

## Nézzük meg alaposabban, milyenek is a biodegradálható polimerek

A biodegradálható műanyagokat azért fejlesztették ki, hogy a világot előzőnlő műanyag hulladék mennyiségét csökkentsék. Ezeknek a műanyagoknak azonban felhasználásuk időtartama alatt sok más igényt is ki kell elégíteniük, természetesen megfelelő mechanikai tulajdonsággal kell rendelkezniük, és – a kőolaj alapú polimerekéhez hasonlóan – még éghetőségüket is mérsékelni kell. Egy amerikai kutatócsoport azt vizsgálta, hogy hogyan alakul szilárdságuk, merevségük, ütésállóságuk különböző körülmények között, egy japán kutatócsoport pedig azt, hogy működnek-e bennük a korszerű éégsgátlók.

*Tárgyszavak: biodegradálható anyagok; biopolimer; megújuló forrás; mechanikai tulajdonságok; politejsav; poliamid; kompaundálás; éghetőség.*

A részben vagy egészben növényi alapanyagból készített és természetes környezetben lebomlani képes, ún. biodegradálható műanyagokból készített mezőgazdasági fóliák és a gyorséttermek eldobható tányérjai, dobozai, poharai mindennapi életünk részeivé váltak. Japánban biodegradálható polimerekből villamosipari és irodai eszközöket is gyártanak. Ezeknek az anyagoknak a kőolaj alapú polimerekkel összehasonlítva vannak előnyei és hátrányai is.

A növények többféle természetes biopolimert termelnek, elsősorban keményítőt, cellulózt és fehérjét. (Meg kell jegyezni, hogy „biopolimer”-nek nevezik a részben vagy egészben megújuló forrásból készített, többnyire biodegradálható műanyagokat, de használják ezt a megjelölést a kőolajból szintetizált, de biodegradálhatóvá tett termékekre, sőt a növényi alapú, de nem biodegradálható műanyagokra is, pl. a cukornádból nyert alkoholból előállított polietilénre. *A következőkben a „biopolimer” a megújuló növényi forrásból származó és biodegradálható anyag szinonimájaként szerepel a szövegben.*) Ezeknek a természetes polimereknek a mechanikai tulajdonságai általában gyengébbek, mint a szintetikus polimereké, de lágyítóval, erősítőszállakkal ez ellensúlyozható. Az ilyen keverékek (kompaundok) már megközelítik, elérik, néha meg is haladják a hagyományos műanyagok szilárdságát. Számos biokompozit alapanyaga növényi rost, pl. a megőrölt cukornád növényi maradéka (bagasse) vagy a bambuszrost, amely cellulózt, lignint és hemicellulózt tartalmaz. Az utóbbinak jobb az erősítő hatása, mint az előbbinek. A biokompozitok hátránya, hogy legtöbbször növényi alapanyagból kémiai módszerekkel előállított polimerek képezik a mátrixot, és nem a növények eredeti nagy molekulájú összetevői.

Ma már sok különböző típusú biodegradálható műanyag van forgalomban. Közülük az *alifás poliészterek* mechanikai tulajdonságai és hőállósága háztartási használati cikkek gyártására is alkalmassá teszi őket. Ezek a műanyagok könnyen feldolgozhatók, és bizonyos enzimek le tudják bontani őket. Legismertebb közülük a *politejsav* (PLA, polylacton). Ennek monomerjét a keményítő fermentálásával állítják elő, a tiszta polimert polikondenzációval gyártják. Az utóbbi időkben jelent meg a PLA egy nagy molekulatömegű változata, amelynek szerkezete révén nedves környezetben is hosszabb az élettartama, mint a szokásos PLA-é.

A tiszta *keményítő* nedves környezetben gyorsan leépül, ha vinil-alkoholt kevernek hozzá, nő a stabilitása. Ára hasonló a tömegműanyagokéhoz. Fontos változata az ún. hőre lágyuló keményítő (TSA, thermoplastic starch), amely viszont elég törékeny, de vízzel vagy glikollal lágyítható.

