

# Égégátolt politejsav habok előállítása szuperkritikus szén-dioxiddal segített extrúzióval

Vadas Dániel<sup>1</sup>, Bocz Katalin<sup>1</sup>, Igricz Tamás<sup>1</sup>, Tábi Tamás<sup>2,3</sup>, Szabó Bence<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

*Jelen kutatás kis sűrűségű, égégátolt politejsav habok szuperkritikus szén-dioxiddal segített extrúziós habosítással történő előállítására irányult. A megfelelő habosíthatóság elérése érdekében a választott PLA alapanyagot lánc-hosszsnövelővel és gócképzőként ható rétegszilikáttal adalékoltuk, az éghetőség csökkentését pedig megújuló erőforrásból származó szénforrást tartalmazó, felhabosodó égégátoló adalékrendszerrel valósítottuk meg. Az elkészült PLA habok morfológiai, termoanalitikai, továbbá mechanikai és éghetőségi tulajdonságait vizsgáltuk.*

## 1. BEVEZETÉS

A biopolimerek habosítása az elmúlt években óriási fejlődésen ment keresztül. A kutatások motivációja a műanyagipar fenntarthatóságát érintő kérdésekben keresendő. Az iparág függése a fosszilis energiahordozóktól, valamint a műanyag hulladékok által okozott környezeti károk is hosszú távú megoldást kívánnak. Kézenfekvő alternatíva a megújuló erőforrásokból előállítható, egyúttal biodegradálható polimerek használata. A fenntarthatóság egy másik megközelítési módja a termékek tömegének (ezáltal alapanyagigényének) a csökkentése, ami leghatékonyabban habosítással érhető el. Megalapozott előrejelzések szerint, a politejsav (PLA) habok jelentős hányadban válthatják ki a hatalmas mennyiségben gyártott polisztirol (PS) és polietilén (PE) habokat [1]. Mindazonáltal, a kis sűrűségű PLA habok tömeggyártása nitrogén vagy szuperkritikus szén-dioxid (sc-CO<sub>2</sub>) felhasználásával mind a mai napig kihívást jelent. Ennek oka a PLA eredendően kis ömledékszilárdsága. Lánc-hosszsnövelőkkel (CE – chain extender) a polimer reaktívan módosítható, gócképzők használatával pedig a kristályosodási kinetika gyorsítására van lehetőség. Mindkét módszer az ömledékszilárdság, ezzel együtt a habosíthatóság javulását eredményezi. Emellett a nagyobb kristályosság tovább javítja a termékek mechanikai tulajdonságait, amelyek így már felveszik a versenyt a PS habok hasonló jellemzőivel.

Wang és társai [2], valamint Nofar és társai [3, 4] epoxi alapú CE és különböző nanorészecskék hatását vizsgálták PLA habosíthatóságára. A kísérleteket tandem extrúziós rendszeren végezték, bebizonyítva, hogy elérhető a 40-szeres expansziós arány 50 µm átlagos cellaméret mellett. Keshtkar és társai [5] 9 m/m% CO<sub>2</sub> és 1–5 m/m% montmorillonit (MMT) alkalmazása mellett kaptak megfelelő morfológiájú habokat [5]. 1 m/m% MMT tartalom felett a tulajdonságok nem javultak jelentős mértékben. Bocz és munkatársai [6] 2 m/m% CE és 2 m/m% gócképző használata mellett vizsgálták a cellulóz- és bazalt szálak erősítő hatását PLA habokban.

A PLA habok ipari alkalmazása során azonban nem csak a mechanikai tulajdonságok a meghatározó tényezők, hanem

a haboknak számos – alkalmazási területtől függő – biztonságtechnikai előírásnak is meg kell felelniük. Ezek közül az egyik legfontosabb az égégátolás megoldása: a műanyagoknak sok esetben el kell érni az önkioltó szintet, de a csökkentett éghetőség szinte mindig alapkövetelmény. Mint a legtöbb szerves anyag, a polimer habok is általában a könnyen éghető, tűzveszélyes kategóriába sorolandók. A PLA habok égégátolását is elengedhetetlen megoldani annak érdekében, hogy a csomagolóipar mellett a jármű-, az elektronikai- és az építőiparban egyaránt széleskörűen elterjedhessenek, kiváltva ezzel a környezetet jelentős mértékben terhelő PS és poliuretán (PU) habok használatát. Bocz és munkatársai [7] PLA szálakkal önerősített és égégátolt kompozitokat hoztak létre a polimer ridegségének és éghetőségének csökkentésére. A 16 m/m% égégátlót (10:1 tömegarányban APP-ot és MMT-ot) tartalmazó kompozitok 34 tf%-os LOI értéket és UL-94 V-0 besorolást eredményeztek, emellett az égégátoló tartalommal az ütésállóság is javult. A tömbi PLA égégátolása tehát megoldható felhabosodó égégátoló adalékrendszerekkel, illetve ezek hatékonysága növelhető nanoadalékokkal (pl. MMT). Ezzel szemben a PLA habok égégátolása egy speciális, új kutatási területnek számít, így szakirodalmi források is csak korlátozott számban állnak rendelkezésre, melyekben kizárólag szakaszos technológiával történik a habosítás.

