

## Alakmemóriával rendelkező poliuretánok

Hő hatására egyes polimerek megnyúlnak, majd bizonyos körülmények között visszanyerik eredeti alakjukat. A felmelegítés történhet direkt és indirekt – pl. elektromágneses mezőben – módon, ennek körülményeit vizsgálják a kutatók. Az alakmemóriával rendelkező polimerek bevezetésére a műszaki, orvostechikai területeken számíthatunk.

*Tárgyszavak: poliuretán; alakmemória; kompozitok; hőközlés; korom; aktuátorok; mágneses töltőanyagok; nanotöltőanyagok.*

### Mi az az alakmemória?

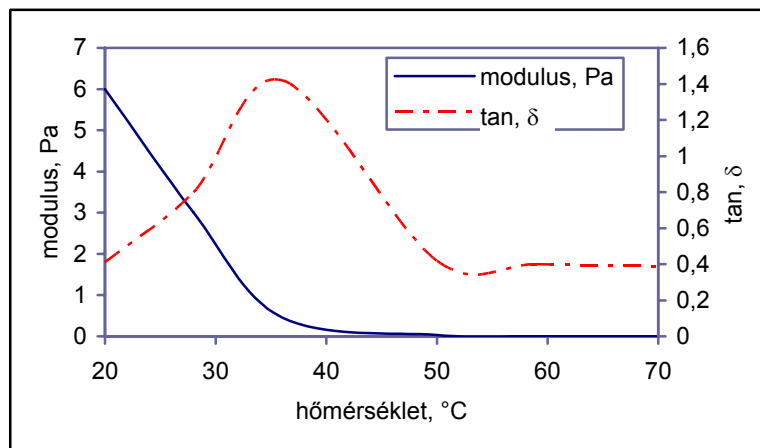
A hőmérséklettel kiváltott alakmemória-effektus lényege a következő: az alakmemóriával rendelkező anyagból előállított terméknek van egy eredeti (permanens) alakja, amelyet az úgynevezett *kapcsolási hőmérséklet* fölötti hőmérsékleten megváltoztatnak (időleges alak), majd olyan hőmérsékletre hűtenek, amely a kapcsolási hőmérséklet alatt van, és megakadályozza az eredeti alak helyreállítását. Ha ezután az időleges alakot öltött „félkész termék” a kapcsolási hőmérséklet fölé hevítik, a meglágyuló anyagban ébredő rugalmas feszültség visszahúzza a terméket eredeti formájába. *Megfelelően választott anyag esetében többszörös hossz-, ill. térfogatváltozások is elérhetők.* Vannak hő-, fény- vagy egyéb hatásokra helyreálló, alakmemóriával rendelkező polimerek. A leggyakrabban alkalmazott stimulus a hő, amelyet közvetlen vagy közvetett fűtéssel is el lehet érni.

Az első alakmemóriával rendelkező hőre lágyuló PUR polimert (SMP) Hayashi fejlesztette ki a **Mitsubishi Heavy Industry** Nagoya-i kutatóintézetében 1990-ben, amelyből különféle kereskedelmi termékeket (fóliákat, fröccsdarabokat, habokat) fejlesztettek ki. A termék alakmemóriája akár 400%-os deformációra is kiterjed, az átalakulási hőmérséklet 30–65 °C. Jóllehet elsősorban a hőmérséklet hatását tanulmányozták, a vizsgálatok során kiderült, hogy a nedvességtartalom erősen befolyásolja az üvegesedési hőmérsékletet ( $T_g$ ), ezért az alakmemória-effektus melegítés helyett egyszerű vízbemerítéssel is kiváltható. Az is kiderült, hogy a beáztatás idejétől függő üvegesedési hőmérséklet alakítható ki a rendszerben.

