

## Próbálkozások mikropórusos poliolefinhabok készítésére

Polietilénből hazánkban is gyártanak zárt cellás, rugalmas habokat, de a polipropilén kis ömledékszilárdsága miatt nem tartozik a könnyen habosítható polimerek közé. Nyílt cellás habokat pedig leginkább csak poliuretánból készítenek. A poliolefinnek alkalmazási területeit tovább szélesítené, ha egyszerű, olcsó és megbízható technológiát fejlesztenének ki habosításukra. Egy kanadai kutatócsoport nyílt pórusú PE-LD habok, egy kínai kutatócsoport pedig zárt cellás, mikropórusos PP-habok előállításával próbálkozott.

*Tárgyszavak: műanyaghabok; habosítás; technológia; PE-LD; PE-HD; PS; PP; tulajdonságok.*

### PE-LD alapú nyílt pórusú mikrocellás hablemezek extrudálása

Nyílt pórusú habokat elsősorban kisebb vagy nagyobb mértékben térhálósított poliuretánból készítenek; hőre lágyuló műanyagból gyártott nyílt pórusú habra alig van példa. Ilyen habokra pedig nagy igény volna szűrőként, szeparátorlemezként, hangszigetelőként stb. A **Torontói Egyetem** (Kanada) kutatócsoportjának sikerült kis sűrűségű polietilén (PE-LD) és polisztirol (PS) keverékéből szén-dioxid vagy bután hajtóanyaggal és kevés térhálósító szer hozzáadásával olyan 0,457 mm átmérőjű zsinórt extrudálni, amelyben a nyitott pórusok részaránya 99% volt. Egy újabb munkafázisban sík lemezek extrudálására is kipróbálták a korábban alkalmazott technikákat.

A zsinór extrudálásakor *ötféle eljárást alkalmaztak:*

- az *első eljárásban* a magas hőmérsékleten végzett térhálósítás révén a polimermátrixban kemény és lágy részek képződtek, amelyek egyenetlenül keveredtek és ezáltal szerkezeti inhomogenitást hoztak létre. A habosítószer hatására a lágy részekben növekedő cellák fala elvékonyodott, átszakadt, és összefüggő pórusrendszer alakult ki. A kemény részek cellái nem voltak képesek hasonló tágulásra; ezek adták a hab vázszerkezetét;
- a *második eljárásban* a PE-LD-hez kevés (pl. 10%) keményebb polimert – PS-t – kevertek. A két fázis közötti gyenge kötődés és a két polimer eltérő deformálhatósága miatt a PS-részecskéknél összenyíltak a pórusok;
- a *harmadik eljárásban* az n-butánt másodlagos habosítószerként adagolták, amely lágyítóként hatott a nem térhálósított részekre, ezáltal gyengítette azokat és segítette a pórusok összenyílását;
- a *negyedik eljárásban* a cellasűrűség növelésével (a göcképződés gyorsításával: a nyomáscsökkenés sebessége, a göcképző vagy a habosítószer típusa, ill. mennyisége révén) vékonyították a cellafalakat;

- az ötödik eljárásban a cellák felfűtésének arányával (több gázzal, magasabb hőmérséklettel) érték el a lágy falú cellák felszakadását.

A különböző eljárások kombinálásával és optimális hőmérséklettel érték el a nyílt pórusok 99%-os arányát. Mivel a hablemez felületének és térfogatának aránya (az adott kísérleti körülmények között 5,7-szer) nagyobb, mint a zsinóré, habosításkor több gáz távozik el belőle, amit az extrudáláskor figyelembe kellett venni. A sík habok extrudálásához hatféle gyűrű alakú szerszámot használtak; sík habot a henger alakú forma felvágásával kaptak. Az A szerszám a kifolyás felé tölcészerűen kiszélesedett (divergáló szerszám), a B, E, F szerszámból a polimer egyszerű henger formájában áramlott ki (egyenes szerszámok), a C, D szerszám a kifolyás felé tölcészerűen összehúzóult (konvergáló szerszámok). A hasonló kifolyású szerszámokat különböző résszélességgel készítették el. Az extrudálást 18 mm (3/4") átmérőjű keverőcsigás laboratóriumi extruderrel végezték. A habosító gázt két helyen tudták közvetlenül az ömledékbe injektálni. A plasztikáló extruder és a gyűrű alakú szerszám közé a habosítószer polimerbe oldódását segítő eszközt, egy fogaskerékszivattyút és egy ömledék-hőmérsékletet csökkentő és homogénizáló hőcserélőt iktattak be.