Wang és társai [8], valamint Wang és társai [9] foszfor tartalmú égégátlóval adalékolt PLA habokat állítottak elő tömbhabosítással, segédanyagként keményítőt, illetve grafént használtak. A két szerző által előállított habok nem mutattak egységes cellaszerkezetet, mivel az égégátló szemcsék nagy méretükből adódóan nem gyorsították a cellanukleációt. Ígéretes, új kutatási területnek számít az égégátolt, kis sűrűségű, megfelelő mechanikai tulajdonságú PLA habok előállítása folytonos extrúziós technológiával.

## 2. ALAPANYAGOK, ELŐÁLLÍTÁSI ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A habok fő alapanyagaként a NATUREWORKS LLC (Minnetonka, MN, USA) által gyártott Ingeo™ Biopolymer 3052D típusú

politejsavat használtuk ( $T_m = 145\text{--}160^\circ\text{C}$ ,  $M_w = 116\,000$  g/mol, MFR = 14 g/10 min ( $210^\circ\text{C}$ , 2,16 kg), D-laktid tartalom: 4%). Az ömledékviszkozitás növelésére a BASF SE (Lugwigshafen, Németország) által gyártott *Joncryl ADR4368-C* típusú epoxi-funkcionalizált lánchossznövelő (CE) mesterkeveréket alkalmaztunk ( $M_w = 6800$  g/mol, epoxi ekvivalens tömeg: 285 g/mol). Gócképzőnek a BYK-CHEMIE GMBH (Moosburg, Németország) által szolgáltatott *Nanofil 116* kezeletlen montmorillonitot (MMT) választottuk. Égésátoló adalékként a CLARIANT (Muttensz, Svájc) vállalat *Exolit® AP 462* típusú mikrokapszulázott, ammónium-polifoszfát (APP) alapú felhabosító égésátoló adalékrendszerét használtunk. Szenesedő komponensként élelmiszer besorolású keményítő (DÉNES-NATURA Kft., Pécs, Magyarország), valamint ultra finom szemcseméretű cellulózt (*Arbocel UFC100*, J. RETTENMAIER & SOHNE GMBH, Rosenberg, Németország) alkalmaztunk.

A keményítő kezeléséhez az ICL INDUSTRIAL PRODUCTS (Beer Sheva, Izrael) által *Fyrolflex RDP* néven forgalmazott rezorcin-bisz(difenil-foszfát) oligomert választottuk. A cellulóz égésátolásához diammonium-foszfátot (DAP) (SIGMA-ALDRICH CO. LLC, St. Louis, Missouri, USA) és bórsavat (BS) (MERCK KGAA, Darmstadt, Németország) alkalmaztunk. Az extrúziós habosítás során fizikai habosítószerként  $\text{CO}_2$ -ot használtunk, melyet a LINDE GÁZ MAGYARORSZÁG Zrt. szolgáltatott 99,98%-os tisztaságban.

A kutatómunka során 2% CE, 1,5% MMT, valamint 15% APP tartalmú PLA habokat terveztünk gyártani, melyeket további 3 tömegszázaléknyi kezeletlen és égésátolt keményítővel, valamint cellulózzal adalékolt PLA habokkal terveztük összehasonlítani. A nyolcféle alapanyag összetételeit és jelöléseit az 1. táblázat tartalmazza.

A cellulóz kezelése a következő eljárás szerint történt: 87,5 g DAP-ból és 21,875 g BS-ból készült 1750 g tömegű desztillált vizes oldatba 175 g cellulóz került adagolásra. Az elegyet 2 óra kevertetés után üvegszűrőn szűrtük, majd  $120^\circ\text{C}$ -on 24 órán keresztül szárítottuk.

A keményítő RDP égésátolóval történő kezelését a következő módszerrel végeztük: egy 500 ml-es főzőpohárban 175 g keményítőhöz 43,75 g (25 m/m%) RDP és 87,5 g acetont elegyítettünk. Az elegyet 20 perc (fedett) kevertetés után kristályosító csészékbe öntöttük, melyeket elszívófülkébe helyezve az acetont elpárolgattuk.