Ez az *eredeti SMP-PUR egy észteralapú hőre lágyuló poliuretán* volt, amelyet difenil-metán-4,4'-diizocianátból (MDI), adipinsavból, etilén-glikolból, etilén- és propilén-oxidból, 1,4-butándiolból és biszfenol-A-ból állítottak elő. Az üvegesedési hőmérsékletet változtatni tudták, pl. az *SMP-MM3520*  $T_g$ -je 35 °C, az *SMP MM5520* polimeré pedig 55 °C volt. Ez utóbbi igazi hőreszponzív polimernek számít, vagyis hő hatására nyeri vissza eredeti alakját, akár 400%-os nyúlás után is. Ebben az esetben az

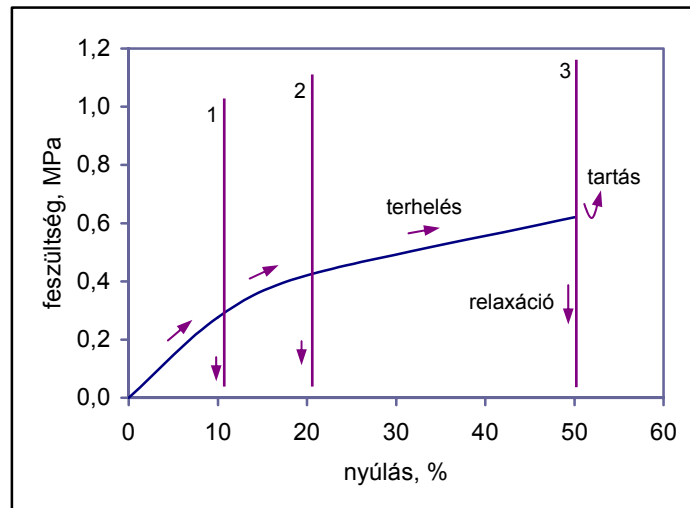
üvegesedési hőmérséklet megegyezik a hőmemória-effektus (SME) kiváltásának hőmérsékletével.  $T_g$  alatt a polimer üvegállapotú, vagyis merev, a lágy szegmensek be vannak fagyva, a polimer nehezen deformálható.  $T_g$  fölött a lágy szegmensek könnyen deformálhatók, a polimer gumiállapotban van. A hőszponzív tulajdonság alapja éppen ez a kétszegmensű-kétfázisú szerkezet. Számos kísérletet végeztek annak megállapítására, hogy a különböző szerkezeti paraméterek, illetve az ilyen polimerből készült kompozitok esetében a töltő- és erősítőanyagok miként befolyásolják az alakmemória-effektust.

Az 1. ábrán látható az MM3520 típusú SMP polimer dinamikus mechanikai viselkedése a hőmérséklet függvényében. Fűtés során az üvegesedési hőmérsékletnél a polimer tárolási modulusa jelentősen lecsökken (az üvegállapotú modulus mintegy 200-300-szor nagyobb, mint a gumiállapotú). Ennél a polimernél a veszteségszög tangensének ( $\tan \delta$ ) maximuma 35 °C-nál van, hagyományosan ezt tekintik az üvegesedési hőmérsékletnek.

