

Montmorillonittal és polietilén-glikollal módosított politejsav fóliák előállítására és vizsgálata

Halász Katalin, Csóka Levente

Nyugat-magyarországi Egyetem, Faipari Mérnöki Kar, Fa-és Papíripari Technológiák Intézet

Abstract

Poly(lactic acid) (PLA) which is a synthetic linear aliphatic polyester produced by the polymerization of lactic acid is one of the most promising members of the bioplastics. PLA is a versatile polymer and has been already used in many various applications. Behind the several good properties of the PLA its applications in the packaging industry are limited due to some weak properties (brittleness, thermal and barrier properties). In order to improve the properties of the poly(lactic acid) organically modified montmorillonite (MMT)

(Closite 30B) as reinforcement and poly(ethylene glycol) (Mw= 400g/mol) as plasticizer, compatibilizer and as dispersion helper were used. After the drying process the PLA granulates, the MMT and the PEG (were mixed in a four zoned twin screw co-rotating extruder. Four different types of foils were made: PLA + 10 wt% PEG, PLA+1 wt% MMT+10 wt% PEG, PLA+3 wt% MMT+10 wt% PEG, PLA+5 wt% MMT+10 wt% PEG. The modified PLA based foils were prepared on a single screw extruder in the thickness of 80-90 microns. Neat poly(lactic acid) processed in same conditions as reference sample. Differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA), UV-VIS spectrophotometry, tensile test, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were done to evaluate the properties of the materials. The results gave that homogenous structure was achieved by using PEG, intercalated and ex-foliated structures formed thus the material kept its transparency. The thermal properties were not changed significantly, a little enhancement (with 5%) in the onset temperature of the degradation was detected. Remarkable improvement (up to 2534% compared to the neat PLA) was observed at strain at brake in cross and in process directions as well when using 3 wt% and 5 wt% MMT with 10 wt% PEG.

Kulcsszavak: politejsav, csomagolóipar, nanokompozit, montmorillonit, spektrofotometria

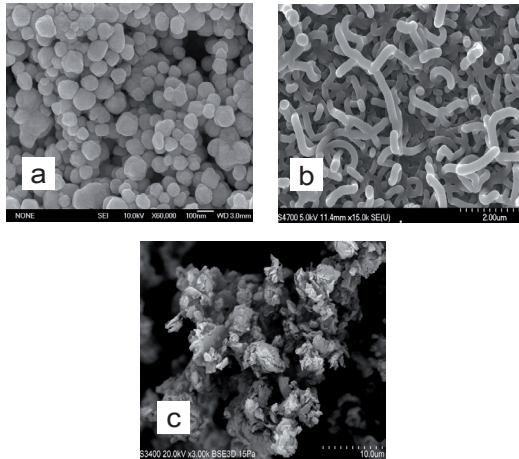
Bevezetés

A politejsav egy szintetikus úton, a tejsav polimeizációs reakciója révén előállított alifás poliészter. Az egyre nagyobb népszerűségnek örvendő megújuló nyersanyagforrásból előállítható politejsav képes a biológiai úton való lebomlásra. A lebomló tulajdonságát kihasználva az orvostudományban és gyógyszeriparban terjedt el először, ma már készülnek belőle közszükségleti cikkek, sportszerek, jelentősek a textilipari alkalmazási (szőtt illetve nemszőtt textíliák terén egyaránt). A csomagolóiparban is találkozhatunk lebomló politejsav alapú csomagolóanyagokkal, -eszközökkel, de ezek széleskörű elterjedését a politejsav egyes tulajdonságai egyelőre korlátozzák. A kutatásunk fókuszában éppen ez okból, mely egy európai uniós pályázat (Biopackpro) keretein belül zajlik, a politejsav csomagolóipari alkalmazhatósága, az anyag csomagolóipari kritériumoknak való megfeleltetése áll.

A politejsav számos pozitív tulajdonsággal rendelkezik csomagolóipari szempontokat szem előtt tartva: jó a zsír és olajállósága, jók az optikai tulajdonságai, jól hegeszthető, nyomtatható, ellenáll az UV-sugárzásnak, emellett az élelmiszerekkel való összeférhetőség egyaránt jellemzi. A politejsav csomagolóiparban betöltött szerepére néhány gyenge tulajdonsága nagy hatással van, így pl. a gyenge vízgőz illetve gázzárása, az alacsony hőstabilitása és a nagymértékű ridegsége. Ezen hátrányos tulajdonságok javíthatók kopolimerek, keverékek, egyéb adalékanyagok hozzáadásával, a felület fémgőzölésével, illetve SiO_x bevonat képzésével. A gyenge tulajdonságok nanométeres tartományba eső anyagokkal, politejsav alapú nanokompozitok előállításával is javíthatóak, új tulajdonságokat kölcsönözve az anyagnak.