Az előzetesen legalább 8 órán keresztül,  $85^\circ\text{C}$ -on szárított

alapanyagokból az 1. táblázatnak megfelelő adalékanyag tartalmú granulátumokat gyártottunk. Az alapanyagokat LABTECH SCIENTIFIC *LTE-26-44* moduláris, ikercsigás extruder segítségével kompaundáltuk 20/min fordulatszámra, a következő zónahőmérsékletek alkalmazásával (szerszámtól kezdve): 190, 190, 185, 185, 185, 180, 180, 180, 175, 175,  $175^\circ\text{C}$ . A PLA granulátumok, a CE mesterkeverék és a por alakú adalékok méretbeli különbsége az extruderhez tartozó adagolóban szegregációhoz vezetett volna, ezért a keverékek adagolását fokozatosan, az extruder csigát „éheztetve” végeztük. Az extrúzió zsinórtermékeit szállítószalagon, ventilátorok segítségével lehűtöttük, majd LABTECH *LZ-120/VS* granuláló berendezésen kb. 30 m/perc előtolási sebességgel mintegy 2,5 mm hosszú granulátumokká alakítottuk.

A kívánt adalékanyag tartalmú granulátumokból  $\text{sc-CO}_2$ -dal segített extrúzió segítségével gyártottunk kis sűrűségű, mikrocéllás PLA habokat. Az extrúziós habosítás kivitelezéséhez több helyen is módosított, 5 fűtőzónájú COLLIN *Teach-Line ZK 25T* típusú ikercsigás extrudert használtunk. Az 1. zóna közvetlenül a vízhűtéssel ellátott garat után következik, az 5. zóna a zsinórszámszám. A  $\text{sc-CO}_2$  beinjektálása a 4. zónában történik egyirányú szelepen keresztül. A csigamodulok átrendezésével, valamint egy visszaforgató szakasz beépítésével a 4. zóna előtt „ömledékdugót” hoztunk létre, amivel a nagy nyomású  $\text{sc-CO}_2$  garat felé áramlása megakadályozható. Míg az 1–3. zónában a plasztikáló és ömledékcszállító csigaelemek a meghatározóak, a 4. zónában a keverőelemek dominálnak. Az extrudert a  $T_1$ -es hőmérsékletprofil (szerszámtól kezdve: 140, 160, 165, 165,  $170^\circ\text{C}$ ) szerint felfűtöttük, majd adalékmentes PLA-t adagolva megkezdjük az extrúziót. Amint a fejnemelés meghaladta a 80 bar-t (a  $\text{CO}_2$  74 bar felett van szuperkritikus állapotban), a szelepet megnyitva megkezdjük a  $\text{sc-CO}_2$  injektálását és az extruder zónáinak lehűtését a  $T_2$  hőmérsékletprofil (szerszámtól kezdve: 85, 125, 135, 165,  $170^\circ\text{C}$ ) szerint. A  $\text{sc-CO}_2$  a polimerben lágyítóként hat, így csökkenti az ömledékviszkozitást. Ez nyomáseséshez vezethet, mivel a kisebb viszkozitású ömledék kisebb ellenállással jut át a szerszámon. A nyomásesést a 4–5. zónák sűrített levegővel történő hűtésével, illetve a fordulatszám növelésével lehet ellensúlyozni. Az extrúziós habosítás stabilizálódása ( $T_2$  hőmérsékletprofil elérése, egyenletes anyagáram) után az adalékmentes PLA helyett megkezdjük az adalékolt PLA granulátumok habosítását. A habok gyártása során a  $\text{sc-CO}_2$ -ot 145–150 bar nyomáson, állandó térfogatárammal injektáltuk be, így az ömledékre ~9 m/m%  $\text{sc-CO}_2$  jutott. A fejnemelést a zónák hűtésével, valamint 10–15/min tartományban változtatott csiga fordulatszámra 190–200 bar között tartottuk. A habok morfológiájának (cellaméret és -eloszlás, cellafalak vastagsága, valamint az égésátoló szemcsék elhelyezkedése) meghatározása JEOL *JSM-6380LA* típusú (SEM) pásztázó elektronmikroszkóppal történt.

1. táblázat.

PLA habok számított összetételei

Jelölés	PLA	CE	MMT	APP	Cellulóz	Kezelt cellulóz	Keményítő	Kezelt keményítő
	[m/m%]							
1. PLA/CE	98	2	0	0	0	0	0	0
2. PLA/CE/MMT	96,5	2	1,5	0	0	0	0	0
3. PLA/CE/APP	83	2	0	15	0	0	0	0
4. PLA/CE/MMT/APP (FR-PLA)	81,5	2	1,5	15	0	0	0	0
5. FR-PLA/cellulóz	78,5	2	1,5	15	3	0	0	0
6. FR-PLA/cellulóz/DAP/BS	78,5	2	1,5	15	0	3	0	0
7. FR-PLA/keményítő	78,5	2	1,5	15	0	0	3	0
8. FR-PLA/keményítő/RDP	78,5	2	1,5	15	0	0	0	3

A PLA habok expanziós arányát sűrűségméréssel állapítottuk meg.