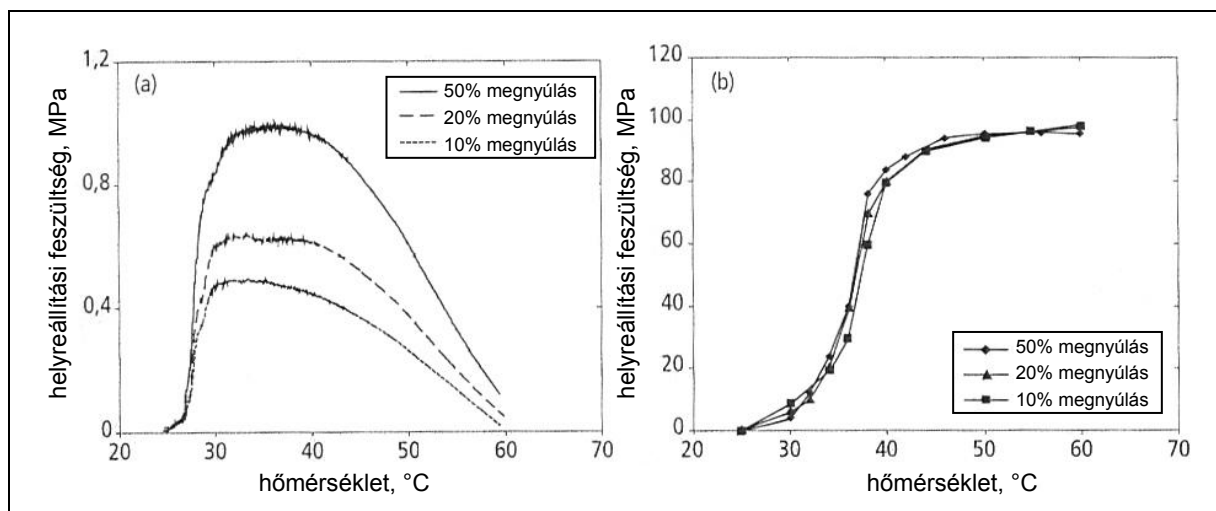


1. ábra Az MM3520 SMP polimer dinamikus mechanikai viselkedése

A 2. ábrán három tipikus feszültség-nyúlás görbe látható ugyanerre a polimerre, 10, 20 és 50%-os megnyúlásig, 50 °C-on,  $5 \times 10^{-3}$  1/s húzási sebesség mellett. Utána a mintákat gyorsan szobahőmérsékletre hűtötték, és engedték a feszültséget relaxálni. Az anyag közel lineárisan elasztikus, a helyreállítás 1%-on belül teljes. Ezáltal kitűnő alakmemória érhető el. A helyreállást rendszerint úgy érik el, hogy melegítés során a fellépő helyreállási feszültség a meglágyuló anyagot eredeti állapotába visszahúzza. A helyreállást lehet követni a feszültségrelaxáció mérésével (rögzített állapotban), vagy a hosszváltozás követésével (3. ábra). A helyreállási feszültség 30 °C fölött hirtelen megnő, majd 40 °C fölött már folyamatosan csökken, 60 °C-on pedig gyakorlatilag eltűnik. A nagyobb kiindulási deformációhoz nagyobb helyreállási feszültség tartozik. Ugyanakkor a helyreállási hányad hőmérsékletfüggése gyakorlatilag független a kiindulási deformációtól.



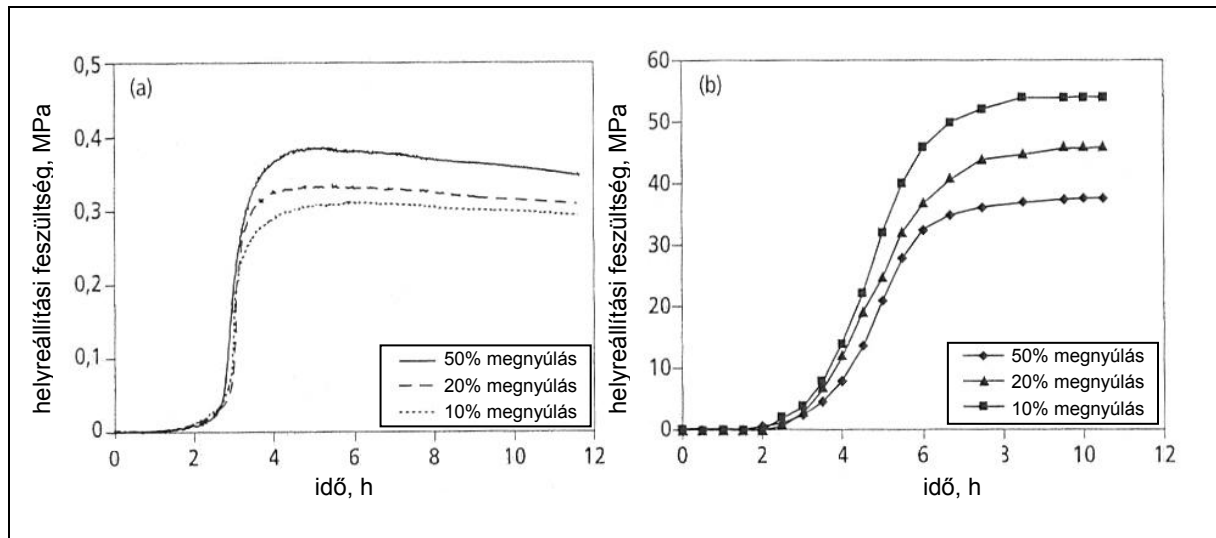
2. ábra Az MM3520 SMP polimer feszültség-nyúlás görbéi



3. ábra Az alakmemória-effektus követése hővel indukált helyreállítás esetében (a) feszültségrelaxációval és (b) a minta méretének követésével

A nedvességgel kiváltott helyreállást ugyanezekkel a módszerekkel lehet vizsgálni (4. ábra), csak itt a hőmérséklet helyett az idő a helyreállási paraméter. A 4/a ábrán látható, hogy a nagyobb előfeszítés hatására nagyobb helyreállási feszültség alakul ki, amely a beáztatás után kb. 2,5 órával jelentkezik, a maximumát kb. 4 óra után éri el, majd fokozatosan csökken. A helyreállási hányad azonban eltérő viselkedést mutat, mint a hőaktivált helyreállásnál: az erőbben elődeformált minták kisebb

mértékű helyreállást mutatnak, és a megfigyelt idő alatt a maximális helyreállítás meg sem közelíti a 100%-ot.

