ingeo 2500HP típusú, 0,5% D-laktid tartalmú PLA-t használtuk. A granulátumot először 85 °C-on 6 órán át szárítottuk forrólevegős szárítószekrényben, majd síkfőliát extrudáltunk belőle Labtech 25-30C extrúder és Labtech LCR300 síkfőliagyártó követőberendezés segítségével. Az extrúder csiga fordulatszáma 70 1/perc volt, a szerszám és a henger zónáinak a hőmérséklete pedig a szerszámtól a garatig: 215-215-210-200-190-180 °C. A követőberendezésen a Chillroll hőmérséklete 60 °C, sebessége 0,6 m/perc, az elhúzó hengerpár sebessége szintén 0,6 m/perc volt. Ezután a síkfőliából piskóta alakú próbatesteket stancoltunk ki, amelyeket Zwick Z050-es, hőkamrával ellátott szakítógéppel megnyújtottunk 70 °C-on, 3 perc hőntartás után $\varepsilon=0,5$; 1, 2, 3 (-) -ra 0,12 1/s sebességgel, majd szobahőmérsékletre hűtés után a mintákat DSC-vel megvizsgáltuk, majd a kiértékelés során kapott hidegkristályosodási csúcshőmérsékleteket felhasználva meghatároztuk a két hőkezelési hőmérsékletet. Az egyik hőmérséklet minden próbatest esetén 96 °C volt, amely a nyújtatlan minta hidegkristályosodási csúcshőmérséklete (T_{cc}), a másik minden próbatest esetén a saját nyújtási arányához tartozó T_{cc} , amely a nyújtás mértékével egyre csökken. A hőkezeléseket Yamato DKN 600-as kemencében végeztük, a kezelés hossza minden esetben 10 perc volt, a mintákat minden esetben leszorítókeretben rögzítettük, zsugorodásuk megakadályozása érdekében. A hőkezelés után a mintákat szobahőmérsékletre hűtöttük, majd eltávolítottuk a keretből, és mechanikai és termikus vizsgálatoknak vetettük alá. Szakításhoz Zwick Z005-ös 5kN-ig terhelhető szakítógépet használtunk, ékpályás befogókkal. A szakítás sebessége 5 mm/perc volt. A DSC vizsgálatokat 0-200 °C-ig, 5 °C/perc fűtési sebességgel végeztük TA Q2000 DSC mérőgéppel.

3. Eredmények

A vizsgálatainkat az előnyújtott, de még hőkezeletlen minták DSC mérésével kezdtük, hogy megállapítsuk a hidegkristályosodási csúcshőmérsékletüket.



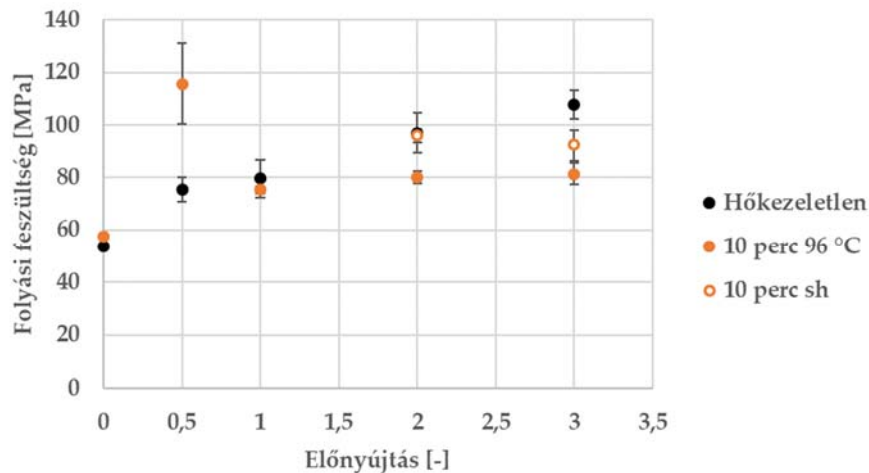
1. ábra

A különböző mértékben előnyújtott minták DSC görbéi

Az 1. ábrán látható, hogy az előnyújtást el nem szenvedett mintához képest 0,5-ös előnyújtásnál nincs változás, 1-esnél 96 °C-ról 93 °C-ra csökkent, míg további nyújtás hatására 2-es és 3-as előnyújtásnál 73-74

°C-ra esik a hidegkristályosodási csúcshőmérséklet. Ezek alapján $\varepsilon=1$ előnyújtásig csak 96 °C-on hőkezeltük a mintákat, $\varepsilon=2$ és 3 előnyújtások után pedig 96 °C-on, illetve saját hidegkristályosodási csúcshőmérsékletükön (SH) 74 °C-on is.

