

## Nanotöltőanyagok bevitele nagy sűrűségű polietilénbe

*Tárgyszavak: ásványi töltőanyag; ojtás; mesterkeverék; térhálósítás; nanografít; duzzasztott grafit; nagy sűrűségű polietilén.*

Az elmúlt évek egyik legígéretesebb felfedezését a műanyagipar számára valószínűleg az ún. nanotöltőanyagok jelentik. Ezek a réteges szerkezetű, párányi méretű anyagok már nagyon kis mennyiségben szokatlan tulajdonságokat adnak a polimereknek, és pl. 3 % (V/V) alatti mennyiségben olyan mértékben javítják a PP szilárdságát, modulusát, szívósságát, mint a szokásos mikrométer nagyságrendű töltőanyagból 20%.

*A leggyakrabban használt és a legalaposabban tanulmányozott nanotöltőanyagok a montmorillonit típusú agyagásványok, amelyek kereskedelmi forgalomban is kaphatók.* Ezek bekeverése az apoláris poliolefinokba azonban meglehetősen nehéz, mert gyakran nem következik be a töltőanyagok nanokompozitokra jellemző rétegelválása (exfoliation), hanem az ásványi részecskék közönséges töltőanyagként épülnek be a mátrixba (intercalation). A nanotöltőanyagok nagy reményekkel kecsegtető változata, a szénelapú nanocsövecskék pedig jelenleg még túl drágák ahhoz, hogy a tömegtermelés számára alkalmazhatók legyenek.

A nanokompozitok fejlesztésén a világon számos kutatócsoport dolgozik. Ezek közül mutatunk be egy az ásványi töltőanyagok bevitelének megkönnyítésére és egy a grafitok jó tulajdonságának kihasználására irányuló próbálkozást. Mindkét esetben mátrixként nagy sűrűségű polietilént alkalmaztak.

### Ásványi alapú nanotöltőanyagok bekeverése PE-HD-be

*A nanotöltőanyagok egyenletes eloszlása a polimermátrixban hozzáértést igényel, mert a részecskék hajlamosak az agglomerálódásra. Ennek megakadályozására azzal próbálkoztak, hogy besugárzással monomereket ojtanak, ill. polimerizálnak a töltőanyag felületére.* A monomerek behatolnak az agglomerátumok belsejébe, ott reakcióba lépnek az aktív helyekkel, aminek következtében

- nő a nanorészecskék hidrofób jellege, ezáltal könnyebben keverednek az ugyancsak hidrofób poliolefinnel,

- a töltőanyag felületére „növesztett” polimerlánc „rágabalyodva” a mátrix polimerláncára sokkal erősebb kötést létesít a határfelületen,
- a kisebb töltőanyag-agglomerátumok erősebbek lesznek, és maguk is egy nanokompozit mikroszerkezetet alkotnak,
- a monomer kiválasztása révén befolyásolhatók, „testre szabhatók” a mátrix és a töltőanyag határfelületi tulajdonságai.

Egy kínai és egy német egyetem kutatói (**Zhongshan University**, Guangzhou, ill. **University of Kaiserslautern**) korábban vizsgálták a *sugárzással ojtott nanorészecskék* hatását PP-ben. Egy újabb kísérletsorozatban a mátrix nagy sűrűségű polietilén (PE-HD) volt. A PE (folyási száma 0,95 g/10 min) és a töltőanyag (átlagos szemcsemérete 10 nm, fajlagos felülete 640 m<sup>2</sup>) egyaránt kínai termék volt. Az ojtáshoz sztirol, butil-akrilát, metil-metakrilát és butil-metakrilát monomert használtak.

Ojtás előtt 120 °C-on vákuumban 10 h hosszat szárították a töltőanyagot, majd a töltőanyag és a monomer 100/40 tömegarányú keverékét szobahőmérsékleten, normál atmoszférában <sup>60</sup>Co sugárforrással 4 Mrad sugárdózissal tették ki. A keveréket ezután megszártították, alkalmas oldószerrel kioldották a sugárzás hatására képződött homopolimereket (a polisztirolt toluollal, a poliakrilátokat acetonnal), a maradékot vákuumban szárították.

