

Funkcionalizált biopolimer habok fejlesztése szuperkritikus széndioxiddal segített  
extruzióval

Bocz Katalin, Igricz Tamás, Kmetty Ákos, Tábi Tamás, Szabó Bence, Vadas Dániel,  
Kiss Levente, Vigh Tamás, Marosi György

Accepted for publication in Polimerek

Published in 2016

DOI:

# Funkcionalizált biopolimer habok fejlesztése szuperkritikus széndioxiddal segített extruzióval

Bocz Katalin<sup>1\*</sup>, Igricz Tamás<sup>1</sup>, Kmetty Ákos<sup>2,3</sup>, Tábi Tamás<sup>2,3</sup>, Szabó Bence<sup>1</sup>, Vadas Dániel<sup>1</sup>, Kiss Levente<sup>2</sup>, Vigh Tamás<sup>1</sup>, Marosi György<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, Szerves Kémia és Technológia Tanszék, Biztonság-, Környezet- és Gyógyszer technológiai Kutatócsoport

<sup>2</sup>Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék

<sup>3</sup>MTA–BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport

*Kutatásaink célja új típusú, funkcionalizált biopolimer habszerkezetek fejlesztése és alkalmazhatóságuk vizsgálata műszaki, illetve gyógyszeripari alapanyagként. A habosított biopolimer rendszereket kéméletes, szuperkritikus fluidummal segített, folytonos üzemű extrúziós technikával állítjuk elő.*

## 1. BEVEZETÉS

A BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM (BME) SZERVES KÉMIA ÉS TECHNOLÓGIA TANSZÉKÉ-n (SzKT) működő BIZTONSÁG-, KÖRNYEZET- ÉS GYÓGYSZERTECHNOLÓGIAI KUTATÓCSOPORT olyan anyagtudományi és technológiai kutatások iránt elkötelezett, amelyek a jelenlegi és jövőbeni életminőség javítását szolgálják iparágtól független módon. A gyógyszeriparon belül ezt elsősorban a biztonságos, kontrollált, folytonos és integrált gyógyszer technológia kifejlesztését szolgáló kutatások, a járműipar területén a tűzbiztonság, a kis üzemanyag-felhasználás és a megújuló nyersanyagok alkalmazása érdekében végzett kutatások, a környezetvédelem területén a műanyag hulladékok komplex újrahasznosítása formájában igyekszünk megvalósítani. Mindezt, és egyéb iparágak új (bio)anyagainak kutatását szilárdfázisú analitikai, kemometriai és sokváltozós adatelemzési módszerek innovatív alkalmazása is támogatja a Kutatócsoportban.

A Kutatócsoport legújabb technológiai fejlesztései közé tartozik a (bio)polimerek szuperkritikus széndioxiddal (sc-CO<sub>2</sub>) segített folyamatos habosítására alkalmas iker csigás extruder kiépítése, amelynek kialakítása a BME POLIMERTECHNIKA TANSZÉK munkatársaival szoros együttműködésben történt. A berendezés műszaki és gyógyszeripari célú anyagfejlesztésekben egyaránt újszerű technológiai megoldásokat kínál. Általánosan elmondható, hogy a mikrocellás habok elterjedten alkalmazott, nehezen méretnövelhető, szakaszos gyártástechnológiájánál a folytonos extrúziós habosítás jóval költségkímélőbb megoldást jelent. Az extrúziós eljárás során fizikai habosítószerként sc-CO<sub>2</sub> alkalmazásának számos előnye van a kémiai- és más fizikai habosítószerekkel összehasonlítva [1]. Szuperkritikus állapotban a CO<sub>2</sub> oldhatósága és diffúziója a polimerekben jelentősen megnő, az extruderbe jutva a fluidum beoldódik a polimerömlékbe és lágyítószerként viselkedik [2], ezáltal befolyásolja annak viszkozitását és

kristályosodási kinetikáját [3]. A lágyító hatás következtében alacsonyabb feldolgozási hőmérsékletek alkalmazhatók, amely a hőre érzékeny polimerek, illetve adalékok szempontjából kiemelt jelentőségű [4]. A hagyományos habosítási eljárásokkal összevetve a sc-CO<sub>2</sub>-dal segített extrúziós habosítás előnyei között említhetjük a habszerkezet könnyű szabályozhatóságát, a kéméletességet (ezáltal csökken a termikus-, illetve hidrolitikus bomlás veszélye), a környezetkímélőséget (szervesoldószer-mentes, maradékmentes), a folyamat kisebb energiaigényét és a biztonságosságot.

