

PLA ALAPÚ KEVERÉKEK ÉS NANOKOMPOZITOK TERMOGRAVIMETRIAI ELEMZÉSE

THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF PLA-BASED BLENDS AND NANOCOMPOSITES

Ádám Balázs ⁽⁰⁰⁰⁰⁻⁰⁰⁰³⁻²⁹⁶⁶⁻⁴⁵⁰⁸⁾ ^{1*}

¹ Gépjárműtechnológia Tanszék, Közlekedésmérnöki és Járműmérnöki Kar, Budapesti Műszaki és
Gazdaságtudományi Egyetem, Magyarország
<https://doi.org/10.47833/2024.1.ENG.002>

Kulcsszavak:

PLA-SEBS keverékek
FDM 3D nyomtatás
Szén nanocső
Termogravimetria
Bomlási hőmérséklet

Keywords:

PLA-SEBS blends
FDM 3D printing
Carbon nanotubes
Thermogravimetry
Decomposition temperature

Cikktörténet:

Beérkezett 2024. január 5.
Átdolgozva 2024. január 14.
Elfogadva 2024. január 18.

Összefoglalás

A PLA (poly(lactic-acid)) a szálolvasztásos 3D nyomtatás alapanyagaként napjaink egyik legnépszerűbb és legelterjedtebb nyomtatóanyagává vált. A PLA alapanyaggyártók külön forgalmaznak 3D nyomtatáshoz ajánlott típusokat, miközben a csomagolóiparból rengeteg PLA szabadul fel a rövid élettartam miatt, ezért ezek nagy tömegű újrahasznosítása alkalmassá teheti új műszaki alkalmazásra nyomtatószal előállítására esetén. Azonban a PLA-nak van néhány hátrányos tulajdonsága, ezek közül az egyik a ridegség, amely poli(stirol-etilén-butilén-sztirol) (SEBS) termoplasztikus elasztomer és szén nanocső (CNT) hozzáadásával kutatások alapján eredményesen csökkenthető. Mivel a bomlási hőmérséklet alapvetően meghatározza a nyomtatás hőmérsékletét, ezért a legyártott szálakon termogravimetriás analízis eredményei segítségével technológiai ajánlások tehetők.

Abstract

PLA (poly(lactic-acid)) has become one of the most popular and widely used printing materials for 3D printing. PLA base material manufacturers are marketing specific types for 3D printing, while the packaging industry is releasing a lot of PLA due to its short life cycle, so its high volume recycling could make it suitable for new technical applications in the production of printing filament. However, PLA has some disadvantageous properties, one of which is brittleness, which research has shown can be effectively reduced by the addition of a thermoplastic elastomer poly(styrene-ethylene-butylene-styrene) (SEBS) and carbon nanotubes (CNTs). Since the decomposition temperature is a fundamental determinant of the printing temperature, process recommendations can be made using the results of thermogravimetric analysis on the produced filaments.

* Kapcsolattartó szerző: Ádám Balázs.
E-mail cím: adam.balazs@nje.hu

1. Bevezetés

Az elmúlt évtizedekben megfigyelhető volt az a tendencia, hogy a gépjárművekben egyre több műanyag alkatrész került beépítésre [1]. Ennek egyik oka egyrészt a tömegcsökkentés volt [2], ami a károsanyag kibocsátás csökkentése miatt vált egyre fontosabbá [3], másrészt kedvezőbb tulajdonságokkal rendelkező műanyagok térhódítása. Elterjedésük nemcsak az autópárt, hanem gyakorlatilag minden szektort érint. A csomagolásoktól kezdve az épületgépészetén át a háztartási és szórakoztató elektronikáig mindenhol egyre nagyobb számban találunk műanyag elemeket, gyakorlatilag az élet minden területén használjuk őket [4], [5]. Azonban minden terméknek egyszer befejeződik a használata, néha a további fejlesztések, de legtöbbször meghibásodás, tönkremenetel miatt. A gépjárművek az életciklusuk végén szétbontásra kerülnek, hogy minél több részét újra fel tudjuk használni [6]. Viszont nemcsak a jármű-hulladékok okozzák a problémát, a lerakókba kerül a legtöbb csomagolási hulladék is, amely mennyiségét tekintve felülmúlja a tartós termékekből keletkező hulladékokat [7].

