

## ODPADNA BIOMASA KOT OJAČEVALO ZA TERMOPLASTIČNI ELASTOMER

**Silvester BOLKA, Teja PEŠL, Rebeka LORBER, Tamara ROZMAN,  
Rajko BOBOVNIK, Blaž NARDIN**  
Fakulteta za tehnologijo polimerov

### IZVLEČEK

*Cilj razvoja biokompozita z matrico iz termoplastičnega elastomera je bil trgu ponuditi fleksibilen kompozit s čim višjim deležem bioosnovanih komponent. To smo dosegli z uporabo polietilena visoke gostote grafitiranega z malein anhidridom (PE-HD-g-MA), ki je sintetiziran iz sladkornega trsa in odpadno biomaso kot ojačevalom.*

*V prispevku bomo predstavili biokompozit iz odpadne biomase in matrice iz termoplastičnega elastomera, ki je zasnovan za zunanjo uporabo in ga bomo uporabili za izdelavo prototipov ročajev za pohodne oz. smučarske palice. Testirali smo vpliv različne odpadne biomase v biokompozitu. Pri izdelavi prototipov smo testirali tudi vpliv dodatkov barvil na spremembo barvnega tona posameznih izvedb. Prototipe smo brizgali v podjetju Tehnomat d.o.o., ki je svetovno poznan proizvajalec ročajev za pohodne oz. smučarske palice. Karakterizacijo lastnosti smo izvedli v laboratorijih Fakultete za tehnologijo polimerov. Vrednotili smo mehanske in toplotne lastnosti ter dinamične mehanske lastnosti.*

### 1 UVOD

Termoplastični materiali so mešanice na osnovi termoplasta v kombinaciji z elastomeri. Elastomeri močno zvišajo žilavost termoplastičnim elastomerom. Običajno so elastomeri modificirani z variiranimi deleži olj, da termoplastični elastomeri dosežejo zelene trdote. Individualni uporabljeni polimeri v termoplastičnem elastomeru, ki sestavljajo večfazno strukturo, obdržijo večino svojih lastnosti, zato tudi vsaka faza kaže svojo temperaturo steklastega prehoda ( $T_g$ ) ali tališča ( $T_m$ ). Ti temperaturi določata, kdaj se določenemu elastomeru spremenijo fizikalne lastnosti [1, 2]. Termoplastične elastomere najpogosteje uporabljamo v avtomobilski, gradbeni in obutveni industriji, s svojimi lastnostmi so uporabni tudi v športni industriji. Polnila se dodajajo v termoplastične elastomere, da izboljšajo predvsem togost termoplastičnim elastomerom, hkrati pa znižujejo ceno. Končne lastnosti termoplastičnega elastomera z dodatkom polnil so močno odvisne od oblike in velikosti delcev polnil [3]. Polnila vplivajo tudi na končno morfologijo termoplastičnega elastomera. Velik vpliv na morfologijo imajo tudi medfazne interakcije med polnilom in posameznimi polimeri v termoplastičnem elastomeru [3].

V prispevku bomo opisali uporabo termoplastičnega elastomera modificiranega z odpadno biomaso za ročaje za smučarske oz. pohodne palice. Glavni cilj raziskave je bil izdelati uporaben termoplastični elastomer z odpadno biomaso, kjer bi dosegli čim višji delež bioosnovanih komponent in s tem trgu ponudili ročaje za smučarske oz. pohodne palice, ki bi bili okoljsko manj obremenjujoči.

### 2 EKSPERIMENTALNI DEL

Pri eksperimentalnem delu študije smo na podlagi predhodnih raziskav biokompozitov na osnovi termoplastičnih elastomerov ojačenih z naravnimi vlakni uporabili optimalno količino dodatkov ter nastavitve parametrov pri kompavndiranju in brizganju.

#### 2.1 Uporabljeni materiali

Komercialno dostopen termoplastičen elastomer in odpad usnja nam je doniralo podjetje Uteksol d.o.o., iz Slovenije. Odpadni papir nam je doniralo podjetje Papirnica Vevče d.o.o. iz Slovenije, konopljin pezdir nam je doniralo podjetje Zadruga Konopko. Kompatibilizator PE-g-MA (Exxelor PE 1040 K2) smo kupili od podjetja Kraton iz Nemčije.