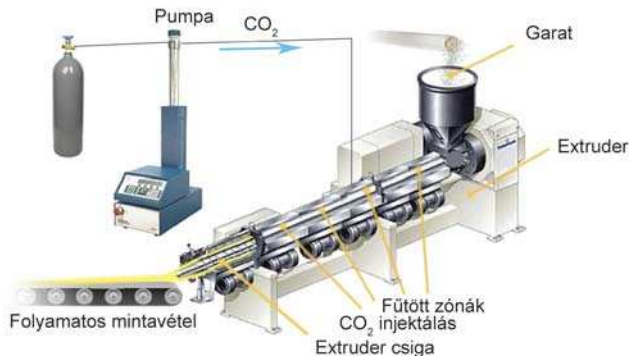
A folytonos technológiával előállított biopolimer habok alkalmazási lehetőségeinek köre rendkívül széles; kutatásaink többek között csomagolóanyagként, építőipari területeken (hő- és hangszigetelő lemezek, integrált habok), továbbá orvosi biológiai és gyógyszerészeti felhasználásokra szánt biopolimer habok kifejlesztésére irányulnak [5, 6].

## 2. A HABOSÍTÓ EXTRUDER FELÉPÍTÉSE

*Collin Teach-Line ZK 25T* (DR. COLLIN GMBH, Németország) típusú iker csigás extruderünket (csigaátmérő : 25 mm,  $L/D = 24$ ) alakítottuk át habosításra alkalmas berendezéssé. Az egy irányba forgó csigák moduláris felépítése lehetővé teszi a habosításhoz megfelelő nyomásprofil kialakítását, a feldolgozási paraméterek szabályozását pedig az extruder (szerszámmal együtt) 6 saját fűtéssel és hűtéssel rendelkező, külön szabályozható zónája biztosítja.

Az extrúziós habosító rendszer felépítését az 1. ábra mutatja. A merülőcsöves CO<sub>2</sub> palackból érkező cseppfolyós CO<sub>2</sub>-ot *Teledyne Isco 260D* (TELEDYNE ISCO, USA) típusú pumpa segítségével tudjuk szuperkritikus állapotúvá komprimálni, továbbá igény szerint állandó nyomással vagy állandó térfogatárammal az extruderbe injektálni. A technológiai paraméterek változtatásával (csigafordulat, hőmérsékletprofil) az extruderben a szuperkritikus állapot fenntartásához megfelelően

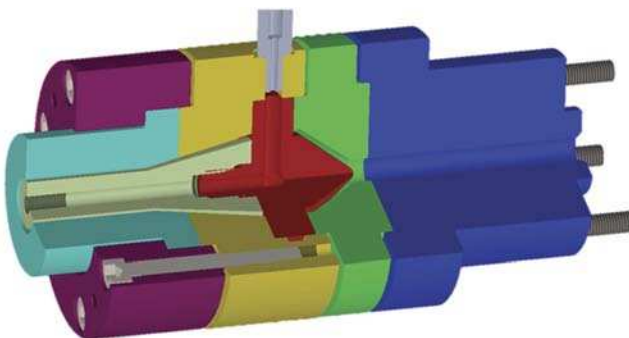
\*kbocz@mail.bme.hu



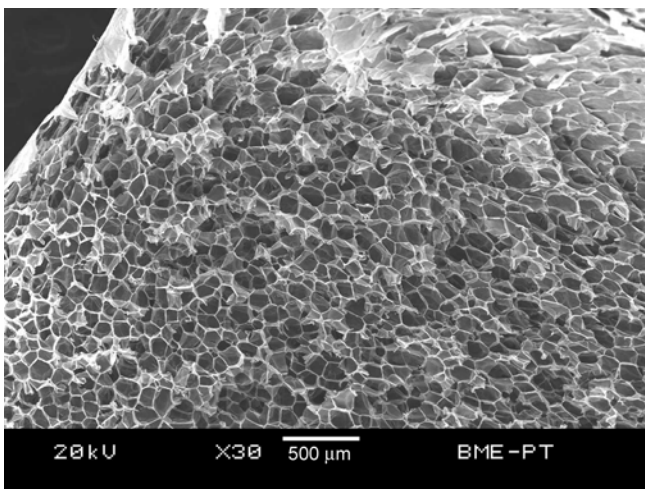
1. ábra. Szuperkritikus széndioxiddal segített extrúzió folyamata [7]