A habosítás kristályosodásra gyakorolt hatásának megállapítására elvégeztük a PLA habok és a habosítatlan granulátumok DSC vizsgálatát. A mérések TA INSTRUMENTS Q2000 típusú berendezésen történtek. A 2–10 mg tömegű mintákat 26,4 µg-os alumínium mintatartókban, 25–200 °C között, 10 °C/min felfűtési sebességgel, 50 ml/min térfogatáramú nitrogén atmoszférában vizsgáltuk.

A termogravimetriai vizsgálatokhoz TA INSTRUMENTS TGA Q5000 típusú berendezést használtunk. A készülék kiizzított platina tégelyeibe megközelítőleg 4–10 mg tömegű mintákat mértünk be, a méréseket 50 ml/min térfogatáramú nitrogén atmoszférában, 600 °C véghőmérsékletig, 10 °C/min felfűtési sebességgel végeztük. Az UL-94 szabványos éghetőségi tesztek az ASTM 1356-90, ASTM D 635 és ASTM D 3801 szabványok szerint végeztük, melyek alapján a vizsgált próbatetek jól definiált éghetőségi kategóriákba sorolhatók (HB: könnyen éghető < V-2 < V-1 < V-0: önkkioltó).

Az oxigén index (LOI) vizsgálat a műanyagok éghetőségének jellemzésére szolgál. Az oxigén index, az ASTM D 2863 szabvány definíciója szerint, az oxigén gáznak az a minimális koncentrációja (oxigén-nitrogén elegyben, térfogatszázalékban kifejezve), amelyben egy függőlegesen álló minta – a tetején meggyújtva – még folyamatosan ég. Nagyobb oxigén indexű anyagok az égéssel szemben ellenállóbbak.

Nyomóvizsgálatokat TA INSTRUMENTS AR2000 típusú reométerrel kompressziós módban, szobahőmérsékleten (25,6 °C) végeztünk. A berendezés léptetőmotorja állandó, 30 µm/s sebességgel közlített egymáshoz. A vizsgálatokat álló (az extrúzió irányával párhuzamos kompresszió), valamint fekvő (az extrúzió irányára merőleges kompresszió) helyzetű habokon is elvégeztük. A vizsgálat során a berendezés az összenyomott habok által kifejtett ellenirányú erőt méri, amiből a keresztmetszet ismeretében a nyomófeszültség számolható.

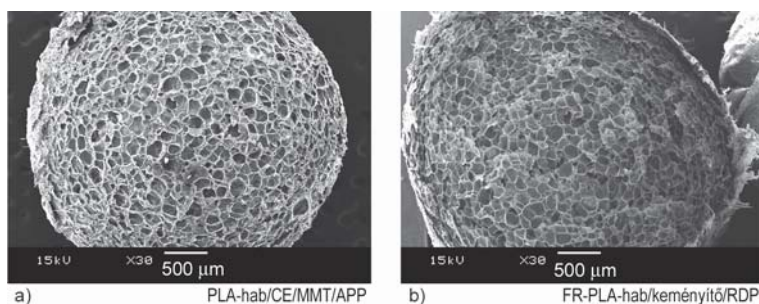
### 3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

A habok tört, illetve vágott felületét pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. A módszerrel képet kaphatunk a habok morfológiájáról, a cellaméretéről és -eloszlásról, a cellafalak vastagságáról, valamint az égésálló szemcsék elhelyezkedéséről.

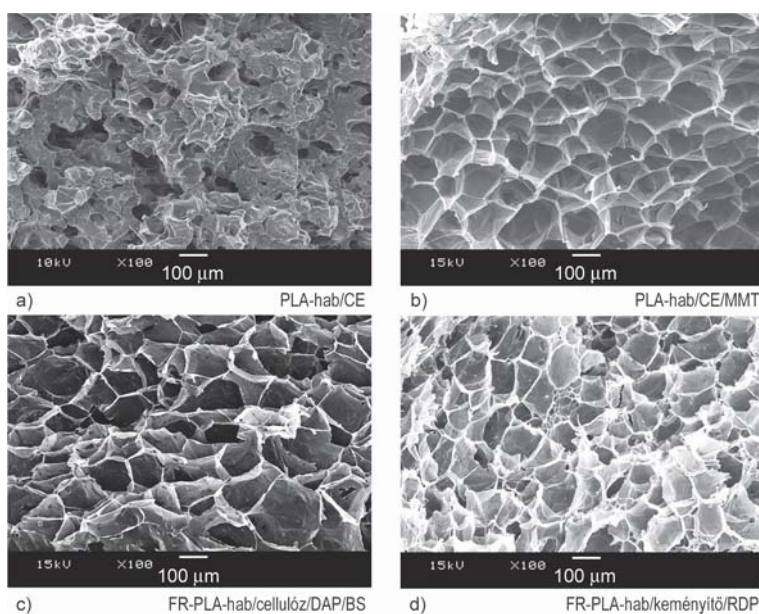
A legkisebb (30×) nagyítású képeken (1. ábra) a keresztmetszeti képet láthatjuk a habok teljes vastagságában, jól megfigyelhető az extrudált zsinórtermék mag-héj szerkezete: a hab belsejében szabályos cellákat találunk, kívül pedig egy összefüggő polimerreteg burkolja a terméket.

