

Politejsav alapú bio-habok fejlesztése expandálható mikrokapszula felhasználásával
Litauszki K., Kmetty Á., Bárány T.

Accepted for publication in Polimerek

Published in 2018

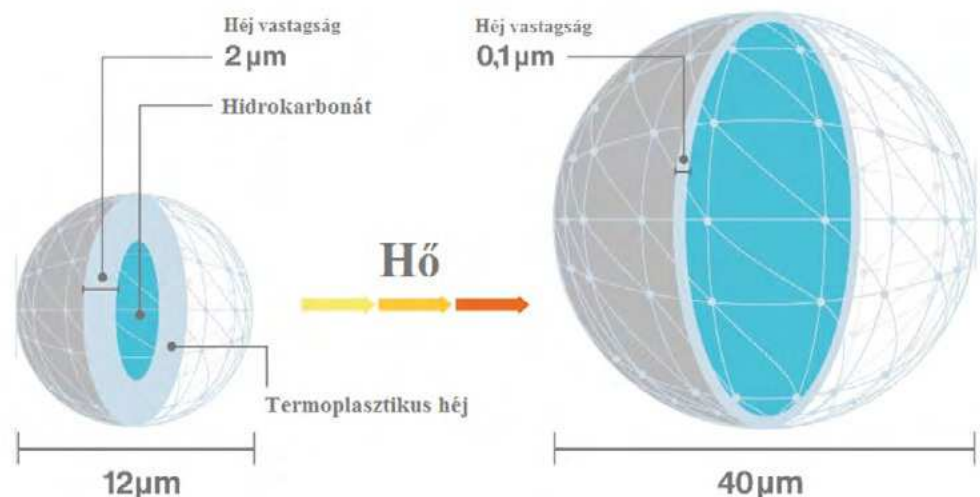
DOI:

POLITEJSAV ALAPÚ BIO-HABOK FEJLESZTÉSE EXPANDÁLHATÓ MIKROKAPSZULA FELHASZNÁLÁSÁVAL

LITAUSZKI KATALIN¹, DOKTORANDUSZ

DR. KMETTY ÁKOS^{1,2*}, ADJUNKTUS

DR. BÁRÁNY TAMÁS¹, EGYETEMI DOCENS



1. ábra. Mikrogyönggyel történő habképzés elve [2]

1. BEVEZETÉS

Az ipar területén is egyre inkább elterjedt kutatási és fejlesztési irány, az úgynevezett kapszulázott habképző szer, más néven expandáló mikrogyöngy (angolul: expandable microsphere [EMS]) felhasználásával előállított polimer habok fejlesztése (1. ábra). Ez a habképző gyöngy nem expandált állapotban jellemzően 10-50 μm átmérőjű szemcse. A szerkezete egy külső polimer héjből áll (kapszula), amely körülveszi az általában alifás szénhidrogénből álló belső magrészt. Ez jellemzően alacsony forrponútú és nagyon jól táguló anyag, míg a külső résznek, a kapszulának, jó burkoló és védő tulajdonságúnak kell lennie. A héj gyártásához jellemzően akril-nitril (AN), metakril-nitril (MAN), metil-metakrilát (MMA) monomereket használnak [1]. A mikrogyöngyök kis méretük miatt jellemzően hordozó polimerben elosztatva kerülnek forgalomba, így nem csak az adagolásuk válik könnyebbé, de ez a kiszérelés egészségügyi szempontból is kedvezőbb. Feldolgozás során, hőközlés hatására az EMS termoplasztikus héj szerkezete meglágyul és a belső nyomás hatására (a maganyag forrása) kitágul a kapszula. A folyamat során a gyöngyök átmérője többszörösére (akár 4-5-szörösére) növekszik. Az 1. ábra ezt a folyamatot szemlélteti.

A mikrogyöngyök működését több tényező is befolyásolja. Ilyen a kapszulát alkotó polimer burok anyaga és termomechanikai tulajdonságai, továbbá a gáz típusa a héjszerkezeten belül, a habosítandó polimer típusa és viszkozitása a hőmérséklet függvényében. EMS típusú habképzővel a technológia drasztikus átalakítása nélkül csökkenthető a polimer sűrűsége.

Ahogy a kémiai habképző szerek esetében, így ennél a habképzési módszernél is létezik egy technológiai ablak, ahol célszerű feldolgozni az EMS habképzőt, azaz létezik egy optimális hőmérséklet tartomány, amíg a gyöngyök átmérője maximálisra nő (2. ábra). Összességében elmondható, hogy egyre több helyen alkalmazzák, mivel egyszerű hatásmechanizmusú, nem keletkeznek bomlástermékek, kizárólag fizikai átalakulás játszódik le. Az EMS széles körben alkalmazható például poli(vinil-klorid) (PVC), akrilnitril-butadién-sztirol (ABS), sztirol-butadién-sztirol (SBS), etilén-vinil-acetát (EVA) polimerek esetében.