nagy nyomás és hőmérséklet kialakulása (legalább 73 bar és 31 °C) után a CO<sub>2</sub> beinjektálása egy speciálisan erre a célra kialakított injektáló egységen keresztül az extruder 4. zónájába történik, ahol a CO<sub>2</sub> garat felé áramlását egy visszaforgató csigaszegmens gátolja. A szuperkritikus állapotú CO<sub>2</sub> és a polimer mátrix kiváló elegyedését az 5. zóna kisebb menetemelkedésű csigaelemei és gyűrőtárcsái biztosítják. A szerszámhoz érve a nyomáscsökkenés hatására a szuperkritikus fluidum gázzá alakul, és ezáltal felhabosítja a még ömledék állapotban lévő polimert.

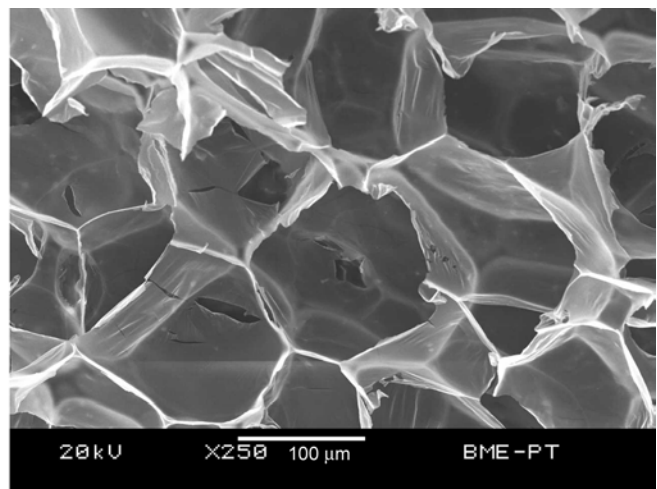
Homogén szerkezetű mikrocellás habok előállítása első-



2. ábra A csőgyártó szerszám metszete [8]



a)



b)

3. ábra Az előállított PLA habok cellaszerkezete 30×-os (a) és 250×-es nagyításban (b)

sorban körszimmetrikus szerszámok segítségével lehetséges. A berendezés alapfelszereltségéhez tartozó zsinórszerszám mellé, habosított csőszerű termékek, illetve lemezek gyártására alkalmas csőszerszámot terveztünk. A csőgyártó szerszám kialakítását a 2. ábra szemlélteti. A torpedón keresztül vezető furat segítségével levegő bevezetése is lehetséges, amely egyrészt az ömledék hűtését segíti (a szerszámon belül és kívül egyaránt), továbbá szerepet játszik a szerszámból kilépő cső megtámasztásában is.

### 3. ALKALMAZÁS BIOPOLIMER HABOK FOLYTONOS ELŐÁLLÍTÁSÁRA

3.1. NAGY POROZITÁSÚ BIODEGRADÁLHATÓ HABOK ELŐÁLLÍTÁSA  
A megújuló erőforrásból előállítható és biológiai úton történő lebomlásra képes polimerek rendkívül ígéretes képviselője a politejsav (PLA), amelyből napjainkban leginkább egyszerű használatos evőeszközöket, poharakat, tálcákat gyártanak. Egy nagyon jelentős alkalmazási területe lehet a habosítása és ezáltal a csomagolásra általában használt polisztirol (PS) habok kiváltása. Környezetvédelmi szempontból kiemelt fontosságú lenne a PS habokat biológiailag lebontható habokkal kiváltani, mivel a keletkező hatalmas térfogatú PS hulladék nagy része mind a mai napig a hulladéklerakókba kerül.

