

# Buborékos biopolimer-szerkezetek

## Mindennapi habjaink

A habok – legyenek akár a természetesek vagy mesterségesek – olyan speciális szerkezetek, amelyek a mindennapi életünkben folyamatosan és a legváltozatosabb formában vannak jelen. Gondoljunk csak a kenyér- vagy piskótatésztaiban található légbuborékokra, illetve a sör vagy akár a reggeli kávénk tejhabjára is. A kávénk elfogyasztása után az üres kávésbögrét mosogatva a mosogatószer csodás fénylő habszerkezete tárul elénk, amelyet egy mesterséges habszerkezettel, a mosogatószivacsunkkal oszlatunk el a bögrén.

A természetben sok millió évnyi fejlődés hatására híresen elegáns mérnöki megoldásokat találhatunk. Számptalan természetben kialakult szerkezetet találunk úgy, mint a bambusz, parafa kérge, habkő, tengeri organizmusok és az emberi csont. Szerkezeti anyagaink közül képezhetők habok fémekből, polimerekből és kerámiákból is. A mesterséges, polimerekből készült habokat az élet legkülönbözőbb területein alkalmazzák: például a székek, ülések párnázata, hőszigetelő táblák, különféle tömítések, szigetelések, védőfelszerelések, kéz és lábvédő eszközök, lökhárító készülnek ezekből, és még sorolhatnánk. Funkcióikat tekintve ezek a termékek a habszerkezetből adódó különféle előnyöket használják ki, sok esetben ötvözik azokat a polimerek más előnyös tulajdonságaival.

A polimer habszerkezetek fő előnyei a tömör szerkezetekhez képesti kisebb sűrűség, így azonos anyagmennyiség esetén nagyobb térfogat érhető el, kiváló mechanikai energia- és hangelnyelő-, valamint szigetelőképeség, megnövelt merevség/tömeg arány. Ezen tulajdonságok mindegyike széles határok között változtatható attól függően, hogy milyen mechanikai, fizikai tulajdonságeggyüttesre van szükség. A habszerkezetek a kétfázisú rendszerek közé sorolhatóak, amelyek lehetnek gáz-folyadék, gáz-szilárd, folyadék-folyadék, folyadék-szilárd típusúak.

A gyakorlatban a polimerhabok közös jellemzője, hogy a gáz-szilárd rendszerek közé tartoznak. A polimerhab fogalma alatt olyan kétfázisú rendszert értünk, amelyben statisztikus eloszlású, változó méretű gázbuborékok találhatók polimer mátrixba ágyazva. A fejlesztési irányok közös jellemzője, hogy a habszerkezetekre jellemző speciális rezgéscsillapítási, hőszigetelési, tömegsökkentési törekvéseket tovább javíthatjuk, amellet, hogy korunk fenntarthatósággal kapcsolatos kihívásaira is választ adhatunk. Ennek megvalósításában van segítségünkre az egyik legfontosabb habképzési technológia: a kémiai habképzés módszere.

### Kémiai habosítás

A kémiai habképzésre élelmiszeripari, konyhai példa a kenyérsütés folyamata. A kenyérbélesztés olyan eljárás, amely igen egyszerűnek tűnik, lényegében mindösszesen négy hozzávaló, liszt, víz, só és jellemzően élesztő szükséges hozzá. Amikor a liszthez hozzáadjuk vizet, akkor a vízmolekulák a lisztben lévő fehérjékkel gluténhálózatot képeznek. Ezek a fehérjemolekulák, amelyek alapvetően rendezetlenek, a gyúrás hatására láncokká rendeződnek, illetve diszulfid-keresztkapcsolásokat alakítanak ki, ez lesz a kenyérünk „váza”. Az élesztőgombák termelik a széndioxidot, amely a cellák létrehozásáért felelős gáz. Amennyiben gyorsabb és nagyobb térfogatnövekedést szeretnénk elérni, bevett szokás egyéb anyagok használata is, úgy mint például a szóda-bikarbóna. A sütés során hő hatására ezek az anyagok teljesen lebomlanak és a reakció során

CO<sub>2</sub> keletkezik. További, az Amerikai Egyesült Államokban alkalmazott anyag az azodikarbonamid, amelynek bomlásakor főként nitrogén keletkezik, kis mennyiségben pedig CO<sub>2</sub> és CO.

Sütés során a kenyér szerkezete stabilizálódik. A kenyérfőzés szempontjából megfelelő lisztre azt mondják „közepes”. Mivel, ha a sikértartalom magas, akkor a gluténváz túl erős, és a tészta nem képes megkelni. Ezzel ellentétes folyamat, ha a sikértartalom alacsony, a gluténváz túl gyenge, a szén-dioxid elillan a rendszerből, a kenyér rövid növekedési fázis után visszalapul. Ez a probléma már előrevetíti a polimerek habképzésének egyik legfőbb kérdéskörét, amely a megfelelő ömledékszilárdsággal kapcsolatos.

