

„Trükkök” poliuretánnal

Eredeti alakjára „emlékező” poliuretánból önmagától felálló és beboltozódó fóliasátrat (is) lehet készíteni. Ha egy megfelelő szerkezetű poliuretán félhengert kristályos olvadáspontja felett megnyújtanak, majd hirtelen lehűtenek, sík lemez formájában tárolható. Ha az ilyen fóliát lefektetik a talajra és kb. 40 °C-ra felmelegítik, visszazsugorodik eredeti méretére úgy, hogy felveszi egy növénytermesztő fólia alakját. Mikroméretű poliuretánszalakkal borított felülettel pedig az olyan gyík lábának a tapadását próbálják utánozni, amely tapadóanyag nélkül futkos a falon és a mennyezeten.

Tárgyszavak: különleges polimerek; emlékező műanyagok; szálas szerkezet; visszaalakuló forma; természeti formák leképezése; tapadás ragasztó nélkül; poliuretán.

Poliuretán beépített emlékezettel

A Bayer MateriaScience AG (BMS) (Leverkusen) és a német Szövetségi Anyagkutató és -vizsgáló Intézet (**Bundesanstalt für Materialforschung, BAM**), (Berlin) közösen fejlesztett ki szabadalmaztatott eljárással egy egészen újfajta hőre lágyuló poliuretánt, amely a *Desmopan DP 2795A SMP* nevet viseli. A poliuretánt MDI-ből (difetil-metán–diizocianát), butándiolból és poli(butilén-adipát)-alapú észterekből állítják elő. A poliuretánból olyan termékeket fröccsöntenek vagy extrudálnak, amelyek alakját termomechanikai módszerekkel (felmelegítés utáni nyújtással) megváltoztatják és a megváltozott alakban stabilizálják (lehűtik). Ez az eljárás programozásnak vagy funkcionálásnak is tekinthető. Ha a megváltoztatott alakú darabot „kapcsolási hőmérsékletére” (kb. 40 °C) felmelegítik, a darab visszanyeri eredeti alakját. Az ilyen tulajdonságokkal rendelkező polimereket „emlékező” polimernek (németül Formgedächtnispolymer, FGP; angolul shapes memory polymer, SMP) nevezik.