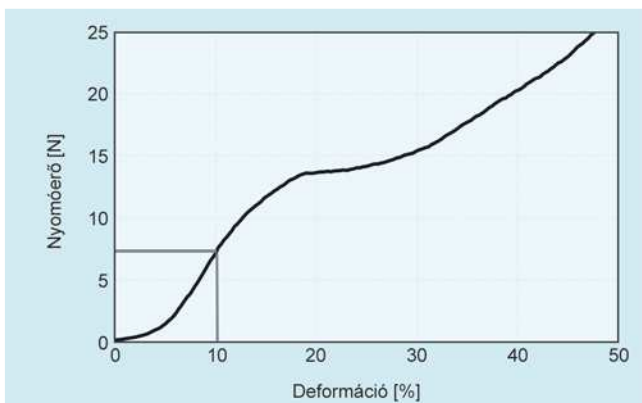
Az újonnan beüzemelt sc-CO<sub>2</sub>-dal habosító extruderrel végzett első kísérleteink célja ultra kis sűrűségű, mikrocellás PLA habok folyamatos üzemű előállítása volt. Alapanyagként a NATUREWORKS LLC (USA) által gyártott Ingeo™ Biopolymer 3052D típusú PLA-t használtuk (MFI = 14 g/10 perc (210 °C, 2.16 kg)). A habosíthatóság elősegítésére a PLA-t feldolgozás előtt eredendően kis ömledékszilárdságának és lassú kristályosodási kinetikájának javítása céljából 2 m% lánchossznövelővel (Joncryl ADR4368-C típus, BASF, Németország), illetve 2 m% göcképzővel (HTPultra5 L típusú talkum, IMI FABI SPA, Olaszország,  $d_{50} = 0,65 \mu\text{m}$ ) adalékoltuk [9].

1 ml/perc térfogatáramú CO<sub>2</sub> injektálás hatására az ömledék viszkozitása várakozásainknak megfelelően csökkent, ezt követően a 4. és 5. zónák hőmérsékletének csökkentésével

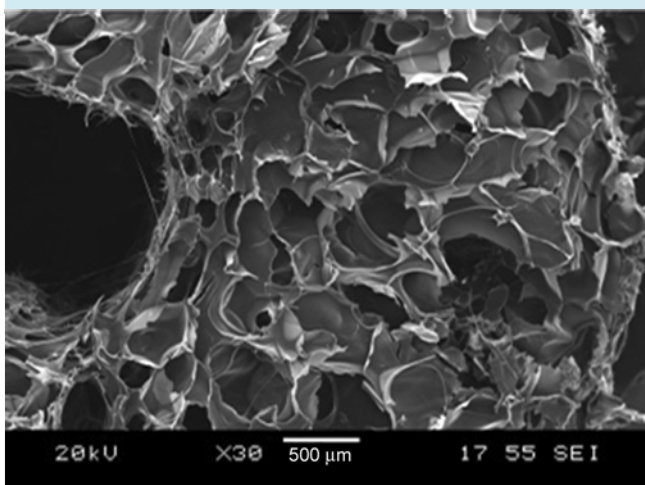
tudtuk hatékonyan növelni az ömledékvizkozitást. 127°C-os szerszámhőmérsékettel (5. zóna) ultra kis sűrűségű ( $\rho = 46 \text{ kg/m}^3$ ) PLA habokat tudunk előállítani, amely igen kiemelkedő, 97,2%-os porozitású terméket jelent. Az előállított kis sűrűségű PLA habokról készített pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) képeket a 3. ábra mutatja. Jól látható, hogy szabályos, zárt cellás habszerkezetet kaptunk, az átlagos cellaméret 150  $\mu\text{m}$ , a cellaméret-eloszlás is megfelelően szűk.

Az extrudált tömbi alapanyag, valamint a mikrocellás habon elvégzett differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC) vizsgálataink azt bizonyították, hogy a habok kristályos részaránya jóval magasabb ( $\chi_{\text{cPLA, tömbi}} = 5,7\%$ ,  $\chi_{\text{cPLA, hab}} = 10,9\%$ ), amely elsősorban az alacsonyabb feldolgozási hőmérsékletnek és a talkum eredményes kristálygöcképző hatásának köszönhető, és kulcsfontosságú a szabályos cellaszerkezet kialakulása szempontjából is.

A 4. ábra egy, a nagy porozitású PLA habon mért jellegzetes nyomóerő-deformáció görbét mutat. Azt kaptuk, hogy a PLA habok 10%-os deformációjához  $99 \pm 4 \text{ kPa}$ -os átlagos habszilárdság érték tartozik, amely alátámasztja azt a felvetést, hogy a PLA habok megfelelő helyettesítői lehetnek a széles körben használt, kőolaj-alapú expandált polisztirol haboknak



4. ábra. A nyomóerő változása a deformáció függvényében



a)

(EPS). (Az EPS100 típusú habok 10% deformációhoz tartozó nyomószilárdsága ugyanis 100 kPa, tehát közel megegyezik az általunk gyártott biohab szilárdságával.)