Mikroorganizmusok közreműködésével, növényi hulladékból állítják elő a *poli(hidroxi-butirát)*-okat (PHB), amelyek tulajdonságai hasonlóak a tömegműanyagokéhoz. A P(3HB) rugalmassági modulusa és húzószilárdsága pl. megegyezik a poli-propilénnel, de szakadási nyúlása kisebb. Néhány biodegradálható polimer (PLA, PHB) E-modulusa általában magasabb (3–4 GPa) a hőre lágyuló műanyagokénál (PP, PVC: 1–2,5 GPa), szilárdságuk azonban kisebb.

Egy amerikai kutatócsoport az USA több gyorséttermi láncából gyűjtött össze ott használatos tálalóeszközöket, és az ezekből kivágott próbatesteken mérte a mechanikai tulajdonságokat és ezek változását különféle környezeti hatások után. Egy japán kutatócsoport pedig biodegradálható és hagyományos polimerekből készített villamosipari célra szánt keverékeket, amelyeknek mechanikai tulajdonságai mellett éghetőségük csökkenthetőségét is tanulmányozta.

## **Biodegradálható gyorséttermi edények mechanikai tulajdonságainak vizsgálata**

A Worcester Polytechnic Institute (Worcester, MA, USA) munkatársai kutatási program keretében próbálták meg körüljárni néhány biodegradálható műanyag mechanikai tulajdonságait és azok függését a környezeti hatásoktól. Vizsgálataikat nem granulátumból készített próbatesteken végezték, hanem az USA különböző gyorséttermi láncáiból szereztek be különböző eldobható tálalóeszközöket (tányérokat vagy filmzsanérral zárható dobozokat), és ezek sík felületeiből vágták ki a próbatesteket. Az edények között hagyományos polisztirolból (PS) készített tányérok is voltak, ezeket referenciamintának tekintették. Az edények falvastagsága egységesen 0,6 mm körül volt, a 100x13 mm méretű pálcákat a legnagyobb rendezettség irányában vágták ki. A minták jelölése és alapanyaga az *1. táblázatban* látható.

A mechanikai tulajdonságokat az *ASTM D882-10* szabvány szerinti húzóvizsgálatból határozták meg 3–10 próbatest átlagként.

A minták megérkezése után közvetlenül kivágott próbatesteken mért rugalmassági modulusot, folyáshatáron mért feszültséget, szakítószilárdságot és szakadási nyúlást a *2. táblázat* tartalmazza.

A mechanikai tulajdonságok vizsgálatához alkalmazott biodegradálható eszközök anyaga, formája és gyártója

Minta jele	Alappolimer	Kereskedelmi név és forma	Gyártó (USA)
A	bagasse	cukornád hulladék, doboz	ECO Products Boulder, CO
B	bagasse, bambusz	Earth Choice, bagassekeverék, tányér	Pactiv, Lake Forest, IL
C	bagasse, bambusz, szalma	Be Green Light, tányér	Be Green Packaging, Santa Barbara, CA
D	papírzagy (Fiber Pulp)	Earth Choice, szálzagy, doboz	Pactiv, Lake Forest, IL
E	PLA	átlátszó, doboz	ECO Products, Boulder, CO
F	PS (polisztirol)	átlátszó, referenciaanyag, doboz	Pactiv, Lake Forest, IL
G	burgonyakeményítő	TaterWare, tányér	Earth-To-Go, Sunriver, OR
H	búzaszalma	Be Green Light, doboz	Be Green Packaging, Santa Barbara, CA

Megjegyzés: a bagasse a cukornád összezúzása és a cukorlé kicsepegtetése után visszamaradó növényi massa, magyar neve nincs. A B minta bagasse és bambuszrost (bamboo bulrush, ez semleges és savas mosószerrel kezelt szálakat, hemicellulózt, cellulózt, lignint és hamut tartalmaz) keveréke; a C minta ezeken kívül búzaszalmát (lignint, hemicellulózt és cellulózt) is tartalmaz. A D minta használt papírból kapott pép. Az F jelzésű polisztirol kőolajalapú referenciaanyag. A G minta keményítőtől gyártott polimer.