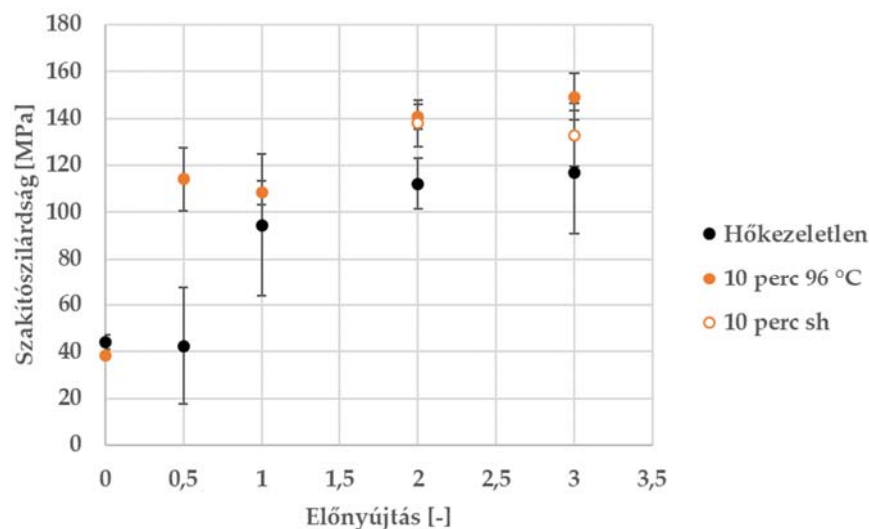
A hőkezelések után szakítóvizsgálattal elemeztük a mechanikai tulajdonságok változását. A 2. ábrán a folyási feszültségek értékei láthatók.



2. ábra

Folyási feszültségek alakulása az előnyújtás függvényében különböző hőkezelési módok esetén.

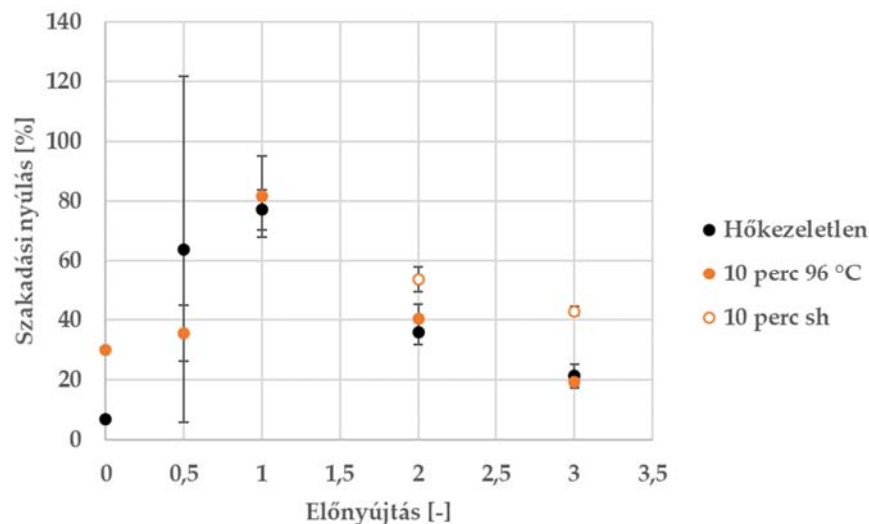
Hőkezelés hatására $\varepsilon=0,5$ előnyújtás mellett a folyási feszültség ugrásszerűen megnő, nagyobb előnyújtások mellett azonban egyre inkább csökkenő tendenciát mutat a hőkezeletlen mintákhoz képest. A saját hőmérsékleten való hőkezelés nagyobb nyújtási arányokon a folyási feszültséget kevésbé csökkentette.



3. ábra

Szakító szilárdságok alakulása az előnyújtás függvényében különböző hőkezelési módok esetén.

A szakító szilárdságok azonban az előnyújtott minták esetén minden esetben nőttek (3. ábra). $\varepsilon=2$ előnyújtás mellett a szilárdsági értékek azonos mértékben nőttek, míg 3-as előnyújtás esetén a 96 °C-on hőkezelt minta szilárdsága lett a legnagyobb, ahogy az összes minta közül is.

