

STABILISATOREN BEVORDEREN DE LEVENSDUUR VAN OP PLA GEBASEERDE GARENS

Raf Van Olmen - Centexbel

Thermoplastische biopolymeren zijn een nieuw type polymeren die de laatste jaren een zeer grote ontwikkeling doorgemaakt hebben. Ze vinden ondertussen toepassing in een ganse reeks eindproducten. Polymelkzuur (polylactic acid, PLA) is het biogebaseerde polymeer dat op dit moment het meest toegepast wordt voor textielvezels. Eindapplicaties zijn op dit moment voornamelijk gesitueerd in agro- of geotextielproducten,

hoewel ook andere toepassingen als interieurtextiel of technische textielen binnen bereik van PLA liggen.

Bij toepassing in hoogwaardige producten wordt vaak een garantie voor een lange levensduur gevraagd. Voor deze producten wordt er geen compromis aanvaard wat betreft kwaliteitseisen. Het behoud van de initiële mechanische eigenschappen gedurende de levensduur

van het eindproduct was voor PLA tot voor kort een zwak punt.

A. Hydrolysestabiliteit

De esterbindingen in een polyesterketen, en meer bepaald in PLA, zijn vatbaar voor hydrolyse. Door deze hydrolyse worden de polymeerketens korter waardoor het eindproduct minder sterk wordt. Deze daling van de ketenlengte vindt plaats onder invloed van vocht dat bijv. onder invloed van luchtvochtigheid in de polymeermatrix wordt opgenomen, een proces waarvan de snelheid op hogere temperaturen verhoogd wordt.

Er bestaan echter additieven die deze hydrolyse vertragen of vermijden. Bepaalde types van hydrolysestabilisatoren kunnen namelijk twee polyesterketens terug aan elkaar koppelen. En aangezien bij deze koppeling het gehalte aan carboxyleindgroepen daalt en de degradatie van biopolyesters over het algemeen gelinkt is aan de aanwezigheid van deze carboxylgroepen, zijn producten die gemaakt zijn met deze verbeterde biopolymeerformulaties (biopolyesters waaraan bepaalde types hydrolysestabilisatoren zijn toegevoegd) dan ook minder vatbaar voor veroudering.

Om de geschiktheid van deze hydrolysestabilisatoren voor de vorming van hoogwaardige PLA-textielmaterialen met een lange levensduur na te gaan, werd een stabilisator geëvalueerd in garenextrusie en werd het verouderingsproces van de gevormde garens nagegaan.