*Alapállapotban* a politejsav (E minta) szakítószilárdsága volt a legnagyobb. Valamennyi biodegradálható minta meglehetősen törékenynek bizonyult, legnagyobb szakadási nyúlást (2,6%-ot) a szalmaalapú H mintán mértek, ennek szakítószilárdsága (36 MPa) is meghaladta a polisztirol referenciamintáét (11,8 MPa). Legkisebb szakítószilárdságot a papírpépből (D minta) és a keményítőtől (G minta) készített edények adták. Ugyancsak a szalmaalapú edény rugalmassági modulusa volt a legnagyobb és a papírpépből sajtolté a legkisebb. A biodegradálható műanyagokból készített edények alapállapotban mért mechanikai tulajdonságai azonban összevethetők a PS referenciamintán mért értékekkel, sőt a rostos alapanyagokból gyártottak felül is múlták azokat.

A próbatestek egy részét a *photodegradáció* megfigyelésére 15 percig 360 nm hullámhosszú *UV fényel* sugározták be, ami megfelel kb. negyedéves vagy kb. 90 napos szabadtéri kitételnek. Ez az igénybevétel jelentősen csökkentette a biodegradálható anyagok szakítószilárdságát (MPa-ban A: 7, B: 4,9, C: 4,6, D: 3,1, E: 7, F: 8, G: 1,4, H: 5). A szalma, a politejsav, a bagasse és a bambusz keveréke, a keményítő különösen érzékenynek bizonyult erre a kezelésre. A politejsav (E minta) rugalmassági modulusa 80%-kal, szakítószilárdsága majdnem 90%-kal lett kisebb. A PLA-ban a sugár-

zás valószínűleg iniciálta az észtercsoportok hidrolízisét és gyorsította a degradációt. A biodegradálható anyagok a papírpép kivételével mind erősebben sérültek az UV fény hatásától, mint a polisztirol referencianyag.

2. táblázat

A gyorséttermi edényekből kivágott próbatesteken érkezés után (alapállapotban) és 3 heti 100 °C-os öregítés után mért mechanikai tulajdonságok

Minta jele	Rugalmassági modulus, GPa	Feszültség a nyúláshatáron, MPa	Szakítószilárdság, MPa	Szakadási nyúlás, %
<b>Mért értékek alapállapotban</b>				
A	3,8 ± 0,2	8,9 ± 4,3	12,6 ± 8,9	1,5 ± 0,6
B	3,0 ± 0,2	6,3 ± 1,4	21,8 ± 8,1	1,4 ± 0,2
C	3,7 ± 0,2	6,2 ± 0,3	18,9 ± 2,7	1,2 ± 0,0
D	0,5 ± 0,1	1,7 ± 0,4	4,6 ± 0,7	2,1 ± 0,2
E	4,3 ± 0,0	7,0 ± 0,4	58,0 ± 5,7	2,4 ± 0,5
F	1,1 ± 0,3	3,7 ± 1,0	11,8 ± 1,3	1,5 ± 0,4
G	1,1 ± 0,1	5,5 ± 0,9	6,7 ± 0,6	1,7 ± 0,3
H	4,6 ± 1,6	4,3 ± 0,2	36,2 ± 6,0	2,6 ± 0,3
<b>Mért értékek háromheti hőöregítés után</b>				
A	5,0 ± 0,8	5,0 ± 0,0	30,5 ± 10,2	1,2 ± 0,5
B	0,8 ± 0,1	2,3 ± 0,7	5,7 ± 0,4	1,4 ± 0,0
C	0,7 ± 0,0	1,3 ± 0,0	2,7 ± 0,5	0,6 ± 0,1
D	3,5 ± 0,6	14,8 ± 1,5	20,4 ± 2,8	1,4 ± 0,3
E	—	—	—	—
F	4,2 ± 0,5	10,6 ± 0,0	13,5 ± 4,4	0,4 ± 0,13
G	—	—	—	—
H	1,2 ± 0,3	6,6 ± 4,4	12,1 ± 2,5	1,7 ± 0,1

F: referenciaminta.

