

## 1.1 | Poliamidkeverékek PTFE-vel és PP-vel 3.2

*Tárgyszavak: polimerkeverék; kompaundálás; poliamid; poli(tetrafluor-etilén); polipropilén; összeférhetőség; ojtás; besugárzás; reakciómechanizmus; tulajdonságok.*

### Poliamidok és poli(tetrafluor-etilén) keverékei

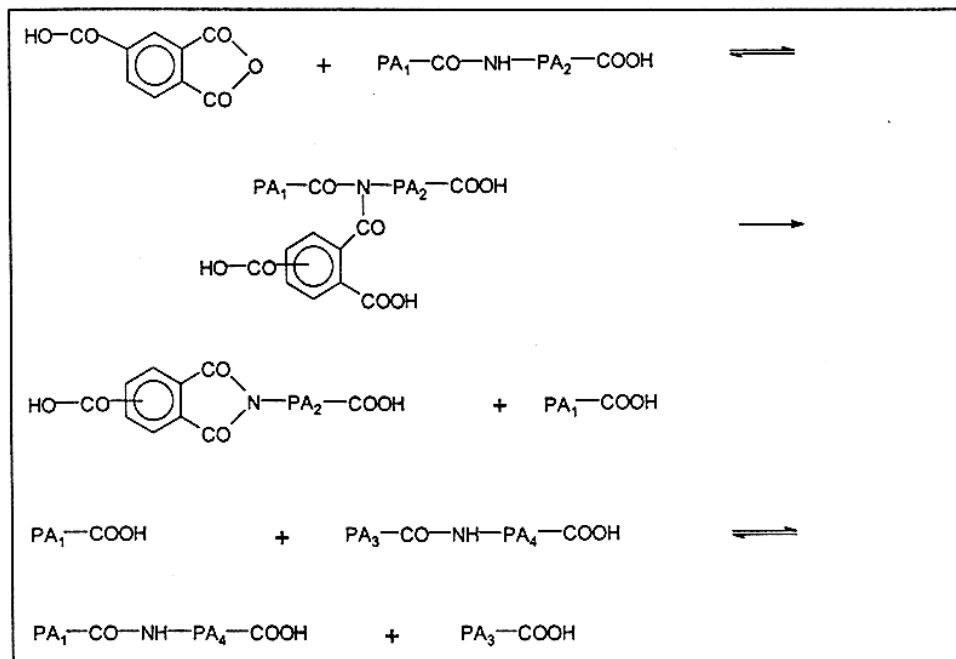
A PTFE [poli(tetrafluor-etilén)] közönséges feldolgozóberendezésekben nem dolgozható fel, mivel azonban antiadhéziós tulajdonságokkal rendelkezik (vagyis igen rosszul tapad más anyagokhoz), szívesen alkalmazzák karbantartást nem igénylő, kopásálló csúszócsapágy-anyagként. A poliamidoknak mint műszaki műanyagoknak sokféle alkalmazása ismert. A PTFE és a poliamidok reaktív extrúziójával olyan anyagokat lehet előállítani, amelyek egyszerre jól feldolgozhatók és kopásállóak, különösen csúszókoptatással szemben. Különböző alkalmazásokra akár 50% PTFE port tartalmazó poliamidkeveréket is lehet készíteni, amelyek jól feldolgozhatók. A vegyi összetétel és a technológia optimalizálásával további javulások várhatók az anyagjellemzőkben. Az alkalmazási területek között említhető a gépipar, a járműgyártás, az elektrotechnika és az építészet. A csúszócsapágyakat közönséges fröccsöntő gépeken le lehet gyártani.

### *A karbonsavcsoportok reakcióképessége*

A poliamidokra épülő ojtott és blokk-kopolimerek alapját a poliamidok savakkal vagy savanhidridekkel történő hasítási reakcióinak jobb megismerése és egy erre épülő technológia kidolgozása jelenti. Az ilyen reakciók során ugyanis reaktív oligomerek képződnek, amelyek molekulatömeg-eloszlását a reakciókinetika jobb megismerésével lehet kézben tartani.