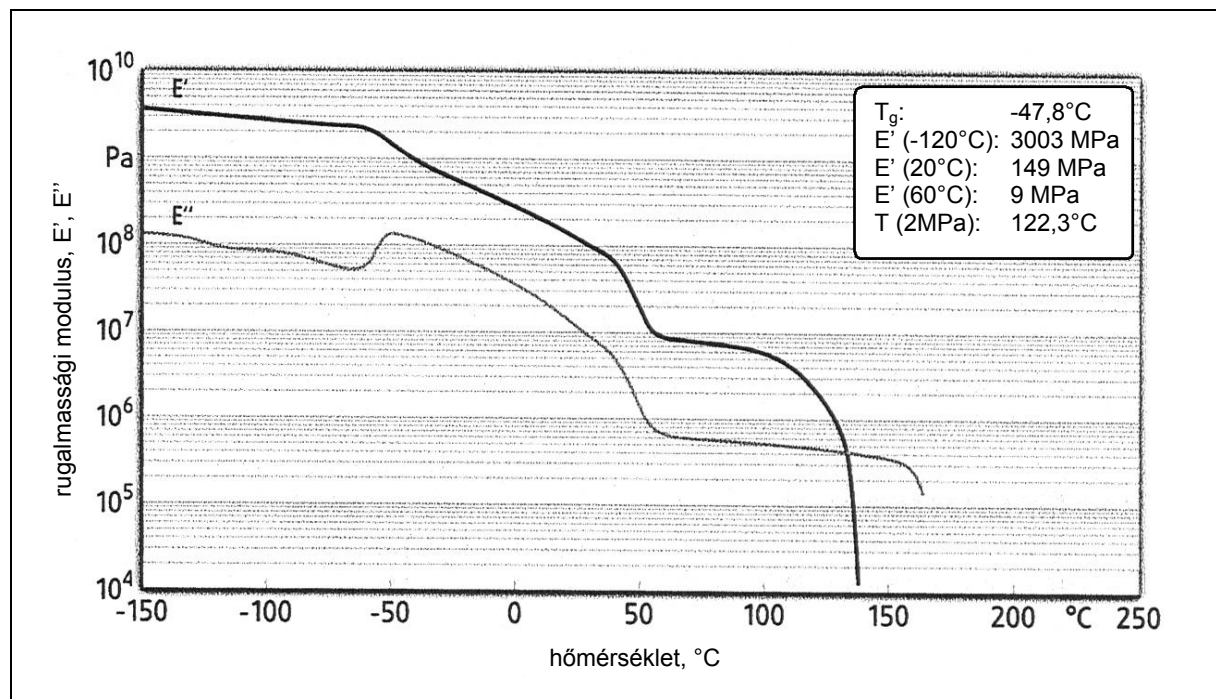
Az „emlékezés” nem poliuretánspecifikus tulajdonság, a polimer molekulaszervezetétől és morfológiájától függ. Lényege egy hálós szerkezetre épülő „ki/be-kapcsolható” molekulaszegmens, amely az anyag keménységét és modulusát megváltoztató fázisátmenetekre képes. Az egymástól elkülönített fázisokat tartalmazó új SMP-TPU blokk-kopolimer éppen ilyen szerkezet. Szobahőmérsékleten keménysége kb. 92 Shore A, 60 °C-on (fázisátmenet után) 72 Shore A. A kétféle hőmérsékleten mért keménység különbsége sokkal nagyobb, mint amennyit szokásos TPU-kon mérni szoktak.

Az új TPU kemény szegmensét butándiol és egymással erős kölcsönhatásban lévő poliuretáncsoportok képezik, ezek adják a hálószerkezet csomópontjait, és ennek a

fázisnak a legmagasabb az átalakulási hőmérséklete. Ha a hőmérséklet ennél magasabb, a TPU teljesen megömlik, fröccsönthetővé vagy extrudálhatóvá válik.

A csomópontok mellett a hálón mozgékony lágy szegmensek is vannak; ezek hosszú láncú, kevésbé poláros poli(butilén-adipát)-csoportokat tartalmaznak, és jóval alacsonyabb hőmérsékleten átalakuló mobil fázist képeznek. Ha a 23 °C-on részlegesen kristályos állapotban lévő lágy szegmenseket 60 °C-on megolvasztják, a formadarab alakját erőhatással meg lehet változtatni. Ha az erőhatás alatt a darabot újra lehűtik, a lágy szegmensek ismét kristályosodnak, és a szomszédos kristályos fázisok között keresztkötések létesülnek, a deformálódott darabban a visszaállító feszültség „befagy”. Ha a későbbiekben a deformált darabot ismét felmelegítik, a lágy szegmensek felolvadnak, a keresztkötések szétcsúsznak, a befagyott feszültség hatására visszaáll az eredeti forma.