A 2. ábra képein nagyobb (100×) nagyításban látszanak a habok töretfelületei. Megfigyelhetjük,

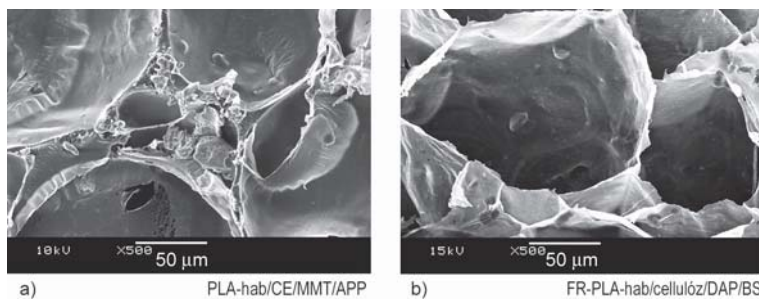
hogy a csupán CE-t tartalmazó PLA-t nem sikerült megfelelő mértékben habosítani, cellák helyett egy összefüggő pórusos rendszert láthatunk. Ez esetben göcképző nélkül a heterogén cellanukleáció hiánya és a lassú kristályosodás nem teszi lehetővé a habszerkezet létrejöttét, így a térfogat nagy részét a feltehetőleg amorf polimer teszi ki. Jól látható a MMT göcképző hatása: a CE/MMT rendszerrel adalékolt hab cellaszerkezete szabályos. A cellulózt és keményítőt is tartalmazó habok cellaszerkezete szintén egységes, a cellafalak néhol látható megrepedése is csak a mintaelőkészítés és a vizsgálatot során alkalmazott vákuum (hirtelen nyomásesés) következménye. A cellák átlagos átmérője megközelítőleg 100 µm.



1. ábra. SEM képek: 30× nagyítás, a) PLA hab/CE/MMT/APP, b) FR-PLA hab/keményítő/RDP

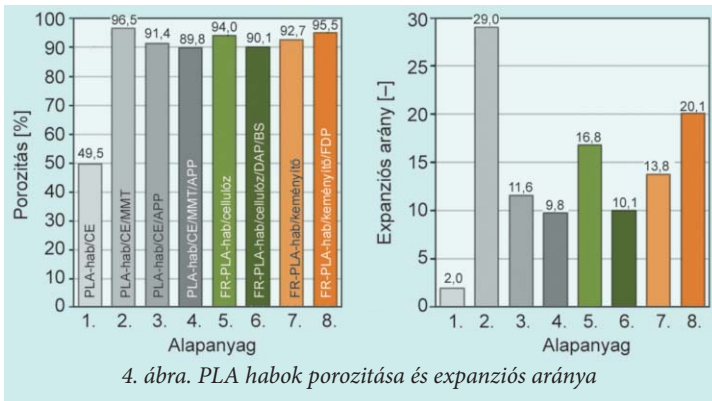


2. ábra. SEM képek: 100× nagyítás, a) PLA hab/CE, b) PLA hab/CE/MMT, c) FR-PLA hab/cellulóz/DAP/BS, d) FR-PLA hab/keményítő/RDP

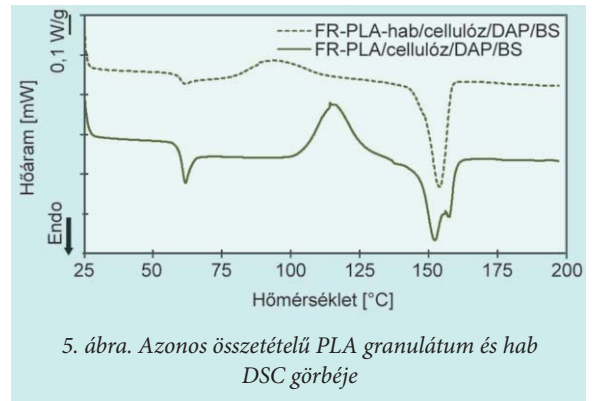


3. ábra. SEM képek: 500× nagyítás, a) PLA hab/CE/MMT/APP, b) FR-PLA hab/cellulóz/DAP/BS