A hosszú lebomlási idővel rendelkező műanyag hulladékokra az egyik lehetséges megoldás lehet a lebomló műanyagok vagy biopolimerek használata. Az egyik legismertebb biopolimer a politejsav, a PLA (poly(lactic-acid)). A PLA jó mechanikai szilárdsággal rendelkezik és a csomagolástechnikában, valamint a 3D nyomtatásban eléggé elterjedt alapanyagként számít [8]. A műszaki területen teherbíró elemként kevésbé jellemző felhasználásuk, ugyanis van néhány komoly hátránya is, ilyen az alacsony ütőmunkája, ezért eléggé ridegen viselkedik, valamint lassú a kristályosodása, így gyakorlatilag szinte csak amorf termékek állíthatók elő, ami miatt a hőalakíthatósága is alacsony.

PLA-ból a 3D nyomtatási technológiák közül a szálolvasztásos (FDM) eljárás alapanyagát készítik, ráadásul mivel könnyen kezelhető, az egyik leggyakrabban használt nyomtatóanyaggá vált nemcsak ipari, hanem a hétköznapi felhasználók között is [9], [10]. A PLA alapanyaggyártók külön forgalmaznak, és így előállítanak 3D nyomtatáshoz ajánlott típusokat [11], miközben a csomagolóiparból rengeteg PLA szabadul fel a rövid életciklus miatt [12], [13]. Környezetvédelmi és gazdasági célból is érdemes megvizsgálni, hogy a csomagolástechnikában használt PLA típusok, önállóan, vagy módosítással, mennyire alkalmasak nyomtatószerű előállítására, valamint utána nyomtatott termékek előállítására más iparágak, például az autópárt számára.

Jelen tanulmány korábbi kutatások [14] folytatása, amelynek célja egy csomagolásokra specializált PLA alapanyagból olyan nyomtatószerű fejlesztése, amely a megfelelő módosítások után már nem rendelkezik a natúr PLA-k olyan hátrányaival, mint a ridegség, de ugyanakkor a jó mechanikai szilárdságot meg tudja tartani. PLA-SEBS keverékek és PLA-SEBS-CNT nanokompozitok termogravimetriás analízisét végeztem el a leggyártott nyomtatószerű alkatrészekon, megvizsgálva a szálak hőállóságát, ami fontos kérdés a 3D nyomtatás során. Előzetes elvárások szerint ez az egyik olyan tulajdonság, ami befolyásolni tudja a nyomtatási hőmérséklet felső határát.

2. Kísérleti rész

2.1. Alapanyagok

A kutatásomhoz használt PLA a NatureWorks Ingeo Biopolymer 7032D, egy fröccsfúvott palackok gyártásához fejlesztett típus. A felhasznált SEBS típusa Trinseo MEGOL DP 2758/6/47 UVR, a bekevert mennyisége 1, 2, 3, 4 és 5 m/m% volt. A kutatásomhoz felhasznált szén nanocső mesterkeverék típusa a Nanocyl Plasticyl SEBS1001 volt, amely SEBS alapú mesterkeverék 10 m/m% NC7000 többfalú szén nanocsővel (MWCNT). Az 1m/m% SEBS-t tartalmazó PLA-SEBS keverékhez hozzáadott MWCNT mennyisége 0,06 m/m% és 0,1 m/m% volt. A továbbiakban az MWCNT tartalmú mintákra CNT jelöléssel fogok hivatkozni.