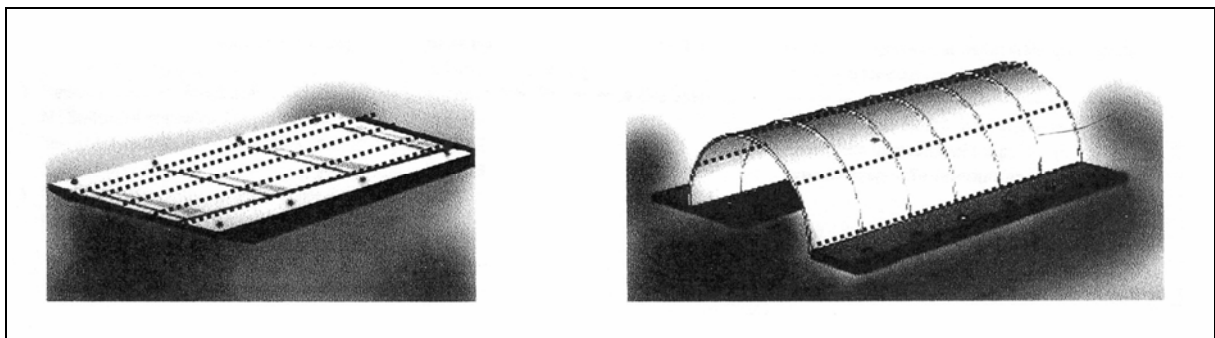
Differenciál pásztázó kalorimetriás (DSC) mérések szerint a TPU lágy szegmensének kristályjai 34 °C-nál kezdenek olvadni, és az olvadási görbe csúcsa kb. 45 °C-nál van. A lágy szegmensek fagyáspontja -2 °C, üvegesedési átmenetük -49 °C-nál észlelhető. A polimer dinamikus mechanikai analízissel (DMA) mért tárolási (E') és veszteségi (E'') modulusának változását a hőmérséklet függvényében az 1. ábra mutatja. A lágy szegmensek fázisátmenetei molekuláris kapcsolóként funkcionálnak, és általuk programozhatóvá válik a forma visszaalakulása. A kemény fázis a megfelelő viskoelasztikus tulajdonságokat adja a daraboknak a fázisátmenetek feletti hőmérsékleteken.



1. ábra A Desmopan DP 2795A SMP tárolási (E') és veszteségi (E'') modulusának DMA-val mért változása a hőmérséklet függvényében

Az alkalmazhatóság szempontjából fontos tudni, hogy nem csökken-e a TPU visszaalakulási képessége nedves környezetben. A BAM ezért 80 °C-os desztillált vízben 21 napig áztatott SMP-TPU próbatesteket, majd Fourier-transzformációs infravörös spektroszkóppal (FT-IR) vizsgálta hidrolízisüket. Az anyag felületének leépülésében három fázist tudtak megkülönböztetni. Kezdetben a felület vizet vett fel, de ez alig befolyásolta a mechanikai tulajdonságokat és az eredeti forma visszaalakulását. A második fázisban az észterbázisú lágy szegmensek hidrolitikus bomlását észlelték, emiatt csökkent a fázisok elkülönülése, romlottak a mechanikai tulajdonságok (szívósság, húzószilárdság). Nyolc napos áztatás után a szakadási nyúlás 1500%-ról 750%-ra csökkent, a visszaalakulás 20%-kal mérséklődött. A harmadik fázisban meggyorsult a lágy szegmensek hidrolízise és vízfelvétele, a PUR törékennyé vált. A gyakorlati alkalmazásban hasonlóan drasztikus környezet ritkán alakul ki. *Mérsékelt hőmérsékleten és túlnyomóan száraz környezetben ezért a TPU hidrolízissel szembeni ellenállása és tartós „emlékezőképessége” kielégítő.* Hidrolízisnek jobban ellenálló típusok további fejlesztéssel előállíthatók.

Az „emlékező” TPU alkalmazási területei lehetnek a mesterséges izmok, hőmérséklet-érzékelők, zsanérok, zsugorcsovek, csomagolások, jelzőelemek, önkilazuló csavarok vagy más rögzítőelemek, magukat formázó rendszerek (pl. textilek). Ilyenek a már említett, *szabadalommal védett maguktól felálló fóliasátrak*. Fóliasátrakat a mezőgazdaságban széles körben alkalmaznak, de hagyományos fóliával meglehetősen nehézkes a felállításuk. Ha az SMP-TPU-ból gyártott eredeti alagút formájú darabot felmelegítve sík lemezzé nyújtják és ebben az állapotában lehűtik, a lemezt csak rá kell fektetni a kijelölt területre, fel kell melegíteni a kapcsolási hőmérsékletre, az magától feláll és visszaalakulva felveszi eredeti alagút formáját (2. ábra).