4. ábra. PLA habok porozitása és expansziós aránya



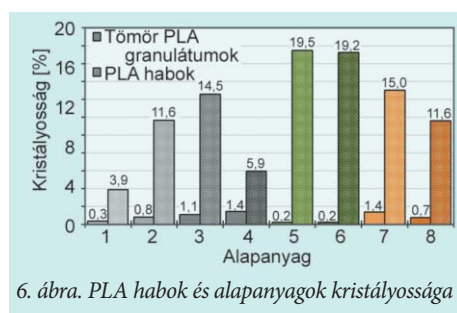
5. ábra. Azonos összetételű PLA granulátum és hab DSC görbéje

Az 500× nagyítású képsor (3. ábra) alapján meggyőződhetünk róla, hogy a gyártott PLA habokban a cellafalak vastagsága megfelelően kicsi, a sűrűségmérés eredményeül tehát viszonylag nagy expansziós arányt várhatunk. Az égésálló szemcsék a cellafalakon, illetve azok találkozásánál helyezkednek el. A mikrokapszulázott APP szemcsék jól beágyazódnak a PLA mátrixanyagba, ezt a kezeletlen és égésálló keményítőt tartalmazó haboknál figyelhetjük meg a leginkább.

A habok porozitás értékeit és az expansziós arányokat a 4. ábra tartalmazza. A SEM vizsgálatokkal összhangban megállapítottuk, hogy a csupán CE-vel adalékolt PLA habosíthatósága rossz, az anyag 50%-nál kisebb porozitását. MMT gócképző használatával azonban kiemelkedő, 96%-os porozitás és megközelítve 29-es expansziós arány érhető el. Wang és társai 40-es expansziós arányt mértek az általuk előállított – CE-t és talkumot tartalmazó – PLA habokon [2].

Az égésálló adalékokat tartalmazó habok porozitása 90% környéken alakul, a habok közti különbségeket az expansziós arányok összevetésével vizsgálhatjuk. A habosítás hatékonysága kiemelkedő a kezeletlen cellulózzal (5. alapanyag), illetve az égésálló keményítővel (8. alapanyag) adalékolt PLA esetében, előbbinél 16,8-as, utóbbinál 20,1-es expansziós arányt mérünk. Összehasonlításképpen, Wang és társai [8] 3 m/m% keményítőt és 15 m/m% égésállót tartalmazó habokon 8 körüli expansziós arányt értek el, Wang és társai [9] vizsgálatában 15 m/m% égésálló tartalmú habok esetében ez az érték 16,5-nek adódott. A szerzők szakaszos technológiával, a tömbhabosítással összehasonlítva, az általunk használt folyamatos extrúziós technológia hatékonyabbnak bizonyult a nagy porozitású PLA habok előállításában.

Az 5. ábrán egy tipikus DSC görbe látható, melyen felismerhető a PLA 55–60°C körüli üvegesedési hőmérséklete és 150°C körüli olvadási csúcsa(i). Míg a PLA granulátum esetében két olvadási csúcsot figyelhetünk meg (152 és 157°C), a habosított PLA DSC görbéjén csak egy csúcs (156°C) található. 156°C-on a rendezettebb a kristallitok olvadnak meg, a PLA habok kristályos részaránya



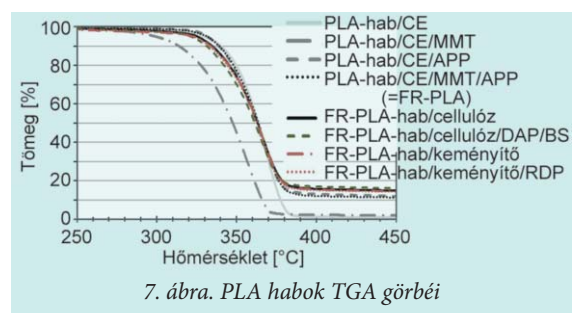
6. ábra. PLA habok és alapanyagok kristályossága

szinte teljes egészében ebből épül fel. A 152°C-on megolvadó  $\alpha'$  kristálymódosulat kevésbé rendezett kristallitokból áll, melyek főként a nagymértékben amorf termék mérés (felfűtés) során bekövetkező hidegkristályosodása során képződnek.

