

## Hol tartanak a műanyag nanokompozitok?

A nanokompozitok egyik előnye, hogy viszonylag kis töltőanyag-tartalom mellett képesek egyszerre javítani a polimerek merevségét és ütésállóságát. Különböző nanoanyagokkal többek között növelni lehet a mátrixanyag UV-fény elnyelését, karcállóságát és hidrofób tulajdonságát.

*Tárgyszavak: nanotechnológia; nanokompozitok; szénnanocsövek; kompaundálás.*

## Nanotechnológiai forradalom

Manapság sokat hallani a *nanotechnológiáról, amely a  $10^{-9}$  m-es méretek tudománya és technológiája*, és amelytől azt várják, hogy a fizikai, kémiai és biológiai kölcsönhatásokat kihasználva az eddig használt mikrotechnológiával (a  $10^{-6}$  m léptékű technológia) már nem megvalósítható új megoldásokhoz jussanak. Az 1. táblázat vázlatos képet ad a közpénzekből a nanotechnológiára fordított pénzösszegek nagyságáról. Annak ellenére, hogy Európában a 6. keretprogram megnövelte az erre fordítható összegek nagyságát, az USA és Japán továbbra is élen jár ezen a téren.

1. táblázat

A nanotechnológiára fordított kutatási támogatások, millió EUR

Ország/régió	2001	2002	2003	2004
Németország	210	240	250	290
Európa	360	480	700	740
USA	420	570	770	850
Japán	600	750	800	800

Megjegyzés: (1 EUR = 1 USD = 100 Yen elszámolási egységben).

A 2. táblázat rövid áttekintést ad a morfológiáról, az összetételről és az előállítási módszerekről. A nanotechnológiával kapcsolatos fejlesztések nagyon sokfélék, és eltérő távolságban vannak a paci bevezetéstől. A továbbiakban néhány olyan technológiáról lesz szó, amelyek már közel állnak ahhoz, hogy a hétköznapi életben is találkozzunk velük.

## A nanoanyagok osztályozása

Szempont	Példa
<b>Dimenzió</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 3 dimenzió &gt; 100 nm</li> <li>• 2 dimenzió &gt; 100 nm</li> <li>• 1 dimenzió &gt; 100 nm</li> </ul>	részecskék, üreges gyöngyök stb. csövek, szálak, „drótok” stb. rétegek, bevonatok, többszörös rétegek stb.
<b>Fázisösszetétel</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• egyfázisú szilárd anyag</li> <li>• többfázisú szilárd anyag</li> <li>• többfázisú rendszer</li> </ul>	kristályos, ill. amorf részecskék, rétegek kompozitok, bevont részecskék stb. kolloidok, aerogélek, zeolitok stb.
<b>Előállítási módszer</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• gázfázisú reakció</li> <li>• folyadékfázisú reakció</li> <li>• mechanikus módszer</li> </ul>	lángszintézis, kondenzáció, CVD stb. szol-gél, kicsapás, hidrotermális stb. golyósmalom, plasztikus deformáció stb.

## Oxid nanorészecskék

Nanorészecskék (azaz a 100 nm–nél kisebb méretű részecskék) ma már szinte bármilyen anyagból (fémekből, félvezetőkben, üvegekből, kerámiákból és polimerekből) előállíthatók. *Vannak olyan töltőanyagok, amelyek már akkor a piacon voltak, amikor a „nanotechnológia” szót még ki sem találták: a pirogén kovasavak (aerogélek) és a kormok. Ma már elérhető a titán-dioxid, alumínium-oxid és cink-oxid nanorészecskék is.* A nagy fajlagos felület miatt az ilyen töltőanyagoknak számos olyan jellemzője van, amelyekkel a hagyományos, mikronos részecskék nem rendelkeznek. A nanométeres részecskénél a méretek három nagyságrenddel való csökkentése három dimenzióban kilenc nagyságrenddel növeli az egységnyi térfogatban levő részecskék számát. *A nanokompozitokban a mátrixanyag akár 90%-a is a határrétegben lehet, és ezzel a kompozit jellemzői egészen mások lesznek, mint a hagyományos mátrixanyagé.*

A pirogén kovasavakat (amelyet „fehér koromként” is szoktak emlegetni) szilikon és egyéb kaucsukokban (pl. autóabroncs-gumikban), alkalmazzák töltőanyagként, ill. festékekben reológiai módosítóként, de megtalálhatók pl. fogkrémekben, nagy fényességű nyomdai papíroknak, vagy porszerű anyagokban összetapadást gátló adalék-ként. Ha szilikonnal kezelt nanorészecskéket használnak, az ún. „lótuszeffektus” révén szuper-hidrofób felületek képződhetnek, amelyek vízlepergető tulajdonságúak, ezért nehezebben piszkolódnak el.

