

Új környezetbarát kompaundok

A lignin nagy tömegben keletkező természetes polimer, azaz olyan megújuló nyersanyagforrás, amelynek műanyagipari felhasználására nyújt lehetőséget annak politejsavval kompaundálása. Egy másik fejlesztés a nagy mennyiségű, halmazállapot-változást mutató adalékanyagokkal kompaundált hőre lágyuló műanyagokra irányul, amelyek nagyon előnyösen alkalmazhatók különböző hő- és hűtési energia tárolását igénylő feladatok megoldásában.

Tárgyszavak: műanyag-feldolgozás; kompaundálás; politejsav; polisztirol; paraffin; lignin; hőtárolás.

Politejsav- és lignintartalmú kompaundok

A lignin a cellulóz után a második legnagyobb mennyiségben keletkező természetes polimer, amely a növények szárának szerkezeti szilárdságát és vízszállítását biztosítja. Nagy mennyiségben keletkezik a papíriparban és a bioetanolgyártás során. Jelenleg a papírgyárak a lignint energiahasznosítás (gőzfejlesztés) céljából elégetik, de műanyagipari hasznosítása még nem megoldott, noha, mint megújuló természeti erőforrás e téren jelentős potenciállal bír.

Kanadai és francia szakemberek nemrég sikeresen keverték hőre lágyuló, illetve lágyított lignint (TPL) politejsavba (PLA). Ennek során többféle összetételt vizsgáltak, amelyek a TPL és a PLA mellett különböző adalékanyagokat is tartalmaztak.

Az adalékanyagok egy része lágyító hatású volt, mint pl. a D-szorbitol és a glicerol. A ligninmolekulák hidroxil (OH) csoportjaik révén – amelyek egymással erős fizikai kötést (hidrogénhidakat) létesítenek – kemény agglomerátumokat képeznek, ezeket a kompaundálás során szinte lehetetlen diszpergálni. A szorbitol- és glicidilmolekulák ezekre az OH csoportokra rákapcsolódva megakadályozzák a ligninagglomerátumok kialakulását.

Politejsavra ojtottak maleinsav-molekulákat és ezt az anyagot használták kompatibilizátorként, mivel a láncain található OH csoportok szintén képesek a lignin hidroxilcsoportjaival fizikai kötéseket létrehozni.

Miután a kompaundálás előkísérletei során megfigyelhető volt a PLA lánctörődése, *láncextendereket (CE)* is alkalmaztak a PLA polimermolekulák regenerálására, illetve láncelágazások létrehozására. Erre a célra multifunkcionális epoxibázisú kopolimert használtak.

A kompaundálást egy 42 L/D korotáló, kétcsigás extruderen végezték, az extruder első felében a lignint lágyították. Ennek során a lignint és a szorbitolt száraz

porkeverékként adagolták az etetőbe, míg a folyadékot betápláló csonkon glicerint és vizet juttattak a rendszerbe. A vizet átmeneti lágyítóként használták, az extruder egy későbbi zónájában elhelyezett gáztalanító egységgel később eltávolították. A korábban gondosan kiszárított (60 °C, 24 h) PLA-t az extruder második felébe táplálták be. Azokban a kísérletekben, amikor láncextendert is használtak, ezt az adalékot a PLA-val képzett száraz porkeverék formájában vitték be. A teljes lágyítóarány minden vizsgált összetételben 36% volt, 1:2 szorbitol/glicerin bekeverése mellett. Részletesebben a 20 és 33% lignint tartalmazó kompaundokat vizsgálták meg.

Az extruder első felét 140 °C-ra, második felét 180 °C-ra fűtötték fel; 150 rpm fordulatszám mellett 10 kg/h kihozattal dolgoztak. A kettős zsinórszerszám után víz-hűtéssel megszilárdított kompaundot granulálták. Az így nyert granulátumot a további vizsgálatok, illetve a próbatestek fröccsöntése előtt kiszárították.