A nedvesség hatását az ASTM D7191-10 szabvány előírásainak megfelelően vizsgálták. A próbatesteket 24 óra hosszat vízben áztatták, majd szárazra törlés után 72 óra hosszat deszikkátorban pihentették. Az ezután mért szakítószilárdságok MPa-ban: A: 5, B: 4,4, C: 4, D: 3, E: —, F: 13,5, G: 1,9, H: 9,2. A biodegradálható anyagok az UV sugárzásnál kisebb mértékben, de nedvességre is sokkal érzékenyebbek, mint a polisztirol, amelynek a szakítószilárdsága még nőtt is az alapállapothoz képest. A bagasse-tartalmú edények szakítószilárdságuk 80-85%-át veszítették el, aminek oka, hogy a cukornádak biomasszája különböző arányban tartalmaz hidrofób lignint és vízben oldódó hemicellulózt. A keményítőalapú polimerek ugyancsak hidrofíl jellegűek.

A vizsgált anyagok mechanikai tulajdonságainak hosszú idő alatt bekövetkező változásainak becslésére *mesterséges öregítést* alkalmaztak, azaz három hétig 100 °C-os szárítószekrényben tartották a próbatesteket, majd lehülésük után végezték el velük a húzóvizsgálatokat. Az idő-hőmérséklet összefüggés kiszámításához az Arrhenius függvény következő formáját használták:

$$t_2 = t_1 \exp \left[ \frac{Q}{8,313} \left( \frac{1}{298} - \frac{1}{373} \right) \right]$$

ahol  $t_1$  a 100 °C-on végzett öregítés időtartama, ez esetben három hét,  $t_2$  az azonos mértékű öregedés időtartama szobahőmérsékleten,  $Q$  az aktiválási energia, ebben az esetben 26200 J/mol. A számítások szerint a biodegradálható anyagok szobahőmérsékleten hat hónap alatt öregednének annyit, mint a gyorsított öregítés alatt.

A mesterséges öregítés után mért mechanikai értékeket ugyancsak a 2. táblázat tartalmazza. Látható, hogy a szakadási nyúlást az öregítés nem befolyásolja erősen, mivel a vizsgált anyagok már eredetileg is elég merevek voltak. A bioanyagok többségének szakítószilárdsága kisebb volt, mint az alapállapotban mért érték. A B minta rugalmassági modulusa 3-ról 0,8 GPa-ra, szakítószilárdsága 21,8-ről 5,7 MPa-ra, a C minta rugalmassági modulusa 3,7-ről 0,7 GPa-ra, szakítószilárdsága 18,9-ről 2,7 MPa-ra esett le. Feltehető, hogy a cellulózt, lignint, hemicellulózt tartalmazó rostos anyagokban az öregedés alatt lánc-törédelés lép fel, a csökkenő molekulatömeg pedig a mechanikai tulajdonságok gyengülését vonja maga után. A polisztirol és a D-minta (pápirpép) modulusa és szakítószilárdsága ezzel szemben növekedett, ami a degradáció során párhuzamosan bekövetkező térhálósodásra utal.

Összefoglalva megállapítható, hogy a biodegradálható anyagok három fő csoportba oszthatók: a cellulóztartalmúakra, a tejsavalapúakra és a keményítőalapúakra. *A környezeti hatásokat a cellulóztartalmúak tűrik a legjobban, a keményítőalapúak a legrosszabbul.* A sok keményítőt tartalmazó búzaszalma UV fény hatására szakítószilárdságának 85%-át, a cellulózban dús bagasse csak 45%-át veszítette el. Hasonló arányú változások következtek be nedvesség hatására is. Ebből az következik, hogy a keményítőalapú anyagokat megfelelő adalékokkal kell erősíteni, hogy nagyobb eséllyel helyettesíthessék a szintetikus műanyagokat.

## **Csökkentett éghetőségű PLA/PA keverékek fejlesztése Japánban**

Japánban villamosipari és irodai eszközöket is készítenek biodegradálható műanyagból. Mivel a PLA önmagában könnyen és ridegen törik, hőállósága sem kielégítő, kifejlesztettek egy 30% PLA-t tartalmazó PC-keveréket, amellyel a korábban alkalmazott, tisztán kőolajalapú PC/ABS keveréket helyettesíthetik.