2. ábra SMP-TPU fóliából készített, magát felépítő fóliasátor

Másik, viszonylag előrehaladott alkalmazása a TPU-nak az ún. *QR (Quick Response) címke*. Ez a vonalkódhoz hasonló eszköz, de kétdimenziós rajzolata egy kitöltetlen keresztretjvényhez hasonlít, amelyet lézermarással visznek fel és megfelelő festékkel tesznek kontrasztossá. Ezeket a címkéket torzított formában helyezik az áru-ra, ilyenkor nem olvashatók le. Ha az áru valahol felmelegedne, mielőtt eljutna a vásárlóhoz, a címke visszaalakulna eredeti formájára és le lehetne olvasni. Ha a címkét

erős UV sugárzás vagy nedvesség éri, a festék felhabzik vagy elmaszatolódik, és ilyenkor sem olvasható le. *A címke formája tehát jelzi, ha az árut valahol nem megfelelően kezelték, mielőtt eljutott volna a vásárlóhoz*, aki azt akár egy okostelefonnal dekódolhatja. Az első prototípusok kipróbálása már folyamatban van.

Az SMP-TPU alkalmazását a BMS interaktív nyílt innováció keretében próbálja szélesíteni. Internetes platformot létesített, amelyen kreatív ötleteket vár újabb termékek megvalósítására. Tervezőkre, feltalálókra, építészekre is számít, akik az **innofocus businessconsulting gmbh** és a „Németország – az ötletek országa” (Deutschland – Land der Ideen) „Innovációs erőmű” programjának honlapján (www.Innovationskraftwerk.de) jelentkezhetnek. Itt további adatokhoz jutnak az SMP-TPU tulajdonságairól. Az ötletadók termékjavaslatokat tehetnek és kapcsolatba léphetnek a projekt kezdeményezőjével.

Milyen is a gekkó talpa?

A gekkó a gyíkok egy fajtája, amely nagy sebességgel tud futkosni a függőleges falon és a mennyezeten. Erre azért képes, mert talpa egyrészt nagyon erősen tapad, tehát nem esik le, másrészt ezt a tapadást pillanatszerűen meg tudja szüntetni, különben nem tudna villámgyorsan cikázni. Hogyan csinálja? Hogyan lehetne ezt a ragasztó nélküli tapadást műszaki célokra megvalósítani?

A gekkó talpán több milliónyi finom, szemmel nem látható szőrszál van, amely rendkívül közeli érintkezésbe kerül a felület molekuláival, ezért közöttük molekuláris kölcsönhatások – Van der Waals erők – alakulnak ki. A gekkó talpa nyomán ezért semmiféle tapadóanyagnak nem marad nyoma. A gekkó nedves felületen is biztosan mozog, mert lába lepergeti a vizet.

Ez a jelenség felkeltette az orvosi műanyagokat gyártók figyelmét. Mennyire megkönnyítené a sebész munkáját, ha nem kellene a sebeket bevarrni, csak beragasztani! Egy beépítendő szervet is átmenetileg könnyen rögzíthetnének, mielőtt a valódi helyére illesztik.