A nanokompozitok, akár csak a hagyományos kompozitok több fázisú rendszerek, mátrixból és erősítő fázisból állnak. A nanokompozitok esetén az erősítőanyag legalább 1 dimenziója nanométeres tartományba – 100 nm alatti tartományba – esik.

A nanokompozitok erősítőanyaga lehet 1-2 illetve 3 dimenziója nanotartományba eső nanorészecske, nanocső, illetve szál, és nanolemez.



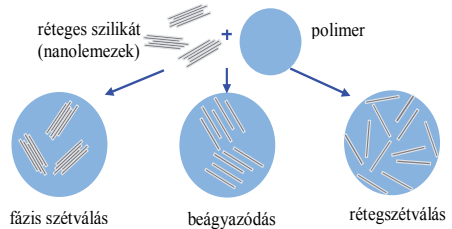
1. ábra A nanométeres tartományba eső erősítőanyagok fő típusai
a) nanorészecskék, b) nanocsövek, naonoszálak, c) nanolemezek

Ezek a nano-mérettartományba eső erősítőanyagok kis méretükből adódóan nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, így, nagymértékben reaktívak. A nagy fajlagos felületnek köszönhetően, a mátrixszal számos felületi interakció létrejöttére van lehetőség.

Az interakciók számának növekedésével arányosan növekszik a határfelületi réteg mennyisége, amely nagymértékben befolyásolja a tömbi anyagtól eltérő tulajdonságot. A nanokompozitok minőségét négy fő paraméter határozza meg: a nanokompozit összetétele, a komponensek jellemzői, a mátrix és az erősítőfázis összeférhetősége, a nanokompozit szerkezete. Amennyiben a mátrix és az erősítőfázis között gyenge a határfelületi kölcsönhatás, az erősítőanyag aggregátumokká áll össze és határfelületi rétegnek is kisebb lesz a jelentősége.

Ha a mátrix és az erősítőfázis jól összeférnek egymással, akkor egy finom diszperz rendszert hoznak létre, határfelületi interakció erősebb, és a határfelületi rétegek száma is nő. A mátrix és az erősítőfázis kompatibilitása különböző felületmódosító, összeférhetőségetjavító anyagok alkalmazásával fokozható. A kialakított anyag minőségére, a nano-

kompozit szerkezete is nagy befolyással bír. Réteges szilikátokat alkalmazva három fő szerkezet alakulhat ki (2.ábra).

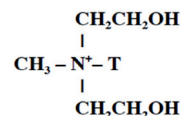


2. ábra A nanokompozitok szerkezete réteges szilikát alkalmazása esetén

A réteges szilikátok és polimerek társítása során elérni kívánt szerkezet a beágyazódást és a rétegek szétválását mutató szerkezet.

Anyagok és módszerek

Transzparens politejsav granulátum (PLA), Al-1031 – Esun, sűrűség=1,25 g/mol (21,5°C), folyás index =<10g/10min (190°C/2.16kg); Polietilén-glikol (PEG), Mw=400; felületmódosított, réteges szilikátok közé tartozó lemezes szerkezetű montmorillonit (MMT) Cloistie30B – Rockwood, rétegvastagság ~1 nm. A montmorillonit felületmódosító anyaga látható a 3. ábrán.



3. ábra A motmorillonit felületmódosító anyaga

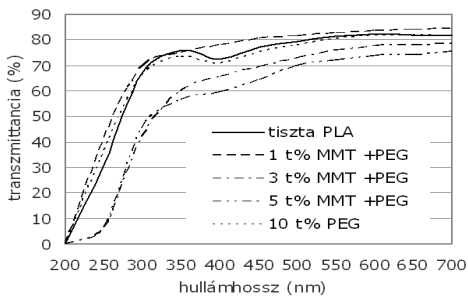
A komponensek szárítása 50°C-on, 5 napon át történt. A szárítást követően, a komponensek adott arányú keverékének (10t% PEG; 1, 3, 5 t% MMT+10 t% PEG) laboratóriumi extruderen (4 zónás, szembeforgó ikercsigás) történő kompaundálása zajlott, maximum 50 rpm mellett, 190°C-on. A kompozitok granulálását követően fóliahúzás szélesrésű szerszámmal ellátott extruderrel, szabályozható hőmérsékletű fóliahúzó acélhengerekkel ~80 mikros vastagságban történt.