Bizonyos termékektől elvárják azt is, hogy ne legyenek tűzveszélyesek, anyagukba ezért éégsgátlót, mégpedig halogénmentes éégsgátlót is be kell dolgozni. Egy kutatócsoport (tagjai az Osaka Resin Industry Co., az Energy Technology Laboratories



Osaka Gas Co., a Kyoto Institute of Technology és az Osaka Gas Chemicals Co munkatársai) azt a feladatot kapták, hogy olyan 30%-nál több PLA-t tartalmazó kompaundot fejlesszenek ki, amelyből villamos háztartási eszközök és gázkészülékek alkatrészeit is el lehet készíteni, és amelyek kielégítik az ezekre vonatkozó éghetőségi követelményeket is.

Minta jele	Összetétel: PLA/PA11/komp./égésgátló
1	100/0/0/0
2	100/50/0/0
3	100/50/25/0
4	100/50/25/20 PX200
5	100/50/25/25 PX200
6	100/50/25/30 PX200
7	100/50/25/35 PX200
8	100/50/25/50 PX200
9	100/50/25/75 PX200
10	100/50/25/100 PX200
11	100/50/25/25 AP422
12	100/50/25/50 AP422
13	100/50/25/100 AP422
14	Ecodear V554X51

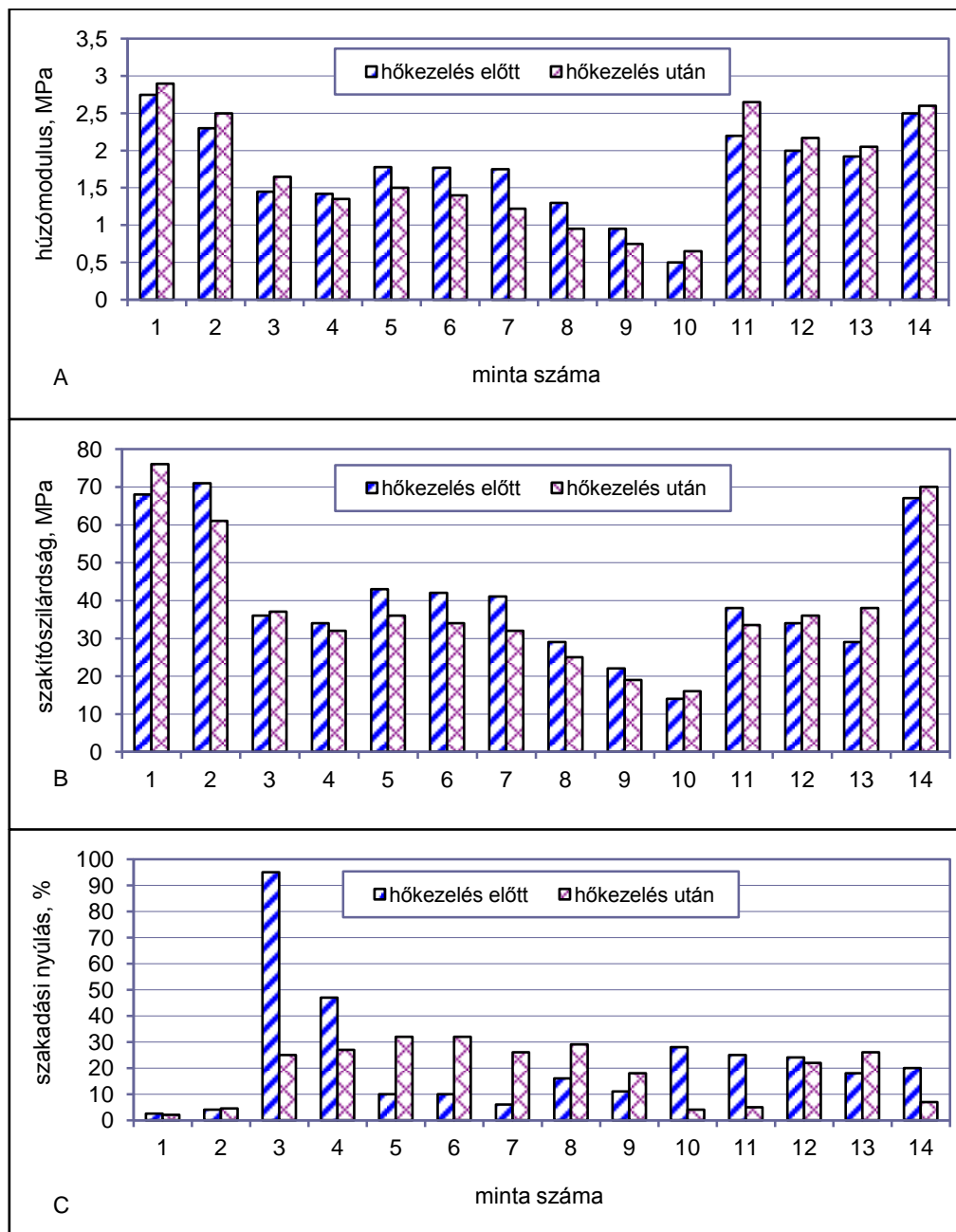
A kutatók polimerként a PLA (*Terramac TE-2000*, gyártja Unitika Ltd.), és a poliamid 11 (Rilsan BMN PA11) párost választották ki. Ehhez összeférhetőséget javító reaktív adalékot (kompatibilizátort) adtak, amely a PLA-hoz és a PA11-hez is kötődik. Kétféle halogénmentes égésgátlóval dolgoztak. A *PX200* a foszforsav egy poliésztere (gyártja Daihachi Chemical Industry Co.), az *AP422* ammónium-polifoszfát (a japán Clariant KK terméke.) Előkísérletek alapján döntötték el, hogy a PLA és a PA11 tömegaránya a keverékekben 100/50 lesz, és 25 tömegarányban viszik be a kompatibilizátort (amelyről bővebb információt nem adtak.). Az égésgátlókat növekedő részarányban adagolták. Összesen 13-féle PLA alapú keveréket készítettek, a 14. minta referenciaanyagként a már említett 30% PLA-t tartalmazó PLA/PC keverék volt, márkanéve *Ecodear*