Ha például trimellitsavanhidridet (TMA<sub>n</sub>) adnak a poliamidolvadékhhoz, az ömledékviszkozitás erősen lecsökken. A TMA<sub>n</sub> reagál az aminvégcsoportokkal és az amidcsoportokkal, és elsőként acilezi őket. Az így keletkezett acilcsoport nem eliminálható, hanem azonnal lánchasadással stabilabb imiddé alakul (1. ábra). Az analitikai vizsgálatok szerint a molekulatömeg-eloszlás szűk ( $M_w/M_n < 2$ ), ami arra utal, hogy ömledékállapotban gyors átamidálási reakciók következnek be. A szerves kémiában a karbonsavcsoportot a kevésbé reakcióképes csoportok között tartják számon, de ez általában a 200 °C alatt

végrehajtott reakciókra érvényes. A láncszakadás során keletkező karbonsavcsoportok az ömledékben (>230 °C) meglehetősen reaktívak, és az átamidálási reakciók homogén lánc hosszúságú termékeket eredményeznek. Ez a reakciósor és a rá épülő szabadalom képezi a PTFE/PA kompaundok előállításának alapját.

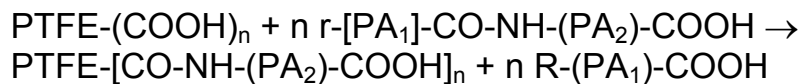


1. ábra A poliamid 6 trimellitsavanhidriddel végzett kontrollált hasítása

### PTFE/PA 6 blokk-kopolimerek előállítása

Az erősen különböző PTFE és PA 6 társításához arra van szükség, hogy kompatibilizáló (összeférhetőséget javító), célszerűen blokk-kopolimer jellegű adalékok legyenek jelen a fázishatáron. A két, kémiai igen eltérő anyagra eddig blokk-kopolimereket nem írtak le az irodalomban. A PTFE sugárhatásra bekövetkező vegyi módosítását már régóta vizsgálják. Kimutatták többek között, hogy 2–5  $\mu\text{m}$  átmérőjű PTFE porok degradációja során karbonsavcsoportot tartalmazó közti termékek képződnek. Ilyen, különböző sugárdózissal, levegő jelenlétében kezelt PTFE termékeket adtak hozzá az ömledékben módosított PA 6 mintákhoz, és meglepődve tapasztalták, hogy a laboratóriumi léptékű próbákban igen homogén szilárd termékek képződtek, amelyeket megpróbáltak hangyasavban feloldani. A nem módosított PTFE-t kvantitatív módon el lehet választani a poliamidtól, hiszen ömledékállapotban semmilyen reakció nem lép fel a két anyag között. Ha viszont olyan PTFE/PA 6 keveréket

próbálnak feloldani, amelynek PTFE komponensét előzőleg sugárkémiaileg kezelték, és felületén karbonsavcsoportokat tartalmaz, a hangyasavas oldás hatására zavaros, de homogén oldat képződik. A finom szemcsés anyag ülepedése csak napok múlva indul meg. A felül úszó tiszta oldatból filmet képezve az IR vizsgálatok mind a PA 6, mint a PTFE jelenlétét mutatják. Az oldatból a PTFE por nem ülepedhet ki, ami azt jelenti, hogy a hangyasavban különben nem oldódó, apoláris PTFE kémiaileg kötődik a poliamidhoz, és ilyen módon oldhatóvá válik az oldószerben. A kémiai reakciók a következő egyenletekkel jellemezhetők:



ahol

$n = 1$  vagy  $2$

$\text{R-} = \text{H}_2\text{N-}$  és/vagy  $\text{Ac-NH-}$

$\text{PA}_{1,2,\dots}$  poliamid 6 molekulalánc-szakaszok

Az oldódás során a PTFE részecskék tovább darabolódnak. A cseppfolyós nitrogénben fagyasztott minták törési felületeinek pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata arra utal, hogy az eredeti PTFE részecskék már nem is ismerhetők fel a keverékben, csak egy kezdődő fázisszeparáció jelei, ami nem csoda, tekintettel a blokk-kopolimer blokkjainak eltérő polaritására. IR spektroszkópia segítségével a PTFE-CO-NH-PA 6 jellegű kötések (vagyis a két fázis közti kémiai kötés jelenléte) is kimutatható volt a különbségi spektrumokon. Ezt kismolekulás analógokon végzett IR mérésekkel is igazolni lehetett.

