

Nanotechnológia a műanyagiparban

Tárgyszavak: műanyagkompozit; színezék; bevonat; agyagásvány; töltőanyag bekeverése; kompozitok tulajdonságai; nanokompozit gyártmányok.

A nanotechnológia jelentősége

Ma a nanotechnológia az egész vegyiparra hatással van. Egyre több cég aktivizálódik ezen a területen kompozitok, bevonatok és katalizátorok fejlesztésével. A növekedés azonban nem mentes a nehézségektől, még számos akadályt kell leküzdeni. *Az USA-ban 20 nagy vegyipari vállalat is foglalkozik ezzel a témával, köztük a **Dow Chemical** és a **DuPont**.*

A lehetséges alkalmazási területek száma igen nagy. A nanotechnológia ma olyan, mint a biotechnológia volt 25-30 évvel ezelőtt, vagyis elterjedése még a kezdeteknél tart. Ideális eljárás új termékek fejlesztésére, a meglévő anyagok helyettesítésére, a tulajdonságok javítására és a költségek csökkentésére. *A nanotechnológiából a közeljövőben a legnagyobb haszon a műanyagiparban, a színezékgyártásban és a bevonatok előállításában keletkezhet.*

A kompozitok szilárdsága nő a nanorészecskék alkalmazásával, általuk csökkenthető a termék tömege, javítható a vegyszer- és hőállóság, módosíthatók a fény és a sugárzás hatására fellépő kölcsönhatások, új tulajdonságok jelenhetnek meg. A fajlagos felület fokozatosan növelhető, ahogy egyre kisebb méretű részecskéket használnak.

A nanotechnológia fejlesztésében részt vevő néhány vállalatot az *1. táblázat* mutat be.

Nanotechnológia a műanyaggyártásban

A kompozitok piacán a legnagyobb forgalma a polimeralapú szerkezeti anyagoknak van. Ezek képezik a nanotechnológia legdinamikusabban fejlődő részét. *A nanoméretű agyagásványokat töltőanyagként használják polimerkeverékekben, általuk jelentősen csökkenthető a gépjárművek és repülőgépek tömege. Ilyen töltött polimereket az élelmiszeripar is alkalmaz, mert jobb a gázzárásuk, csökkentik a gázok diffúzióját a csomagolóanyagon keresztül, növelik az eltarthatóságot, ugyanakkor nem mérséklik az átlátszóságot.*

A nanotechnológia fejlesztésében részt vevő
vállalatok

Vállalat	Aktivitás
Dow Chemical, DuPont	Jelentős aktivitás, vezető szerep
Engelhard	Tekintélyes aktivitás, lehetőség vezető pozíció megszerzésére
Cabot, General Electric, Honeywell, PPG, Praxair	Megfelelő aktivitás, nem valószínű hogy lemarad, de nem valószínű, hogy vezető szerepet fog betölteni
Air Products, Crompton, Dow Corning, ExxonMobil, FMC, Hercules, Rohm and Haas, Solutia	Viszonylag kis aktivitás, erősítésre van szükség
Ciba Specialty Chemicals, Eastman Chemical, Huntsman, Lubrizol	Kis vagy nem egyértelmű érdeklődés

A nanokompozitok piaca, főleg az agyagásvány-alapúaké, jelentősen bővülni fog a következő néhány évben. A fő terület a műanyagoké. Észak-Amerikában 2003-ban a termékadások értéke 80 Mrd USD volt, ez 10 év alatt – a gyártástechnológia fejlesztését is figyelembe véve – elérheti 110 Mrd USD-t is. A növekedési ütem 3,2%/év (fejlesztés nélkül számítva 2,8%/év).