Valójában a kenyérfélék készítésével analóg folyamat a polimerek kémiai típusú habképzése is. A különbség, hogy ebben az esetben a folytonos szilárd fázis nem a természetes polimer, azaz a fehérje, hanem a mesterséges polimer, más néven műanyag. A váltás nem is olyan éles, a mesterségesen létrehozott polimerek valójában nem állnak távol természetes polimerektől, mindkét esetben nagyszámú, egy vagy többfajta, azonos típusú atomcsoportból, ismétlődő egységből, úgynevezett monomerekből épülnek fel és ezeket az építőelemeket elsődleges kémiai kötések kapcsolják össze.

### **Gázfázis a szerkezetben**

Mind kenyérfőzés, mind a polimerek esetén igaz, hogy a kémiai habképzés és a kémiai habképzőszer (CBA) közös jellemzője, hogy meghatározott körülmények között hő hatására bomlanak és a folyamat gázfázis képződésével jár kémiai átalakulás következtében, amely gázfázis a feldolgozás során felelős a habszerkezet kialakításáért. Fontos tényező a megfelelő habképzőszer kiválasztásakor, hogy a bomlási hőmérséklet-tartományát aszerint kell megválasztani, hogy illeszkedjen a polimer feldolgozási hőmérsékletéhez, amely hőre lágyuló polimerek esetén 170-230 °C körül alakul. Így a kémiai habképzőszer bomlás révén teljes mértékben gázzá alakul a feldolgozás során. A CBA-k jellemzője, hogy különféle hőmérséklet-tartományokban alkalmazhatók, bomlástermékeik különféle gázok. A bomlástermékek egyszerre több összetevőből is állhatnak, de döntő szerepe a legnagyobb mennyiségben képződött gáz típusnak van. A polimerek esetében leggyakrabban alkalmazott kémiai habképzőszer az azodikarbonamid, bomlási hőmérséklete 230 °C, ez egyéb adalékokkal 110 °C-ig csökkenthető. A bomlási reakció során keletkező gázok a N<sub>2</sub>, CO és CO<sub>2</sub>. Endoterm habképzőszerre fontos példa a szódabikarbóna és citromsav keveréke. Bomlási hőmérséklete 160 és 210 °C, a bomlási reakció során keletkező gáz CO<sub>2</sub>, illetve víz kilépésével járó folyamat.

A kémiai átalakulás energetikai folyamatát tekintve tehát ezek a szerek lehetnek endoterm vagy exoterm típusúak. Ezen habképzőszeret eddig sikeresen alkalmazták hagyományos kőolaj alapú polimerek esetében, (polietilén-tereftalát, polipropilén, polietilén, polivinil-klorid). Napjainkban azonban globális probléma, hogy a polimer termékek élettartamuk végén jellemzően nem kerülnek nagy arányban újrahasználatra vagy újrahasznosításra. A mai napig egyes országokban, köztük Magyarországon is, a deponált hulladék aránya 50% feletti. Ennél is nagyobb probléma, ha a hulladék a természetbe kijutva globális problémát okoz. Ezért is nőtt meg az igény és az érdeklődés a természetes alapú és egyben megújuló erőforrásból származó, mindemellett biológiai úton lebontható polimerek iránt. Ezek a polimerek a biopolimerek családjába tartoznak, és ígéretes alternatívát nyújtanak. A problémát az jelenti, hogy a kereskedelmi forgalomban lévő CBA-k jelenleg még petrokémiai polimerek habképzésére vannak szabva és ezek biológiai úton lebontható polimerekkel való alkalmazhatósága fontos feltárandó területet jelent.

## Az ígéretes politejsav

A természetes polimerek, biopolimerek jelentik a XXI. századi, környezetbarát és környezet hatékony polimereket. Ezek az anyagok ígéretes megoldást jelenthetnek a körkörös gazdaság kialakításában, amennyiben sikerül költséghatékonyságban versenyképesé válniuk. Az egyik ilyen, nagy mennyiségben gyártott, ígéretes biopolimer típus a politejsav (PLA), amely éves szinten megújuló erőforrásból származó, a termoplasztikus lineáris polimerek, azon belül is a poliészterek csoportjába tartozó anyag, amely komposztálható. Versenyképes alapanyag, a feldolgozási költségeinek és annak köszönhetően, hogy a meglévő gyártóberendezéseken feldolgozható, illetve mechanikai tulajdonságai a polisztiroléhoz hasonlóak. A PLA feldolgozására számos technológiai lehetőség kínálkozik, ilyen például az igen elterjedt és kedvelt 3D nyomtatás, az extrúzió, fröccsöntés, préselés. Habképzésük kapcsán azonban többféle kihívással is szembe kell néznünk, ilyen például az alacsony ömledékszilárdság, a lassú kristályosodási hajlam. Ezért munkám céljával tűztem ki, hogy vizsgáljam és elemezzem a jelenleg megtalálható CBA-k miként lehetnek alkalmasak politejsav extrúziós habképzésére.