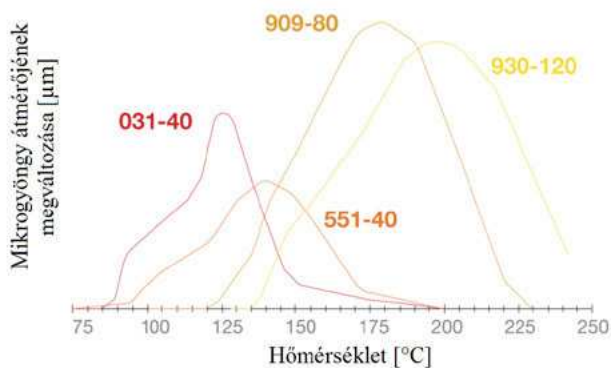
A politejsav (PLA) rendkívül ígéretes képviselője a megújuló erőforrásból előállítható és biológiai úton lebontható biopolimerek csoportjának. A PLA-t napjainkban leginkább egyszer használatos evőeszközök, poharak, tálcák alapanyagaként alkalmazzák. Egy nagyon fontos további alkalmazási területe a habosított termékek köre, ezáltal a csomagolási célokra általában használt polisztirol (PS) habok kiváltása. Környezetvédelmi szempontból kiemelt jelentőségű cél a PS és egyéb nem lebomló polimer habokat biológiailag lebontható polimer habanyagokkal kiváltani, mivel a keletkező nagy térfogatú hulladék jelentős része mind a mai napig a hulladéklerakókban kerül deponálásra.

¹ Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék

² MTA—BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport

* felelős szerző: kmetty@pt.bme.hu

Az EMS habképző szer alkalmazása PLA extrúziós habgyártás során még nem vizsgált, PLA fröccsöntéséhez való alkalmazhatóságára viszont már található példa [6]. Jelen tanulmányunkban PLA alapú habszerkezet gyártását valósítjuk meg folyamatos extrúzió során EMS fizikai habképző szer alkalmazásával. Célunk zárt, homogén cella eloszlású PLA habok gyártása. A gyártási kísérlet előtt vizsgáltuk az EMS habképző szer termikus tulajdonságait, anyagösszetételét. A gyártott habszerkezetek esetében vizsgáltuk az eltérő molekulatömeg hatását a nukleáldott cellákra, a porozításra, az expanzió mértékére, a sűrűsége, a kialakult habszerkezet morfológiájára, illetve a nyomószilárdságra.

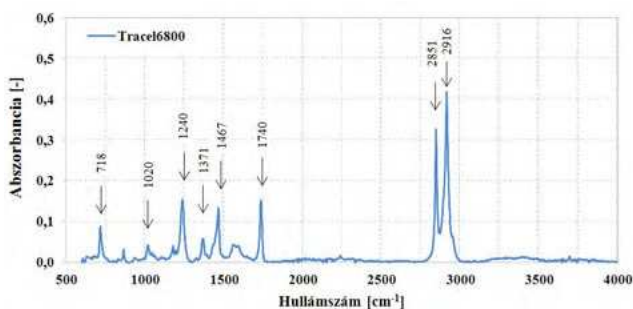


2. ábra: Expandálható mikrogöngyök expanziós hőmérséklet tartományaira példák különféle EMS típusok esetén [2]

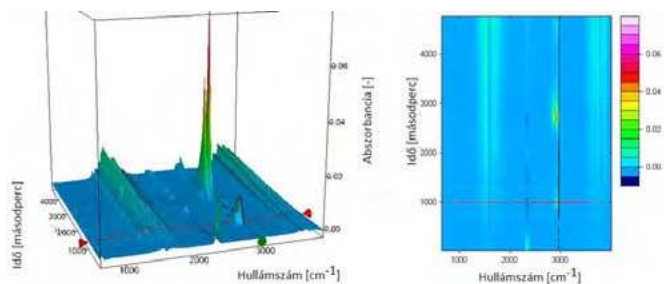
2. POLITEJSAV HABKÉPZÉSE EXPANDÁLHATÓ MIKROGÖNGYÖK ALKALMAZÁSÁVAL

2.1. Felhasznált alapanyagok és azok jellemzése

Vizsgálatunkhoz kétféle, kereskedelmi forgalomban kapható politejsav alapanyagot választottunk, NatureWorks LLC (USA) által gyártott Ingeo™ Biopolymer 2003D és 8052D PLA típusokat, amelyek tulajdonságai: MFI = 2 g/10 perc és 7 g/10 perc (190°C, 2,16 kg), az üvegesedési átmeneti hőmérséklet 60,8 °C és 60,2 °C, a kristályolvadási hőmérséklet 150,9 °C és 153,3 °C, a gyártás előtti kristályos részhányad 34,7% és 36,1%, a szám szerinti átlagos molekulatömeg 100422 Da és 85562 Da, a tömeg szerinti átlagos molekulatömeg 180477 Da és 153235 Da. Mindkét PLA típus esetében a sűrűség értéke 1,24 g/cm³, a polidiszperzitás foka 1,79 (GPC mérésrel meghatározott értékek). Az alkalmazott habképző szer a Tramaco GmbH által gyártott Tracel G 6800 típusú, expandálható mikrogöngyöket tartalmazó fizikai habképző szer volt, amelyet a gyártó hordozó polimerben elosztatva, granulátum formájában hoz forgalomba.