Nanotechnológia a színezékgyártásban

A nanoméretű komponensek alkalmazása a színezékekben is fejlődik, bár nem olyan mértékben mint a műanyagokban. *A hagyományos pigmentek (pl. a titán-dioxid) nanoméretűvé tehetőek, és ezzel új tulajdonságok jelennek meg, nevezetesen nagyobb fényvisszaverés, jobb fedőképesség és átlátszóság.* A napsugárzással szembeni védelemnél használt hagyományos szerves anyagok hormonális problémákat okozhatnak, ez felgyorsíthatja a nanorészecskéket tartalmazó, ilyen ártalomtól mentes termékek használatát. Ugyanakkor gond lehet, hogy a nanoméretű anyagok jobban behatolhatnak a bőrfelületbe, mint a mikroméretűek.

Nanotechnológia a bevonatok előállításában

A nanotechnológiával előállított bevonatok szilárdabbak, szívósabbak, kopásállóbbak és jobban vezethetik az áramot, mint a hagyományosok. Átlátszóságuk is szélesítheti alkalmazásukat. A nanorészecskéket tartalmazó festékeket már a gyakorlatban is használják, főleg korróziógátlásra. Az USA-ban

a 2003-as 22 Mrd USD értékű eladások 3,8%/év növekedéssel a következő 10 évben 32 Mrd USD-re bővíülhetnek ezen a területen.

Nanoméretű töltőanyagok alkalmazása műanyagokban

*A nanotöltőanyagoknak legalább egy geometriai irányban nanoméretűnek kell lenniük (ilyenek pl. a lemezes szilikátok vagy az agyagásványok). Lehetőség ugyanakkor, hogy két (pl. szén nanocsöveken vagy nanoszálakon) vagy három irányban (pl. a módosított sziloxánrészecskéken) is a nanométeres nagyság a jellemző. Ezeket a töltőanyagokat finoman kell diszpergálni a polimermátrixban, így érhető el a legjobb felületi érintkezés. Nanotöltőanyagok, pl. a **Nanophase**, az **Altair Nanotechnologies** és a **Nanocor** cég termékei már rendszeres kereskedelmi forgalomban kaphatók.*

A korábban említett pozitív tulajdonságokkal szemben *negatívumok* is felmerülnek a nanoanyagokkal kapcsolatban, ezek – többek között – az igen magas költségek, az egyelőre szűk piaci alkalmazás, a nem megfelelő és nehéz diszpergálhatóság a polimerben. Ugyanakkor meg kell említeni, hogy a nanokompozitok nem nyújtanak megoldást minden problémára.

A nanotöltőanyagok bevitele a polimermátrixba

A terméktől és az alkalmazástól függően, *a nanotöltőanyagokat általában 3–5%-ban adagolják a polimerhez. 10–20%-os adagolásuk már a tulajdonságok jelentős romlásához vezethet. Többrétegű nanoszilikátokkal (ezek módosított agyagásványok, legismertebb képviselőjük a montmorillonit nevű alumínium-szilikát) a legjobb eredmény akkor érhető el, ha az ún. rétegszétválás teljes egészében végbemegy. Ez a folyamat magában foglalja az agyagrétegek homogén és teljes eloszlását a polimermátrixban. Ha ez nem valósul meg, az ún. interkalációs (beágyazódásos) állapot áll elő. Ha nincs rétegszétválás, akkor valójában csak két fázis létezik, és a nanokompozitok helyett mikrokompozitok jönnek létre. Ilyenkor az agyagrészecskék heterogénen oszlanak el a polimerben.*

A töltőanyag jobb rétegszétválása érdekében *többféle keverési módszert alkalmaznak*. Nanokompozitok előállítására ezek közül két fő technológia ismert. Az egyikben közvetlenül a polimerömlékbe viszik be a töltőanyagot, a rétegszétválást a nyíróerő okozza. Előzetes kezeléssel javítják a töltőanyag és polimer közötti összeférhetőséget, valamint azt, hogy a szétvált rétegek közötti távolság megfelelő legyen. A másik módszer tulajdonképpen *in-situ polimerizáció, ahol a nanorészecskéket közvetlenül a polimerizáló reaktorba adagolják*. Poliamidokban ilyenkor sajátos kémiai kötés jön létre a töltőanyag és a mátrix között, ionos és hidrogén kötések kialakulásával.