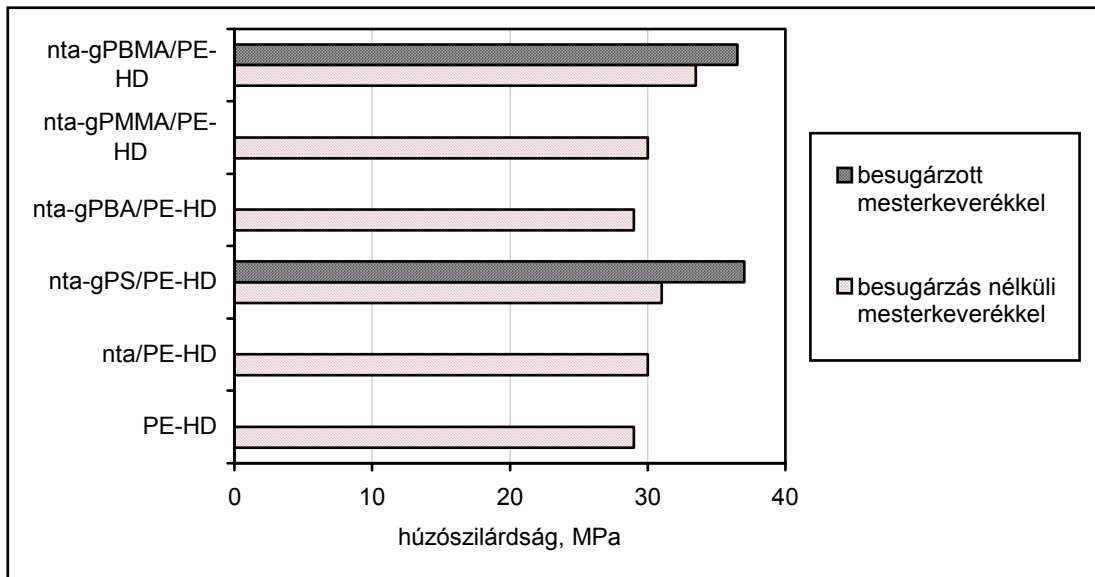
PE-HD-hez 15% töltőanyagot keverték, majd ezt a keveréket koncentrátként használva kétszigás keverőextruderben 0,75% nanotöltőanyagot tartalmazó granulátumokat készítettek, amelyekből a vizsgálatokhoz próbatesteket fröccsöntöttek. A mesterkeverék egy részét újabb 4 Mrad sugárdózissal tették ki a polimer térhálósodása céljából, és így használták fel a mintakészítéshez. A próbatesteken mért mechanikai tulajdonságokat az 1–4. ábra mutatja.

Látható, hogy *az ojtás hatására már 0,75% nanotöltőanyag bekeverése is jó hatással van a PE-HD bizonyos mechanikai tulajdonságaira*. A különböző monomerek hatása eltérő, ami különösen a szakadási nyúlásban nyilvánul meg (amely természetesen csökken a töltőanyag bevitele után).