A vizsgálataimhoz háromféle kereskedelmi forgalomban kapható, poliészterekhez ajánlott habképzőt választottam: Tracel IM 3170 MS, Tracel IMC 4200 és Luvobatch PE BA 9537.

Munkámat a kiválasztott kémiai habképzőszer széleskörű vizsgálatával kezdtem meg, hogy válasz kapjak a habképzési technológiai szempontjából fontos kérdéseinkre, mint például a bomlási folyamat során milyen hőmérsékleten, milyen típusú és milyen mennyiségben keletkeznek gázok, továbbá célom volt meghatározni milyen típusú termikus reakció megy végbe. Első lépésben a bomlási folyamat hőmérséklettartományát vizsgáltam termogravimetriai módszer (TGA) alkalmazásával. A méréssel meghatározható, mekkora a habképzőszer tömegaránya, a habképzés szempontjából hasznos gázképző részaránya, mekkora arányban tartalmaz hordozópolimert, amely a feldolgozást segíti, illetve egyéb visszamaradó adalékanyagot. A Luvobatch habképzőszer esetén már 136 °C-on megkezdődik a bomlás, amely két lépcsőben zajlik le. 165 °C-ig 3,3%-os tömegvesztés jelentkezik. A bomlás során képződött gázt Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) alkalmazásával elemeztem, amelynek eredményeképpen meghatároztam, hogy a reakció közben felszabaduló gáz a CO<sub>2</sub>. A habképzők bomlási reakciójának jellegét differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC) vizsgáltam, e habképző esetében a lezajlott bomlási folyamat hőfelvétellel járt, azaz endoterm típusú reakcióról beszélhetünk. A következő habképzőszer a kezdeti bomlási hőfok szempontjából a Tracel 4200 (147 °C). Első lépésben 187 °C-ig 6,5%-os tömegvesztéssel, majd 232 °C-ig összesen 11,8 %-os csökkenést regisztráltam. A bomlás CO<sub>2</sub> és H<sub>2</sub>O felszabadulásával jár. A DSC-mérések alapján endoterm habképzőszer. Ezt követi a Tracel 3170, 147 °C környékén kezdődő bomlással, azonban sokkal hosszabb, elnyújtottabb a tömegcsökkenés, amely 212 °C-ig tart és 9,3 %-os. N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO felszabadulásával jár, amely FTIR-el azonosítva az exoterm típusú azodikarbonamid.

Ezt követően politejsav kémiai habképzését valósítottam meg a politejsav tipikus feldolgozási hőmérsékletén, 190 °C-on a kiválasztott endoterm és exoterm habképzőszerrel, majd a gyártott habokat cellanukleáció, cellaexpanszió, porozitás, sűrűség szempontjai szerint értékelttem, mivel e paraméterek jól körülírják azt, hogy milyen későbbi felhasználásra lesznek alkalmasak a vizsgált szerkezetek.

Az eredmények azt mutatják, hogy a politejsav eredeti 1,24 g/cm<sup>3</sup>-es sűrűségéhez képest azon habképzőszer, amely reakciótermékei között megtalálható a víz, esetünkben a Tracel 4200, gyártás

közben hidrolizálja a PLA-t, így az ömledék viszkozitása lecsökkent, a gyártott habok minősége emiatt nem megfelelő, és a sűrűségcsökkenés aránya nem jelentős.

Az endoterm Luvobatch habképzőszer alkalmazásával cellák képesek voltak nukleálódni és a nukleálódott cellák expanziója megtörtént. Ennek következménye, hogy a sűrűség a kezdeti  $1,24 \text{ g/cm}^3$  értékről, csupán  $1,02 \text{ g/cm}^3$  értékűre csökkent. Az oka vélhetően abban található, hogy a  $190 \text{ }^\circ\text{C}$ -os feldolgozási hőmérsékletig, csupán 4%-os habképzőszer tartalom képes habképző gázokat létrehozni.

A legígéretesebb habképzőszernek az azodikarbonamidot találtam. Ezzel a CBA-val sikerült 58%-os porozitást elérni, ami a  $0,57 \text{ g/cm}^3$  sűrűséget jelent. Ennek a habképzőszernek a nagy előnye, hogy nagyobb arányban fejleszt  $\text{N}_2$  habképző gázt és cellagócképzőt is tartalmaz, így a gyártott habszerkezet kedvező, homogén cellaeloszlást mutat. Így elmondható, hogy az azodikarbonamid típusú CBA-val létrehozott habszerkezetek már ígéretes alternatívát nyújthatnak a célzott és hatékony sűrűségcsökkenés, a hang és mechanikai energia elnyelésével kapcsolatos alkalmazások területén.

*Litauszki Katalin*

### **Köszönetnyilvánítás**

A kutatás az NVKP\_16-1-2016-0012- Értéknövelt, multifunkcionális biopolimer csomagolási rendszer kifejlesztése és gyártástechnológiájának megtervezése című pályázat keretében valósult meg.