*V554X51* (gyártja Toray Industries Inc.). A keverékek jelölését és összetételét lásd a keretben; az első szám a PLA, a második a PA11, a harmadik a kompatibilizálószer, a negyedik az égésgátló részaránya a PLA-ra vonatkoztatva.

A keverékekből próbatesteket fröccsöntöttek. Egy részüket közvetlenül a gyártás után vizsgálták, másik részüket 90 °C-on végzett 3 órás hőkezelés után, hogy gyorsítsák kristályosodásukat. A próbatesteket JIS K7161 szabvány szerint húzóvizsgálatnak vetették alá 23 °C-on, 20 mm/min húzósebességgel. A húzómodulust, a szakítószilárdságot és a szakadási nyúlást a feszültség-nyúlás görbékből számították ki. Az Izod ütésállóságot *JIS K7110 szabvány* szerint, 80 mm hosszú, 3 mm széles, 10 mm vastag próbatesteken, 2 mm mély V-alakú horony bevágása után mérték. Differenciál pásztázó kaloriméterben (DSC berendezésben) *JIS K7121 szabvány* szerint határozták meg az olvadáspontot, az entalpiát (olvadáshőt) és a kristályossági fokot. Az éghetőség értékelését a Toyo Seiki cég Seisaku-sho *MCM-2 típusú* kónuszos kaloriméterében végezték. Ebben a hőfelszabadulás sebességét, a felszabaduló teljes hőmennyiséget és az égés időtartamát mérték. Az égésgátló hatását az USA Underwriter's Laboratories-ben kifejlesztett és világszerte alkalmazott UL-94 szabvány szerinti módszereivel ellenőrizték.