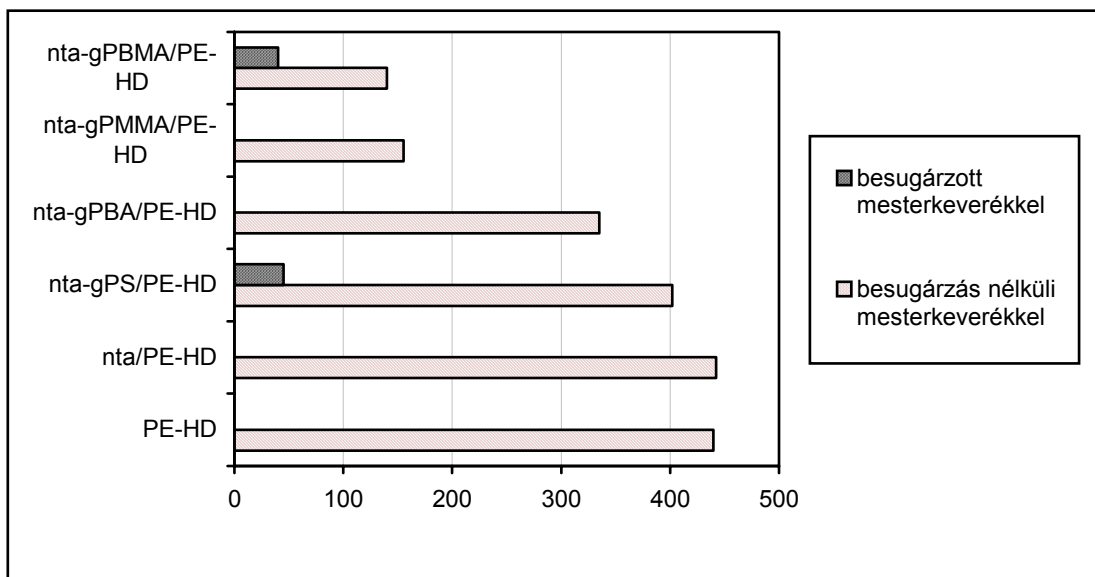
*Ha bekeverés előtt a töltőanyag-tartalmú mesterkeveréket térhálósítják, nő a keverék szilárdsága, merevsége, de erősen csökken a nyúlása. Ütésállósága csak kevéssé romlik.*

## Nanografittal töltött PE-HD

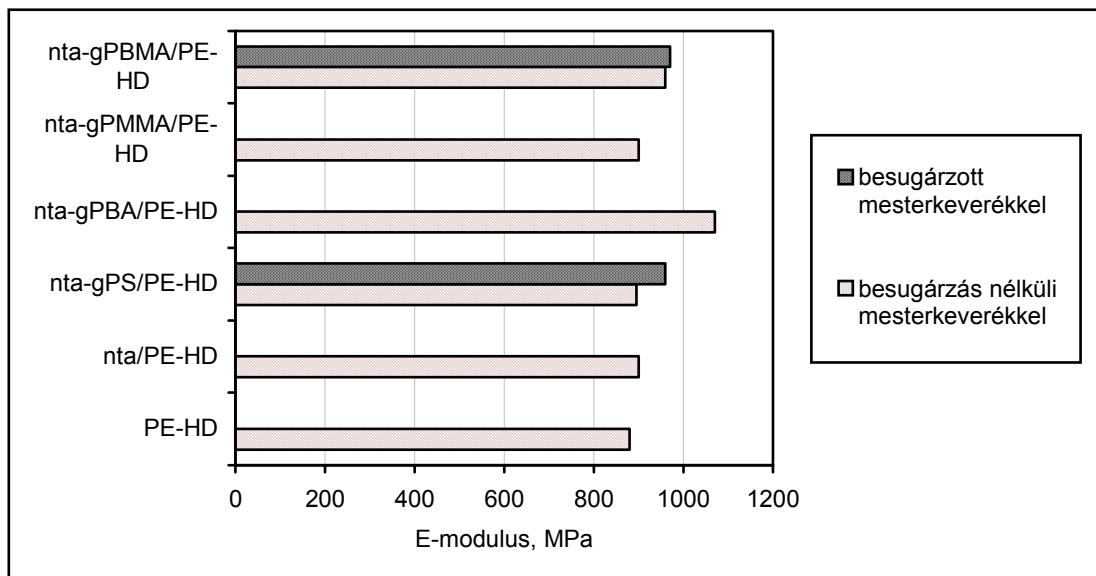
Egy szingapúri és egy észak-dakotai egyetem kutatói *savas kezeléssel a grafit eredeti réteges szerkezetét fellazítva duzzasztott (expandált) grafitot állítottak elő, amely nanotöltőanyag módjára viselkedik*. Grafitot régóta használnak polimerekben töltőanyagként, mert általa antisztatikus vagy vezetőképes, árnyékolásra is alkalmas műanyagot lehet előállítani, de a grafitnak erősítő és merevítő hatása is van. *A kutatók nagy sűrűségű polietilénben hasonlították össze a duzzasztott és a kezeletlen grafit tulajdonságait.*