Az originál PLA-t és a különböző kompaundok reológiai tulajdonságait Brabender Plasztográfval (180 °C, 60 rpm) vizsgálták. Megállapítható volt, hogy a 20% TPL tartalmú, láncextender nélküli keverékek viszkozitása a PLA-hoz képest drasztikusan csökken (az állandósult nyomaték 11 Nm-ről 3-ra esett), de a 2% CE-t is tartalmazó mintáké már 8 Nm volt, míg 4% CE esetében a nyomaték már nagyon jól megközelítette a tiszta PLA értékét.

A kompaundok morfológiai vizsgálata (pásztázó elektronmikroszkóppal) kimutatta, hogy a lágyítás nélkül készült mintákban a lignin 10 µm-nél nagyobb agglomerátumokat alkotva, külön, változatos alakban fellépő fázisként viselkedik. 2% CE bekeverése jelentősen javította a lignin diszpergálását, amely ebben az esetben 3-10 µm méretű gömbök formájában volt jelen a PLA mátrixban. A lágyított mintákban a 20% lignin finoman eloszlott 0,5 µm átmérőjű gömbökként jelent meg mind a kompatibilizáló szer nélküli, mind az azt tartalmazó keverékekben. Nagyobb (33%) lignintartalmú keverékekben azonban már jelentkezik a kompatibilizáló adalék pozitív hatása, amellyel 1 µm alatti ligninszemcséket kaptak, szemben a kompatibilizálatlan minták 3 µm szemcseátmérőjével.

1. táblázat

PLA/TPL kompaundok mechanikai tulajdonságai

| Minta | Húzószilárdság MPa | Húzómodulus GPa |
|-------------------------------------|-----------------------|--------------------|
| PLA | 69,2 | 3,68 |
| PLA + 20% TPL | 49,5 | 3,19 |
| PLA + 20% TPL + kompatibilizálószer | 49,9 | 3,04 |
| PLA + 33% TPL | 19,0 | 3,16 |
| PLA + 33% TPL + kompatibilizálószer | 34,7 | 3,00 |

A keverékek mechanikai tulajdonságait az 1. táblázat szemlélteti. Látható, hogy a 20% TPL-t tartalmazó minták húzószilárdságát a kompatibilizálószer nem befolyá-

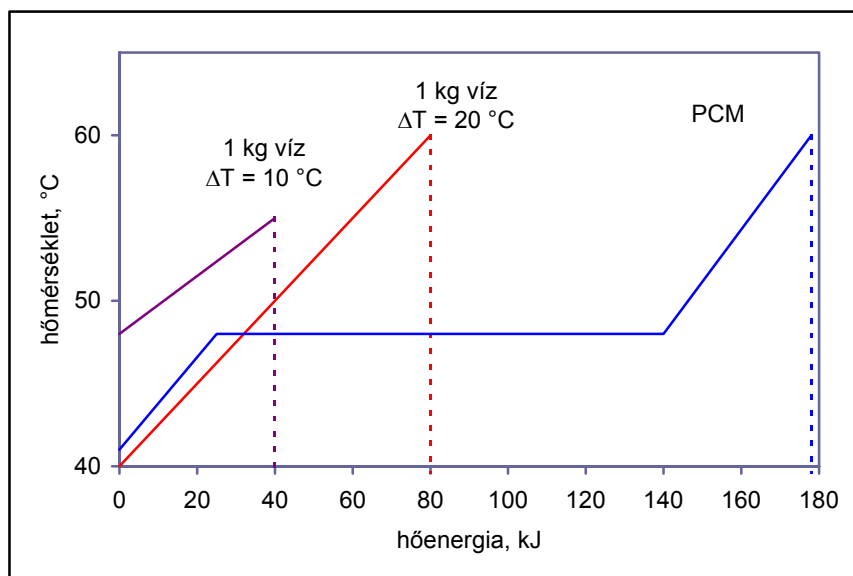
solja, ami összhangban van a morfológiai vizsgálatok eredményével. Ugyanakkor a 33%-os keverékekben a kompatibilizálószer pozitív hatása már szignifikáns. A húzómodulus értékei nem változtak jelentősen. A PLA nagyon merev anyag, duktilitása 5% alatti érték és ez a PLA/TPL kompaundok esetében sem nőtt 5% fölé. *A rugalmasság növelése az egyik jövőbeli fejlesztési irány, amely a PLA/TPL kompaundok még szélesebb ipari felhasználását tenné lehetővé.* A jelenlegi eredmények alapján a lignintartalmú kompaundokat elsősorban fóliaextrúziónál és a habosításnál lehet alkalmazni, ahol a nagy ömledékszilárdság és a finom morfológia fontos követelmény.