## 2.2 Priprava vzorcev

Izdelali smo 3 serije vzorcev. Vzorec 1 je bil z dodatkom odpadnega usnja in kompatibilizatorja, vzorec 2 z dodatkom odpadnega papirja in kompatibilizatorja in vzorec 3 z dodatkom konopljinega pezdirja in kompatibilizatorja. V tabeli 1 je prikazana sestava vzorcev.

Tabela 1: Sestava vzorcev za kompavndiranje

Vzorec	TPE (%)	PE-g-MA (%)	Odpadno usnje (%)	Odpadni papir (%)	Konopljin pezdir (%)
1	76	4	20	-	-
2	76	4	-	20	-
3	76	4	-	-	20

Konopljin pezdir smo predhodno peletirali, tako da smo dobili pelete premera 4 mm in dolžine okoli 15 mm. S tem smo nasipno gostoto konopljinega pezdirja približali nasipni gostoti TPE. Pred kompavndiranjem smo odpadno usnje, konopljin pezdir in odpadni papir posušili tako, da je bila vlaga pod 5 %, po kompavndiranju smo biokompozit posušili na vlago pod 0,1 %. Sušenje smo izvedli v laboratorijskem sušilniku pri 80 °C.

Vzorci smo kompavndirali na dvopolžnem ekstruderju Labtech LTE 20-44. Premer polžev je bil 20 mm, L/D razmerje 44:1, obrati polžev 400 min<sup>-1</sup>, temperature cilindra od 135 °C na vstopni coni do 160 °C na šobi. Šoba je imela dve odprtini premera 4 mm. Filamenta smo vodili preko vodne kopeli (15 °C) v granulator, kjer smo filameta narezali na dolžino okoli 10 mm.

Brizgali smo na brizgalnem stroju Krauss Maffei KM 50-180 CX. Premer polža je bil 30 mm. Temperaturni profil od 145 °C do 160 °C (na šobi). Temperatura orodja je bila 20 °C, čas hlajenja 5 s.

## 2.3 Laboratorijski testi

Vse laboratorijske teste smo opravili v laboratorijih na Fakulteti za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu.

Natezne teste smo izvedli na trgalnem stroju Shimadzu AG-X plus 10 kN skladno z ISO 527. Razmak čeljusti je bil 50 mm, hitrost testiranja do raztežka 0,25 % je bila 1 mm/min, nad 0,25 % do pretrga pa 50 mm/min.

Dinamične mehanske analize (DMA) smo izvedli na Perkin Elmer DMA 8000. Vzorce smo testirali na upogib z dvojno prižemo s frekvenco 1 Hz, amplitudo 0,02 mm in do 150 °C. Hitrost segrevanja je bila 2 °C/min.

Termogravimetrične analize (TGA) smo izvedli na instrumentu Perkin Elmer TGA 4000. Vzorec smo segrevali od 40 °C do 550 °C, s hitrostjo segrevanja 10 °C/min, v dušikovi atmosferi (20 mL/min), nato pa izotermno držali pri 550 °C 10 min v kisikovi atmosferi (20 mL/min).

Diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) smo izvedli na kalorimetru Mettler Toledo DSC 2 skladno z ISO 11357. Hitrost segrevanja in ohlajanja je bila 10 °C/min. Vzorce smo segrevali od -70 °C do 220 °C, pri 220 °C je sledil izotermni segment 5 min. Potem smo jih ohlajali od 220 °C do -70 °C, kjer je sledil izotermni segment pri -70 °C 30 min. Potem so se vsi koraki še enkrat ponovili. Vrednotili smo temperaturo kristalizacije ( $T_c$ ), entalpijo kristalizacije ( $\Delta H_c$ ), tališče ( $T_m$ ) in talilno entalpijo ( $\Delta H_m$ ) iz ohlajanja in drugega segrevanja.

Meritve indeksa tečenja taline smo izvedli na LIYI MFI LY-RR skladno z ISO 1133, pri temperaturi 200 °C z 2,16 kg utežjo. Pri vsakem vzorcu smo izmerili 3 paralelke in izračunali povprečje in standardni odmik.

## 3 REZULTATI

Dodatek konopljinega pezdirja doseže najvišji natezni E modul ( $E_t$ ), najvišjo natezno trdnost ( $\sigma_m$ ) in najvišji raztezek pri pretrgu ( $\epsilon_{tb}$ ) (Tabela 2). Najnižji raztezek pri pretrgu dobimo pri dodatku odpadnega usnja. Pri dodatku odpadnega papirja dobimo najnižji natezni E modul in najnižjo natezno trdnost.