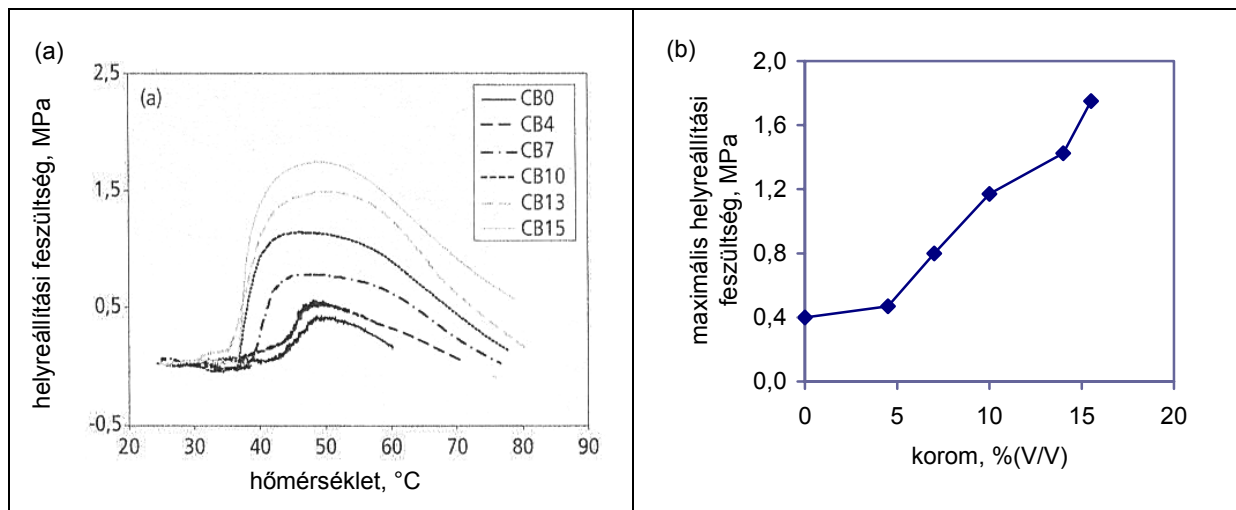


4. ábra Az alakmemória-effektus követése nedvességgel indukált helyreállítás esetében (a) feszültségrelaxációval és (b) a minta méretének követésével (1 mm átmérőjű henger alakú mintáról van szó, az idő a vízbe áztatás ideje)

## SMP kompozitok

Ennek az SMP-PUR anyagnak az üvegesedési hőmérséklete bizonyos határok között állítható, de viszonylag lágy anyag (nem alkalmazható merev szerkezeti anyagként) és nem vezet, vagyis az ellenállásfűtés nem valósítható meg. Éppen ezért komoly fejlesztési munkát fordítottak szilárdabb és nagyobb vezetőképességű kompozitok kialakítására. Töltő-, ill. erősítőanyagként használtak többek között szénnanocsövet, szénszálat, agyagot, SiC nanorészecskéket. Az *attapulgit* természetes, hidratált magnézium-alumínium szilikát háromdimenziós térhálóval, amely néhány tíz nanométer átmérőjű, több mikrométer hosszúságú elemekből áll. Ezeket mechanikai keveréssel el lehet oszlatni az *MM3520* polimerben, és ezért hatékony és viszonylag olcsó erősítőanyagként működhetnek. Vizsgálatok kimutatták, hogy a 850 °C-on hőkezelt (dehidratált) attapulgit, mint töltőanyag jóval kevésbé befolyásolja a polimer üvegesedési hőmérsékletét, mint a szobahőmérsékleten tárolt változat. A magas hőmérsékletű dehidratálás nemcsak a fizikailag kötött víz mennyiségét csökkenti, hanem a felületi hidroxil-csoportokét is, aminek eredményeként tömörebb, jobban illeszkedő szerkezet alakul ki. Az ilyen töltőanyagok jobban tapadnak a polimermátrixhoz, és javulnak a kompozit mechanikai jellemzői is.