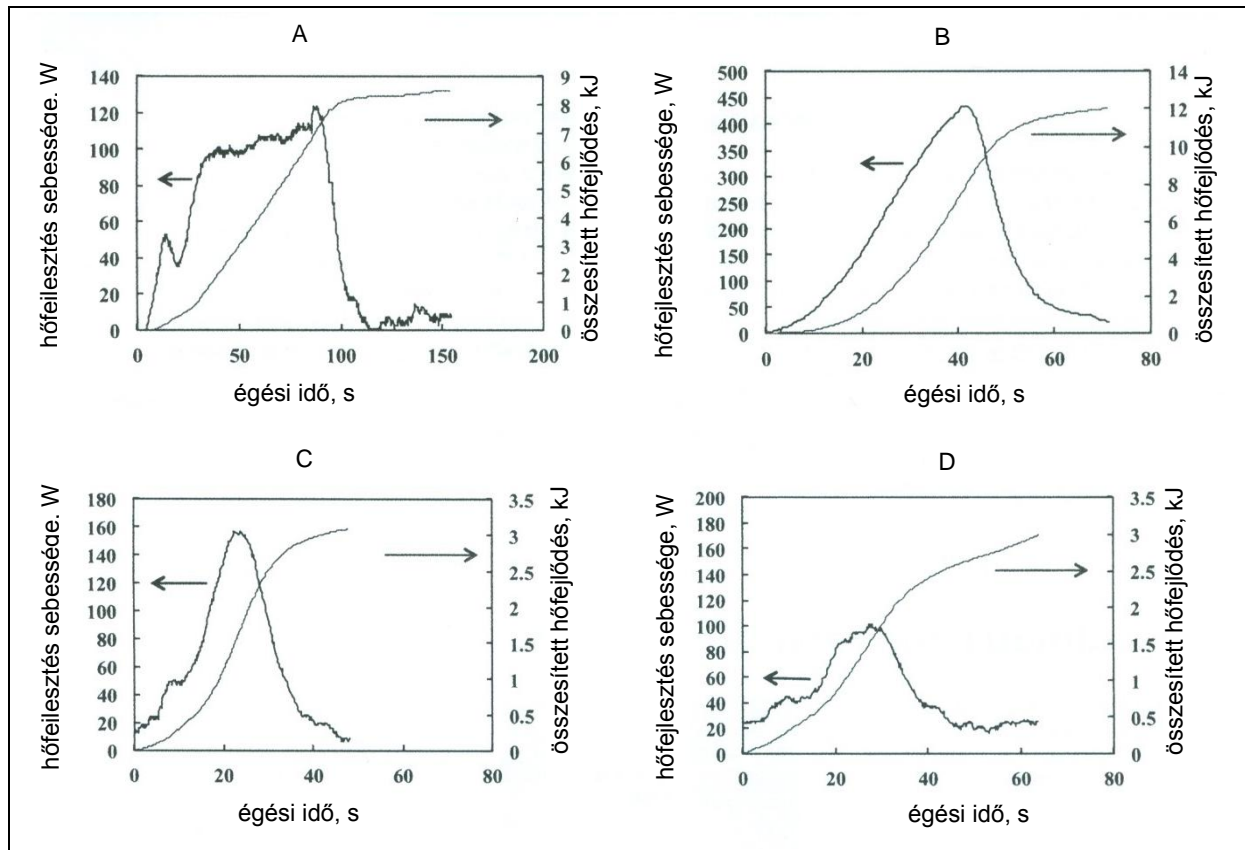
A húzóvizsgálatok eredményeit az *1. ábra* mutatja. Látható, hogy a kompatibilizálószer rugalmasabbá tette a polimerkeveréket (2. és 3. minta), jelentősen megnövelte a szakadási nyúlást, viszont csökkentette a modulust (és az ütésállóságot). A fröccsöntés utáni hőkezelés az égésgátlók nélküli és az *AP422* típusú égésgátlót tar-

talmazó minták rugalmassági modulusát növelte, nyúlását csökkentette, a PX200 típusú égésgátló fordított hatást fejtett ki, az utóbbi adalék arányának növelésével a mechanikai tulajdonságok egyre gyengébbek lettek. A PLA/PA11 kompaundok húzómodulusa égésgátló nélkül vagy AP422 égésgátlóval hasonló a referenciaanyagéhoz, húzószilárdságuk azonban kisebb, szakadási nyúlásuk valamivel nagyobb.