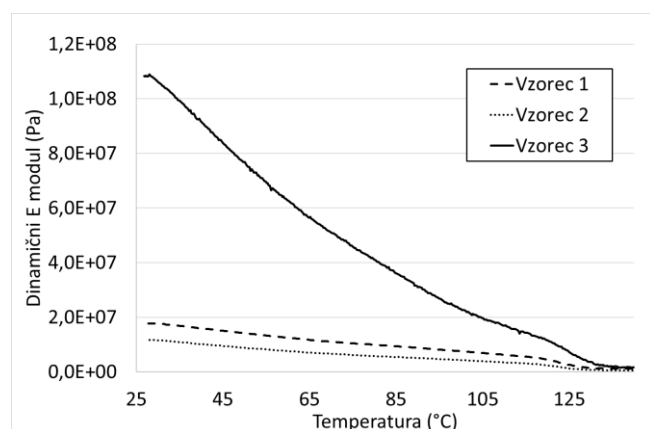
Na podlagi rezultatov nateznega testa lahko zaključimo, da ima najboljši ojačevalni učinek dodatek konopljinega pezdirja, sledi odpadno usnje, najslabši ojačevalni učinek ima odpadni papir v kombinaciji s termoplastično elastomerno

matrico. Uporabljen kompatibilizator v sistemu je ustrezen, kar lahko razberemo iz nateznih lastnosti pri vzorcu s konopljinim pezdirdjem, ker ima najvišjo togost, trdnost in raztezek pri pretргу. Vzrok je po vsej verjetnosti v najdaljših vlaknih pri konopljinem pezdirdju. Pri odpadnem usnju so bili delci odpadnega usnja najmanjši, pri odpadnem papirju je okoli ene tretjina polnil z aspektnim razmerjem 1, ki zato ne izboljšajo togosti in trdnosti termoplastičnega elastomera z dodanim odpadnim papirjem.

Tabela 2: Rezultati mehanskih analiz

Vzorec	Natezni E modul (MPa)	Natezna trdnost (MPa)	Raztezek pri pretргу (%)
1	$10,2 \pm 0,4$	$1,99 \pm 0,28$	$64 \pm 8$
2	$6,5 \pm 0,7$	$1,18 \pm 0,15$	$116 \pm 14$
3	$45,8 \pm 1,0$	$4,29 \pm 0,03$	$147 \pm 14$

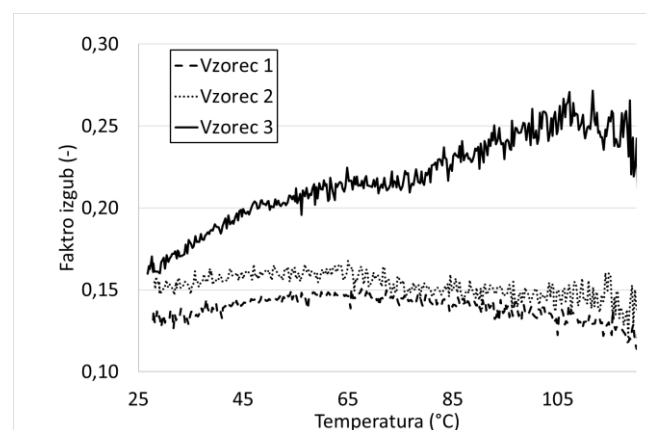
Rezultati nateznih testov so bili potrjeni tudi z DMA meritvami. Najvišji dinamični E modul ( $E'$ ) v celotnem temperaturnem intervalu ima vzorec 3 s konopljinim pezdirdjem, najnižjega vzorec 2 z odpadnim papirjem. Vzorec 3 ima tudi najvišjo temperaturo uporabe, vzorca 1 in 2 imata zelo podobne dinamične mehanske lastnosti po celotnem temperaturnem intervalu.



Slika 1: Dinamični E modul v odvisnosti od temperature

Lahko zaključimo, da so dobre interakcije med termoplastičnim elastomerom in konopljinim pezdirdjem rezultat dobrih interakcij med vsemi sestavinami predvsem po zaslugi kompatibilizatorja PE-g-MA.