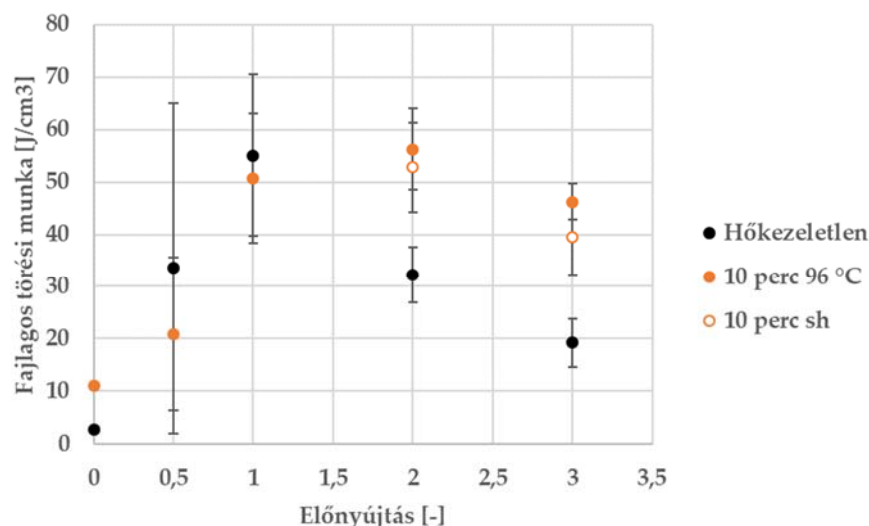


4. ábra

Szakadási nyúlások alakulása az előnyújtás függvényében különböző hőkezelési módok esetén.

A szakadási nyúlásokat az előnyújtott minták esetén a 96 °C-os hőkezelés $\epsilon=0,5$ -nél csökkentette, nagyobb előnyújtások esetén nem változtatta szignifikánsan, míg a saját hőmérsékletükön hőkezelt minták szakadási nyúlása jelentős mértékben javult (4. ábra). A rendkívül nagy szórás $\epsilon=0,5$ esetén a fizikai öregedésnek nevezett jelenségnek lehet köszönhető. Ha megfigyeljük a nyújtatlan $\epsilon=0$ referencia értékeket, akkor láthatjuk, hogy hozzájuk képest a nyújtott minták átlagértékei mind magasabbak, a nyújtás ugyanis megakadályozza ezt a jelenséget, és egy fizikai öregedésre nem hajlamos polimerhez hasonló csökkenő tendenciát mutat a növekvő előnyújtás függvényében. A politejsav szakadási nyúlása közvetlenül extrúzió után 140-160%, amely néhány óra elteltével 5-10%-ra csökken. $\epsilon=0,5$ előnyújtás esetén a 120%-os és az 5-10% szakadási nyúlás egyszerre van jelen a mintákban a nyújtás utáni 1 nap-1 hét időintervallumban. Ezt a szórást a hőkezelés stabilizálja, nagyobb nyújtások esetén pedig már maga az orientáció, és az általa indukált kristályosodás, amely egyfajta fizikai térhálót képez a molekulaláncok között.

A fajlagos törési munkákat (5. ábra) a hőkezelés $\epsilon=1$ -ig kisebb mértékben csökkentette, afelett nagyobb mértékben növelte a hőkezeletlen mintákhoz képest. A 96 °C-os hőkezelés nagyobb szívósságot eredményezett, mint a saját hőmérsékleten történő hőkezelés.



5. ábra

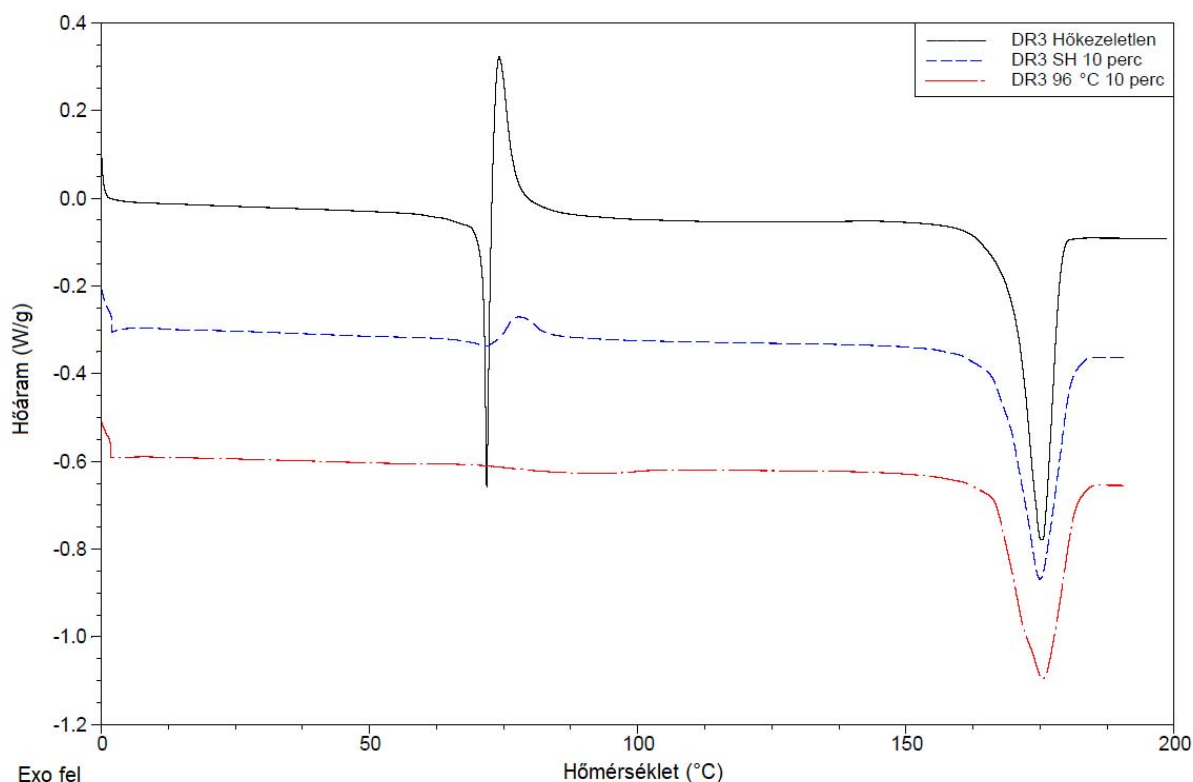
Fajlagos törési munkák alakulása az előnyújtás függvényében különböző hőkezelési módok esetén.