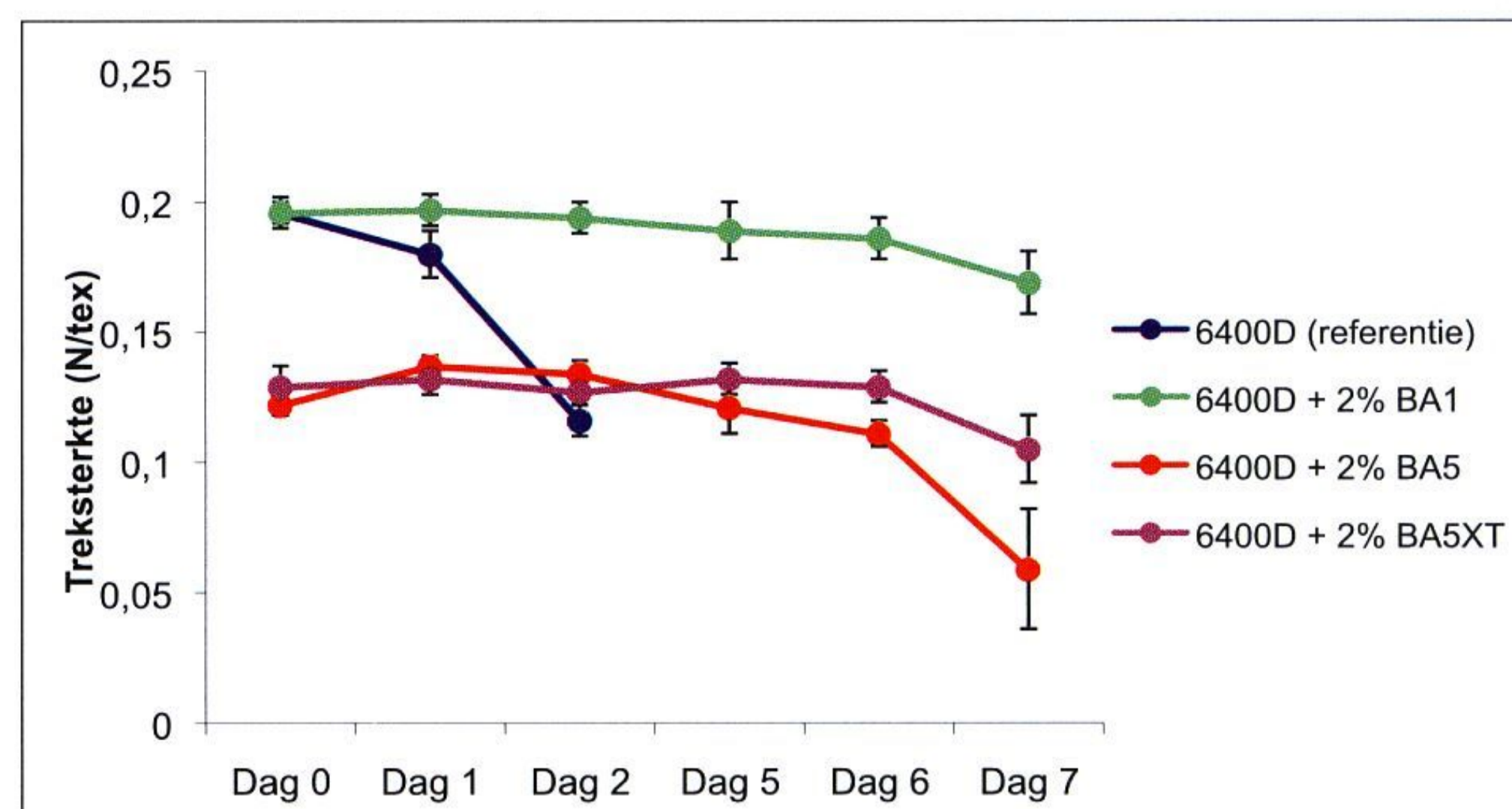
De stabilisator heeft als functionele groep een carbodiimidegroep. BA1 is een monomere vorm van de stabilisator (slechts één carbodiimidegroep), terwijl BA5 en BA5XT een oligomere vorm is (meerdere carbodiimidegroepen). Deze carbodiimidegroep kan reageren met hydroxylgroepen van een polyesterketen, waardoor deze niet meer actief is als reactieve plaats voor splitsing van de esterbindingen in ketens (end capping, BA1), of waardoor twee polyesterketens terug aan elkaar gekoppeld kunnen worden (chain extension, BA5 en BA5XT).

De hydrolysestabilisator werd toegevoegd via een dubbelschroefextruder in PLA grade 6400D (Natureworks) tot een masterbatch met concentratie 20%. Deze masterbatch werd toegevoegd aan PLA 6400D op de extrusielijn in een concentratie van 10%, wat leidt tot een eindconcentratie van de stabilisator van 2% in het garen.