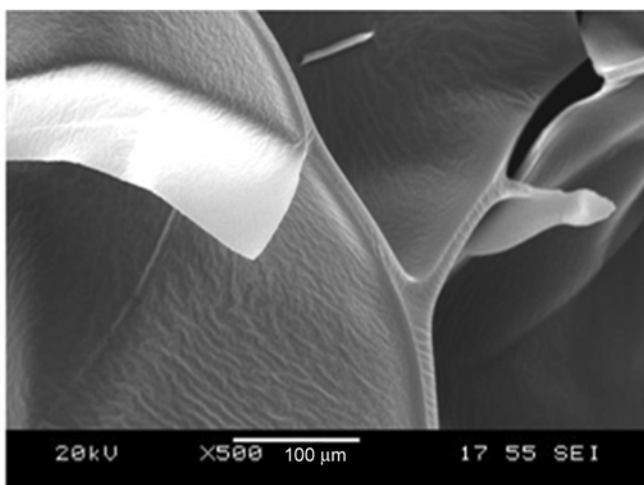
Az újonnan legyártott csőgyártó szerszám segítségével lehetőségünk nyílt műszaki célokra alkalmazható porózus cső-szerű, a csövet hosszában felvágva pedig lemezszerű PLA termékek előállítására is, amelyek hő- és hangszigetelő képességének vizsgálatai jelenleg is folynak. Az 5. ábra a csőgyártó szerszámmal történő folyamatos üzemű PLA habgyártást mutatja.



5. ábra. Az expandált PLA csőgyártás folyamata

### 3.2. GYÓGYSZERHATÓANYAGOK GYENGE OLDÓDÁSÁNAK JAVÍTÁSA NAGY FAJLAGOS FELÜLETŰ, AMORF KÉSZÍTMÉNYEK ELŐÁLLÍTÁSÁVAL

Az utóbbi években felfedezett új, receptorokon hatásosnak talált, jellemzően kristályos gyógyszerjelölt vegyületek mintegy 90 százaléka túl lassan, illetve túl kis mértékben oldódik vizes közegben, így például a gyomor-bél rendszerben. Annak érdekében, hogy ezeket a vegyületeket szájon át adagolva ter-



b)

6. ábra. Spirochalconon tartalmú szilárd habok elektronmikroszkópos felvételei



piára tudjuk alkalmazni, speciális készítménytechnológiai eljárásokra van szükség.

Kutatócsoportunk rámutatott arra, hogy rosszul oldódó, de megfelelő permeabilitású vegyületek biohasznosulása sikeresen javítható szuperkritikus fluidummal segített extrúzióval történő formulálással [4]. A vérnyomáscsökkentő hatású, vízben rosszul oldódó spironolakton hatóanyagot *Eudragit E* típusú polimer mátrixba ágyazva mikronos falvastagságú szilárd habokat állítottunk elő szuperkritikus extrúzióval (6. ábra). A megnövelt fajlagos felületnek köszönhetően a hatóanyag kioldódása a habosított termék esetében a növekvő porozitás függvényében számottevően gyorsult. A 90%-nál nagyobb porozitású habokból a hatóanyag kioldódása pillanatszerűvé vált. A szuperkritikus CO<sub>2</sub> alkalmazása továbbá lehetővé tette a tartózkodási idő és a feldolgozási hőmérséklet csökkentését, ezáltal kedvezőbb terméktisztaság volt elérhető anélkül, hogy a gyors kioldódás szempontjából kedvező amorfizáció mértéke jelentősen csökkent volna.

#### 4. ÖSSZEFOGLALÁS

A BME SZERVES KÉMIA ÉS TECHNOLÓGIA TANSZÉKÉ-n újonnan beüzemelt habosító rendszerrel célunk új típusú, funkcionális biopolimer habszerkezetek fejlesztése és alkalmazhatóságuk vizsgálata műszaki, illetve gyógyszeripari alpanyagként. A habosított biopolimer rendszereket kémleletes, szuperkritikus fluidummal segített, folytonos üzemű extrúziós technikával állítjuk elő. A technológiai paraméterekkel rugalmasan szabályozható a biohabok szerkezete és morfológiája, ezáltal a biopolimerek számos speciális alkalmazására adódik lehetőség.