Bekeveréskor az eredmény többféle tényezőtől függ, pl. a töltőanyag kémiai kezelésétől vagy a feldolgozási paramétereiktől (extrudálás sebessége, csiga kialakítása, tartózkodási idő). A rétegek teljes szétválasztása ebben technológiában eléggé nehéz. Az in-situ polimerizációval sokkal valószínűbb, hogy homogén eloszlást kapnak, kulcstényező ebben az esetben a katalizátor kiválasztása.

A polimer kiválasztása

Nanokompozitokhoz a *megfelelő polimer kiválasztása* is lényeges szempont. Szabadalommal védett alkalmazásokban *poliamidokat* (a PA 6 népszerűbb, mint a PA 66), *hőre lágyuló poliésztereket* (főként PET-t, kisebb mértékben PBT-t), *polipropilént, polietilént, polisztirolt stb. használnak*. Más kombinációk is szóba jöhetnek, nevezetesen módosított agyagásványok PE-nel és E/VAc-tal kompaundálva elektromos kábelekhez, PET/PA-dal üdítőspalackokhoz, PA 6-tal (vagy PA 66-tal) üzemanyagkannákhoz és mesterkeverékekhez, PE/EPR-rel autóiipari alkatrészekhez.

A nanokompozitok tulajdonságai

A nanokompozitok rugalmassági modulusa majdnem kétszerese az alappolimeréneké, ami a makromolekulák közötti jobb kölcsönhatásnak köszönhető. Emiatt a nanokompozitok nem törékenyek, ami hagyományos töltőanyagok használatánál (pl. üvegszál anyagoknál) gyakran előfordul. A nanotöltőanyag csekély mennyisége következtében a kompozit sűrűsége kisebb mértékben nő. A gázzáró tulajdonság a lamellák eloszlásától függ. Ezek ugyanis „védőpajzsot” hoznak létre a polimermátrixban, és megnehezítik a gázmolekulák áthatolását.

Hasonlóan magyarázható az *éghetőség csökkenése*. A nanotöltőanyagok erősen mérséklik a hővezetést, ezáltal az égéshő okozta degradáció és az égésgázok mennyisége is csökken. A makromolekulák gátolt mozgása miatt az üvegesedési átmenet (T_g) is magasabb hőmérsékleten következik be, ami növeli a hőállóságot. *A poliamid nanokompozitok terhelés alatti behajlási hőmérséklete (HDT értéke) pl. 50–60 °C-kal is növekedhet az alappolimeréhez képest.*

A fóliák átlátszósága a gázzárás és a mechanikai tulajdonságok javulásával nem romlik, ugyanis a töltőanyagok mérete kisebb, mint a fény hullámhossza. Számos esetben az átlátszóság tovább javul, mivel a töltőanyagok részlegesen megakadályozzák a molekulák rendeződését, ezáltal kisebb lesz a kristályossági fok.

A nanokompozitok *reológiai tulajdonságai is sajátosak*. Az anyagok viselkedése nem mindig egyértelmű, ami különböző okokra vezethető vissza. Általánosságban igaz, hogy a nanokompozitok viszkozitása a töltőanyagok

és a makromolekulák közötti erős kölcsönhatás miatt nő (kisebb lesz a folyási szám), a rétegszétválás viszont növeli az anyag folyási sebességét. A nagyobb viszkozitás nehezebbé teszi a feldolgozást, egyúttal befolyásolja a tulajdonságokat is, pl. habgyártáskor kisebb lesz a cellaméret, égéskor a polimer kevésbé csepeg.

Más típusú nanoméretű töltőanyagok, mint pl. a *szén nanocsövek* vagy *nanoszálak*, hasonló tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a rétegszilikátok.