2.2. Nyomtatószerű gyártás

A szálextrudálás előtt a PLA-t 60°C-on és 4 órán át szárítottam. A keveréshez egy adagoló extrudert, egy 22 mm csigaátmérőjű Brabender Plastograph-t és egy független meghajtással rendelkező IDMXTM dinamikus ömledék keverő berendezést használtam. Az adagoló extruder

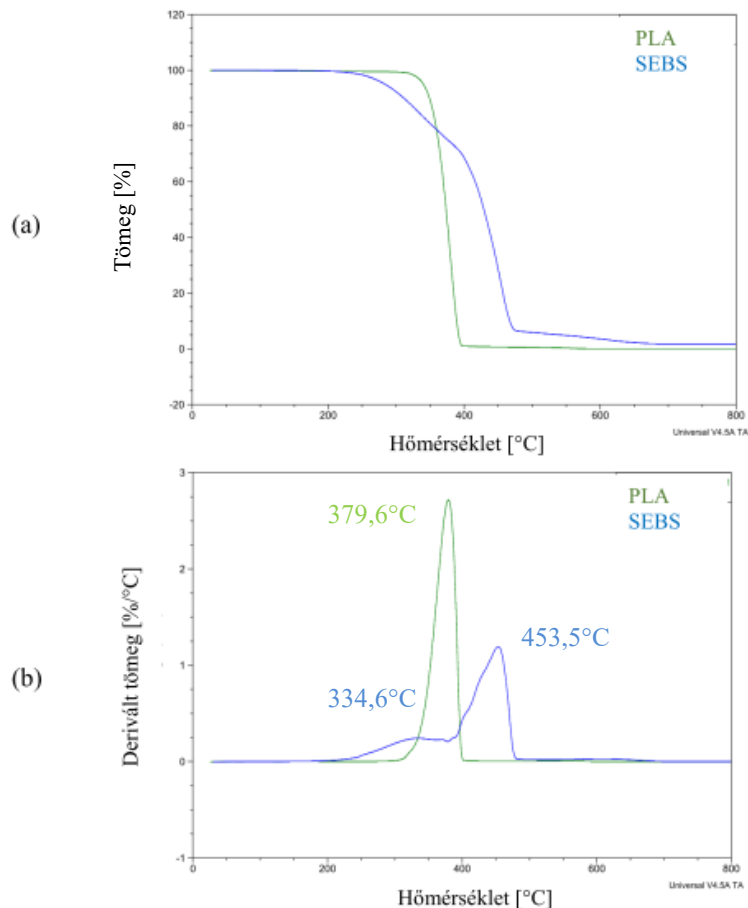
hőmérséklete 190, 200, 210, 220°C (a garattól a szerszámgig), a csiga sebessége pedig 40 fordulat/perc volt. A keverő berendezés hőmérséklete 210°C, a keverőcsiga sebessége 12,5 fordulat/perc volt. A szál gyártása közvetlenül a keverés után történt, a mixerből kilépő ömledékszál a Collin granuláló sor vízzel teli hűtőkádjába vezettem, ahol a gyors hűtés után a szál a Collin Teach-Line CSG 171 T granulálóba került, ahol a vágófej eltávolításával csak a lehúzó hengerpár működött. A legyártott szál átmérője 1,7 mm volt. A szál feltekercselése a Collin Teach-Line BL50T fóliafűvő berendezés tekercselő részének segítségével történt.

2.3. TGA vizsgálat

A termogravimetriás analízist a TA Instrument TA Q5000 berendezésével végeztem. A vizsgálatok szobahőmérsékletre indulva, 20°C/perc fűtési sebességgel, 800°C-ig tartottak, semleges, nitrogén atmoszférában, kizárva az oxidáció befolyásoló hatását.

3. Eredmények értékelése

A tiszta PLA és SEBS anyagok tömegvesztés és derivált tömegvesztés görbéi az 1. ábrán láthatóak.