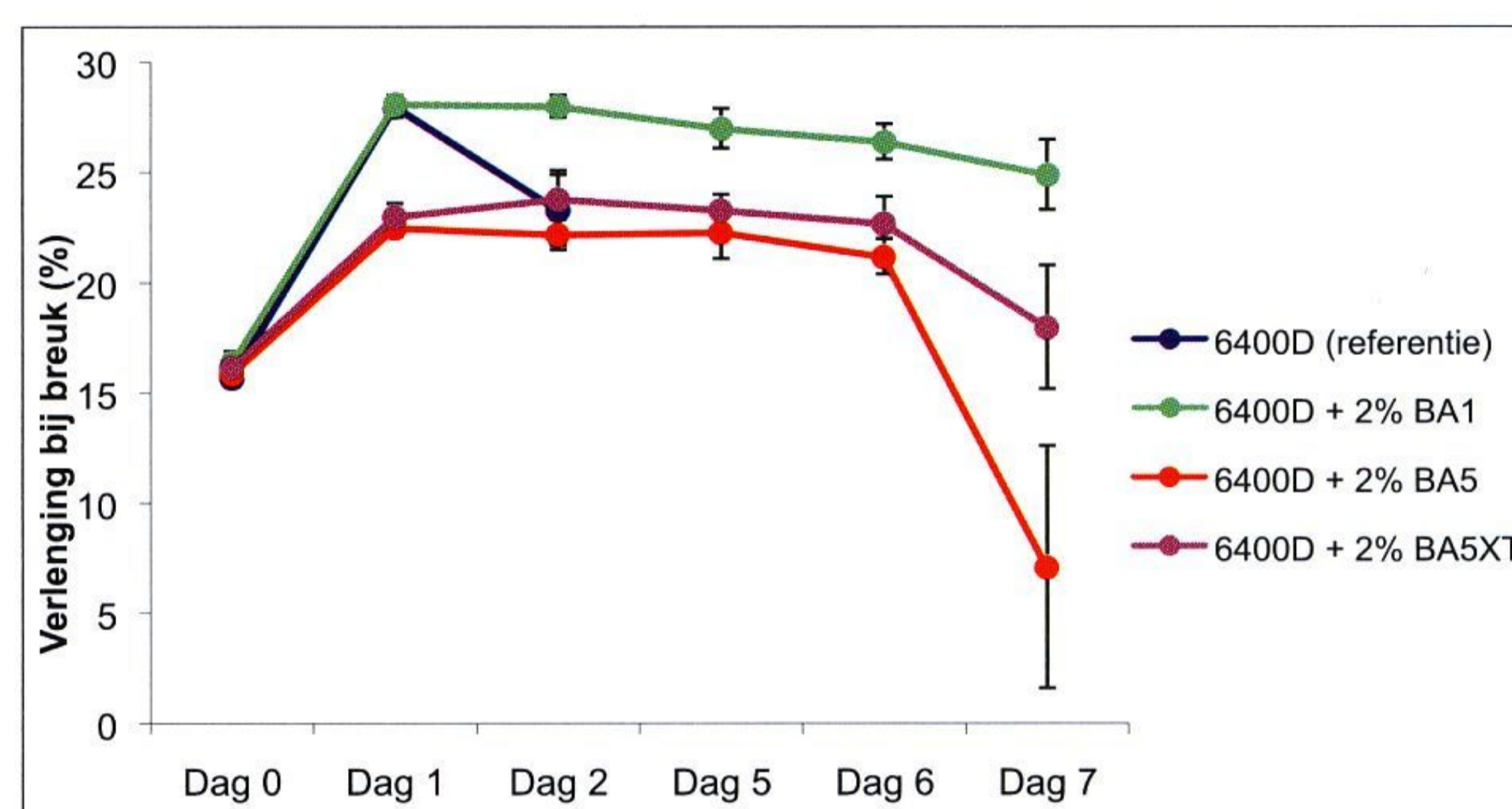
Bij toevoeging van de masterbatch met BA1 was het mogelijk om exact dezelfde extrusiecondities in te stellen als de referentiecondities zonder hydrolysestabilisator. Bij toevoeging van de masterbatch met stabilisator BA5 of BA5XT, diende de rekverhouding (draw ratio) verlaagd te worden. Dit werd verklaard door de mindere mobiliteit van de polymeerketens na netvorming onder invloed van de oligomere carbodiimidecomponent. Deze lagere rekverhouding leidt tot een lagere treksterkte van het garen : van 0,2 naar 0,12-0,13 N/tex.