Az USA-ban a **Tulane Egyetem** (New Orleans) kémiai és biokémiai tanszékén Pesika, N. fotolitográfiás eljárással poliuretánból készített mikroszkópikus szálak szerkezetet, hogy utánozza a gekkó talpát. Az alapforma henger volt, a felületén lévő szálak mérete 20x20x7 µm. Ezek molekuláris kölcsönhatással különféle felületeken jól tapadtak. Meg kell jegyezni, hogy a gekkó talpszőrei nanoméretűek és kb. ezerszer kisebbek. A PUR szálak viszont rugalmasabbak a gekkó szőreinél, ami javítja a szálak szoros érintkezését a felülettel. *Kiszámították, hogy a mesterséges gekkótalp százszor gyengébben tapad, mint az élő gekkó talpa*, és az előbbiből egy 30x30 cm² felületű darab tudná megtartani egy ember tömegét. Az eddigi legnagyobb mintát, egy 4x4 cm²-es darabot az USA Tengerészeti Kutatólaboratóriumában, a **Naval Research Laboratory-ban** (Washington DC) készítették el.

A gekkó azért tud futkosni a falon, mert anizotróp a lába. Talpa erősen tapad, ha az egyik irányban feszíti meg, de gyengén, ha a másikba. Emiatt erősen tapad a felületen, de könnyen leválik arról. A feltaláló ezt a tulajdonságot úgy reprodukálta, hogy az egyik irányban meghajlította a szálakat.

Ilyen különlegesen tapadó felületeket fel lehetne használni az űrutazásokban, ahol a hagyományos ragasztók nem működnek, és nedves környezetben (ilyen az emberi test belseje is). A kereskedelmi célú gyártásra azonban még valószínűleg sokáig kell várni. Addig meg kell oldani a folyamatos gyártás technológiáját is.

A feltaláló azért választotta a PUR-t alapanyagként, mert könnyen hozzáférhető, és nagy a típusválasztéka. *A különleges tapadás azonban nem az alapanyagtól, hanem a szerkezettől függ.* A jövőben sokféle anyagból akar hasonló szerkezeteket készíteni.

Az akroni egyetemen (**University of Akron**) eközben a mesterséges gekkótalp viselkedését vizsgálták nedves környezetben. Mérték a száraz talp tapadását száraz, nyirkos és nedves üvegfelületen, majd a vízben áztatott műtalp tapadását ugyanilyen felületeken. A vízben áztatott talpak gyengén vagy egyáltalán nem tapadtak, attól függően, hogy mennyire nedvesedtek át. A száraz minták tapadása is gyengült az üvegfelületre vitt víz mennyiségének növekedésével. Összehasonlításként élő gekkókat is sétáltattak pórázzal a különböző felületeken. Megfigyelték, hogy hogyan alkalmazkodnak az állatok a vizes felülethez, és megfigyeléseiket fel fogják használni további fejlesztéseikben.

Összeállította: Pál Károlyné

Hätting, J.; Bräuer, W.; Pretsch, Th.: Scharfes Gedächtnis einprogrammiert = Kunststoffe, 103. k. 1. sz. 2013. p. 56–59.

BMS LV develops shape memory polymer = European Plastics News staff, 2012. máj. 24. www.europeanplasticsnews.com

Lou Reade: Medical plastics: Turning to the humble gecko = Plastics & Rubber Weekly, 2013. jan. 23. www.prw.com