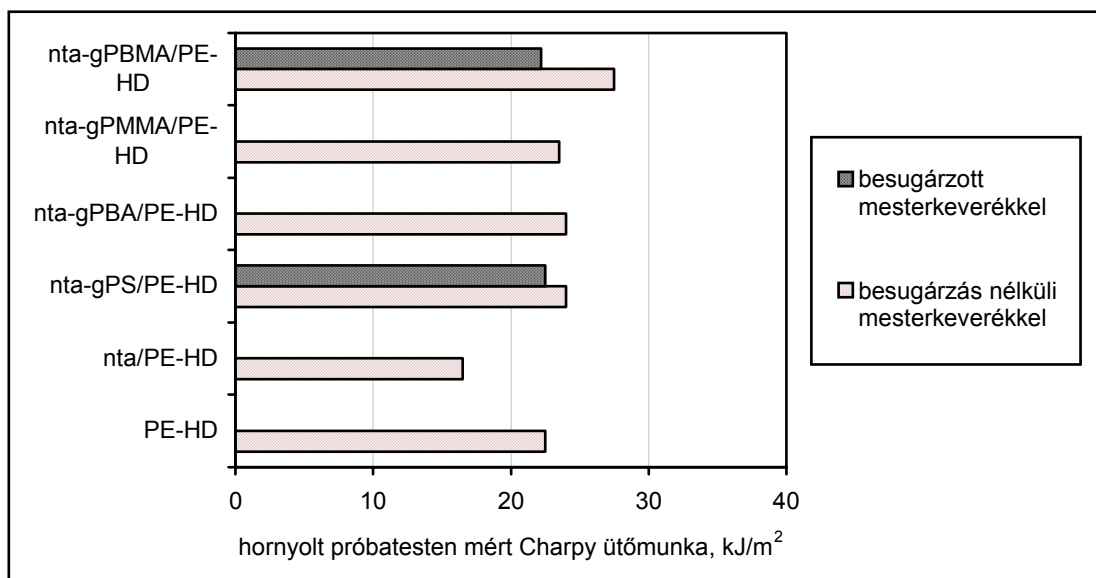
1. ábra A nanotöltőanyagot tartalmazó polietilénminták húzószilárdsága  
 [Jelölések: nta = nanotöltőanyag, gPS = polisztirollal ojtott,  
 gPBA = poli(butil-akrilát)-tal ojtott,  
 gPMMA = poli(metil-metakrilát)-tal ojtott,  
 gPBMA = poli(butil-metakrilát)-tal ojtott]



2. ábra A nanotöltőanyagot tartalmazó polietilénminták szakadási nyúlása  
 (Jelölések mint az 1. ábrában)



3. ábra A nanotöltőanyagot tartalmazó polietilénminták húzómodulusa (Jelölések mint az 1. ábrában)

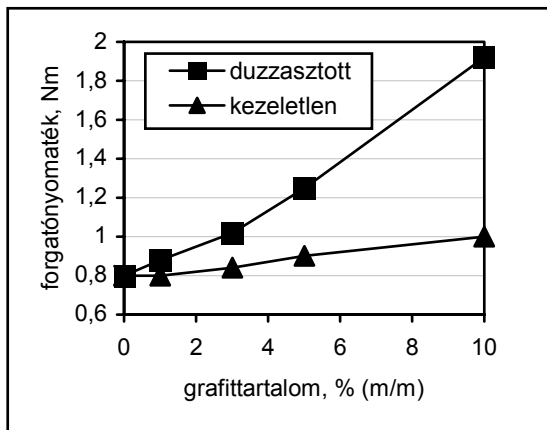


4. ábra A nanotöltőanyagot tartalmazó polietilénminták ütve-hajlító szilárdsága hornyolt próbatesten mérve. (Jelölések mint az 1. ábrában)