Faktor izgub (Slika 2) je v celotnem temperaturnem intervalu najvišji za vzorec 3, ki ima hkrati tudi najvišji dinamični E modul. Predvidevamo lahko, da sestavina TPE in sicer olje, ne impregnira konopljinega pezdirdja, zato se dovedena energija pri dinamičnih obremenitvah pretvarja v notranjo energijo in s tem zviša faktor izgub. Pri dodatkih odpadnega usnja in odpadnega papirja pride do impregnacije polnila v odpadnem papirju ( $\text{CaCO}_3$ ) in delcev usnja z oljem, kar zniža ojačitveno zmožnost tako odpadnega papirja kot odpadnega usnja, površino le teh pa kompatibilizator še vedno kvalitetno omoči in s tem se ohranijo dobre medfazne interakcije med polniloma in TPE matrico. To je tudi vzrok, da je dinamični E modul (zaradi šibkejšega ojačitvenega efekta pri odpadnem papirju in odpadnem usnju) znižan, faktor izgub pa ostane na zelo nizkem nivoju v celotnem temperaturnem intervalu. Pri vzorcu 3 opazimo tudi vrh pri faktorju izgub, ki je povezan z  $\alpha$  relaksacijo TPE matrice, kar pomeni, da je reorientacija napak v kristalni strukturi TPE najbolj izrazita pri dodatku konopljinega pezdirdja.



Slika 2: Faktor izgub v odvisnosti od temperature

TGA analiza (Tabela 3) prikazuje dvostopenjski razpad vseh vzorcev. Prvi razpad je povezan z razpadom odpadne biomase in olja v termoplastičnem elastomeru, drugi razpad je povezan z razpadom ostalih polimerov. Prva

temperatura razpada je najvišja pri vzorcu 1, najnižja pri vzorcu 3. Pri prvem razpadu je odstotek razpada materiala praktično neodvisen od vrste odpadne biomase. Temperatura drugega razpada je najvišja pri odpadnem usnju in konopljinem pezdirju, najnižja pri odpadnem papirju. Odstotek drugega razpada je najvišji pri konopljinem pezdirju, najnižji pri odpadnem papirju. Vsebnost saj je najnižja pri odpadnem papirju, ker vsebuje največ anorganskih dodatkov. Najmanj anorganskih dodatkov vsebuje konopljin pezdir.

Tabela 3: Rezultati TGA analiz

Vzorec	$T_{d1}$ (°C)	Razpad 1 (%)	$T_{d2}$ (°C)	Razpad 2 (%)	Vsebnost saj (%)	Ostarek (%)
1	377	57,5	475	36,2	4,8	1,5
2	366	56,2	469	33,7	2,2	7,9
3	356	57,0	474	37,7	4,9	0,3

Pri DSC (Tabela 4) analizi opazimo, da je tališče najvišje pri vzorcu 3, kjer je najvišja tudi talilna entalpija. Glede na enak delež odpadne biomase pri vseh vzorcih lahko zaključimo, da deluje konopljin pezdir kot nukleacijska jedra za heterogeno kristalizacijo. Pri heterogeni kristalizaciji se zviša tudi temperatura kristalizacije, kar praktično pomeni, da lahko skrajšamo čas hlajenja in s tem tudi ciklus čas predelave s postopkom brizganja. Vzorca 1 in 2 se v toplotnih lastnostih med seboj ne razlikujeta, imata enaki temperaturi tališča in kristalizacije ter enaki entalpiji kristalizacije in talilni entalpiji.