A kialakított fóliákat különböző vizsgálatoknak vetettük alá. UV-VIS spektrofotometriával a fóliák transzmittanciája került meghatározásra a 200-700

nm-es tartományban. Differenciális pásztázó kalimetriás vizsgálat (DSC) 5 °C/perc felfűtési sebességgel 23-200°C tartományban, nitrogén atmoszférában, MSZ EN ISO 11357 szabványok alapján történt. A termogravimetriás mérés (TGA) 10 °C/perc felfűtési sebességgel, 23-500°C tartományban lett elvégezve. A húzási tulajdonságok meghatározása Instron 3345 típusú berendezése történt, MSZ EN ISO 527-1 és MSZ EN ISO 527-3 alapján. Az alkalmazott befogási hossz 50 mm, a húzási sebesség 50 mm/min, a húzóerő 2 kN volt. A mérések 23°C-on, 50%-os relatív páratartalom mellett történtek.

Eredmények

UV-VIS spektrofotometria során kapott spektrumok láthatók a 4. ábrán. Jól megfigyelhető a nanokompozitokra jellemző sajátosság, miszerint az erősítőfázis kisméretéből adódóan az anyag megőrzi transzparenciáját. Az átlátszóság megtartásához elengedhetetlen az aggregátumoktól mentes, homogén anyag létrejötte. A 3 és 5%-ban MMT-t és PEG-et tartalmazó minták átlátszósága valamelyest csökkent, feltételezhetően az agyagásvány rétegeinek nem tökéletes szétválása miatt. Az 1t%MMT+PEG jelölésű anyag esetén a transzmittanciabeli növekedés figyelhető meg, amely köszönhető akár a réteges szilikát kristálygöcképző hatásának is, mely révén a politejsavban kialakuló szferolitok mérete, így azok fényszórása is csökken.

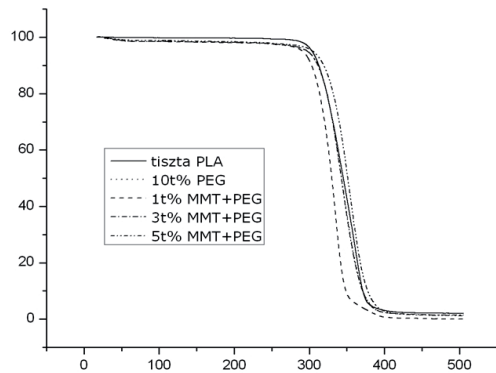


	dT% (400-700nm)
tiszta PLA	79,47
1t%MMT+PEG	82,06
3t%MMT+PEG	73,96
5t%MMT+PEG	69,87
10t% PEG	78,47

4. ábra A módosított és a tiszta PLA fóliák UV-VIS spektruma

A termogravimetria során kapott görbék láthatók az 5. ábrán. A görbék alapján megállapítható, hogy a legalacsonyabb bomlási kezdőhőmérséklettel az 1t%MMT+PEG minta rendelkezik, a legmagasabbal pedig az 5t%MMT+PEG, ahol 15,9°C-os növekedés figyelhető meg a tiszta PLA-val összehasonlítva.

A TG görbékhez tartozó adatokat az 1. táblázat tartalmazza.

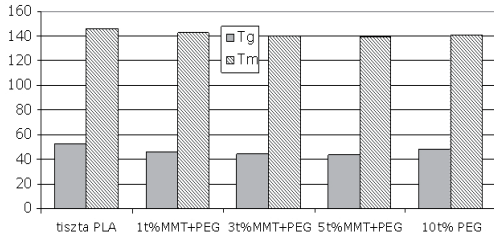


5. ábra TG görbék

1. táblázat TG vizsgálat eredményei

	tiszta PLA	1t%MMT+PEG	3t%MMT+PEG	5t%MMT+PEG	10t%PEG
bomlás kezdeti hőmérséklete (°C)	313,5	310,4	317,8	329,4	317,1
hőmérséklet 50%-os tömegvesztésnél (°C)	345,2	329,9	342,6	351,2	346,2
hőmérséklet a bomlás végén (°C)	375,5	351,0	370,8	376,4	371,7
500°C-nál visszamaradt anyag (%)	2,00	0,03	1,41	1,19	0,04