A gyúrókamrás vizsgálatok után ZSK-30-as kétcsigás extruderrel is vizsgálatokat végeztek, hogy meghatározzák a folyamatos ömledékkeverés körülményei között kapható eredményeket. A feldolgozási körülményeket az 1. táblázat összegzi. A nyomaték nő ugyan a nagyobb mennyiségű PTFE hozzáadásakor, de nem éri el a biztonságos felső határt (110 Nm). A kapott anyag homogenitása igen jó, és fröccsöntéssel feldolgozható.

1. táblázat

A PTFE/PA 6 kompaundálásának feldolgozási körülményei

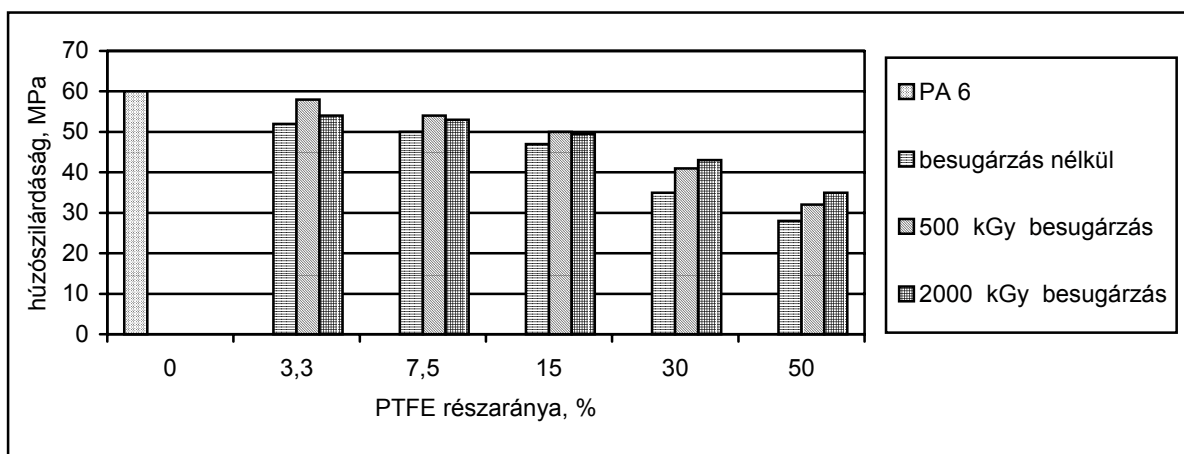
Paraméterek	Egység	Zónaszám					Fúvóka
		1	2	3	4	5	
Ömledék-hőmérséklet	°C	235	245	242	242	245	241
Nyomaték	Nm	57 [7,5% PTFE], 83 [50% (m/m) PTFE]					
Csigafordulatszám	1/min	100					
Kihozatal	kg/h	6					

Az alkalmazott PA 6 Miramid SH 3 volt, a PTFE port besugárzás nélkül, 500, ill. 2000 kGy besugárzás után keverték ehhez 3,3, 7,5, 15, 30 és 50 % (m/m) arányban.