MŰANYAG ÉS GUMI	
a Gépipari Tudományos Egyesület, a Magyar Kémikusok Egyesülete és a magyar műanyag- és gumiipari vállalatok havi műszaki folyóirata	
2013. március: Műszaki műanyagok	2013. április: Műanyagok az autóiparban
<p><i>Dr. Lehoczki L.: A műszaki műanyagok piaci helyzete a kompaundálás és az alkalmazások függvényében</i></p> <p><i>Rau W.: Az autó motorterében poliamiddal helyettesített alkatrészek koncepciója</i></p> <p><i>dr. Andó M., dr. Kalácska G., dr. Czigány T., Sárosi Gy.: Speciális tulajdonságú öntött poliamid 6 receptúrák fejlesztése I. Kísérleti stratégia és vizsgálati módszerek</i></p> <p><i>Imre B., dr. Renner K., dr. Pukánszky B.: A politejsav módosításának lehetőségei</i></p> <p><i>Rácz D., dr. Nagy M., dr. Kéki S.: A poliizobutilén gyakorlati alkalmazásai</i></p>	<p><i>Dr. Lehoczki L.: Műanyagok az autógyártásban A Kresz&Fiedler cég és a Wittmann-Battenfeld együttműködése</i></p> <p><i>Dr. Dudenhöffer F.: Enyhe növekedés az autók világpiacán – recesszió Európában</i></p> <p><i>Nagy ívű fejlődési pályán a Deltaplast</i></p> <p><i>Kling S.: BME Formula Racing Team és a kompozit alkatrészek fejlődése</i></p> <p><i>A Z-form Kft. 40 éve</i></p> <p><i>Falk Gy.: 3D nyomtatás a mindennapjainkban</i></p> <p><i>Polyák P., Hári J., dr. Pukánszky B.: A halloysit mint ásványi töltőanyag és polipropilén kompozitjainak tulajdonságai</i></p>
<p>Szerkesztőség: 1371 Budapest, Pf. 433. Telefon: +36 1 201-7818, 201-7580 Fax: +36 1 202-0252</p>	

Röviden...

Vége a rossz frizurának

Barcelonában 2012. április 17–19. között rendezték meg a nemzetközi kozmetikai vásárt, az *In-Cosmetics-t*. Itt mutatta be a **Bayer MaterialScience (BMS) Baycusan C 1008** jelű poliuretánszperzióját, amely fodrászati spray-ekben, gélekben és krémekben alkalmazva hosszú időre tartóssá teszi a frizurát. Ezt a filmképző polimert különböző illékony szerves vegyületekkel alkotott permetekben próbálták ki (a hajtóanyag minden esetben dimetil-éter volt). Valamennyi készítményt könnyen lehetett szórni. Vizes haj formázásakor használt krémeket és géleket is készítettek vele.

Objektív méréseket végeztek a kezelt hajjal, mérték pl. hajlítószilárdságát, továbbá a göndörítés tartósságát magas nedvességtartalmú térben. A bármilyen stílusban formázott hajak biztonságosak, tartósak és természetes hatásúak voltak. A *C 1008* szperziót tartalmazó készítmények különösen nedves légtérben 24 óra után őrizték meg jobban a haj formáját, mint versenytársaik. A filmképző polimer ismételt mechanikai terhelések után is eredeti formájukra alakította vissza a göndörített fürtöket.

A film rugalmasságát szabványosított, ún. omega-próbával is bizonyították. Ebben egy hajfürtöt Ω -alakúra hajlítanak, majd miután a szperzióval kezelték, mérik azt az erőt, amellyel legfelső pontját 25%-kal lejjebb lehet nyomni. Ezt tízszer megismélik. Ha a hajfürt „alakmemóriája” kifogástalan, lenyomásához mind a tízszer ugyanakkora erő szükséges. Ez az erő ugyan a próba folyamán csökkent, de sokkal kisebb mértékben, mint más filmképző anyagok alkalmazásakor. A *C 1008* filmképzőt tartalmazó készítményekkel tehát a haj jobban megőrzi formáját, mint más anyagokkal.

A készítményeket egy erre vállalkozó csoport szubjektív ítéletének is kitették. A hajukat „megcsináltatott” hölgyeknek nyilatkozniuk kellett hajuk fényéről, fésülhetőségéről, a hajukon és a fésűn észlelt polimermaradékról. Véleményük szerint hajuknak *Baycusan C 1008* készítménnyel kezelve szebb fénye volt, mintha nem kezelték volna vagy ha szokásos akrilátkopolimert vittek volna fel rá. Hajuk fésülhetőségéről, formtartóságáról, természetességéről ugyancsak pozitívan, a fizikai vizsgálatokkal egybehangzóan vélekedtek.

Pál K-né

Copping, B.: Bayer aims to end bad hair days = *Plastics&RubberWeekly*, 2012. ápr. 13. www.prw.com