Súlycsökkentett műszaki termékek potenciális alapanyagául szolgáló biohabok esetében a jövőben vizsgálni kívánjuk az erősítés lehetőségét. Feltérképezzük a természetes szálak (úgy mint bazalt és cellulóz) beágyazásának hatását a biohabok szerkezetére, termikus és mechanikai tulajdonságaira, továbbá zaj- és hőszigetelő képességére. Mivel a porózus szerkezetek a tömbi anyagokhoz képest jóval gyúlékonyabbak, és könnyebben éghetőek, vizsgálni kívánjuk a biohabok égésgátlási lehetőségeit is, amely a gyúlékony alapanyag és a nagy fajlagos felület miatt különösen nagy kihívást jelentő feladat. Számos reaktív és additív típusú adalék alkalmazása mellett új módszerek – mint adszorpció elvű kezelések és felületi bevonatok kipróbálását tervezzük.

Új gyógyszeripari alkalmazási lehetőségeket megcélözva, nyújtott hatóanyagleadású biohabok előállítását és gasztrorotatív úszótablettaként történő alkalmazhatóságának vizsgálatát tervezzük. Az összetevőket (mátrix polimer, hatóanyag tartalom, segédanyagok) és a (feldolgozási paraméterektől függő) habszerkezetet kioldódási vizsgálati eredmények alapján tervezzük optimalizálni.

A célkitűzések megvalósításának első lépése a célzott alkalmazások követelményrendszerének megfelelő biopolimer alapanyagok és társítandó adalékok (funkcionális adalékok és segédanyagok) körültekintő kiválasztása és széleskörű ana-

litikai jellemzése. Ezt követi az egyes biopolimer rendszerek habosítási eljárásának kidolgozása. Végül a funkcionális biohabok alkalmazás szempontú jellemzése, illetve továbbfejlesztése.

*Szeretnénk köszönetet mondani a FETI Kft. munkatársainak, kiemelten dr. Marosfői Béla Botondnak a habosító rendszer és a csőszerszám kialakításában nyújtott szakmai segítségükért.*

*A cikk a Bolyai János Kutatási ösztöndíj támogatásával készült. A szerzők köszönetüket fejezik ki az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA K105257 és K112644) anyagi támogatásáért. A munka szakmai tartalma kapcsolódik a „Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen” című projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását az Új Széchenyi Terv TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 programja támogatja. „A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/1-11-1-2012-0001 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.*

#### IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Saucéau, M.; Fages, J.; Common, A.; Nikitine, C.; Rodier, E.: New challenges in polymer foaming: A review of extrusion processes assisted by supercritical carbon dioxide. *Progress in Polymer Science*, 36, 749–766 (2011).
- [2] Ladin, D.; Park, C. B.; Park, S. S.; Naguib, H. E.; Cha, S. W.: Study of Shear and Extensional Viscosities of Biodegradable PBS/CO<sub>2</sub> Solutions. *Journal of Cellular Plastics*, 37, 109–148 (2001).
- [3] Takada, M.; Hasegawa, S.; Ohshima, M.: Crystallization kinetics of poly(L-lactide) in contact with pressurized CO<sub>2</sub>. *Polymer Engineering and Science*, 44, 186–196 (2004).
- [4] Vigh, T.; Saucéau, M.; Fages, J.; Rodier, E.; Wagner, I.; Solti, P. L.; Marosi, G.; Nagy, Z. K.: Effect of supercritical CO<sub>2</sub> plasticization on the degradation and residual crystallinity of melt-extruded spironolactone. *Polymers for Advanced Technologies*, 25, 1135–1144 (2014).
- [5] Tábi, T.; Bocz, K.; Saucéau, M.; Fages, J.: Politejsav alapú habok szuperkritikus széndioxidral segített extrúziós előállítása és vizsgálata. *Polimerek*, 1, 80–85 (2015).
- [6] Vigh, T.; Nagy, Z. K.; Saucéau, M.; Rodier, E.; Fages, J.; Marosi, G.: Szuperkritikus szén-dioxidral segített ömledékextrúzió alkalmazása gyógyszerkészítmények előállítására. *Műanyag- és Gumiipari Évkönyv*, 67–72 (2014).
- [7] Vigh, T.: Application of continuous technologies to manufacture solid dispersions of active pharmaceutical ingredients. BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, PhD értekezés, ISBN 978-963-313-185-5 (2015).
- [8] Kiss, L.: Megújuló erőforrás alapú, fizikailag habosított polimer biokompozit vizsgálata. BME Polimertechnika Tanszék, BSC szakdolgozat, (2015).
- [9] Pilla, S.; Kim, S. G.; Auer, G. K.; Gong, S.; Park, C. B.: Microcellular extrusion-foaming of polylactide with chain-extender. *Polymer Engineering and Science*, 49, 1653–1660 (2009).