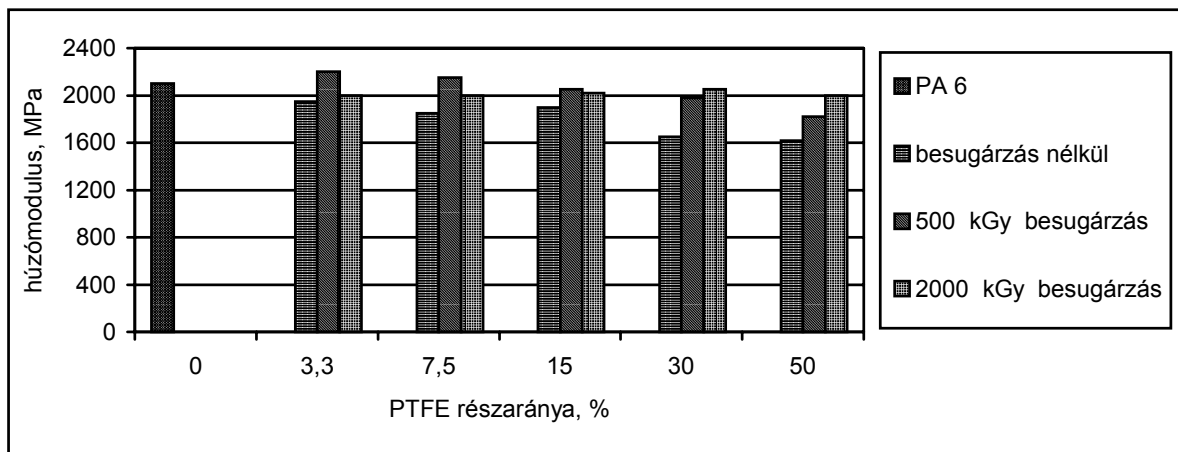
### *A tulajdonságok változása az alkalmazott sugárdózis függvényében*

A mechanikai jellemzők megállapítására szakító próbatesteket fröccsöntöttek a mintákból (DIN 53455, No.3). A hornyolatlan és hornyolt próbatesteken mért ütésállósági vizsgálatokhoz a próbatesteket a húzó próbatestek közepéből vágták ki. A mechanikai vizsgálatokat 20 napos normál klímás kondicionálás (23 °C, 50% relatív páratartalom) után végezték. A tiszta PA 6 minták nedvességtartalma ilyen kezelés után 0,9 % (m/m).

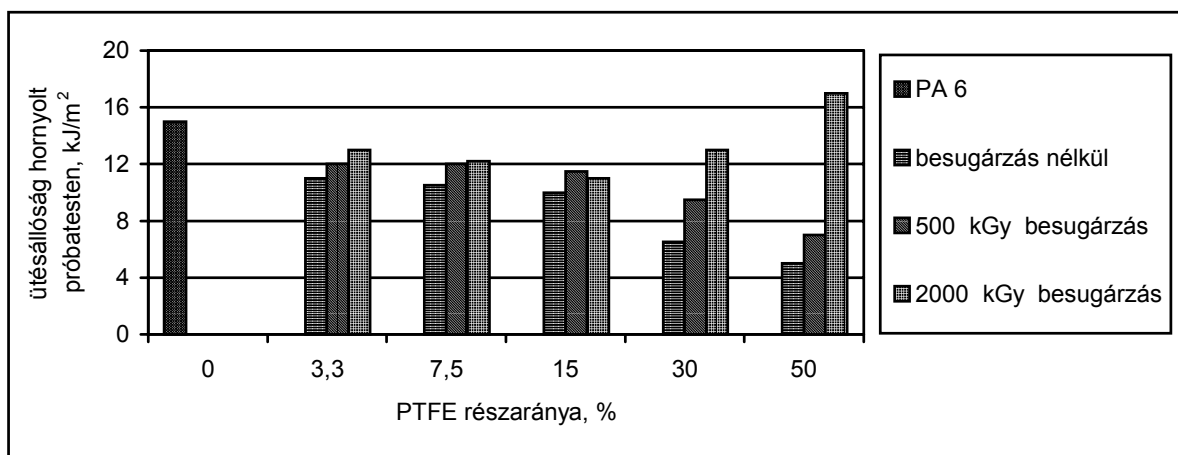
A minták szakítószilárdsága érezhetően csökken a PTFE por mennyiségének növelésével (2. ábra), míg a húzómodulus (3. ábra) kevésbé változik, bár a poliamidba bevitt anyag elég lágy (a PTFE húzómodulusa 750 MPa). Ez a kismértékű csökkenés magában is arra utal, hogy kémiai kötés alakul ki a fázisok között. Különösen meglepően alakul a 2000 kGy dózissal besugárzott anyagok ütésállósága, amely eleinte csökken, majd 30% PTFE-tartalom után ismét nő (4. ábra). Az 50% besugárzott PTFE-t tartalmazó kompaund ütésállósága még a tiszta PA 6-ra vonatkozó értéket is meghaladja, ami megint csak a fázisok közti kémiai kötésre utal. Ebben a kompaundban a PTFE/PA 6 blokk-kopolimer ütésállóságot javító adalékként viselkedik. Ugyancsak a kémiai kapcsolatot bizonyítja, hogy kétkomponensű fröccsöntéssel PA 6-ot és PTFE/PA 6 keveréket rétegeztek egymásra, a próbatesteken is igen jó szakítószilárdságokat mértek, tehát a PTFE nem vált ki a határfelületen.