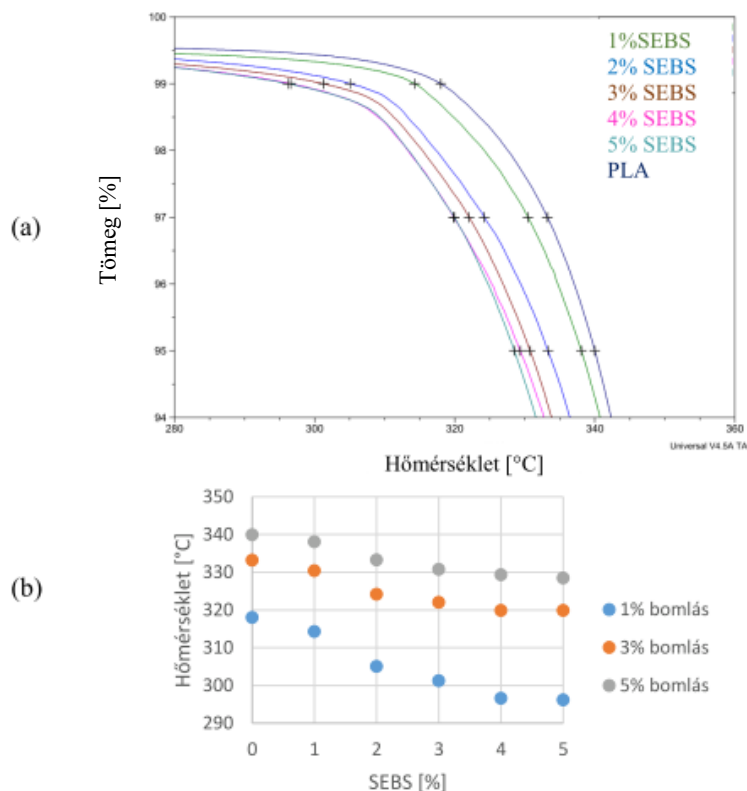
1. ábra. A tiszta PLA és SEBS bomlási görbéi
a – tömegvesztés, b – derivált tömegvesztés

A PLA homopolimer, bomlása egy lépcsőben történik, a tömegvesztés és a derivált tömegvesztés görbén is egyértelműen látszik. A SEBS viszont, mivel kopolimer, ezért a bomlási görbéjén is láthatóvá válnak az őt alkotó polimerek bomlási lépcsői. A SEBS-t alkotó anyagoknak,

ha külön-külön, független polimerenként vizsgáljuk őket, akkor mindnek magasabb a bomlási hőmérséklete, mint a kutatásomban használt SEBS típusnak. Mivel azonban a témával foglalkozó szakirodalmi eredmények alapján fellelhető a PLA-nál magasabb és alacsonyabb bomlási hőmérsékletű SEBS típus [15-21], így kijelenthető, hogy a PLA-SEBS keverékek hőállóságát az fogja meghatározni, hogy az összekeverni kívánt polimereknek milyen az egyéni hőállósága.

Kutatásomban a SEBS bomlási hőmérséklete alacsonyabb, mint a PLA-é, ezért az várható, hogy a SEBS tartalom növekedésével a keverékek bomlási hőmérséklete is egyre alacsonyabb lesz.

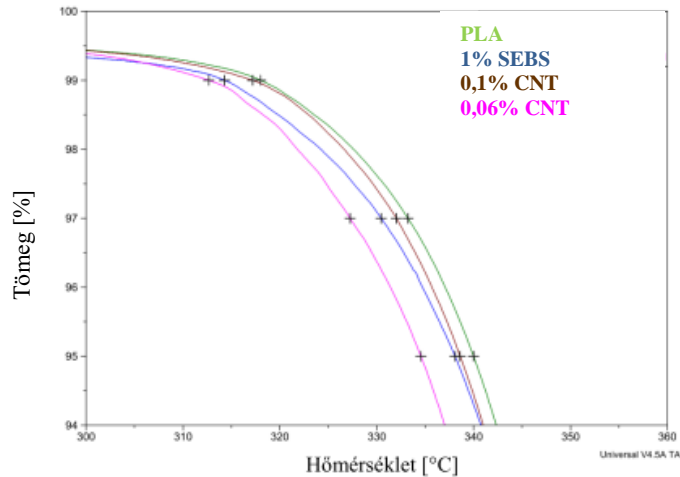
A keverékek az alacsony SEBS tartalom miatt szintén egylépcsős bomlással rendelkeznek, és nagyon közel helyezkednek el a tiszta PLA-hoz, így csak kiemelt, kinagyított részekkel lehet megmutatni a különbségeket, ezért a 2. ábra a PLA-SEBS keverékek bomlási lépcsőjének kezdeti szakaszát ábrázolja, valamint az 1, 3 és az 5% elbomlott mennyiségek hőmérsékleteit.