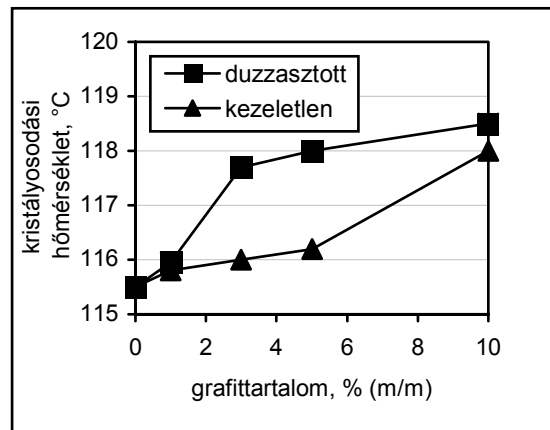
A duzzasztott grafittal korábban úgy készítettek nanokompozitokat, hogy a monomert bevitték a grafit pórusaiba, és ott végezték el a polimerizációt. A közelmúltban töltőanyag módjára, Haake Rheocord gyúrókamrájában, 20 perces gyúrással keverték be a duzzasztott és a kezeletlen grafitot, majd

kétcsigás extruderen granulátumot készítettek a keverékből és próbatesteket fröccsöntöttek belőle.

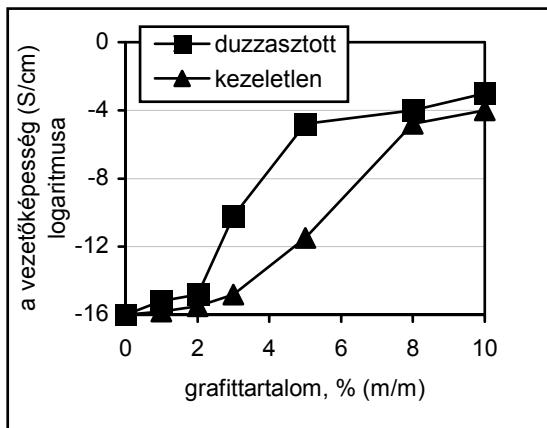
A gyűrőkamrában a homogenizálás után kialakuló és a viszkozitással arányos forgatónyomatékokat a töltőanyag-tartalom függvényében az 5. ábra mutatja. Látható, hogy a kezeletlen grafittal ellentétben a duzzasztott grafit hatására erősen nő az ömledék viszkozitása. Ez a kezelés hatására megnövekedett fajlagos felülettel és a nagyobb vastagság/átmérő aránnyal magyarázható. Elektronmikroszkópos felvételek és egy képelemző szoftver segítségével megállapították, hogy a duzzasztott grafitrészecskék sík felületének átlagos mérete 20  $\mu\text{m}$ , vastagsága 100 nm, a kettő aránya 200, a kezeletlen grafitrészecskék felületének mérete 400  $\mu\text{m}$ , vastagsága 5  $\mu\text{m}$ , a kettő aránya 80.



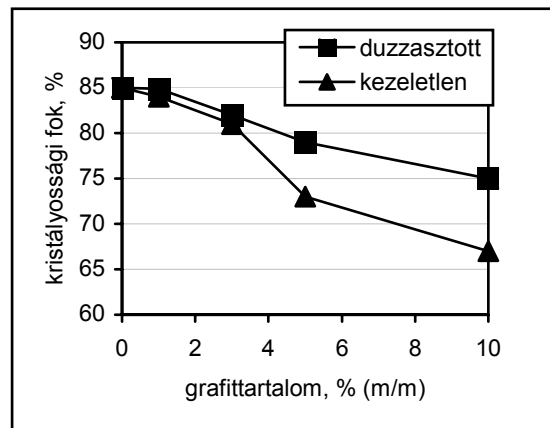
5. ábra A duzzasztott és a kezeletlen grafitot tartalmazó PE-HD keverékek gyűrőkamrában mért forgatónyomatéka a grafittartalom függvényében



7. ábra A duzzasztott és a kezeletlen grafitot tartalmazó PE-HD keverékek kristályosodási hőmérséklete a grafittartalom függvényében



6. ábra A duzzasztott és a kezeletlen grafitot tartalmazó PE-HD keverékek vezetőképessége a grafittartalom függvényében