Az MM5520 korommal töltött kompozitjaiban (átlagos szemcseméret 30 nm) megállapították, hogy a  $T_g$  csökken a korommennyiség növelésével. A szilárdság és a modulus nő, de a szakadási nyúlás erősen csökken. A 5. ábrán látható a töltetlen (CB0) és az X V/V%korommal töltött (CBX) minták helyreállási feszültsége a hőmérséklet függvényében rögzített mintahossz mellett, valamint a helyreállási feszültség maximuma a korom V/V%-ban mért mennyiségének a függvényében. A korom növeli a feszültséget, de csökkenti az alakhelyreállási képességet. Mivel a korom növeli a folyási viszkozitást, nehezebbé és lassúbbá válik a helyreállás. Azt is kimutatták, hogy 0,5 % (V/V) 3–7  $\mu\text{m}$  átlagos átmérőjű Ni-por hozzáadása jelentősen csökkenti az SMP MM3520/korom kompozitok fajlagos ellenállását még kis koromtartalom mellett is. A kialakuló Ni-szemcse láncok vezető hálózatot alkotnak még akkor is, ha nem érnek át az egész kompozit térfogaton. Ennek következtében viszonylag alacsony koromtartalommal is kialakítható akkora vezetőképesség, hogy ellenállásfűtést lehessen alkalmazni.



5. ábra A helyreállási feszültség (a) befogott minta esetében a hőmérséklet függvényében és (b) a maximális helyreállási feszültség a koromtartalom függvényében

## Alkalmazások

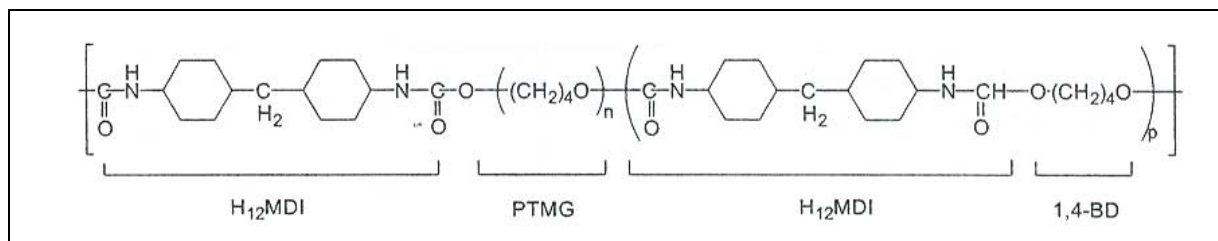
Az SMP feltalálása óta számos alkalmazást dolgoztak ki, amelyek a hővel stimulált helyreállás jelenségére épülnek. Új alkalmazásoknak tekinthetők az SMP alapú szövetek, a sztentek, a minimálisan invazív terápiánál használt varrófonalak, a hatóanyag-kibocsátó rendszerek, a csavarmentes kötések, a változtatható alakú légcsavarok stb. Előállítottak igen vékony (kb. 300 nm vastag) fóliákat öntéssel 4%-os SMP oldatból (oldószer: dimetil-formamid), de készültek 75  $\mu\text{m}$  spirálméretű mikrorugók is kb. 20  $\mu\text{m}$  vastag SMP „drótból”. Évek óta kísérleteznek vékony rugalmas bevonatok

felhordásával lágy polimerszubsztrátumra, amelyet pl. ruhákba beépíthető elektromos berendezésekben vagy szabályozott strukturált felületek (pl. az ún. lótuszeffektuson alapuló szuperhidrofób rétegek) előállításában lehetne hasznosítani. A szabályozottan strukturált felületeket a gyógyszeriparban és az új terápiás lehetőségek fejlesztésében is jól fel lehetne használni. Ha az alakmemória kiváltása előtt vékony rugalmas réteget visznek fel az SMP polimerre, meanderes vagy csíkozott, akár nanostrukturált felületek is kialakíthatók.

## Funkcionális nanokompozitok mágneses töltőanyaggal

Igaz ugyan, hogy a nanotöltőanyagok eddig általánosságban nem váltották be a hozzájuk fűzött reményeket, a funkcionális nanokompozitok több területen beváltak (pl. nanoszínezékek, hidrofób felületek, kontrasztanyagok a gyógyászatban, vezető kompozitok, antibakteriális kompaundok). Mágneses nanorészecskék felhasználhatók például alakmemóriával rendelkező polimerek kapcsolási jelenségének kiváltására is, amit különböző műszaki és terápiás területeken lehet felhasználni.