Hőtároló közegek fejlesztése

A fosszilis energiahordozók mennyiségének véges volta és számos fejlett ország atomerőművek leállítását előirányzó határozata miatt egyre nagyobb jelentősége van a hő- és a hűtési energia tárolására szolgáló hatékony módszereknek. A megújuló vagy más néven „zöld” energiatermelés legtöbb fajtája, mint pl. a napenergia, ugyanis nem érhető el folyamatosan.

A hőenergia tárolása folyadéktartályok (pl. víztartályok) segítségével lehetséges ugyan, de például egy ház napenergiás fűtéséhez megfelelő méretű víztartály igen nagy lenne. Ezért a fejlesztések olyan közeg kidolgozására irányulnak, amelynek fajlagos hőkapacitása jóval nagyobb, mint a vízé, emellett hőleadása viszonylag szűk hőfoktartományban történik. A megoldást az olyan anyagok jelentik, amelyek az adott alkalmazáshoz szükséges hőfoktartományban (pl. 40 °C körül) halmazállapot-változást (pl. folyékony/szilárd) mutatnak, mivel a halmazállapot-változás entalpiája sokszorosán nagyobb, mint egy 10–20 °C hőmérséklet-változást elszenvedő folyadéké (*1. ábra*). Ilyen anyagok pl. a paraffin, sóhidrátok, sók, és cukor/alkohol keverékek (a víz 0 °C-on bekövetkező halmazállapot-változása, noha nagy entalpiatartalmú, természetesen nem használható egy ház fűtésére).

Egy nagy hőkapacitású anyag alkalmazhatósága még szélesebb körű lehetne, ha az a hőre lágyuló műanyagok könnyű, nagy formaszabadságú alakíthatóságával rendelkezne. Ezért német kutatók olyan műanyag kompaundok kifejlesztését kezdték meg, amelyek 40 °C körüli halmazállapot-változást mutató adalékanyag(ka)t tartalmaznak. *A cél legalább 70% hatóanyagú, hagyományos műanyag-feldolgozó eljárásokkal alakítható keverék kidolgozása volt.* Ismeretes, hogy a halmazállapot-változás általában jelentős térfogatváltozással is jár, ezért a polimermátrixnak képesnek kell lennie az adalékanyag térfogatváltozását rugalmasan követni. Miután a részlegesen kristályos polimerek kristályos hányada jóval kevésbé rugalmas, mint az amorf szerkezet, *csak teljesen amorf polimerek alkalmazása jöhetett szóba.* A polimermátrix és a paraffin jó összeférhetősége is meghatározó tényező volt, nehogy a felhasználás során a kompaund „kiizzadja” a paraffint. A mátrixpolimer amorf szerkezete itt is előnyösnek bizonyult. Fontos követelmény volt emellett a kompaund jó hővezető képessége is, hogy az alkalmazásával kialakított hőcserélő rendszer az esetenként fellépő hőmérsékletcsúcsokat is képes legyen kezelni.