2. ábra A PTFE/PA 6 kompaundok szakítószilárdsága a PTFE-tartalom és a sugárzási dózis függvényében



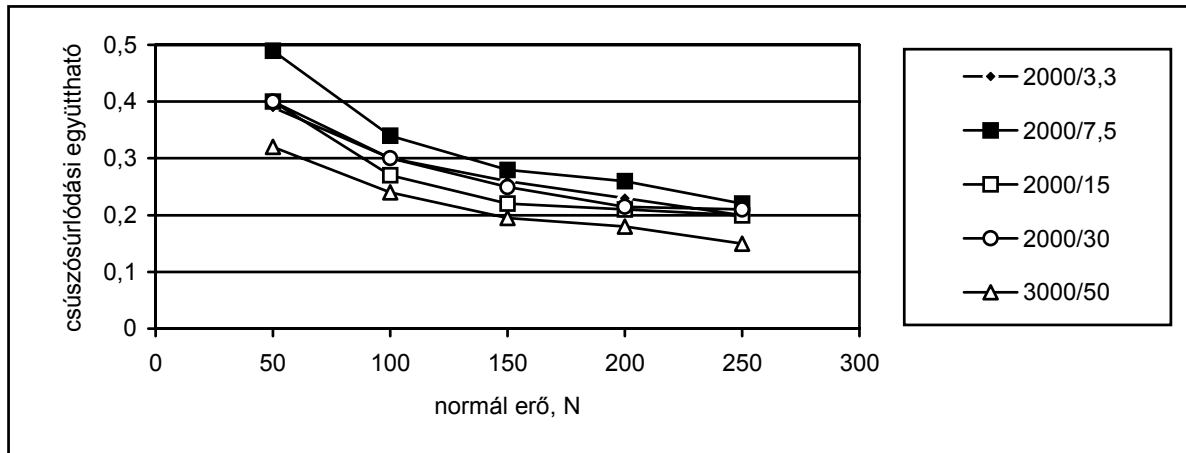
3. ábra A PTFE/PA 6 kompaundok húzómodulusa a PTFE-tartalom és a sugárzási dózis függvényében



4. ábra A PTFE/PA 6 kompaundok ütésállósága a PTFE-tartalom és a sugárzási dózis függvényében.

A kidolgozott kompaundok elsősorban a gépiparban és a járműgyártásban lesznek jól alkalmazhatók súrlódásnak kitett alkatrészek gyártásához, vagyis a kopás csökkentés és a kenés területén. A DIN ISO 7148 szerinti kopásállósági vizsgálat eredményei azt mutatták (5. ábra), hogy a kopás mértéke függ a PTFE tartalomtól és az alkalmazott erőttől (a sugárdózis nagysága nem okoz szignifikáns változást, ezért azt nem tüntették fel). Látható, hogy már 3,3% PTFE hozzáadása jelentősen a tiszta PA-ra jellemző érték (0,5–0,9) fölé emeli a kopásállóságot. A tiszta PA 6 felületen azonban erős letapadási-megcsúszási effektusok lépnek fel, ami a tiszta PA 6-ra vonatkozó értékeket

elég megbízhatatlanná teszi. A feldolgozási paramétereket ezekben a vizsgálatokban még nem optimalizálták, úgyhogy további javulás is várható.