8. ábra A duzzasztott és a kezeletlen grafitot tartalmazó PE-HD keverékek kristályossági foka a grafittartalom függvényében

A villamos vezetőképesség változása a töltőanyag függvényében a 6. ábrán látható. A vezetőképesség növekedése mindkét töltőanyagnál 2% felett indul meg, de *jelentős vezetőképesség-növekedés* (a perkolációs háló kialakulásának kezdete, perkolációs küszöbérték) *a duzzasztott grafittal már 3% bekeverésével bekövetkezik, kezeletlen grafittal a perkolációs küszöbérték 5%, de itt a vezetőképesség kisebb, mint az expandált grafittal 3%-nál.* (A perkolációs küszöbérték a különböző polimerekben eltér egymástól. Az 1. táblázatban látható a szakirodalomban különböző szerzők által publikált néhány ilyen érték.) Mindkét grafittal 7,5% körül kialakul a telített állapot, amely után a töltőanyag mennyiségének további növelése nem növeli tovább a vezetőképességet.

1. táblázat

Duzzasztott grafittal (EG) és korommal (CB) töltött polimerek különböző forrásokban közölt perkolációs küszöbértéke (% m/m)

Mátrix	PE-HD	PMMA	PA 6	PS	Epoxi	PA 6	PP	PMMA
Töltőanyag	EG	EG	EG	EG	EG	CB	CB	CB
Küszöbérték	3	1	1,5	1	2,5	9	6,2	8

2. táblázat

A 3% grafitot tartalmazó keverékek mechanikai tulajdonságai a PE-HD-éval összehasonlítva

Mechanikai tulajdonságok húzóvizsgálatból	Húzómodulus, MPa	Húzószilárdság, MPa	Szakadási nyúlás, %
PE-HD	1,25	18,0	>70 (nem tört)
PE-HD + duzzasztott grafit	1,38	19,3	19,1
PE-HD + kezeletlen grafit	1,46	18,7	28,0

Differenciál pásztázó kaloriméterben (DSC készülékkel) mért kristályosodási hőmérsékleteket és kristályossági fokot mutat a 7–8. ábra. Ezekből azt a következtetést vonták le, hogy a töltőanyagok göcképzőként hatnak. Ennek ellenére mennyiségük növekedésével a kristályossági fok csökken, mert a kristályok mérete és ezzel a kristályos fázis aránya kisebb.

A 3% töltőanyagot tartalmazó keverékek húzóvizsgálatból meghatározott mechanikai tulajdonságait a PE-HD-éval a 2. táblázat hasonlítja össze. Ezekből és a dinamikus mechanikai analízisből (DMA mérésekből) megállapították,

hogy a duzzasztott grafit mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatása valamivel kedvezőbb, mint a kezeletlené, és a keverékek optimalizálása ezt a hatást fokozhatja. Figyelembe véve a többi tulajdonságra kifejtett pozitív hatást, a kutatók a duzzasztott grafitot a gyakorlatban jól használható töltőanyagként találták.

**Dr. Pál Károlyné**

Ming Qiu Zhang; Min Zhi Rong; Hai Bo Zhang; Friedrich, K.: Mechanical properties of low nano-silica filled high density polyethylene composites. = Polymer Engineering and Science, 43. k. 2. sz. 2003. febr. p. 490–500.

Wenge Zheng; Xuehong Lu; Shing-Chung Wong: Electrical and mechanical properties of expanded graphite reinforced high-density polyethylene. = Journal of Applied Polymer Science, 91. k. 5. sz. 2004. p. 2781–788.

## Röviden...

### Hőálló, mérettartó poliamid vékony falú termékek gyártásához

**DSM Engineering Plastics** cég új poliamid típusa a nagy folyóképességű *Stanyl PA46 High Flow*, amelyet vékony falú elektrotechnikai és elektronikai eszközök (pl. dugaszok) vagy nagyon finom részleteket tartalmazó formadarabok gyártásához ajánlanak.