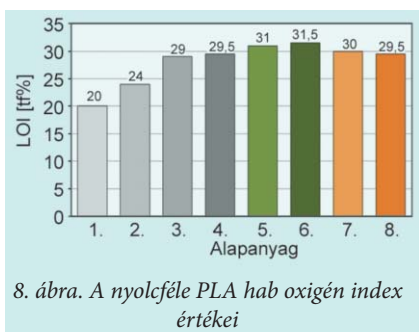
A PLA granulátumok és a habok kristályosság értékeit a 6. ábra mutatja. Megfigyelhetjük, hogy habosítás hatására a PLA kristályossága jelentősen megnő, akár a 19%-ot is elérheti. A jelenség oka valószínűleg a cellanövekedés következtében létrejövő orientáció; a cellafalakban a PLA ömledék nagymértékű nyújtó igénybevételnek van kitéve, így a polimer láncok nagyobb rendezettsége elősegíti a kristályosodást. Ezenkívül a CO<sub>2</sub> gócképző hatása és az alacsonyabb gyártási hőmérséklet is kedvez a kristályképződésnek.

A habok TGA diagramján (7. ábra) is hasonló görbét láthatunk, mint az alapanyagok esetében. Mivel a maradék mennyisége az alkalmazott adalékok szénésítő képességét jelzi, a vizsgált habokat rangsorolhatjuk az égésálló hatékonyságuk szempontjából. Az APP, illetve az MMT/APP rendszerrel adalékolt haboknál ~10% a maradék mennyisége. Ennél valamivel több, ~13–14% maradt azokból a habmintákból, amelyek az MMT/APP rendszeren túlmenően kezeletlen, illetve égésálló cellulózt vagy keményítőt tartalmaztak. A cellulóz/DAP/BS rendszerrel adalékolt habminta 14,61%-os maradéka adódott a legmagasabb értéknek, az éghetőségi vizsgálatoknál tehát ennél a habnál várhatjuk a leghatékonyabb égésállást.

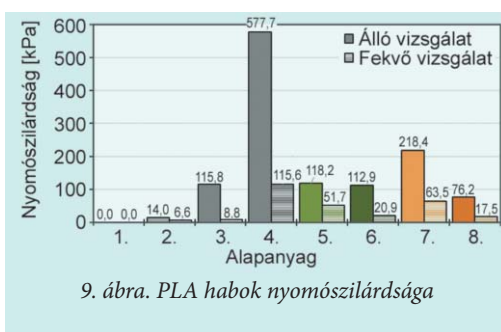
A szabványos UL94 éghetőségi tesztek során az égésálló nem tartalmazó habok a vízszintes vizsgálatok során lángterjedési sebességei között egy nagyságrend különbség van, csakúgy, mint az expansziós arányaik között. Mivel az 1. alapanyag nem habosodott megfelelően, nagyobb a sűrűsége, így lassabban ég



7. ábra. PLA habok TGA görbéje



8. ábra. A nyolcféle PLA hab oxigén index értékei



9. ábra. PLA habok nyomószilárdsága

végig. Az égésálló tartalmú habok a vízszintes vizsgálatok során rendre kialakultak, majd a függőleges vizsgálatok alkalmával az olvadákcseppek sem gyújtották meg a próbatestek alatt ~30 cm-re elhelyezett vattát, így V-0 besorolást kaphattak.

A nyolcféle habminta éghetőségét oxigén index mérés segítségével is jellemeztük, a mért értékeket a 8. ábrán láthatjuk. A PLA alapanyag APP-tal történő adalékolása növelte a habok oxigén indexét, azaz hatékonyan mérsékelte azok éghetőségét. A cellulóz és a keményítő hatására a LOI tovább nőtt, a DAP/BS rendszerrel kezelt cellulóz tartalmú PLA hab LOI értékét 31,5 tf%-ban állapítottuk meg. Wang és társai [8] 15 m/m% égésálló tartalmú PLA haboknál 24,8 tf%-os LOI-t mértek, míg Wang és munkatársai [9] 15 m/m% égésálló mellett 3 m/m% cellulózt is tartalmazó habok esetében 26,4 tf%-os LOI-t érték el szakaszos gyártástechnológiával.

A PLA habok 10% deformációnál mért nyomószilárdságát a 9. ábra ábrázolja. A csupán CE-t tartalmazó, mindössze 50% porozitású, tömör PLA hab nyomószilárdsága már ~5% deformációnál meghaladta a berendezés tűréshatárát, így ezt az anyagot kihagytuk az értékelésből. A nyomószilárdság eredmények között kiugró adat a 4. alapanyagból készült hab (PLA hab/CE/MMT/APP) 577,7 kPa-os értéke. Ennek fő oka az extrudált zsinórtermék kis átmérője, valamint a hab SEM képeken is megfigyelhető mag-héj szerkezete; a kisebb keresztmetszetű habok esetében a hab héja nagyobb ellenálló erőt képes kifejteni, mivel szerkezete tömörebb, illetve nagyobb részt foglal el a hab keresztmetszetében. A gyártott égésálló PLA habok nyomószilárdságának túlnyomó része meghaladja a 100 kPa-os értéket, így ezek mechanikai ellenállóképessége összevethető az EPS-100 lépésálló hőszigetelő habok mechanikai tulajdonságaival.