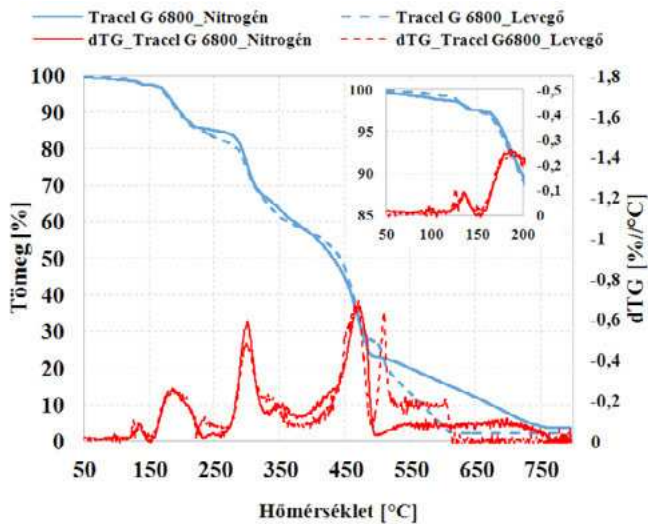
3. ábra. Tracel G 6800 habképző szer hordozó polimerjének ATR-FTIR spektruma (600-4000 cm⁻¹ mérési tartományban)



4. ábra. TGA-FTIR mérés eredménye, idő és hullámszám függvényében az abszorbancia mértéke, Tracel 6800 típusú habképző szer esetében (nitrogén gáz közegben, 978 s értéknél vizsgálva a spektrumot)

A habképző szert többféle módon vizsgáltuk a feldolgozás előtt, hogy részletesebb információt kaphassunk annak jellegéről és hatásmechanizmusáról. Gyengített teljes reflexiós Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (ATR-FTIR) segítségével meghatároztuk a habképző szer hordozó anyagát, ahol az intenzitáscsúcsok közül az 1740, 1240 és 1020 cm⁻¹-es csúcsok a vinil-acetát csoportot jellemzik, 718 cm⁻¹-es csúcsok jellemzőek a polietilénben (PE) jelen lévő hosszú -CH₂- láncokra, a 2916 és 2851 cm⁻¹ csúcsok megfelelnek az -CH₂- csoportok aszimmetrikus és szimmetrikus nyújtásának, az 1470 és 1360 cm⁻¹ közé eső csúcsok megfelelnek a -CH₂- és a -CH₃- csoportok deformációjának. Ez alapján elmondható, hogy a habképző szer hordozó anyaga etilén-vinil-acetát (EVA) kopolimer (3. ábra). Vizsgáltuk továbbá az expandáló mikrogöngy polimer héj anyagát, amelynél az intenzitáscsúcsok 1147 és 1270 cm⁻¹ között a C-O-C nyújtó rezgésnek tulajdoníthatók, az 1726 cm⁻¹-es sáv az akrilát-karbonil csoport jelenlétét mutatja, a 1451 cm⁻¹ sáv a -CH₃ csoport C-H kötések hajlító rezgéseinek tulajdonítható, a 2994 és a 2948 cm⁻¹ sávokat lehet hozzárendelni a -CH₃ és a -CH₂- csoportok C-H kötés nyújtó rezgéseire, ami metilmetakrilát kopolimerre utal. Kombinált termogravimetriás analízis - Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (TGA-FTIR) vizsgálat során, TGA mérés közben keletkező gázok kémiai minősége meghatározható FTIR spektroszkópia segítségével, a vizsgálat eredményeit a 4. ábra foglalja össze. A habképző szer esetében az intenzitáscsúcsok 1380 cm⁻¹ C-C, 1470 cm⁻¹ C-H vegyértékrezgés, 2960 cm⁻¹ C-H kötés megnyúlása, vagyis a mérés során detektált gáz az izopentán, amely a habképző szer hatásmechanizmusa szempontjából a mikroméretű gyöngyök expanziójáért felelős alacsony forrpontú gáz.

Termogravimetriás analízissel (TGA) és differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC) vizsgáltuk a habképző szer termikus tulajdonságait. A TGA vizsgálat alapján elmondható, hogy a termoplasztikus polimerek habképzési hőmérséklet szempontjából fontos, 250 °C alatti tartományon a tömegcsökkenés két lépcsőben történik mind nitrogén, mind levegő atmoszférában (1. táblázat). A jelentős tömegcsökkenés 151-225 °C között jön létre levegő közegben. A PLA feldolgozási hőmérsékletére jellemző érték a 190 °C, ekkor a tömegvesztés nitrogén és levegő közegben is 8% körül alakul. A DSC vizsgálatok alapján megállapítható, hogy sem endoterm, sem exoterm folyamat nem játszódik le a minta 50-250 °C-os vizsgált hőmérsékleti tartományában (fűtési sebesség: 10 °C/perc). Ez alátámasztja, hogy a habképző szer kizárólag fizikai átalakuláson megy keresztül a habképzés szempontjából fontos tartományban.