Forradalmi változást hozhat a nanotechnológiában az ún. *nanocsövek* alkalmazása, amelyekkel *jobb szilárdság/tömeg arány* érhető el. Ha a nanocsöveket olcsóbban lehet majd előállítani, mechanikai tulajdonságaik, pl. húzószilárdságuk, jól kihasználhatók lesznek. Ennek megvalósulását 2006-ra valószínűsítik.

Nanoméretű szénszálak hozzáadásával *elektromosan vezető műanyag* lemezek gyárthatók. Ezek jól festhetők, mert vonzzák az elektrosztatikusan feltöltött festékrészecskéket.

Nanotöltőanyagokat tartalmazó polimerkompozitok

Az élelmiszercsomagoló anyagok területén a **Bayer** cég játszik úttörő szerepet. Új *poliamid 6 kompozitjában a nanorészecskék kémiai módon módosított rétegszilikátok. A nanokompozit gázzáró képessége megegyezik a PA6/EVAI rendszerével.* Azokon a területeken alkalmazzák, ahol a hagyományos poliamidok túlzottan áteresztők, az EVAI viszont túl drága. Ígéretes alkalmazás lehet gyümölcslevek papírdobozának műanyag bevonataként.

A **Schäfer** cég új, *nanorészecskéket tartalmazó TPE* anyagának szakadási nyúlása az 1000%-ot, szakítószilárdsága a 13 MPa-t is elérheti. Alkalmazási hőmérséklet-tartománya -40 °C -tól $+120\text{ °C}$ -ig terjed, még 120 °C -on is jó a nyomással szembeni maradó alakváltozása. Az anyag jól színezhető, ugyanakkor megőrzi átlátszóságát.

A német **Polykemi** *polipropilén- és poliamidbázisú nanokompozitjainak* jól kidolgozott gyártási technológiája van, és széles az alkalmazási területük. A nanokompozitok tulajdonságai a bekevert nanorészecskéktől függenek. A *Scancomp PP*-nek jó a karcállósága, nagy rugalmassága alacsony hőmérsékleten is jó ütésállósággal párosul, kicsi a vetemedése és a sűrűsége, jó a felületi minősége, ezért alkalmas csomagolófólia gyártására. A *Scancomp PA* nanokompozitoknak jók a gázzáró tulajdonságai. Hőállóságuk és jó mechanikai tulajdonságaik miatt felhasználhatók gépjárművek motorborításainak, szívócsöveinek és üzemanyag-vezetékeinek gyártására.

Dr. Lehoczki László

Nanostructured polymer materials. = Macplas International, 4. sz. 2003. nov. p. 53–55.

Reißfest und temperaturbeständig. = KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe, 56. k. 12. sz. 2003. p. 687.

Höhere Kratzfestigkeit. = Plastverarbeiter, 54. k. 11. sz. 2003. p. 95.

Röviden...

Stadionülések poliamidból vagy polipropilénből

A 2006-os németországi labdarugó-világbajnokság kapcsán már most verseny alakult ki a stadionülések lehetséges alapanyagai, a poliamid és a polipropilén között. A mérkőzéseket 12 pályán játsszák majd, amelyeket a bajnokságig fel kell építeni vagy fel kell újítani.

A Frankfurt am Main-ban épülő új Wald stadion nézőtéri üléseit PP-ből tervezték, de néhány szállító még bízik abban, hogy a PA-nak is vannak lehetőségei.

A PolyOne cég két új UI-álló PA-keveréket kínál, amelyet elsődlegesen erre a célra fejlesztett ki. A B75 UI típus különösen jó folyóképességű, míg a B80-ra a szívósság és a nagy ütésállóság a jellemző. Mindkét anyag az eredeti natúr színén kívül kék és piros színben is megrendelhető, de mesterkeverékekkel bármilyen tetszőleges színben előállítható.

(European Plastics News, 31. k. 1. sz. 2004. p. 38.)