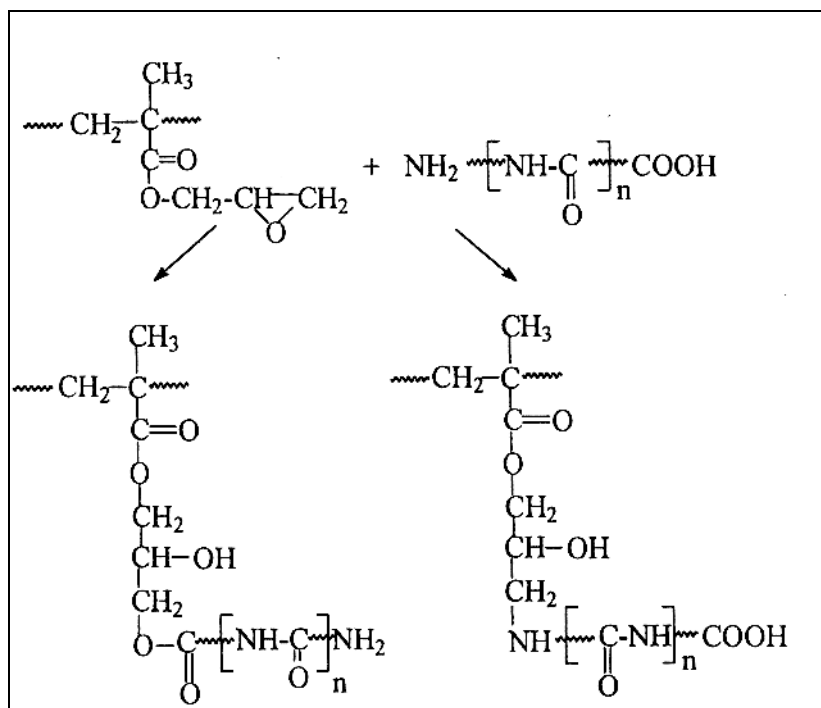
5. ábra Csúszósúrlódási együtthatók a különböző PTFE/PA 6 kompaundok esetében a normál erő és a PTFE-tartalom függvényében, 2000 kGy sugárdózis mellett

### PP/PA keverékek összeférhetőségének javítása ojtott PP-vel

A poliamidok jó termomechanikai és a polipropilének könnyű feldolgozhatósága miatt kívánatos volna a két polimer jó tulajdonságainak egyesítése keverékekben. Különböző polaritásuk és kristályszerkezetük következtében ezek összeférhetősége azonban gyenge, a keverékek mechanikai tulajdonságai rosszak. Javítani lehet az összeférhetőséget maleinsavanhidriddel ojtott PP-vel, mert a PP-hez kötődő anhidridcsoport kémiai kapcsolatot létesít a poliamid  $\text{NH}_2$  végcsoportjával. Újabban a glicidil-metakriláttal (GMA) ojtott PP is megjelent mint összeférhetőséget javító adalék, mert ez nem csak a poliamid bázikus amincsoportjával, hanem a karboxilcsoporttal is reakcióba tud lépni (6. ábra). Hatásosságát kétféle poliamidban braziliai kutatók vizsgálták.

A vizsgálatokban Brazíliában gyártott PP-t (folyási száma 230 °C-on, 2,16 kg terhelés mellett 12 g/10 min) és kétféle poliamidot használtak. Az utóbbiak molekulatömegükben és  $[\text{NH}_2]/[\text{COOH}]$  arányukban tértek el egymástól (2. táblázat).

Az ojtott PP-t a kutatók maguk készítették el Haake Rheomix 600 típusú kétrotoros keverőkamrában. A PP, a monomer és az iniciátor száraz keverékét 180 °C-os kamrában argon atmoszférában 10 percig gyúrták 40/min fordulatszámú rotorral. A reagálatlan monomert visszafolyás mellett 3 h hosszat kloroformmal extrahálták, a maradékot (0,15, ill. 0,35 mol%-os PP-GMA) vákuumban szárították.