5. ábra. Tracel G 6800 habképző szer TGA mérése (N₂ és levegő mérőközegben, 10 °C/perc fűtési sebesség esetén)

1. táblázat. Tracel G 6800 habképző szer TGA és DSC mérési eredményeinek összefoglaló táblázata

TGA adat					Adatlap szerint		DSC adat
Minta	Bomlási tartomány (N ₂)	Tömegcsökkenés 190 °C (N ₂)	Bomlási tartomány (levegő)	Tömegcsökkenés 190 °C (levegő)	Bomlási tartomány	Tömegcsökkenés	DSC állapot változás
	[°C]	[%]	[°C]	[%]	[°C]	[%]	[°C]
Tracel G 6800	118-151, 151-234	8,04	119-150, 151-225	8,47	140-200	65	-

2.2. Gyártási kísérlet bemutatása

A kémiai habképzési műveleteket a Collin GmbH (Németország) által gyártott, Collin Teach-Line ZK 25T típusú ikercsigás extruderrel végeztük (csigaátmérő: 25 mm, L/D=36). Feldolgozáskor emelkedő hőmérsékletprofil alkalmaztunk, a zóna hőmérsékletek a garattól indulva 155/165/175/190/190 °C voltak. A habok extrúziója során az volt a cél, hogy összehasonlító vizsgálatot tudjunk végezni úgy, hogy a PLA mátrix a lehető legkevesebb degradációt szenvedje el emellett, hogy a habképző szer képes kifejtetni a habképző hatását. Gyártás előtt a PLA granulátumot 6 órán keresztül 80 °C-on szárítottuk egy WGL 45B típusú szárítószekrényben. A habképző szert ezután 2 m% arányban az alappolimerrel, granulátum formában, szárazkeveréses módszerrel kevertük el, majd az extruder garat részén került beadagolásra. Receptúrák és jelölésrendszerük a 2. táblázat szerinti, a gyártott habszerkezeteket a 6. ábra szemlélteti.

2. táblázat. Jelmagyarázat a gyártási kísérlethez

Minta kód	PLA típusa	Habképző szer típusa	Habképző szer adagolás [m%]
2003_ref	Ingeo 2003D	-	0
8052_ref	Ingeo 8052D	-	0
2003_6800	Ingeo 2003D	Tracel G 6800	2
8052_6800	Ingeo 8052D	Tracel G 6800	2



6. ábra. Gyártott habszerkezetek, a) 8052_6800 receptúra, b) 2003_6800 receptúra

3. GYÁRTOTT HABSZERKEZETEK MINŐSÍTÉSE

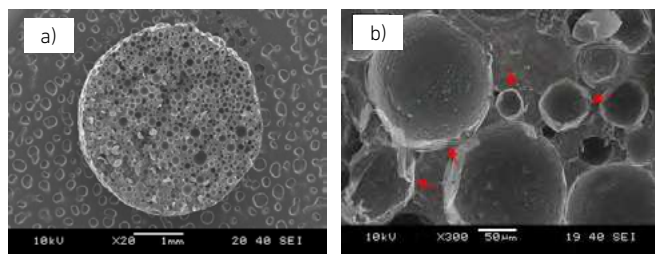
A habszerkezetek minősítésére többféle módszer alkalmas. Egyik részről gyártói megfelelőségi vizsgálatok, mint például sűrűség meghatározás, nyomószilárdság. A fejlesztés szempontjából fontos vizsgálatok és számítások, például a cellapopuláció sűrűség, amely a cellanukleációt minősíti, az expanzió meghatározása, ami összefüggésben van a cellák növekedésével, a porozitás és a kialakult polimer morfológia, amely a habszerkezet stabilizálásával van kapcsolatban.

3.1. Cellanukleáció

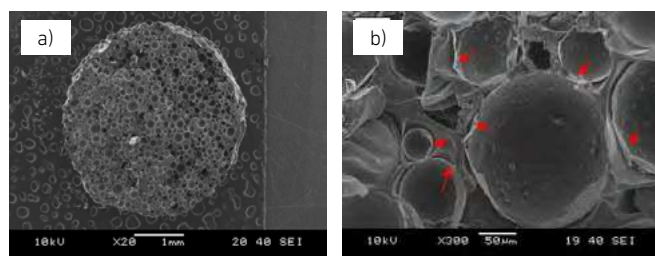
A habképzés szempontjából kiemelten fontos a cella nukleáció vizsgálata, amely nukleáció az első lépés egy új fázis kialakulásában. A nukleáció során képződött góccok képesek az expanzió folyamata során növekedni és kialakítani a kívánt sűrűséget, habszerkezetet. A habképzés klasszikus nukleációs folyamata termodinamikailag igen összetett, azonban az expandálható, mikroméretű gyöngyök esetében a cellanukleáció feltételrendszerének kérdéskörével a hagyományos értelemben nem kell foglalkoznunk, ugyanis a gyöngyök már önmagukban egy-egy aktív, hő hatására expandálni képes gócot jelentenek. A SEM felvételeket egy JEOL JSM 6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóp segítségével készítettük, 10 kV gyorsítófeszültség alkalmazásával. A minták kriogén töretfelületét arany-palládium ötvözettel vontuk be, Ar gázöblítéssel. A SEM felvételek alapján (7-8. ábra) az eltérő PLA típusok esetében szemmel láthatóan azonos nagyságrendben alakultak ki cellák. A jelenleg számszerűsítésére a Matuana és társai [7] által publikált módszert alkalmaztuk (1), ahol n (db) a felvételen számolt cellák száma, A (mm²) a minta területe, M (-) a nagyítás mértéke, V_f (-) a porozitás.