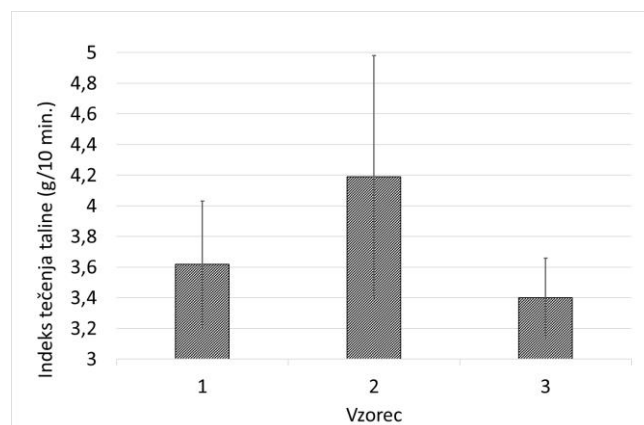
Zaključimo lahko, da odpadno usnje in odpadni papir ne spremenita toplotnih lastnosti termoplastičnih elastomerov, konopljin pezdir deluje kot nukleacijsko jedro za heterogeno kristalizacijo termoplastičnega elastomera, močno zviša talilno entalpijo in tališče, ter temperaturo kristalizacije in kristalizacijsko entalpijo. Kljub predhodno ugotovljeni največji velikosti delcev konopljinega pezdirja, le ta ne predstavlja steričnih ovir za kristalizacijo. Na podlagi tega dejstva lahko zaključimo, da kompatibilizator PE-g-MA omoči celotno površino vlaken konopljinega pezdirja in

tako omogoči rast kristalov v temoplastičnem elastomeru, kar vidimo s premikom tališča k višjim temperaturam.

Tabela 4: DSC rezultati

Vzorec	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$\Delta H_c$ (J/g)
1	121,9	108,0	20,0	19,2
2	121,6	107,1	20,7	19,0
3	125,2	111,0	45,6	43,0

Indeks tečenja taline (Slika 3) je najvišji pri vzorcu 2, kjer je termoplastičnemu elastomeru dodan odpadni papir. Pri tej izvedbi je najvišji tudi raztros meritev. Najnižji indeks tečenja taline je pri vzorcu 3, kjer je dodan konopljin pezdir, za katerega smo že pri predhodnih analizah ugotovili, da delujejo kot najboljše ojačevalo, kar pomeni, da so delci najdaljši, kar je tudi vzrok za najvišjo viskoznost taline. Najvišji indeks tečenja taline pri vzorcu 2 lahko razložimo z dodatkom polnila  $\text{CaCO}_3$ , ki deluje hkrati kot dispergirno sredstvo in interni lubrikant.



Slika 3: Indeks tečenja taline

### 3.1 Brizganje ročajev za smučarske oz. pohodne palice

Pripravljene materiale vseh treh vzorcev v večjih količinah smo testirali v podjetju Tehnomat Kranj d.o.o., kjer smo v njihovi proizvodnji brizgali ročaje. Pri brizganju smo naredili scale-up parametrov brizganja, kjer smo optimirane parametre brizganja, ki smo jih

uporabili na FTPO, preračunali na brizgalni stroj in orodje, uporabljena pri testnem brizganju. Samo brizganje je potekalo brez problemov, uspešno smo nabrizgali vse tri vzorce, brez spreminjanja parametrov brizganja med vzorci. Vzorcem smo dodali tudi barvila v enakem odstotku, kot jih dodajajo sedaj v podjetju Tehnomat Kranj d.o.o.. Najmanj so barvila vplivala na barvo vzorca 1 (Slika 4), kjer je bela barva le osvetlila temno siv baveni ton v svetlo sivega. Večja sprememba je bila opazna pri vzorcu 3 (Slika 6), najbolj so se barvni toni spremenili pri vzorcu 2 (Slika 5), ki je najbolj primeren za izdelavo različnih barvnih izvedb. Dodajanje barvila ni vplivalo na kvaliteto brizganja, kar pomeni, da parametrov brizganja ni bilo potrebno spreminjati. Pri brizganju smo ohranili tudi zelo nizke temperature cilindra, da smo preprečili degradacijo odpadne biomase. Po brizganju je vzorec 1 ohranil vonj in izgled po usnju. Vzorca 2 in 3 posebnega vonja nista imela.

Izdelali smo okoli 50 kosov vsake izvedbe, ki jih je podjetje Tehnomat Kranj d.o.o. dalo izbranim posameznikom na testiranje. Najbolj pozitivno ocenjen po testiranju je bil vzorec 1. Podjetje Tehnomat Kranj d.o.o. je na sejmu ISPO svojim dosedanjim in potencialnim kupcem predstavilo ročaje za smučarske oz. pohodne palice izdelane iz vzorca 1. Tudi od njih so dobili najbolj pozitivni odziv za izvedbo z odpadnim usnjem. Dobili so tudi dodatne želje kupcev, da bi še zvišali delež bioosnovanih komponent. Tem željam smo na FTPO tudi takoj prisluhnili in smo pričeli iskati bioosnovane alternative sestavin za termoplastični elastomer. Iz predstavljenih vzorcev, kjer je bil delež bioosnovanih komponent 25,7 %, smo v prvem koraku zvišali delež na 39,2 %, pri najbolj optimirani izvedbi celo na 71,6 %. Trenutno predstavlja cena bioosnovanih komponent največjo oviro pri uporabi le teh, ker trenutne cene izdelkov običajno ne prenesejo povišanja cene surovin za več kot 100 %.