2. ábra. A PLA-SEBS keverékek bomlási lépcsőjének kezdete (a), az 1, 3 és 5%-os elbomlott mennyiségek hőmérsékletei (b)

Ahogy az várható volt, a SEBS tartalom növekedésével folyamatosan csökkent a bomlás kezdeti hőmérséklete. A 4 és az 5% SEBS-t tartalmazó minták között minimálisak a különbségek, 320°C felett válnak csak szét a bomlási görbék. A SEBS tartalom növelése okozta folyamatos bomlási hőmérséklet csökkenés végig megmarad a vizsgált hőmérséklet tartományban, tehát az egész bomlási folyamatra jellemző.

A 3. ábrán a PLA, az 1% SEBS és a két nanokompozit bomlási görbéinek kezdeti szakasza látható. Azért ezt a kezdeti szakaszt választottam, mert itt jobban látszódnak a különbségek és egy alapanyag felhasználása szempontjából fontos információ a bomlás kezdeti hőmérséklete, amely az anyagok hőállóságáról ad információt.



3. ábra. A bomlási görbék kezdeti szakasza, jelölve rajta az 1, 3 és az 5 % bomlást

A bomlási görbék kezdetén jól látszódik, hogy a két eltérő szén nanocső tartalmú anyag különbözőképpen viselkedik. A tiszta PLA-nak a legmagasabb a hőállósága a vizsgált anyagok közül, ezért az ő görbéje van legfelül. Öt követi, alatta helyezkedve el a 0,1 % CNT görbéje, alatta található az 1% SEBS, és legalul látható a 0,06% CNT görbéje. A bomlás folyamán, 1 és 5% elbomlott anyagmennyiség között vizsgálva, hol egymáshoz közelítve, hol távolodva helyezkednek el, de a sorrendjük nem változik. Ebből arra lehet következtetni, hogy 0,06 és 0,1% között lennie kell egy határértéknek, ami felett a szén nanocsőnek hőállóság növelő hatása van, mivel 0,1% CNT bekeverése növelni tudta a PLA-1%SEBS keverék hőállóságát, azonban 0,06% CNT épp ellenkezőleg, csökkentette azt.

4. Összefoglalás

Kutatómunkám során a PLA-hoz 1-5 m/m% SEBS-t, valamint az 1 m/m% SEBS tartalmú keverékhez 0,06 és 0,1 m/m% CNT-t kevertem ömledékkeveréses módszerrel és a keverékekből nyomtatószálat extrudáltam. A legyártott szálakon TGA vizsgálatokat végeztem. A PLA-SEBS keverékek TGA mérései esetén arra a megállapításra jutottam, hogy a kiindulási polimerek bomlási hőmérsékleteitől függ a keverékek hőállósága. Az én anyagaimnál a SEBS alacsonyabb bomlási hőmérséklettel rendelkezett, mint a PLA, ezért a keverékek esetén is csökkenést tapasztaltam.