$$N_c = \left(\frac{n * M^2}{A} \right)^{\frac{3}{2}} * \frac{1}{1 - V_f} \quad (1)$$

Számszerűsítve a jelenséget (3. táblázat) elmondható, hogy a kisebb molekulatömeggel rendelkező 8052D PLA ($M_w=153235$ Da) esetén a cellapopuláció sűrűség $4,13 \times 10^6$ db/cm³, a nagyobb molekulatömegű 2003D PLA ($M_w=180477$ Da) alapú receptúrához viszonyítva $5,92 \times 10^6$ db/cm³, ami nem jelent nagyságrendi eltérést. A cellapopuláció sűrűség jellemző értéke kémiai habképzés esetén - göcképző és egyéb adalékok alkalmazásával - $5 \dots 26 \times 10^5$ db/cm³, amelyet módosítatlan PLA mátrixanyag esetén sikerült meghaladnunk [7, 8].



7. ábra. Az előállított PLA habok cellaszerkezete 2003_6800 receptúra esetén, a) 20x-os nagyításnál és b) 300x-os nagyításnál



8. ábra. Az előállított PLA habok cellaszerkezete 8052_6800 receptúra esetén, a) 20x-os nagyításnál és b) 300x-os nagyításnál (a piros nyilak az EMS héj anyagát jelölik)

3.2. Cellanövekedés

A habképzési folyamat következő lépésében a nukleálódott cellagócok növekedése, expanziója zajlik. Az egyik legfontosabb a kialakult sűrűség értéke, amelyet vízkiszorításos elven mérünk úgy, hogy a térfogatot 10 ml-es piknométerrel (0,1 ml-es beosztással), desztillált víz mérőközegben határoztuk meg, a hőmérő mérési pontossága $0,2$ °C volt. A tömegméréshez használt mérleg típusa Sartorius BP121S volt, amelynek mérési határa 120 g, mérési pontossága 0,1 mg, felbontása 0,1 mg. A sűrűségmérés eredményei (3. táblázat) összhangban vannak a SEM képek alapján várt eredményekkel. A kiindulási alapanyag (Ingeo 8052D) sűrűsége ($1,24$ g/cm³) lecsökkent a 8052_6800 receptúra esetén $0,55$ g/cm³-re. Ezek az értékek kémiai habosítási technológia szempontjából termoplasztikus polimereknél jellemző értékeknek számítanak [8], azonban a PLA kémiai habképzési szakirodalmát tekintve kedvező értékek mondhatók. Habszerkezeteknél számítható továbbá a porozitás és az expanzió, amelyet a (2)-(4) egyenletek segítségével határoztunk meg.

$$V_f = 1 - \rho_{rel}, \quad (2)$$

ahol V_f (-) a habszerkezet porozitása, ρ_{rel} (g/cm³) a habszerkezet relatív sűrűsége.

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{hab}}{\rho_{polimer}}, \quad (3)$$

ahol $\rho_{polimer}$ (g/cm³) a kiindulási polimer mátrix (habosítatlan) sűrűsége, ρ_{hab} (g/cm³) a habszerkezet sűrűsége.

$$ER = \frac{1}{\rho_{rel}} = \frac{1}{1 - V_f}, \quad (4)$$

ahol ER az expanzió mértéke. A nagyobb átlagos molekulatömeggel rendelkező, 2003D PLA alapú 2003_6800 receptúra sűrűség csökkenésben, porozitási értékben és expanzióban elmarad a 8052D típustól. Ennek oka a lineáris PLA molekulatömeg eloszlásában keresendő. A fizikai habképző szerben kialakuló nyomásértékek és a hő hatására kilágyuló polimer héj növekedését gátolja a nagyobb molekulatömegű PLA szerkezet, így ebben az esetben az expanzió értéke csupán 1,90, a sűrűség pedig $0,65$ g/cm³.