#### 4. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatásunkban politejsav (PLA) alapú égésálló, egyben megfelelő mechanikai tulajdonságú habok előállítását tűztük ki célul szuperkritikus állapotban lévő szén-dioxiddal segített extrúzióval. A PLA alapanyaghoz előzetes extrúzió lépésben montmorillonitot (MMT), ammónium-polifoszfátot (APP), cellulózt, illetve keményítőt adagoltunk, majd vizsgáltuk a kész habok tulajdonságait.

A SEM vizsgálatok nyilvánvalóvá tették, hogy sikerült szabályos cellaszerkezetű, mikrocellás PLA habokat gyártani, még 15% APP és 3% égésálló szenesedő komponens hozzáadása mellett is. A sűrűségmérés eredményei alapján megállapítottuk, hogy a szakirodalomban található módszerekhez képest nagyobb expanziós arányú égésálló PLA habokat állítottunk elő

folyamatos, tömeggyártásra is alkalmas extrúziós habosítással.

A DSC vizsgálat eredményeiből összességében arra következtettünk, hogy mivel a nagy porozitású PLA habokban jelentős mértékben nőtt a kristályosság, a belőlük készülő termékek mechanikai tulajdonságai és hőstabilitása is kedvezőbb lehet a töm-

bi PLA termékekhez képest. A TGA vizsgálatok során az égésálló habok 13–14%-a felhabosodott, szén maradványt hoztak létre, amely alapján jó égésálló hatékonyságra számítottunk.

Az éghetőségi vizsgálatok azt mutatták, hogy az alkalmazott égésálló adalékrendszer hatékony; az UL-94-es teszteken a legjobb, V-0 (önkioltó) minősítést sikerült elérni. Az oxigén index a 15 m/m% APP-ot és 3% DAP/BS rendszerrel kezelt cellulózt tartalmazó habok esetében 31,5 tf%, az RDP-vel kezelt keményítőt tartalmazó haboknál pedig 29,5 tf% lett az égésállót nem tartalmazó PLA hab 20 tf%-os értékéhez képest.

Az általunk gyártott PLA habok nyomószilárdsága összevethető az építőiparban kapható EPS-100 típusú lépésálló habokéval, így a jövőben lehetővé válhat a hagyományos polimer habok (PS, PU) helyettesítése környezetbarát PLA habokkal.

Eredményeinkkel demonstráltuk, hogy a kis sűrűségű, mikrocellás, égésálló PLA habok előállítása megoldható szuperkritikus szén-dioxiddal segített extrúziós eljárással. A módszer a tömörhabosításhoz képest nagyobb termelékenységet tesz lehetővé, ami a tömeggyártás alapfeltétele. A termékek a vonatkozó biztonságtechnikai előírásoknak is megfelelnek mind éghetőség, mind a mechanikai tulajdonságait tekintve, így a jövőben nem csak a jármű-, elektronikai- és építőiparban, de számos más ágazatban is elterjedhet.

*A szerzők köszönetüket fejezik ki az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA K112644 és PD121171) anyagi támogatásáért. A kutatást az „Értéknövelt, multifunkcionális biopolimer csomagolási rendszer kifejlesztése és gyártástechnológiájának megtervezése” című, NVKP\_16-1-2016-0012 azonosító számú projekt támogatta.*

#### IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Nofar, M.; Park, C. B.: Progress in Polymer Science, 39, 1721–1741 (2014).
- [2] Wang, J.; Zhu, W.; Zhang, H.; Park, C. B.: Chemical Engineering Science, 75, 390–399 (2012).
- [3] Nofar, M.: Materials and Design, 101, 24–34 (2016).
- [4] Nofar, M.; Park, C. B.: Science and Applications of Bio-based Cellular and Porous Materials (2015).
- [5] Keshtkar, M.; Nofar, M.; Park, C. B.; Carreau, P. J.: Polymer, 55, 4077–4090 (2014).
- [6] Bocz, K.; Tábi, T.; Vadas, D.; Sauceau, M.; Fages, J.; Marosi, Gy.: Express Polymer Letters, 10, 771–779 (2016).
- [7] Bocz, K.; Domonkos, M.; Igricz, T.; Kmetty, Á.; Bárány, T.; Marosi, Gy.: Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 70, 27–34 (2015).
- [8] Wang, J.; Ren, Q.; Zheng, W.; Zhai, W.: Industrial & Engineering Chemistry Research, 53, 1422–1430 (2014).
- [9] Wang, K.; Wang, J.; Zhao, D.; Zhai, W.: Journal of Cellular Plastics, 22, 1–19 (2016).