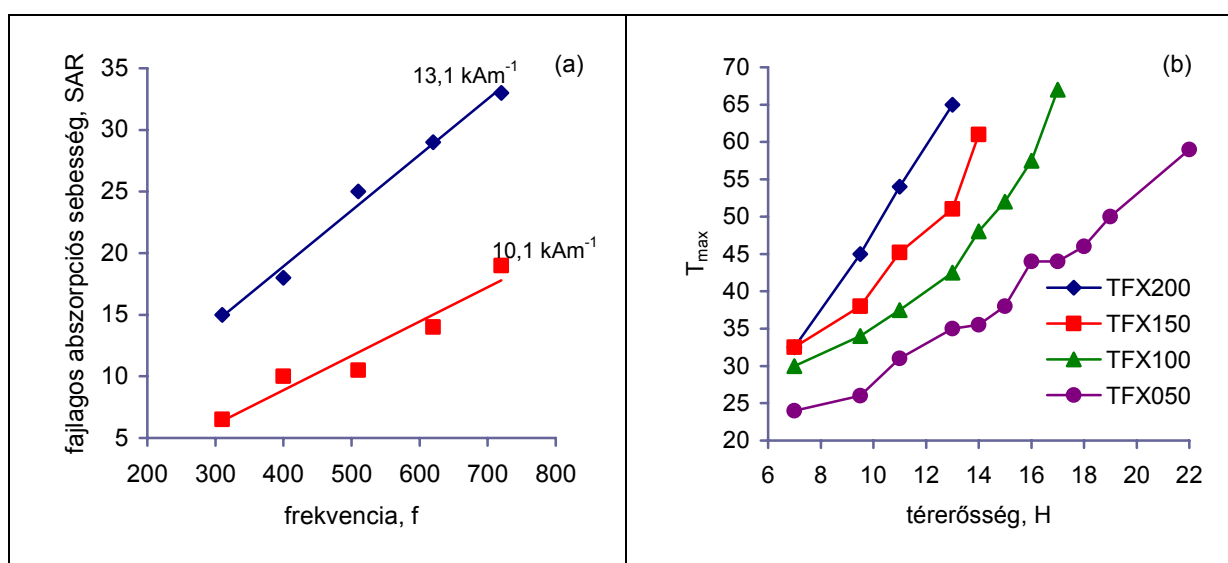
Mágneses nanorészecskéket felhasználhatnak például arra, hogy az általuk változó térben termelt hő váltsa ki az SMP polimerek helyreállítását. Erre példa az amerikai **Noveon Thermedics Polymer Products** cég *Tecoflex EG72 D* márkanévű biológiailag stabil SMP PUR anyaga, amelynek kémiai szerkezete a 6. ábrán látható, bár történtek kísérletek felszívódó, poli(p-dioxanon)/poli(ε-kaprolakton) (PPDO/PCL) alapú poliuretánokkal is. Mágneses nanorészecskéként három, az **Evonik** cég által kifejlesztett magnetitrészecskét használtak (1. táblázat). A magnetit kompaundálhatóságát azzal javították, hogy a mágneses doméneket kvarc (silica, SiO<sub>2</sub>) burokbba zárták, és ezt adott esetben felületkezelték is. A töltött poliuretánokból zsinórokat és szálakat készítettek. Annak érdekében, hogy az érzékeny, alakmemóriával rendelkező anyag ne degradálódjon, a részecskék mégis jól diszpergálódjanak, egy laboratóriumi léptékű *Rhemoex PTW 16/25 D* típusú kétszigás extruderben (gyártó: **Thermo Fisher Scientific**) a lehető legkíméletesebb paraméterekkel dolgozták fel. A nagyfrekvenciás váltóáramú induktor által mágnesesen indukálható hőmérsékletváltozást egy erre a célra összeállított berendezéssel, érintkezésmentes módszerrel, IR-pirométerrel mérték.