3. táblázat. Gyártott habszerkezetek sűrűség és porozitás, valamint a SEM felvételekből származtatható cellapopuláció sűrűség értékei

Minta	Sűrűség [g/cm ³]	Porozitás [%]	Expanzió [-]	Sűrűség [db/cm ³]
2003_ref	1,24	0	1,00	-
8052_ref	1,24	0	1,00	-
2003_6800	0,65	47	1,90	$5,92 \times 10^6$
8052_6800	0,56	55	2,22	$4,13 \times 10^6$

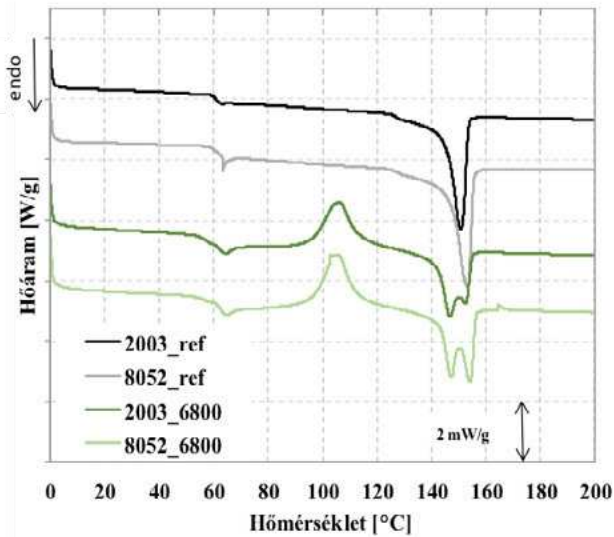
3.3. Stabilizáció és kristályos részhányad alakulása

A habképzés során kialakult morfológia vizsgálatához differenciál pásztaázó kalorimetriai (DSC) méréseket végeztünk, amelyek eredményeit a 9. ábra és a 4. táblázat tartalmazza. Vizsgáltuk a hidegkristályosodás exoterm jelenségét (csúcshőmérséklet, entalpia megváltozása (ΔH_{kr})), illetve a kristályolvadás endoterm jelenségét (csúcshőmérséklet, entalpia megváltozása (ΔH_m)), valamint meghatároztuk az üvegesedési átmeneti hőmérsékletét (T_g), továbbá a kristályos részhányad (X_c) (5) és a gyártással kialakított kristályos részhányad (X_c') (6) százalékos értékét.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{kr}} \cdot 100, \quad (5)$$

$$X_c' = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{hkr}}{\Delta H_{kr}} \cdot 100, \quad (6)$$

ahol ΔH_m (J/g) az olvadáshő, ΔH_{kr} (J/g) a 100%-ban kristályos PLA elméleti olvadáshője (értéke 93 J/g) [9], ΔH_{hkr} (J/g) a hidegkristályosodás entalpiája.



9. ábra. Az alappolimerék és a gyártott habszerkezetek DSC görbéi (első felfűtés)

Az azonos feltételek mellett gyártott habszerkezetek esetében elmondható, hogy a habképzési folyamat hatására kis mértékben (2...3 °C) nő a T_g értéke, továbbá a referencia görbékhez képest megjelenik a hidegkristályosodás jelensége, amelynek csúcshőmérsékletei mindkét PLA típus esetén közel azonosak. A hidegkristályosodási entalpia a kisebb molekulatömeggel rendelkező 8052D PLA esetében kissé nagyobb értékre adódik, 21,8 J/g, szemben a 2003D alapú receptúrával (19,4 J/g). A maximális kristályos részhányad 2003_6800 esetén 28,5%, illetve a gyártásból származó kristályos részhányad 7,6%, a 8052_6800 mintánál a maximális kristályos részhányad ennél nagyobb, 29,7%, és a gyártás során is nagyobb mértékben tudott kristályos részhányadot kialakítani 8,5%-ban.

4. táblázat. Az alappolimerék és a gyártott habszerkezetek DSC mérési értékei (első felfűtés)

1. felfűtés								
Minta típus	Üvegesedési átm. hőmérséklet [°C]	Krist. csúcshőm. [°C]	Hidegkrist. entalpia [J/g]	Krist. olv. csúcshőm. 1 [°C]	Krist. olv. csúcshőm. 2 [°C]	Olvadáshő [J/g]	Krist. részhányad max. [%]	Krist. részhányad gyártásból [%]
2003_ref	59,6	-	0	151,0	-	32,3	34,8	34,8
8052_ref	59,2	-	0	153,4	-	36,4	39,2	39,2
2003_6800	61,7	106,1	19,4	146,9	152,9	26,5	28,5	7,6
8052_6800	62,6	105,4	21,8	147,3	154,2	29,7	32,0	8,5

A 8052D alapú receptúra nagyobb kristályos részarány képződési hajlama valószínűsíthetően azzal van összefüggésben, hogy a 8052D típusú PLA alacsonyabb molekulatömeggel rendelkezik és ezáltal a polimer láncok rendeződése kevésbé gátolt. További érdekesség, hogy az extrúziós habképzés hatására két csúccsal rendelkező kristályolvadási szakasz jelenik meg. Ezt eltérő kristálymódosulatok alkotják, amelyek az α' és α kristálymódosulatok, ahol az α' az alacsonyabb, az α a magasabb olvadáspontú, egyben termodinamikailag stabilabb módosulat [10]. Az olvadási csúcsokat szétválasztva 8052D

PLA alapanyag esetén az α' kristálymódosulat olvadásához tartozó entalpia változás 22,4 J/g, míg az α kristálymódosulatnál 7,3 J/g. A 2003D PLA alapanyag esetén pedig az α' kristálymódosulat olvadásához kapcsolódó entalpia változás 21,3 J/g, míg az α kristálymódosulatnál 5,2 J/g.