6. ábra A glicidil-metakrilát epoxicsoportjának reakciója a poliamid bázisos amin- és savas karboxilcsoportjával

2. táblázat

A kísérletekben használt kétféle PA 6 jellemzői

PA6	[NH <sub>2</sub> ], mol/g	[COOH], mol/g	M <sub>n</sub> , g/mol
PA6 (1)	4,63 · 10 <sup>-5</sup>	1,96 · 10 <sup>-5</sup>	30 400
PA6 (2)	5,18 · 10 <sup>-5</sup>	5,54 · 10 <sup>-5</sup>	18 700

A PP és a 3 napig előszárított PA elegyét ugyancsak a Haake keverőkamrában keverék 5 percig 240 °C-on, 50/min fordulatszám mellett. Az adalék nélküli keverékek 30% PA-t és 70% PP-t, az adalékolt keverékek 30% PA-t, 60% PP-t és 10% PP-GMA-t tartalmaztak. Differenciál pásztázó kaloriméterben (DSC) határozták meg a kristályosodási és az oladási hőmérsékletet, a kristályossági fokot; pásztázó elektronmikroszkóppal a morfológiát; húzóvizsgálattal a szakítószilárdságot és a nyúlást.

A PA jelenléte göcképző hatása révén növelte a PP eredeti kristályosodási hőmérsékletét. Az adalék hatására a DSC görbéről eltűnt a kristályosodást jelző csúcs, de ez nem a kristályosodás elmaradásának, hanem a PP és a PA egymást kioltó kristályosodási hőhatásának következménye.

Az elektromikroszkópos felvételek tanúsága szerint a kisebb molekulatömegű és több poláris végcsoportot tartalmazó PA 6 (2) durvább részecskék formájában diszpergálódnak a PP mátrixban, mint a PA 6 (1). A PP-GMA hozzáadása csökkentette a részecskék méretét, a magasabb MA-tartalmú erősebben, mint az alacsonyabb.

A keverékek mechanikai tulajdonságait a 3. táblázat tartalmazza. Látható, hogy az adalékot nem tartalmazó keverékek szakítószilárdsága és nyúlása sokat romlik az alappolimerekéhez képest, adalék hatására viszont az adalék nélküli keverékekhez viszonyítva jelentős a javulás. Az adalék MA-tartalmának nincs jelentős hatása a mechanikai tulajdonságokra.

3. táblázat

A PP/PA keverékek mechanikai tulajdonságai

PP/PP-GMA/PA6	GMA mol%-a a PP-GMA-ban	Szakítószilárdság MPa	Szakadási nyúlás %
0/0/100 (1)	0	47,4	111,8
0/0/100 (2)	0	49,6	53,4
100/0/0	0	29,2	16,4
70/0/30 (1)	0	15,6	4,7
60/10/30 (1)	0,15	27,1	7,7
60/10/30 (1)	0,35	26,5	6,5
70/0/30 (2)	0	17,9	6,0
60/10/30 (2)	0,15	29,4	7,6
60/10/30 (2)	0,35	27,6	7,8

A vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a PP/PA keverékek összeférhetősége függ a PA végcsoportjainak típusától és számától. A több végcsoport növeli a PA polárisságát, és gátolja a PA eloszlását a PP mátrixban. Glicidmetaktilát csoportokkal funkcionizált PP növeli az összeférhetőséget, javítja az eloszlást, és hatása erőteljesebb a több végcsoportot tartalmazó PA bekeverésekor.

(Bánhegyiné Dr. Tóth Ágnes)

Hupfer, B.; Lehmann, D. stb.: PTFE-Polyamid Compounds. = Kunststoffe, 91. k. 7. sz. 2001. p. 96–99.

Tedesco, A.; Krey, P. F. stb.: Effect of the type of nylon chain-end on the compatibilization of PP/PP-GMA/nylon 6 blends. = Polymer International, 51. k. 2. sz. 2002. p. 105–110.