1. ábra A biobázisú polimerrek húzómodulusa (A kép), szakítószilárdsága (B kép) és szakadási nyúlása (C kép) a hőkezelés előtt és után

A próbatetek keresztmetszetének pásztázó elektronmikroszkópos felvételei azt mutatták, hogy kompatibilizálószer nélkül viszonylag nagy méretű PA11 részecskék ágyazódtak be a PLA-ba. 25 rész kompatibilizátor hozzáadásakor a két polimer jól keveredik, a PLA-ban csak nagyon kicsi PA11 részecskék figyelhetők meg. A polimerkeverékhez adott PX200 égésgátló részarányának növekedésével egyre inkább agglomerálódott, és eloszlása sem volt egyenletes a PLA és PA11 mátrixban.



2. ábra Az 1. minta (tisztá PLA, A kép), a 3. minta (PLA/PA11/komp. kompaundja égésgátló nélkül, B kép), a 12. minta (PLA/PA11/komp./50Ap422 égésgátló, C kép) és a 14. minta (referenciaanyag) kónuszos kaloriméterben kapott teljes hőfejlésztése és hőfejlésztési sebessége az idő függvényében

A DSC vizsgálatokat (2., 3. és 6. minta) nitrogénatmoszférában, 50–200 °C között, 50 és 25 °C/min fűtési sebességgel végezték. A PLA, ill. PA11 fázis olvadási entalpiája (olvadáshője) a 2. mintában 16,4, ill. 9,5 J/g, a 3. mintában: 14,7, ill. 5,0 J/g, a 6. mintában 14,5, ill. 8,75 J/g. A kompatibilizátor hatására (2→3. minta) a PLA és a PA11 közötti reakció miatt csökken az entalpia, de ha égésgátlót is adtak hozzá (6. minta), ez a reakció (és az entalpia csökkenése) már nem érvényesülhetett teljes egészében. A 2. minta olvadásponja 168,9 °C, a 3. mintáé 170,2 °C, a 6. mintáé 163,9 °C



volt. Kompatibilizátor hatására kicsit növekedett a kompaund olvadáspontja, de az égésátló hatására a kompatibilizátor nélküli kompaundé alá esett vissza.

A 2. ábra néhány minta kónuszos kaloriméterben mért hőfejlődési sebességét és teljes hőfejlődését (görbe alatti terület) mutatja. Az elégetett próbatestek vastagsága 2 mm volt. A tiszta PLA (1. minta), a PLA/PA11/kompatibilizátor összetételű 3. minta és az 50% AP422 égésgátlót tartalmazó 12. minta görbéinek lefutása eléggé eltér egymástól. A PX200 égésgátlót tartalmazó minták görbéi – az égésgátló arányának növelése ellenére – erősen hasonlítottak az égésgátló nélküli 3. minta görbéire.

A referenciaanyagként vizsgált *Ecodear V554X51* UL-94 szerinti éghetőségi fokozata V-0. A 100 rész PX200 égésgátlót tartalmazó 10. kompaund ezzel szemben csak két fokozattal kisebb, V-2 fokozatot ért el, ami valószínűleg az agglomerátumképződésre és a rossz eloszlásra vezethető vissza,

A PLA/PA11/kompatibilizátor összetételű minták 50 vagy ennél nagyobb részarányú AP422 égésgátlótartalommal viszont kielégítették a V-0 éghetőségi fokozat követelményeit. Az ilyen összetételű PLA keverékek tehát alkalmasak lehetnek a PLA/PC keverékek helyettesítésére, mert jobb a hőállóságuk, az ütésállóságuk, és éghetőségi tulajdonságaik is versenyképesek velük.

Összeállította: Pál Károlyné

Buffum, K.; Pacheco, H.; Shivkumar, S.: Tensile property changes in commercial biopolymer products = *Plastics Engineering*, 69. k. 5. sz. 2013. p. 46–53.

Nobuyuki Imamura; Hiroki Sakamoto stb.: Evaluation of mechanical properties and flame resistance of biobased polymer compounds = *Plastics Engineering*, 69. k. 7–8. sz. 2013. p. 58–63.