A nanokompozitok TGA mérései alapján azt állapítottam meg, hogy a CNT nem tudta kompenzálni az alacsonyabb hőállóságú SEBS bomlási hőmérséklet csökkentő hatását, továbbra is a PLA-nak a legmagasabb a bomlási hőmérséklete. 0,1% CNT bekeverése kismértékben növelni tudta a PLA-1%SEBS keverék hőállóságát, azonban 0,06% CNT épp ellenkezőleg, tovább csökkentette a hőállóságot, tehát 0,06 és 0,1% között lennie kell egy olyan szén nanocső tartalomnak, amikor a nanokompozit hőállósága megegyezik az alap keverék hőállóságával, vagyis az lesz az a határtérték, amely felett jelentkezik a nanocső hőállóságot fokozó hatása [22, 23].

Mind a keverékek, mind a nanokompozitok esetén megállapítható, hogy az 1%-os bomlás hőmérséklete jóval magasabb, mint a szokásos nyomtatási hőmérsékletek, ezért a belőlük készült nyomtatószálaból, ha a nyomtatott termék követelményei szükségessé teszik, akkor az alapanyagra jellemzőnél magasabb nyomtatási hőmérsékletek is alkalmazhatóak.

Irodalomjegyzék

- [1] A. Patil, A. Patel, and R. Purohit, "An overview of Polymeric Materials for Automotive Applications," Mater Today Proc, vol. 4, no. 2, pp. 3807–3815, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.MATPR.2017.02.278.
- [2] S. A. Pradeep, R. K. Iyer, H. Kazan, and S. Pilla, "Automotive Applications of Plastics: Past, Present, and Future," Applied Plastics Engineering Handbook: Processing, Materials, and Applications: Second Edition, pp. 651–673, Jan. 2017, doi: 10.1016/B978-0-323-39040-8.00031-6.