6. ábra A *Tecoflex EG72 D* SMP PUR anyag hozzávetőleges kémiai szerkezete

Az Evonik által gyártott *AdBNanoMagSilica* részecskék jellemzői

Jellemző/minta	MagSilica 50	MagSilica 50-85	MagSilica 50H8
Mátrix	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
Mágneses domének	vas-oxid	vas-oxid	vas-oxid
Felületkezelés	–	–	oktil-szilán
Doménmennyiség, V/V%	50–60	80–92	kb. 50
Fajlagos felület, m <sup>2</sup> /g	50–65	40–50	kb. 46

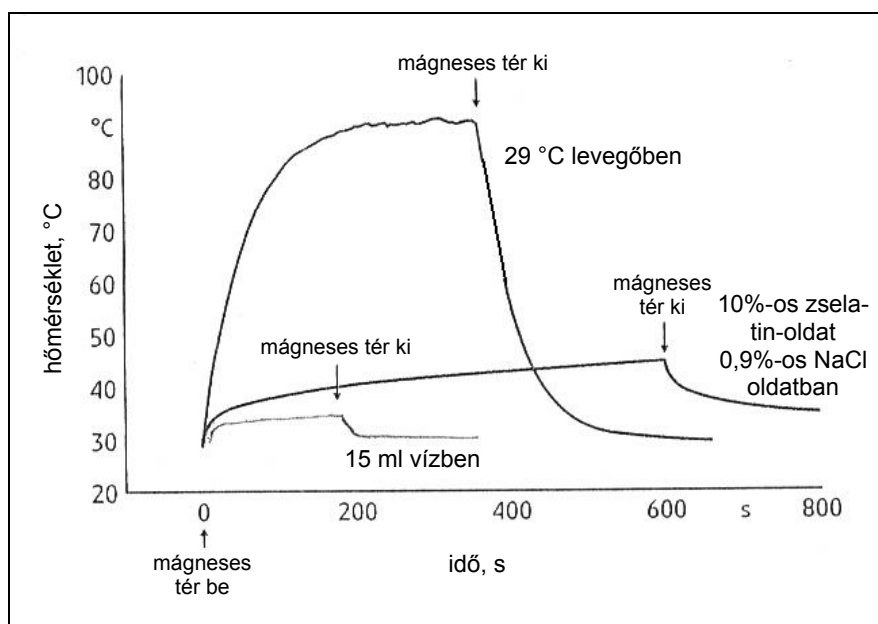


7. ábra a) A fajlagos abszorpciós sebesség (SAR) a frekvencia függvényében két különböző térerősség mellett, b) A hőmérséklet a térerősség (H) függvényében különböző töltöttségi fok mellett. (A TFX200 pl. 20% nanorészecske-tartalmú *Tecoflex* polimert jelöl). A térerősségtől való függés ábrázolásakor az elérhető maximális hőmérséklet van feltüntetve

*Mágnesezhető kompozitok előállítása*

A kompaundáláshoz használt csigageometriát a lehető legjobb diszpergálásra optimalizálták. A tartózkodási időt azzal növelték, hogy közvetlenül a homogenizáló zóna vége előtt egy visszatartó elemet helyeztek el. Az érzékeny, biológiailag felszívódó mátrix esetében egy gyűrőblokkot és barriercsigát (két bekezdésű csigát) alkalmaztak, amelyek csökkentik a kialakuló nyomást és a tartózkodási időt az olvasztózónában, valamint a szekunder nanorészecske-aggregátumok kialakulásának valószínűségét is. A kísérletekben 70–90 nm primer részecskeméretű, jól diszpergált kompaundokat sikerült előállítani. A diszpergálás jósága tekintetében nem volt különbség a felhasznált

polimermátrixok között. A fejleszthető hő meghatározására megmérték a fajlagos abszorpciós sebességet (SAR) az alkalmazott mágneses térerősség és a frekvencia függvényében (7. ábra). Tekintettel arra a tényre, hogy a polimermátrixok hővezető képessége, hőkapacitása és hőátadási tényezője viszonylag kis tartományban mozog, a kialakuló kompozit hőtani tulajdonságainak meghatározásában a polimernek alárendelt jelentősége van. Még ha az elérhető hőmérséklet elegendő is a memóriaeffektus kiváltására, az maga attól is függ, hogy milyen környezetben próbálják meg kiváltani (8. ábra). Ha a közegnek nagy a hővezető képessége (pl. víz), akkor lényegesen alacsonyabb hőmérsékletek érhetők el, mint ha kicsi (pl. levegőben). Ez érthető, hiszen a hőmérséklet a keletkező és az elvezetett hő arányától függ. A keletkező hő nagyságát a fajlagos abszorpciós sebesség, az elvezetett hő nagyságát pedig a konduktív, konvektív és hőszugárzásos hőleadás együttesen határozza meg. A memóriaeffektus akkor váltható ki, ha (a vizsgált PUR esetében) eléri a 74 °C-os hőmérsékletet.