A felhasznált polimerek a **Nova Chemicals** cég termékei voltak (PE-LD: *Novapol LC-0522-A*, folyási száma 4,5 g/10 min, sűrűsége 0,922 g/cm<sup>3</sup>; PS: *PS 101*, folyási száma 2,2 g/10 min, sűrűsége 1,040 g/cm<sup>3</sup>). Térhálósítóként szerves dikumilperoxidot (*Varox DCP-40C*), göcképzőként 2–3 µm részecskeméretű talkumot, habosítószerként CO<sub>2</sub> gázt és n-butánt alkalmaztak. Valamennyi extrudált keverék azonos mennyiségű PE-LD-t, PS-t, talkumot és térhálósítót tartalmazott. Változó volt a szerszám kiképzése, résszélessége, a habosítószer fajtája és mennyisége. A részleteket és a kapott hab vastagságát az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

A nyílt pórusú PE-LD habok extrudálásának jellemzői\*

Sor-szám	Szerszám			CO <sub>2</sub>	n-bután	Habvastagság
	típus	hossz, mm	rés, mm	%(m/m)	%(m/m)	mm
1	A	2,75	0,04	8	0	0,09–1,1
2	A	2,75	0,04	10	0	0,07–1,2
3	B	2,75	0,04	15	0	0,07–1,2
4	B	2,75	0,04	15	6	0,08–2,3
5	C	2,75	0,14	15	6	0,36–2,8
6	D	2,75	0,10	15	6	0,14–2,7
7	E	0,18	0,04	15	6	0,08–2,2
8	F	1,71	0,04	15	6	0,07–2,45

\* Valamennyi keverék %(m/m)-ben 90 PE-LD-t, 10 PS-t, 2 talkumot, 0,4 dikumilperoxidot tartalmazott. A hengerhőmérséklet egységesen 125–135 °C, a kifolyási sebesség 6 g/min volt.

Az 1.–2. kísérletben 8% CO<sub>2</sub>-vel a szerszámban 100–140 °C között 15,1–22,8 MPa nyomás lépett fel, 10% CO<sub>2</sub>-vel 100–140 °C-on 15,7–26,9 MPa. Ilyen körülmények között a gáz teljes mennyisége oldódik a polimerömlékben. A két fázis szétválása közvetlenül a szerszámból való kilépés előtt indul meg, és egybeesik a cellagócok képződésével. Ezáltal egységes lesz a cellaszerkezet, és nő a cellasűrűség. A nyitott pórusok aránya 85, ill. 87%. 15% CO<sub>2</sub>-vel és B szerszámformával 30,2–33,1 MPa nyomás lépett fel, és itt már 96%-os nyitott pórusarányt mértek. Ha a CO<sub>2</sub> mellett bután hajtógázt is adagoltak (4. kísérlet), 99%-ra nőtt a nyílt pórusok részaránya. A részesség növelése (5–6. kísérlet) 96, ill. 97,6%-ra mérsékelte, a szerszám hosszának növelése ismét növelte a nyílt pórusokat. *A kutatók igazolták, hogy optimális körülmények között lehetséges PE-LD-ből 10<sup>10</sup> cella/cm<sup>3</sup> cellasűrűségű, 99%-ban nyílt pórusú mikrocellás habot extrudálni.*

## **Mikrocellás habok PE/PP keverékekből**

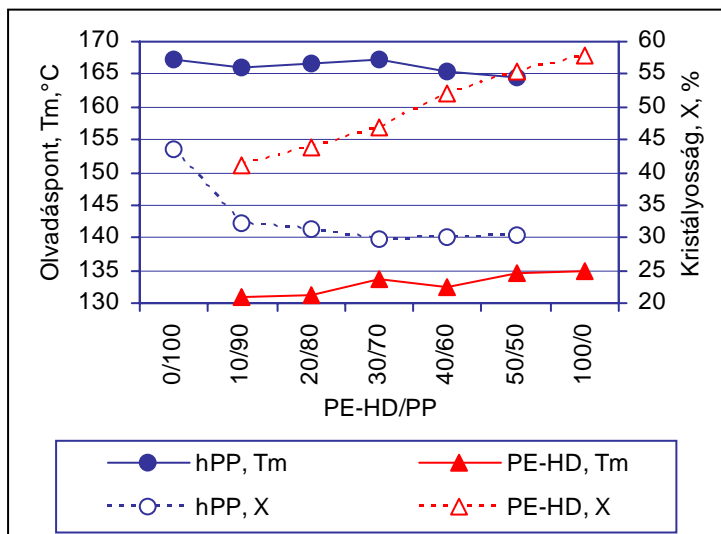
A sokoldalú, széles körben nagy mennyiségben felhasznált polipropilén felhasználása tovább növekedhetne, ha mikrocellás változatát is tudnák gyártani. A PP kristályos szerkezete és kis ömlékszilárdsága miatt viszont nem könnyen habosítható. Vannak azonban már kezdeti sikerek. Az **Amoco** cég kis és nagy viszkozitású PP keverékéből pl. 0,2 g/cm<sup>3</sup> sűrűségű habot gyártott. A **Sumitomo Chemical** kristályos és nem kristályos PP, továbbá PE-LD keverékét habosította. Egy kutatócsoport PE-HD-t kevert PP-hez, és ennek hatására csökkent a PP kristályossága, növekedett a keverékben a CO<sub>2</sub> oldhatósága, a keverékből sikerült mikropórusos terméket gyártani. A pórustérfogatot a PE-HD folyási száma befolyásolta: nagyobb MFI érték nagyobb pórustérfogatot adott. A PE hozzáadása nem csak a kristályosságot mérsékelte, hanem az ömlékszilárdságot is növelte; kis ömlékszilárdság mellett ugyanis a növekedő pórusok összeomlanak.