Az új műanyag hőállósága és alaktartósága alig marad el a folyadék-kristályos polimerektől (LCP). A különösen könnyen folyó anyag ömledékvarratszilárdsága a gyártók adatai szerint jobb, mint az LCP-é, ami minimalizálja csapok beépítésekor a repedés veszélyét. Vékony falú termékek előállításakor is helyettesítheti a Stanyl High Flow az LCP-t, amivel költséget lehet megtakarítani. További előnyei ezeknek a termékeknek a magas hőalak-tartóság (290 °C), a jó mechanikai és sűrűlási tulajdonságok, valamint a rövidebb ciklusidőből adódó, a PA 6-hoz és PA 66-hoz képest termelékenyebb feldolgozhatóság. Az anyag alkalmazási területei közé tartozik az autóipar: motoralkatrészek, láncfeszítők, sebességváltó kuplungjának gyűrűi, csapágyházak és a kipufogógáz-szabályozó rendszer alkotórészei készülhetnek belőle. Számos további felhasználási lehetőség adódhat az elektrotechnikában, a háztartási berendezések és elektromos berendezések előállításában. Az új PA46 poliamid alaptípusa mellett erősítőanyagot, kenőanyagot tartalmazó kópasálló és kevésbé sűrűlő változatok és égésgátolt típusok (FR) is rendelkezésre állnak.

(*Plastverarbeiter*, 55. k. 1. sz. 2004. p. 54.)

## Biztonsági gyermekülés fejtámasza poliamidból

„A biztonság kérdésében nincs kompromisszum.” Ez a jelmondata a **Recaro** vállalatnak, amely a „*Recaro start*” nevű gyereküléséhez tartozó fejtámaszt a **Leis Polytechnik** cég *Nylaforce B 50* típusú üvegszálalás anyagából gyártja.

A Recaro mérnökei számára fontos volt, hogy ez az anyag nagyon szilárd és szívós. A oldalirányú ütközéskor fellépő gyorsulás olyan alapanyagot igényel, amely el tudja nyelni a nagy mozgási energiát. A fejtámasz egyrészt nem törhet össze, másrészt az alakját is meg kell tartania. Ezeknek az ellentmondó követelményeknek a *Nylaforce B 50* megfelel. A 2002-es év folyamán fejlesztették ki a sorozatgyártásra alkalmas műanyagcsaládot, amelynek alapja poliamid 6 és poliamid 66. Tulajdonságait egy speciális, ún. „feed-up” gyártási eljárásnak köszönheti. Szilárdsága mellett a *Nylaforce* poliamidnak a normál poliamidhoz képest nagy a hőállósága és kicsi a nedvességfelvevő képessége. A *Nylaforce B*-vel ráadásul a felületi minőség is optimalizálható. A gyártó szerint az anyag alkalmazása gazdaságos. Kedvező ára alapján – összehasonlítva más nagy szilárdságú anyagokkal (részlegesen aromás poliamid vagy poliarilamid) – alkalmazása a feldolgozók és felhasználók számára jelentős megtakarítást eredményez.

*(Plastverarbeiter, 54. k. 12. sz. 2003. p. 33.)*

## Új on-line rendszerű műszaki adatbázis vált elérhetővé

A Knovel-Corp. (New York) gyors és könnyen hozzáférhető műszaki tartalmú on-line könyvtárával új lehetőséget kínál a műanyag-feldolgozók és hasonló érdeklődésű szakemberek számára. Az adatbázis használatához regisztráció szükséges, amelyet követően az ügyfél különböző könyvekhez, műszaki kiadványokhoz és tanulmányokhoz férhet hozzá. A *K-Plastic* modul több mint 100 szakirányú könyvet és folyóiratot foglal magába, ezen felül megtekinthetők a *SPE ANTEC* és egyéb konferenciák nyomtatott anyagai is. A szabadalmazott szoftverrel az említett források között egyidőben kereshető szöveges, grafikus, és táblázatos információ. Az adatbázis regisztrációs díja 350 USD/év, a rendszer ismertebb felhasználói között van pl. a Bayer, a DuPont és a Dow cég is.

*(Plastics Technology, 50. k. 6. sz. 2004. p. 62.)*