8. ábra A polimerkompaund [18,1 % (V/V) MagSilica 50 Tecoflex mátrixban] felmelegedése különböző közegekben ( $f = 254 \text{ kHz}$ ,  $H = 11,2 \text{ A/m}$ )

### Az indirekt memóriaeffektus alkalmazási lehetőségei

Az elektromágneses térrel (indirekt hővel) kiváltható alakmemória-effektus egyik nyilvánvaló területe az *aktuátorok (végrehajtó szervek)* készítése. Másik terület az egészségügy, pl. alakmemória-effektus kiváltása varratoknál, operáció utáni fázisban. Ha emberi testben kívánják alkalmazni, az alakmemóriával rendelkező polimernek, ill. kompozitnak további feltételeket kell teljesítenie, mint a biokompatibilitás, esetenként a felszívódási képesség. Ilyenek pl. a korábban említett PPDO/PCL multiblokk-kopolimerek. Az emberi testben történő alkalmazásnál a térerősség és a frekvencia is



korlátozott. A 100 kHz és 10 MHz közti frekvenciatartományban a behatolási mélység az emberi testbe 10–100 cm között van, az alacsony frekvenciás villamos jelek pedig ideg- és izomreakciókat válthatnak ki, és kerülni kell a test általános felmelegedését is. Az emberi test nedves környezete szükségessé teszi, hogy a melegedést vizes közegben is kipróbálják.

Általánosságban elmondható tehát, hogy az indirekt alakmemória-effektus kiváltható mágneses töltőanyagok alkalmazásával, ami számos műszaki és egészségügyi felhasználást tesz lehetővé.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György  
[www.polygon-consulting.ini.hu](http://www.polygon-consulting.ini.hu)

Huang, W. M.; Zhao, Y.; Fu, Y. Q.: Polyurethan-Formgedächtnispolymere = GAK, 63. k. 11. sz. 2010. p. 704–708.

Weigel, Th.: Formgedächtniseffekt in Polymercompounds = Kunststoffe, 99. k. 10. sz. 2009. p. 32–36.

## Röviden...

### Információgyűjtemény a műanyagok történetéről

Az amerikai szirakúzi egyetem (**Syracuse University**) könyvtára új internetes honlapon az ún. műanyagos gyűjteményben (plastics collection) adja közre a műanyagok történetét bemutató információkat. Ipar, gyűjtemény, emberek csoportosításban elsősorban az amerikai „műanyagos múlttal” kapcsolatos anyagokat találhatunk. Az „other resources” (más források) címszó alatt a világ minden táján található, műanyagokkal vagy szélesebb értelemben műszaki tematikájú múzeumokra, internetes honlapokra hívják fel a figyelmet.

Plastics Engineering, 67. k. 6. sz. 2011. p. 34.  
[www.plastics.syr.edu](http://www.plastics.syr.edu)

O. S.

### Fogpótlás PEEK-ből

A német **NT-Trading GmbH** (Karlsruhe) poli(éter-éter-keton)-ból (gyártó: **Evonik**) gyártott félkész termékeket forgalmaz a fogpótlásokhoz. A PEEK-et könnyebb feldolgozni, mint a kerámiát, és a titánnal ellentétben nem okoz allergiás tüneteket az arra érzékeny pácienseknél. Jobbak a mechanikai tulajdonságai és a fémeknél rugalmasabbak. A PEEK alkalmazható koronák, hidak, sínek és kivehető fogsorok készítéséhez egyaránt.

A *Vestakeep* PEEK biokompatibilitása már évek óta bizonyított különböző implantátumokban, amelyeket az ortopédiai, a szív vérkeringését javító és a gerincsebészetben alkalmaznak. Ezekben a területeken a PEEK teljesen egyenértékű a hagyományos anyagokkal, a titánnal, és a kobalt-krómmal.

K-Zeitung, 41. k. 11. sz. p. 13.

O. S.

[www.quattroplast.hu](http://www.quattroplast.hu)