A **Dél-kínai Műszaki Egyetem** (Guangzhou) kutatócsoportja PE-HD-ből, ill. PE-LD-ből és PP homo-, ill. kopolimerből (hPP, cPP) készített keverékeket, vizsgálta az összetevő polimerek keveréken belüli olvadáspontját és kristályossági fokát, továbbá a keverékek ömlékszilárdságát. Valamennyi polimer kínai gyártmány volt. Folyási számuk g/10 min-ben: hPP 0,88, cPP 0,533, PE-HD 0,9, PE-LD 1,75.

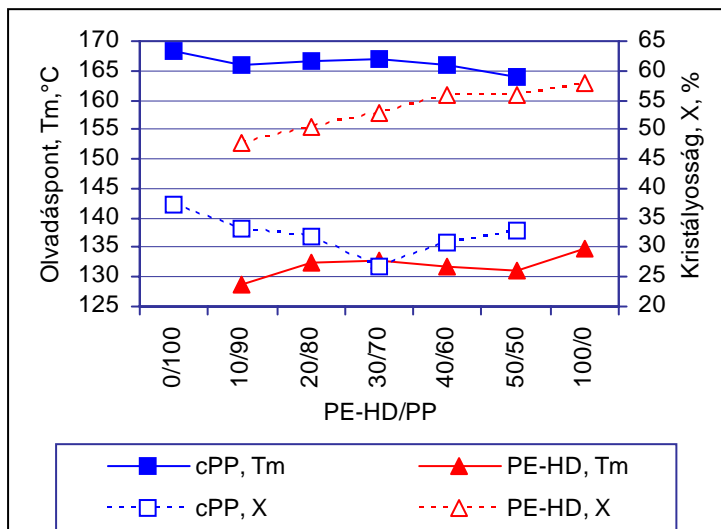
A habosításhoz egy olyan eszközt készítettek, amely valamennyire szimulálta az extrudálást. Ez szuperkritikus CO<sub>2</sub> adagolására alkalmas injektorból (max. 25 MPa nyomás, 15 literes térfogat), dugattyús szerszámüregből, a dugattyút forgató rotorból és a rotort tengelyirányban mozgatásra képes elektromágneses szerkezetből épült fel. Ezekkel állandó és dinamikus nyírást tudtak kifejteni. A habosításhoz gyűrű alakú formát készítettek a keverékekből, amelyet a dugattyúra helyeztek, majd 180 °C-ra felmelegítették. Az egyensúlyi hőmérséklet kialakulása után a rotor 65/min fordulatszámú pörgetése mellett a szerszámterbe vezették a szuperkritikus CO<sub>2</sub>-t (jelen kísérletekben tengelyirányú mozgatást nem alkalmaztak). A rotort 5 percig forgatták, ezalatt a CO<sub>2</sub> bediffundált és oldódott a polimerben, majd lehűtötték a felhabosodott gyűrűt. A hűtés időtartama minden esetben azonos volt. A habok szerkezetét folyékony nitro-

gében lehűtött és eltört darabok törési felületén pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgálták.

Az 1–3. ábrán látható, hogy a PE/PP keverékek PP frakciójának olvadáspontja a PE mennyiségének növekedésével először kicsi nőtt, majd csökkenni kezdett, a kristályossági fok éppen ellenkezőleg változott. A fordulópont minden esetben 30% PE adagolásakor jelentkezett; ebben a keverékben volt a PP fázis olvadáspontja a legmagasabb, a kristályossági fok a legkisebb. A keverékek ömledékszilárdsága (4. ábra) a PE részarányának emelésével először nőtt, 30%-nál több PE hatására csökkent. A PE-LD hozzákeverése javította legjobban az ömledékszilárdságot; a PE-HD-vel készített keverékek közül a cPP-vel készítettek jobb eredményt adtak, mint a hPP alapúak.