1. ábra 1 kg, 50 °C-on halmazállapot-változást mutató anyag (PCM) és 1 kg víz hőleadása 40-50 °C, illetve 40-60 °C üzemi hőmérséklet-változás tartományban sematikus ábrázolásban

Halmazállapotot váltó adalékként a paraffint választották, amelynek egyes frakciói -4 és 82 °C közötti olvadásponttal rendelkeznek, polimermátrixnak pedig egy 100%-ban amorf sztírol blokk-kopolimert. A kompaundálást 52 L/D viszonyú korotáló, kétszigás extruderrel végezték, amelybe a polimert és a hővezető adalékanyagot a fő etetőtölcsérbe szilárd fázisban, a paraffint az ömlesztőzónák után, folyadékfázisban adagolták be. Az extruderből kilépő anyagot vízfürdős hűtés után granulálták. A granulátumot extrúzióval, fröccsöntéssel és fröccsajtolással is lehetett dolgozni. A kompaund néhány termikus jellemzőjét a 2. táblázat szemlélteti.

2. táblázat

PCM tartalmú kompaundok termikus jellemzői

| Kompaund | Hővezető adalék %(m/m) | Hőkapacitás J/g | Hővezető képesség W/m·K |
|---|---------------------------|--------------------|----------------------------|
| PK52 | – | 157 | 0,25 |
| PK52 + expandált grafit | 11 | 120 | 0,65 |
| | 21 | 105 | 0,89 |
| PK52 + expandált grafit + alumíniumszálak (3:1) | 18,6 | 113 | 1,12 |

Sikerült olyan műanyag kompaundokat előállítani, amelyek néhány °C hőmérséklet-tartományon belüli olvadásponttal rendelkező paraffinfrakcióból 70%-ot tartalmaznak. Ezek némelyikének *halmazállapot-változási entalpiája elérte a 180 J/g érté-*

ket. A paraffin migrálása, vagyis „kiizzadása” hosszú időszakon át vizsgálva is elhanyagolható mértékű volt. Nagy hővezető képességű adalékokkal módosítva, a kompaund hővezető képessége megnégyszerezhető volt.

Az így előállított kompaundok vagy granulátum formájában, vagy az abból különböző műanyag-feldolgozó eljárásokkal kialakított termékeként hasznosíthatók. Kézenfekvő alkalmazási példaként a házak napenergiás fűtését segítő hőtárolók említethetők, de ha a padlófűtés csöveit mintegy 4 cm-es rétegben ilyen kompaund granulátumába ágyazzák és erre helyezik el a kerámia járóburkolatot, jóval egyenletesebb hőmérsékletek érhetők el a kerámiafelületen. A kompaundokból készült párnák a gyógyászatban segíthetik az egyes testrészek tartós melegítését vagy hűtését. Hasonló a helyzet az ilyen anyagból készült ételmeiszertároló és -szállító edények, vagy hőérzékeny anyagok szállítóedényei esetében akár önmagukban, akár aktív hűtő/fűtő egységek támogatásával egybekötve.

Összeállította: Dr. Füzes László

Li. H.; Legros N. et. al.: PLA-thermoplastic lignin blends = *Plastics Engineering*, 69. k. 8. sz. 2013. p. 60–64.

Reinemann S.; Büttner D.; Geissenhöner, M.: Wärme efficient speichern = *Kunststoffe*, 103. k. 9. sz. 2013. p. 199–202.

Röviden...

Könnyűszerkezetek fejlesztése

A Paderborni Egyetemen létrehozták a Hibrid Könnyűszerkezetek Intézetét (Institut für Leichtbau mit Hybridsystem – ILH). A különböző képzettségű szakemberekből álló munkacsoportok az építőipar által egyre jobban igényelt hibrid elemeket (fémrel, szálal erősített műanyag) fejlesztik. Feladatuk az anyagok kiválasztása és vizsgálata, a megfelelő gyártástechnológia kiválasztása, a konstrukció megtervezése, a javítási és reciklálási eljárások kidolgozása. Figyelmük a kidolgozott termékek teljes életciklusára kiterjed.

P. M.

Hybrider Leichtbau = *K-Zeitung*, 12. sz. 2013. p. 10.