Slika 4: Slika ročajev za smučarske oz. pohodne palice iz termoplastičnega elastomera z dodanim odpadnim usnjem (levi brez barvila, desni z belim barvilom)



Slika 5: Slika ročajev za smučarske oz. pohodne palice iz termoplastičnega elastomera z dodanim odpadnim papirjem (levi brez barvila)



Slika 6: Slika ročajev za smučarske oz. pohodne palice iz termoplastičnega elastomera z dodanim konopljinim pezdirjem (levi brez barvila)

#### 4 SKLEP

V okviru raziskave smo testirali uporabo odpadne biomase v kombinaciji s termoplastičnim elastomerom. Najvišjo togost, trdnost in raztezek pri pretrgu dobimo z dodanim konopljinim pezdirjem v termoplastični elastomer, najnižjo togost in trdnost dobimo pri dodatku odpadnega papirja. Dinamični E modul je najvišji pri dodatku konopljinega pezdirja v celotnem temperaturnem intervalu, najnižji pri dodatku odpadnega papirja. Največji delež anorganskih dodatkov ima odpadni papir. Konopljin pezdil deluje kot nukleacijsko jedro za heterogeno kristalizacijo termoplastičnega elastomera. Pri nizkih temperaturah predelave preprečimo degradacijo odpadne biomase tako pri kompavndiranju kot pri brizganju. Termoplastični elastomer z dodatkom odpadnega usnja ohrani vonj usnja tudi po brizganju. Razlike v indeksu tečenja taline so majhne in ne vplivajo na brizganje. Uspešno smo izvedli testno brizganje v podjetju Tehnomat Kranj d.o.o.. Podjetje je

vzorce vseh izvedb predstavilo tudi na sejmu ISPO. Razvoj bomo nadaljevali v smeri zviševanja bioosnovanih komponent v termoplastičnem elastomeru z dodatkom odpadne biomase.

Prikazani primer je »primer dobre prakse« sodelovanja dveh slovenskih podjetij z raziskovalno inštitucijo. Prvo podjetje je Uteksol d.o.o. iz Slovenj Gradca, ki proizvaja termoplastične elastomere, drugo je Tehnomat Kranj d.o.o., ki proizvaja ročaje za smučarske oz. pohodne palice (sicer prodajajo tudi gotove palice), raziskovalna inštitucija je Fakulteta za tehnologijo polimerov iz Slovenj Gradca. Tako smo skupaj pokazali, da slovensko znanje v kombinaciji z ustrezno opremo in pravilnim pristopom vodi k odličnim rezultatom, kateri so vnovčljivi na trgu in glede na odziv s sejma ISPO tudi težko pričakovana novost na svetovnem nivoju. Tako smo pokazali, da lahko uspešno in v kratkem času odgovorimo na potrebe trga s področja polimerov.

Viri:

- [1] Drobny, J. G.. Handbook of Thermoplastic Elastomers, second edition: PDL Handbook Series. New York: Elsevier, 2014.
- [2] Shanks, R., Kong, I.. Thermoplastic Elastomers. Melbourne: Royal Melbourne Institute of Technology, 2012.
- [3] Veli, D., Karakaya, N., in Osman, G. E.. Effects of fillers on the properties of thermoplastic elastomers. Society of Plastics Engineers (2009), vol. 3, no. 2, str.1-4.

Prispevek »ODPADNA BIOMASA KOT OJAČEVALO ZA TERMOPLASTIČNI ELASTOMER« je nastal v okviru razvojno-raziskovalnega programa CEL. KROG: »Izkoriščanje potenciala biomase za razvoj naprednih materialov in bio-osnovanih produktov« (številka pogodbe: OP20.00365), sofinancirano s strani Republike Slovenije, Ministrstvo za izobraževanje, znanost in šport ter Evropske Unije, Evropski sklad za regionalni razvoj, 2016–2020.