A méretük miatt átlátszó nanométeres fém-oxidokat (TiO<sub>2</sub>, ZnO) UV-abszorberként használják pl. napvédő kozmetikumokban, de műanyagokban, bevonatokban is. *Minél kisebbek a részecskék, annál erősebb az UV-elnyelés.* A tipikus mé-

rettartomány 10–15 nm. Az ilyen méretű részecskéknek erős fotokatalitikus hatásuk van, és ez segíti a bőrfelület csírámentesítését. Az átlátszó kombinált indium-ón-oxid (ITO) bevonatok vezetőképessége megóvhatja az érzékeny elektronikát a sztatikus feltöltődéstől. A nanométeres fénoxid-szemcsék megfelelő keverékével a félvezetőiparban olyan polírpasztákat sikerült előállítani, amelyekkel atomi méretben pontos csiszolatokat lehet előállítani.

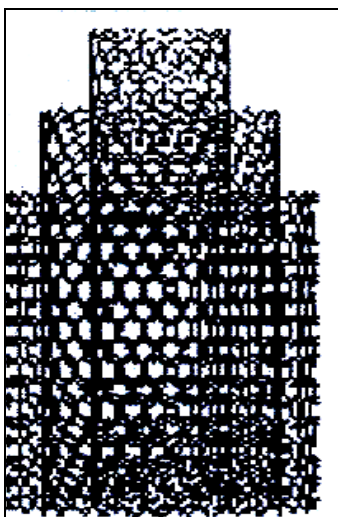
A **Mercedes Benz** 2003-ban vezetett be a gyártásba egy rendkívül karcálló átlátszó lakkot. A „trükk” abban áll, hogy a fedőrétegben közel monomodális eloszlású, szilikonréteggel bevont kerámia-nanorészecskéket helyeztek el. Ezeket oldószer hozzáadása nélkül is be lehet vinni a lakkba, de az akrilát bevonat kikeményedése után rendkívül tömör, karc- és kopásálló védőréteget biztosítanak. A speciális felületkezelésre azért van szükség, hogy a nagy töltöttségi fok ellenére ne romoljon a viszkozitás és ezzel a feldolgozhatóság. Ötven gyorsított (koptatóanyagot is tartalmazó) mosási ciklus után a hagyományos és az új lakk közti eltérés szemmel is látható, a műszeres mérések szerint pedig a maradék fényesség a hagyományos lakk esetén 35%, az új lakk esetében 72%.

## **Kormok és szénnanocsövek**

A nanokormokat elsősorban az abroncsipar hasznosítja, ugyanis megfelelő koromtartalmú gumival a gépkocsi üzemanyag-fogyasztása 5%-kal is csökkenthető, de fekete pigmentként előfordulnak festékekben, bevonatokban, nyomdafestékekben is.

Különleges tulajdonságokkal rendelkeznek és ennek megfelelően sok érdekes, új alkalmazást tesznek lehetővé a szénnanocsövek, amelyek ugyancsak csupa szénatomból állnak és rácyszerű elrendezésben egy- vagy többretegű cső alakú szerkezetet képeznek. A mai technológiákkal leginkább többretegű, koncentrikus csövekből felépülő nanocsöveket lehet előállítani (*1. ábra*), amelyek átmérője tipikusan 10 nm, falvastagsága kb. 5 nm, hossza pedig 1–10  $\mu\text{m}$ , vagyis az ún. nyúlánkság vagy L/D hányados 100 és 1000 közötti. A szálirányú szilárdsági jellemzők rendkívüliek (ld. a *3. táblázatot*). A szál szerkezet miatt a villamos perkolációs küszöb (ahol a töltőanyag adagolása a szigetelő mátrixban jelentős vezetőképesség-emelkedést okoz) sokkal kisebb, mint a szemcsés töltőanyagokban.

A problémát az előállítás során létrejövő 0,2–1 mm méretű agglomerátumok lebontása és a primer alkotóelemeknek a mátrixpolimerben való eloszlása jelenti, amelyet részben a nanocsövek funkciós csoportokkal való ellátásával, részben megfelelő adalékok alkalmazásával és a feldolgozási paraméterek megfelelő beállításával lehet megoldani. A teljes diszpergálás elérhető oldószeres polimerizációval vagy impregnálással is. Ha ezek a feltételek teljesülnek, érvényesülnek a rendkívüli jellemzők is. Szénnanocsövekből 1–2% hozzáadásával is hasonló felületi vezetőképességet lehet elérni, mint az amúgy erősen strukturált vezető kormokból 8–10%-kal. Ez kompenzálja a szénnanocsövek ma még meglehetősen magas árát.