3.4. Mechanikai tulajdonságok

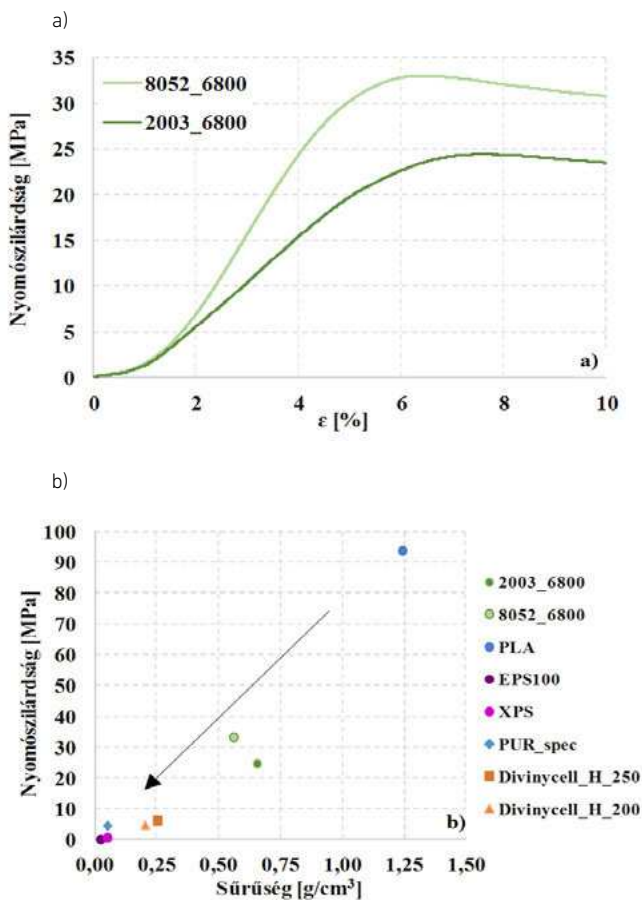
A gyártott habszerkezeteket mechanikai szempontok alapján is minősítettük. Habosított termékek esetén gyakran alkalmazott vizsgálat a habszilárdság mérése. A nyomóvizsgálatot egy Zwick Z005 univerzális berendezésen végeztük, Mess & Regeltechnik KAP-TC típusú erőmérő cellát alkalmaztunk (mérési tartomány 0-5000 N, előterhelés 1 N). Az alkalmazott mérési sebesség 2 mm/perc volt. A próbatestek kör keresztmetszetűek, 3 mm átmérőjűek és 10 mm magasságúak voltak. A vizsgálatot a próbatestek 10%-os deformációjáig végeztük. A habszilárdságot a (7) egyenlet szerint számoltuk:

$$\sigma_{10\%} = \frac{F_{10\%}}{A_{hab}}, \quad (7)$$

ahol $\sigma_{10\%}$ (MPa) a 10%-os deformációhoz tartozó nyomószilárdság, $F_{10\%}$ (N) a 10%-os deformációhoz tartozó erő, A_{hab} (mm²) a habosított próbatest keresztmetszete. A 10. ábra a jellemző mérési görbéket mutatja be. A mérésekből meghatároztuk a habszerkezetek nyomószilárdságát. A habosított PLA minta nyomószilárdság értéke (93,7 MPa) a receptúrák közül a 2003_6800 esetében 24,7±0,8 MPa-ra csökkent 0,65 g/cm³ sűrűségi értéknél, míg a 8052_6800 mintánál 33,2±0,6 MPa-ra változott 0,56 g/cm³ sűrűségi értéknél. A nyomószilárdság alapján megállapítható, hogy a Tracel G 6800-as habképzés során nagyarányú mechanikai tulajdonság eltérés tapasztalható a két különböző politejsav között, ezért fontos a megfelelő típus kiválasztása. A kapott eredményeket összevetettük más jellemző habosított termékekkel. Az expandált polisztirol habszerkezet (EPS 100) sűrűsége igen alacsony,

0,020 g/cm³, nyomószilárdsága 0,1 MPa [11], az extrudált polisztirol habszerkezet (XPS) sűrűsége 0,048 g/cm³, nyomószilárdsága 0,69 MPa [12], a közepes sűrűségű LAST-A-FOAM PUR hab (PUR_spec) termék sűrűsége szintén 0,048 g/cm³, a nyomószilárdsága azonban már 4,5 MPa [13], a kemény PVC hab sűrűsége már a korábban említettél nagyobb, 0,25 g/cm³, viszont nyomószilárdsága meghaladja a 6 MPa-t (Divinycell H_250 típus) [14], a Divinycell H_200 kemény PVC hab [14] pedig 0,20 g/cm³ sűrűségnél 4,8 MPa nyomószilárdsággal rendelkezik. Látható, hogy a kapott **értékek a trendvonal szerint**

alakultak (10. b ábra), további sűrűség csökkenést a habképző szer adagolás és gyártási hőmérséklet optimalizálásával vélhetően el lehet érni, amelynek várható irányát a fekete nyíl mutatja.