De efficiëntie van de stabilisatoren om de veroudering van PLA-garens door hydrolyse te beperken, werd geëvalueerd door het garen versneld te verouderen door conditioneren op verhoogde temperatuur (80° C) en verhoogd vochtgehalte (80% RV) gedurende zeven dagen. Deze condities leiden tot een snelle daling van de sterkte van het referentie-PLA-garen zonder hydrolysestabilisator,

zoals aangetoond in figuur 1. Wanneer de stabilisator in de PLA-matrix aanwezig is, blijft de treksterkte op hetzelfde niveau tijdens de veroudering.



Figuur 1: Treksterkte van PLA-garens met en zonder hydrolysestabilisator in functie van een aantal dagen veroudering (80° C en 80% RV)



Figuur 2: Verlenging bij breuk van PLA-garens met en zonder hydrolysestabilisator in functie van een aantal dagen veroudering (80° C en 80% RV)

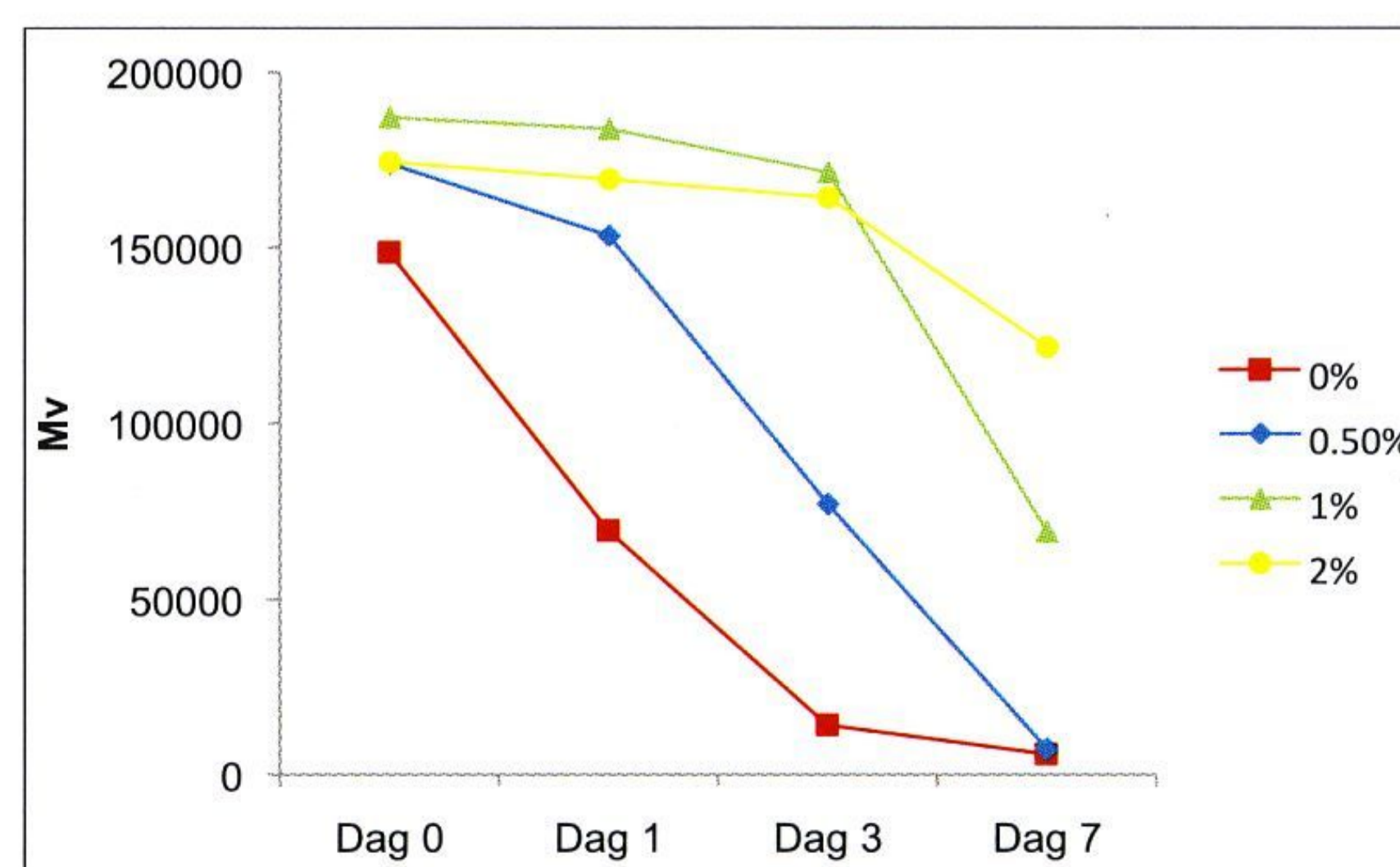
Als reden voor de stabiliteit wordt het behoud van de ketenlengte van PLA na toevoeging van de stabilisator aanzien. In figuur 3 wordt het moleculegewicht van een PLA-garen met een BA5XT-hydrolysestabilisator vergeleken met een garen zonder deze hydrolysestabilisator tijdens veroudering in de condities beschreven hierboven (80° C en 80% RV). Het viscositeitsgemiddeld moleculegewicht werd geschat op basis van metingen van de intrinsieke viscositeit door middel van volgende formule:

$$M_v = \left(\frac{[\eta]}{0.0131} \right)^{1/0.777}$$

waarbij limiting viscosity number $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{t_c}{t_r} - 1 \right)$

en c : concentratie van het polymeer in oplossing, tr : uitlooptijd van referentieoplossing en tc : uitlooptijd van oplossing met een bepaalde concentratie.

Het moleculegewicht van een garen met stabilisator is vrijwel constant tijdens de conditionering gedurende zeven dagen op verhoogde temperatuur en luchtvochtigheid. Een PLA-garen zonder de stabilisator vertoont een sterke daling van het moleculegewicht.



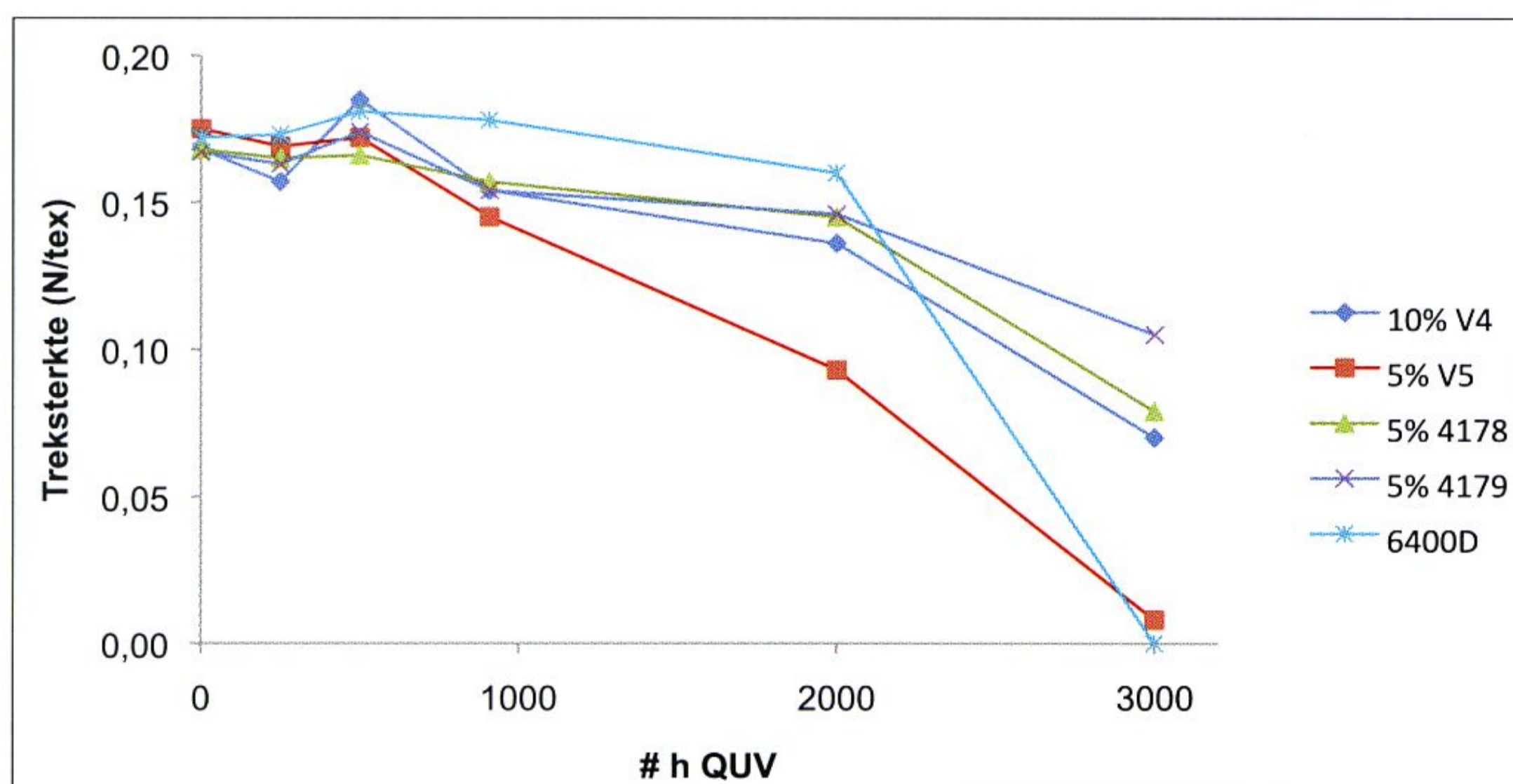
Figuur 3: Moleculegewicht van PLA-garens met en zonder hydrolysestabilisator (concentratie 0.5-1-2%) in functie van een aantal dagen veroudering (80° C en 80% RV)

Met deze stabilisatoren kunnen garentoepassingen met PLA behaald worden waarbij het essentieel is dat de sterkte voor een langere tijd behouden blijft.

B. UV-stabiliteit

Daarnaast zal ook UV-belichting leiden tot beschadiging van de PLA-keten en een lagere sterkte van de vezels. Dit proces treedt voor vrijwel alle polymeren op, en in vergelijking met bijv. polyolefines is deze beschadiging veel minder uitgesproken in PLA. Om deze veroudering tegen te gaan, worden vaak UV-stabilisatoren in de polymeermatrix ingebracht.