- [3] A. G. Olabi, D. Maizak, and T. Wilberforce, "Review of the regulations and techniques to eliminate toxic emissions from diesel engine cars," *Science of The Total Environment*, vol. 748, p. 141249, Dec. 2020, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.141249
- [4] O. Horodytska, A. Cabanes, and A. Fullana, "Plastic Waste Management: Current Status and Weaknesses," *Handbook of Environmental Chemistry*, vol. 111, pp. 289–306, 2022, doi: 10.1007/978_2019_408.
- [5] J. Payne, P. McKeown, and M. D. Jones, "A circular economy approach to plastic waste," *Polym Degrad Stab*, vol. 165, pp. 170–181, Jul. 2019, doi: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2019.05.014.
- [6] P. Lukács, *Környezetvédelem. Kecskemét: Typotex Kiadó*, 2011.
- [7] L. K. Ncube, A. U. Ude, E. N. Ogunmuyiwa, R. Zulkifli, and I. N. Beas, "An Overview of Plastic Waste Generation and Management in Food Packaging Industries," *Recycling 2021*, Vol. 6, Page 12, vol. 6, no. 1, p. 12, Feb. 2021, doi: 10.3390/RECYCLING6010012.
- [8] M. Murariu and P. Dubois, "PLA composites: From production to properties," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 107. Elsevier B.V., pp. 17–46, Dec. 15, 2016. doi: 10.1016/j.addr.2016.04.003.
- [9] N. A. S. Mohd Pu'ad, R. H. Abdul Haq, H. Mohd Noh, H. Z. Abdullah, M. I. Idris, and T. C. Lee, "Review on the fabrication of fused deposition modelling (FDM) composite filament for biomedical applications," *Mater Today Proc*, vol. 29, pp. 228–232, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.MATPR.2020.05.535.
- [10] E. H. Tümer and H. Y. Erbil, "Extrusion-Based 3D Printing Applications of PLA Composites: A Review," *Coatings 2021*, Vol. 11, Page 390, vol. 11, no. 4, p. 390, Mar. 2021, doi: 10.3390/COATINGS11040390.
- [11] "Resinex.hu - Natureworks Ingeo PLA sorozatok." <https://www.resinex.hu/termekek/natureworks-ingeo.html>
- [12] L. K. Ncube, A. U. Ude, E. N. Ogunmuyiwa, R. Zulkifli, and I. N. Beas, "Environmental Impact of Food Packaging Materials: A Review of Contemporary Development from Conventional Plastics to Polylactic Acid Based Materials," *Materials 2020*, Vol. 13, Page 4994, vol. 13, no. 21, p. 4994, Nov. 2020, doi: 10.3390/MA13214994.
- [13] T. A. Swetha et al., "A comprehensive review on polylactic acid (PLA) – Synthesis, processing and application in food packaging," *Int J Biol Macromol*, vol. 234, p. 123715, Apr. 2023, doi: 10.1016/J.IJBIOMAC.2023.123715.
- [14] Ádám, Balázs ; Weltsch, Zoltán: Thermal and Mechanical Assessment of PLA-SEBS and PLA-SEBS-CNT Biopolymer Blends for 3D Printing, *APPLIED SCIENCES-BASEL 11* : 13 p. 6218 (2021), JCR - Q2 (Engineering, Multidisciplinary) / CiteScore - Q1 (General Engineering), IF: 2,838 (2021), doi: 10.3390/app11136218.
- [15] A. R. de M. Costa et al., "Tailoring PLA/ABS Blends Compatibilized with SEBS-g-MA through Annealing Heat Treatment," *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 16, Aug. 2023, doi: 10.3390/POLYM15163434.
- [16] V. H. Sangeetha, T. O. Varghese, and S. K. Nayak, "Toughening of polylactic acid using styrene ethylene butylene styrene: Mechanical, thermal, and morphological studies," *Polym Eng Sci*, vol. 56, no. 6, pp. 669–675, Jun. 2016, doi: 10.1002/pen.24293.
- [17] R. Tejada-Oliveros, R. Balart, J. Ivorra-Martinez, J. Gomez-Caturla, N. Montanes, and L. Quiles-Carrillo, "Improvement of Impact Strength of Polylactide Blends with a Thermoplastic Elastomer Compatibilized with Biobased Maleinized Linseed Oil for Applications in Rigid Packaging," *Molecules 2021*, Vol. 26, Page 240, vol. 26, no. 1, p. 240, Jan. 2021, doi: 10.3390/MOLECULES26010240.
- [18] R. Nehra, S. N. Maiti, and J. Jacob, "Analytical interpretations of static and dynamic mechanical properties of thermoplastic elastomer toughened PLA blends," *J Appl Polym Sci*, vol. 135, no. 1, p. 45644, Jan. 2018, doi: 10.1002/APP.45644.
- [19] C. H. Tsou et al., "Biocompatibility and characterization of polylactic acid/styrene-ethylene-butylene-styrene composites," *Biomed Mater Eng*, vol. 26, pp. S147–S154, 2015, doi: 10.3233/BME-151300.
- [20] Y. Y. Leu, Z. A. Mohd Ishak, and W. S. Chow, "Mechanical, thermal, and morphological properties of injection molded poly(lactic acid)/SEBS-g-MAH/organo-montmorillonite nanocomposites," *J Appl Polym Sci*, vol. 124, no. 2, pp. 1200–1207, Apr. 2012, doi: 10.1002/APP.35084.
- [21] W. S. Chow, Y. Y. Leu, and Z. A. Mohd Ishak, "Effects of SEBS-g-MAH on the properties of injection moulded poly(lactic acid)/nano-calcium carbonate composites," *Express Polym Lett*, vol. 6, no. 6, pp. 503–510, Jun. 2012, doi: 10.3144/EXPRESSPOLYMLET.2012.53.
- [22] Attila, Bata; Dorottya, Nagy; Zoltán, Weltsch: Effect of Recycling on the Mechanical, Thermal and Rheological Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Composites, *POLYMERS 14*: 23 Paper: 5257 (2022), WoS: 000896183000001; IF: 4,967
- [23] K. Kun, A. Bata, Újrahasznosított, CNT-vel erősített PP kompozitok mikroszerkezeti vizsgálata konfokális mikroszkóppal *GRADUS Vol 10, No 1 (2023.)* ISSN: 2064-8014, https://gradus.kefo.hu/archive/2023-2/2023_2_ENG_004_Kun.pdf