10. ábra. a) Gyártott habszerkezetek nyomószilárdság-deformáció diagramja, b) nyomószilárdság-deformáció diagram különféle alapanyagok esetében (a fekete nyíl a nyomószilárdság sűrűség jellegének összefüggését jelöli)

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A kísérlet eredményei alapján elmondható, hogy a Tracel G 6800-as fizikai habképző szer kedvező hatással van a cellapopuláció sűrűsége, mivel az expandálható mikrogöngyök alkalmazásával kiküszöbölhető a cellanukleáció többféle tényezőre is igen érzékeny folyamata. Az így elérhető cellapopuláció sűrűség 10^6 db/cm³ nagyságrendű 2 m%-os habképző adagolás mellett. A PLA molekulatömeg eloszlása hatással van a cellák expanziójának mértékére, a nagyobb molekulatömegű PLA gátolja az EMS héjszerkezet expanzióját. A kedvezőbb expanziójú receptúra esetén (8052_6800) a habszerkezetek sűrűsége 0,56 g/cm³, porozitásuk 55%. A mechanikai vizsgálatok alapján a 8052_6800-as receptúra nem csak sűrűségcsökkenés, de nyomószilárdság szempontjából is kedvezőbben teljesített (33,2±0,6 MPa), ami 34%-kal nagyobb, mint a 2003_6800 receptúra esetében mért érték.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretnénk köszönetet mondani a Tramaco GmbH-nak (Németország), illetve az INTERDIST Kft.-nek a Tracel G 6800 habképző szer mintáért. A kutatás a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal által támogatott, NVKP_16-1-2016-0012 számú Értéknövelt, multifunkcionális biopolimer csomagolási rendszer kifejlesztése és gyártástechnológiájának megtervezése című pályázat keretében valósult meg.



AZ EMBERI ERŐFORRÁSOK MINISZTERIUMA
ÚNKP-17-4-III KÓDSZÁMÚ ÚJ NEMZETI KIVÁLÓSÁG
PROGRAMJÁNAK TÁMOGATÁSÁVAL KÉSZÜLT

A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg

HIVATKOZÁSOK

- [1] Hou, Z.; Kan, C.: Preparation and properties of thermoexpandable polymeric microspheres, Chinese Chemical Letters, 25, 1279–1281 (2014).
- [2] AkzoNobel: Expancel overview, brochure, Akzo Nobel Pulp and Performance Chemicals AB, Amsterdam, 2, (2016).
- [3] Tor-Swiatek, A.: Characteristics of physical structure of poly (vinyl chloride) extrudate modified with microspheres, Polimery, 57, 577 (2012).
- [4] Al, F.; Huang, Y.; Naguib, H. E.; Lo, J.: Relation of impact strength to the microstructure of functionally graded porous structures of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) foamed by thermally activated microspheres, Polymer, 98, 270–281 (2016)..
- [5] Expancel Corp.: Expandable microspheres for weight reduction in PVC, SBS and EVA, Additives for Polymers, 2003, 3–4 (2003).
- [6] Peng, J.; Srithep, Y.; Wang, J.; Yu, E.; Turng, L.-S.; Peng, X.-F.: Comparisons of microcellular polylactic acid parts injection molded with supercritical nitrogen and expandable thermoplastic microspheres: Surface roughness, tensile properties, and morphology, Journal of Cellular Plastics, 48, 433–444 (2012).
- [7] Matuana, L. M.; Faruk, O.; Diaz, C. A.: Cell morphology of extrusion foamed poly(lactic acid) using endothermic chemical foaming agent, Bioresource Technology, 100, 5947–5954 (2009).
- [8] Julien, J.; Bénézet, J.; Lafranche, E.; Quantin, J.; Bergeret, A.; Lacrampe, M.: Development of poly(lactic acid) cellular materials: Physical and morphological characterizations, Polymer, 53, 5885–5895 (2012).
- [9] Auras, R. A.; Lim, L.-T.; Selke, S. E. M.; Tsuji, H.: Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, Wiley, New Jersey (2011).
- [10] Frackowiak, S.; Ludwiczak, J.; Leluk, K.; Orzechowski, K.; Kozłowski, M.: Foamed poly(lactic acid) composites with carbonaceous fillers for electromagnetic shielding, Journal of Material & Design, 65, 749–756 (2015).
- [11] Jász-Cell EPS 100 - Technikai adatlap (2018).
- [12] OwensCorning: FOAMULAR® 1000 XPS - Technikai adatlap, Owens Corning (2018).
- [13] PlasticsGeneral: LAST-A-FOAM, FR-4550 típus - Technikai adatlap, PlasticsGeneral (2018).
- [14] DIAB International AB: Divinycell H - Technical manual, DIAB International AB, 2, (2006).