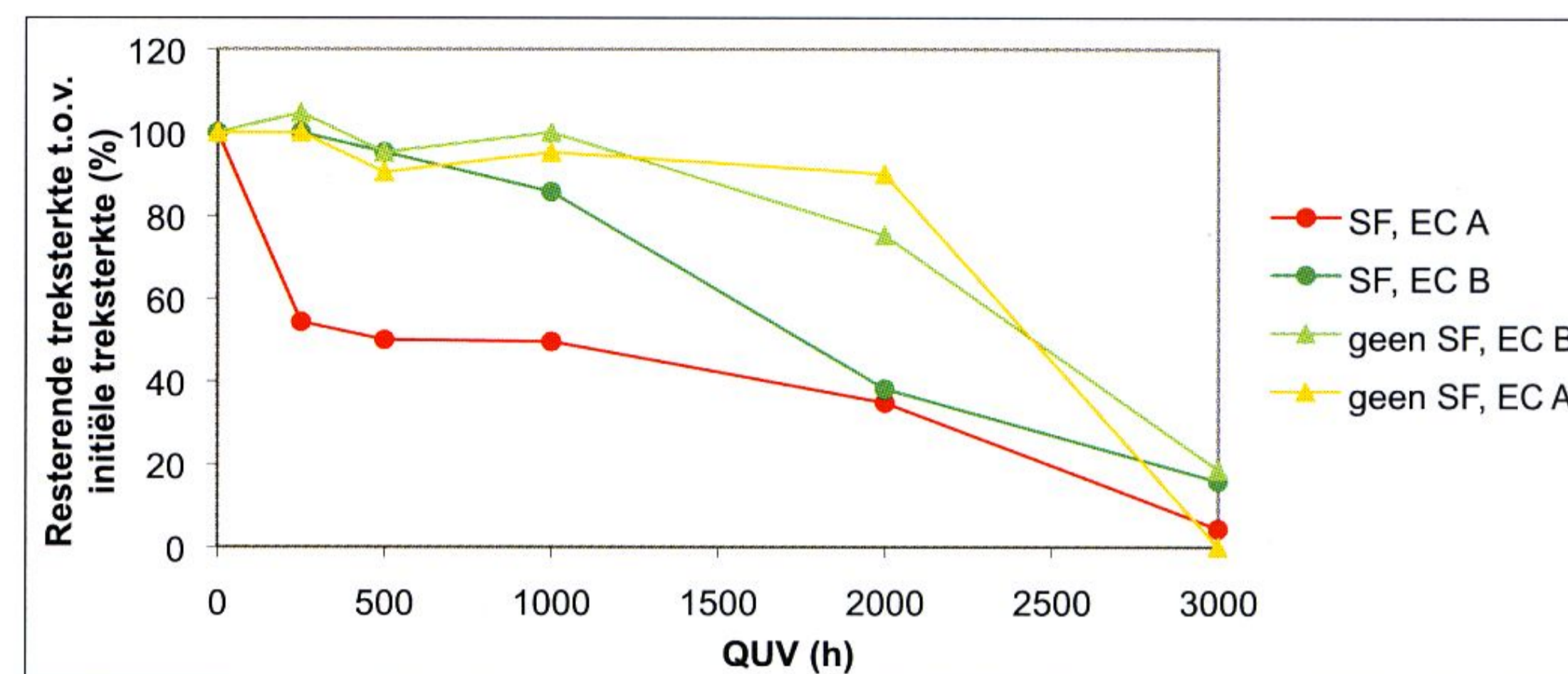
Er werd een vergelijking gemaakt van vier masterbatchen met UV-stabilisatoren. Deze vier masterbatchen werden ingebracht in een PLA-matrix en in dezelfde condities versponnen tot een garen. Uit de resultaten in figuur 4 komt naar voor dat een PLA-garen zonder stabilisator in vergelijking met bijv. PP-garens slechts een beperkte degradatie vertoont. Bij een langere belichtingsduur kunnen bepaalde masterbatchen het verlies aan sterkte beperken.



Figuur 4: Treksterkte van PLA-garens met en zonder UV-stabilisator in functie van de belichtingsduur

Daarnaast heeft ook het aanbrengen van een spinfoinish een invloed op de UV-stabiliteit van PLA-garens. In figuur 5 wordt aangetoond dat een hogere UV-stabiliteit van het PLA-garen wordt verkregen voor monsters geproduceerd zonder spinfoinish dan met spinfoinish. Het verschil in snelheid tussen de afleveringswals en de eerste strekwals

bepaalt mee de mate waarin deze daling in UV-stabiliteit optreedt. Deze daling is sterker indien het verschil in snelheid hoger is (extrusieconditie A).



SF: spinfoinish, EC: extrusieconditie

Figuur 5: Invloed van spinfoinish op de UV-stabiliteit van PLA-garens



Fig. 6: de machine waarop de proeven werden uitgevoerd

De resultaten werden mogelijk gemaakt door ondersteuning van het VIS-traject Durbio – Durable biobased plastics door IWT.

Raf Van Olmen
CENTEXBEL
Technologiepark 7 - 9052 ZWIJNAARDE
Tel.: 09 220 41 51
Website: www.centexbel.be