A pásztázó differenciális kalimetriás (DSC) vizsgálatok alapján az üvegesedési átmenetek hőmérséklete (Tg) és az oladási hőmérsékletek (Tm) terén sem tapasztalható szembevethető változás. Megjegyzendő azonban, hogy mind a Tg mind a Tm esetén kis értékű csökkenés figyelhető meg (6.ábra). Nem tapasztalható azon jelenség, hogy ha nanokompozit alkotó a mátrix és az erősítőfázis között erős határfelületi kapcsolat jön létre, akkor a molekulaláncok korlátozott mozgása miatt az üvegesedési átmenet magasabb hőmérsékletek felé tolódik el. Jelen esetben a várt javulás elmaradása a PEG lágyítóként való jelenléte miatt is felléphet.



6. ábra Az övegesedési átmenetek hőmérséklete és az olvasási hőmérsékletek

A húzási tulajdonságok vizsgálata a fólia gyártás és keresztirányában is megtörténtek. A mérés során kapott adatokat foglalja össze a táblázat a tiszta politejsav fóliák mért értékeihez viszonyítottan százalékos értékben.

keresztirány	nyúlás a húzószilárdságnál	húzószilárdság	szakadási nyúlás	szakítószilárdság
10t% PEG	88%	0%	72%	8%
1t% MMT+PEG	-13%	-15%	52%	-47%
3t% MMT+PEG	52%	-13%	2534%	-46%
5t%MMT+PEG	85%	-8%	1432%	-39%

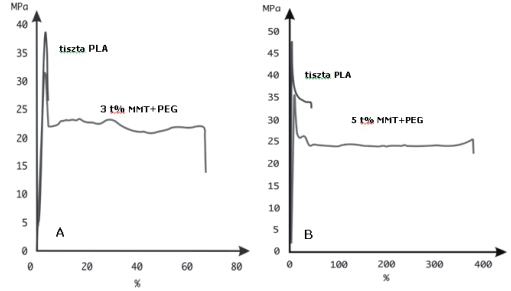
gyártásirány	nyúlás a húzószilárdságnál	húzószilárdság	szakadási nyúlás	szakítószilárdság
10t% PEG	46%	-23%	-68%	-5%
1t% MMT+PEG	28%	-36%	-27%	-29%
3t% MMT+PEG	21%	-40%	694%	-33%
5t%MMT+PEG	38%	-32%	916%	-6%

2. táblázat Kereszt- és gyártásirány húzási tulajdonságai

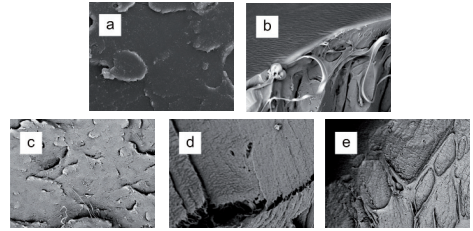
Nagymértékű javulás tapasztalható a szakadási nyúlás terén a 3, illetve 5t%-ban MMT-t és PEG-et tartalmazó minták esetén, gyártás és keresztirányban egyaránt. Keresztirányban legnagyobb mértékben 2534%-kal, gyártás irányban 916%-kal nőtt a szakadási nyúlás (7.ábra).

A csak polietilén-glikollal módosított minták szintén javulást mutatnak, elsősorban a keresztirányban, a húzási és szakadási nyúlásnál. A szilárdsági értékek szinte minden módosított PLA alapú fóliánál csökkenést mutatnak.

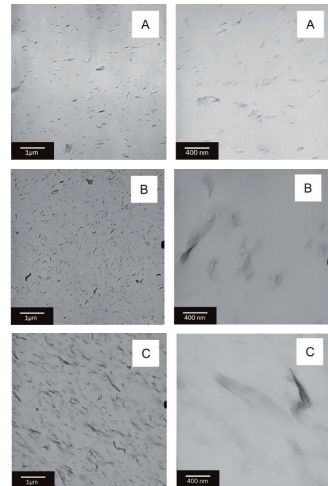
A különböző anyagok törési felületéről készült a pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) és felvételek láthatók a 8. ábrán, illetve az anyagok metszetéről készült transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvételek a 9. ábrán.