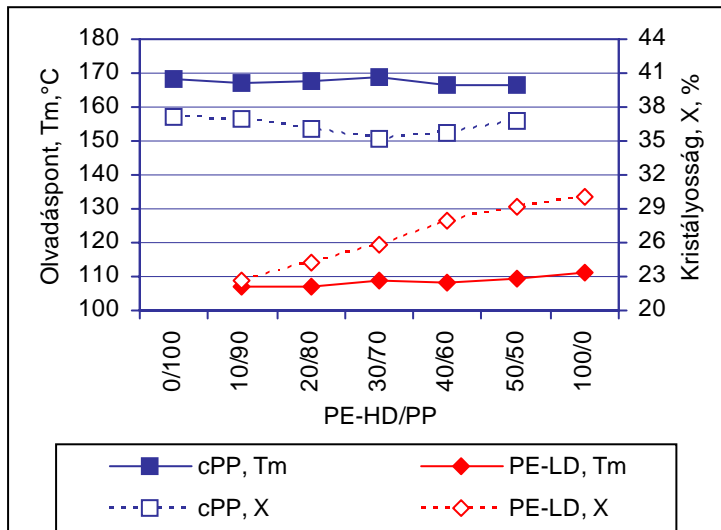
1. ábra  
A PE-HD/hPP keverékek komponenseinek olvadáspontja és kristályossági foka az összetétel függvényében



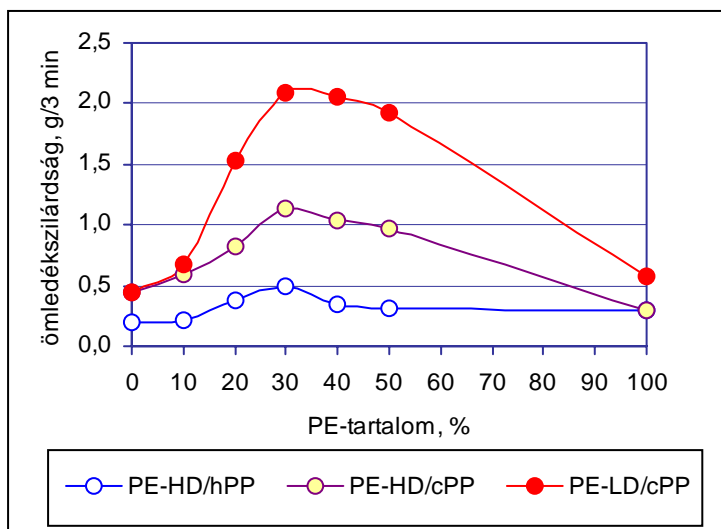
2. ábra  
A PE-HD/cPP keverékek komponenseinek olvadáspontja és kristályossági foka az összetétel függvényében

Az elektronmikroszkópos felvételeken látható mikropórusos szerkezetet erősen befolyásolta a kristályossági fok és az ömledékszilárdság. *A kevésbé kristályos és nagyobb ömledékszilárdságú keverékekből egyetlenesebb cellaszerkezetű habokat kap-*

tak. A legkisebb és legegyszerűsebb pórusokat a 30% PE-t tartalmazó keverékekből lehetett készíteni; ennél több PE hatására durvább és nem azonos méretű pórusokat kaptak. A habosítás optimális hőmérséklete a PP olvadási hőmérséklete alatt 10–16 °C-nál volt. A nagyobb ömledékszilárdságú keverékeket szélesebb hőmérséklet-tartományban lehetett habosítani.



3. ábra  
A PE-LD/cPP keverékek komponenseinek olvadáspontja és kristályossági foka az összetétel függvényében



4. ábra  
A PE/PP keverékek ömledékszilárdsága a polietiléntartalom függvényében

Összeállította: Pál Károlyné

Lee, P. C.; Jin Wang; Par, Ch. B.: Extrusion of microcellular open-cell LDPE-based sheet foams. = Journal of Applied Polymer Science, 102. k. 4. sz. 2006. nov. p. 3376–3384.  
Ping Zhang; Nan Qiao Zhou stb.: Microcellular foaming of PE/PP blends. = Journal of Applied Polymer Science, 104. k. 6. sz. 2007. jún. 15. p. 4149–4159.