Az $\epsilon=3$ előnyújtás mellett mért kristályos részarányok sorrendje (1. táblázat) megegyezik a fajlagos törési munkák és szakítószilárdságok sorrendjével, míg a folyási feszültség esetén ez a sorrend megfordul.

Típus	Kristályos részarány [%]
Hőkezelt (ε=3)	49,7
SH 10 perc (ε=3)	53,3
96 °C 10 perc (ε=3)	58,6

1. táblázat

Kristályos részarányok alakulása ε=3 előnyújtás mellett, különböző hőkezelési módok esetén.



6. ábra

Hőkezelt és hőkezeltlen ε=3 előnyújtású minták 1. fűtési görbéi DSC-ben

A 6. ábrán látható ε=3 előnyújtású minták DSC görbéin látszik, hogy a hőkezelés hatására T_g utáni relaxációs hullám eltűnik, azonban a hidegkristályosodási csúcs csak a 96 °C-os hőkezelést követően tűnik el, ezért is magasabb a kristályos részaránya. A T_g a 96 °C-on történő hőkezelés hatására a görbe alapján tovább nőtt.

Összefoglalás

Összehasonlítva a két hőkezelési hőmérséklet hatását, a vizsgálatok alapján azt a következtetést vontuk le, hogy a saját hőmérsékleten történő hőkezelés a szakadási nyúlást növeli jobban, míg a 96 °C-on, azaz az alapnyagra jellemző hidegkristályosodási csúcshőmérsékleten végzett hőkezelés a szilárdságot, a szívósságot és a kristályos részarányt növeli jobban. Emellett a hőkezeléssel stabilizálható, a szakadási nyúlások értékében tapasztalt nagy ingadozás ε=0,5 előnyújtás esetén, az átlagérték csökkenése árán, ugyanakkor a szilárdsági értékeket növeli.

Köszönetnyilvánítás

A munkát a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) PIACI-KFI pályázata (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-22-5 kódszámú Új

Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

1. Tabi T., *Biodegradable bio-based plastics: Compostable or recyclable?* Express Polymer Letters, 2022. **16**: p. 115-115.
2. Baranwal, J., et al., *Biopolymer: A Sustainable Material for Food and Medical Applications*. Polymers, 2022. **14**(5): p. 983.
3. Tsuji, H., *Poly(Lactic Acid)*, in *Bio-Based Plastics*. 2013. p. 171-239.
4. Garlotta, D., *A Literature Review of Poly(Lactic Acid)*. Journal of Polymers and the Environment, 2002. **9**(2): p. 63-84.
5. Ward, I.M., *Structure and properties of oriented polymers*. 1997: Springer Science & Business Media.
6. Zartman, G.D., et al., *How Melt-Stretching Affects Mechanical Behavior of Polymer Glasses*. Macromolecules, 2012. **45**(16): p. 6719-6732.
7. Kokturk, G., et al., *Evolution of phase behavior and orientation in uniaxially deformed polylactic acid films*. Polymer Engineering & Science, 2002. **42**(8): p. 1619-1628.
8. Zhang, X., et al., *Structure variation of tensile-deformed amorphous poly(l-lactic acid): Effects of deformation rate and strain*. Polymer, 2011. **52**(18): p. 4141-4149.
9. Razavi, M. and S.-Q. Wang, *Why Is Crystalline Poly(lactic acid) Brittle at Room Temperature?* Macromolecules, 2019. **52**(14): p. 5429-5441.
10. Chen, Y., et al., *Impact of d-isomer content on the microstructure and mechanical properties of uniaxially pre-stretched poly(lactic acid)*. Polymer, 2020. **186**: p. 122022.