7. ábra Feszültség-nyúlás diagrammok A – keresztirány, B – gyártásirány



8. ábra SEM felvételek a törési felületekről: a – tiszta PLA, b – 10t%PEG, c – 1t%MMT+PEG, d – 3t%MMT+PEG, e – 5t%MMT+PEG



9. ábra TEM felvételek: A - 1t%MMT+PEG, B - 3t%MMT+PEG, C - 5t%MMT+PEG

A pásztázó elektronmikroszkópos felvételekből jól látszik a polietilén-glikol plasztifikáló hatása a politejsavra. A montmorillonittal való együttes alkalmazása szintén plasztikus deformáció jeleit mutatja a törési felszínen. Kivételt képez ez alól a 1t%MMT+PEG, ahol a ridegtörésre jellemző felület is megmutatkozik, akárcsak a tiszta PLA esetén.

A TEM felvételek a nanokompozitok szerkezetéről adnak képet. Látható, hogy mindhárom esetben homogén szerkezet alakult ki. 25 k nagyítás mellett megfigyelhető, hogy az 1t%MMT+PEG esetén szétváltak a réteges szilikát rétegei, a 3 és 5t%MMT+PEG mintáknál megfigyelhető a rétegszétválás mellett az interkaláció is. A TEM felvételek jól mutatják a gyártás irányába orientálódott lemezeket egyaránt.

Összegzés

Összegzésként elmondható, hogy a megfelelő gyártási paraméterek mellett a PEG hatékonyan segíti a montmorillonit homogén eloszlását az anyagban, ezáltal segítve a transzparencia megőrzését. A montmorillonitot és PEG-et is tartalmazó minták nagymértékű javulást mutatnak mind a gyártás, mind a keresztirány szakadási nyúlásában, emellett a nyúlás a húzószilárdságnál is nő együttes alkalmazásuk esetén. A várt termikus tulajdonságbeli javulás, feltételezhetően a PEG politejsav molekula láncok mobilitását növelő képességénél fogva elmaradt, a bomlás kezdeti, illetve véghőmérséklete azonban az 5t%-ban montmorillonitot és polietilén-glikolt is tartalmazó minták esetén nőtt.

Felhasznált irodalom

1. M. Balcom, B. Welt, K. Berger: Poly(lactic acid)-an exciting new packaging material, *Packaging Laboratory*, 2002, 03, pp.1-5.
2. O. Martin, L. Averous: Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase system, *Polymer*, 2001, 42, pp. 6209-6219.
3. P. Ajayan, L. S. Schandler, P. V. Braun: Nanocomposite science and technology, WILEY-VC, Mörlentbach, 2005
4. Gy. Bánhegyi Műanyagfajták és kompozitok, Határfelületek többkomponensű társított rendszerekben, *Műanyagipari szemle*, 2007, 02
5. L. Koltai, Z. Munkácsi: Lebomló műanyag kompozitok mátrixanyagai, *Transpack*, 2011. 01. pp. 26-29.
6. Móczó, B. Pukánszky Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2008) doi:10.101/j.jiec.2008.06.011
7. P. Bordesme E. Pollet, L. Averous: Biodegradable polyester/nanoclay systems, *Progress in Polymer Science*, 2009, 34, pp. 125-155.
8. M. Pluta, J. K. Jeszka, G. Boiteux: Polylactide, monmorillonite nanocomposites: Structure, dielectric, viscoelastic and thermal properties, *European Polymer Journal*, 2007, 43. pp. 2819-2833
9. <http://www.phy.mtu.edu/newsletter/research/FatNanotubes.jpg>
10. <http://www.phy.mtu.edu/newsletter/research/FatNanotubes.jpg>



Csomagolástechnológus és papírfeldolgozó, valamint nyomdaipari és médiatechnológus, szakirányú könnyűipari mérnök MESTERKÉPZÉS (MSc.) indul 2012 februárjában nappali és levelező tagozaton az Óbudai Egyetemen. A képzést a Nyugat-Magyarországi Egyetem Faispári Mérnöki Karával közösen indítjuk, melyre a nálunk, könnyűipari mérnök BSc diplomát szerzett hallgatók jelentkezhetnek.

A munkaerőpiacon a szakmai előmenetelhez, vezetői megbízások elnyeréséhez vagy új munkahelyek megpályázásánál komoly előnyt jelenthet az egyetemi szintű diploma. A doktori (PhD) képzés megkezdésének is előfeltétele az egyetemi végzettség.

További információk a képzésről:

<http://rkk.uni-obuda.hu/aktualis/keresztfeleves-felveteli-2011-10-01>

http://rkk.uni-obuda.hu/msc_szakok_szakiranyok Kérdéseikkel bizalommal forduljanak hozzánk!