1. ábra Többrétegű szénnanocső felépítése

3. táblázat

A szénnanocsövek szálirányú fizikai jellemzői

Jellemző	Érték
Szakítószilárdság	30-40 GPa
Húzó Young modulus	600 – 1000 GPa
Szakadási nyúlás	0,5 – 5%
Sűrűség	<1,8 g/cm <sup>3</sup>
Fajlagos térfogati vezetőképesség	30,000 ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> (hasonló a rézhez)
Hővezető képesség	> 2000 W/mK
Piezoelektromos hatások	nagyobb, mint a tipikus piezoelektromos anyagoké

## Nanométerű töltőanyagok

A nanométeres vastagságú rétegszilikátokkal töltött műanyagok már megjelentek a piacon, és egyre nagyobb mértékben terjednek. Ennek okai a következők:

- kis töltőanyag-tartalom (kb. 6%) mellett is jelentősen javulnak a tulajdonságok,
- a kisebb sűrűség miatt csökkenthető a termékek tömege,
- sima felületek jönnek létre,
- jobb a hőállóság, a szilárdság és a merevség,
- záróképeség gőzökkel, gázokkal és folyadékokkal szemben,
- csökkentett éghetőség,
- jobb villamos jellemzők,
- kisebb hőtágulás.

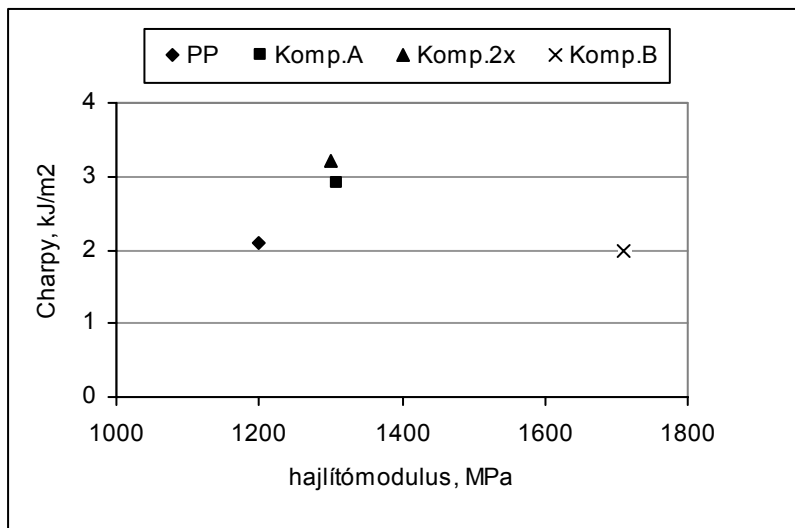
*Ahhoz, hogy ezek az előnyök jelentkezzenek, a polimerláncoknak be kell hatolniuk a szilikátlemezek közé (interkaláció) és végül a lemezeknek egymástól elkülönülten kell diszpergálódniuk a polimerben (exfoliáció). Itt is kulcskérdés tehát az agglomeráció elkerülése. Ezt elsősorban azzal lehet elérni, hogy a rétegeket szerves kationtartalmú vegyületekkel kezelik („szerves” agyagásványok, pl. montmorillonit).*

## **A kompaundálási körülmények hatása az eloszlás egyenletességére**

A kompaundálási körülmények tisztázása végett megvizsgálták a csigageometria, a többszörös extrúzió és az ún. mesterkeverék-hígítás hatását a létrejövő keverékek tulajdonságaira. Kétféle kétszigás extruder elrendezését vetették össze: egy normál kétszigás extrudert egy olyanal, amelyet mesterkeverékek elosztatására szoktak használni. A kísérletekben a mátrixanyag egy 19 g/10 min MFI értékű PP, a töltőanyag a **Süd-Chemie** cég *Nanofill 948* terméke, a diszpergáló adalékanyag (kompatibilizátor vagy tapadásközvetítő) pedig egy 110-es MFI értékű maleinsav-anhidriddel módosított PP (PP-g-MA) volt (MA-tartalom 1,0%). Az eredményeket az 2. ábra foglalja össze. Az 5% tapadásközvetítő hozzáadása azonos ütésállóság mellett javítja a hajlítómodulus értéket. 5% töltőanyag hozzáadása önmagában is növeli a moduluszt, de nem annyira, mint ha tapadásközvetítőt is adnak a rendszerhez. Ugyanakkor az ütésállóság jelentősen megnő. Ha a létrehozott granulátumot (tapadásközvetítő nélkül) további kompaundálási ciklusnak vetik alá, valamelyest javul az ütésállóság. Ha a mátrixot, a töltőanyagot és a tapadásközvetítőt egyidejűleg kompaundálják, egyszerre javul a modulus és az ütésállóság. Ezt az eredményt a hagyományos kompaundáló csigával és a mesterkeverék-hígító csigával is el lehet érni, az utóbbinál valamivel kisebb modulusértéket kaptak. Ha egy mesterkeverékből indultak ki, és azt hígították a 90% PP + 5% *Nanofil 948* + 5% PP-g-MA értékre mesterkeverék csigával, hasonló eredményt értek el, mint ha hagyományos kompaundáló csigával többször extrudálnák le az azonos összetételű keveréket. További javulásokat lehet elérni a plasztifikáló zóna és a recept optimalizálásával. A kettő egymással összefügg, és a csigageometriát mindig az adott recepthez kell optimalizálni.

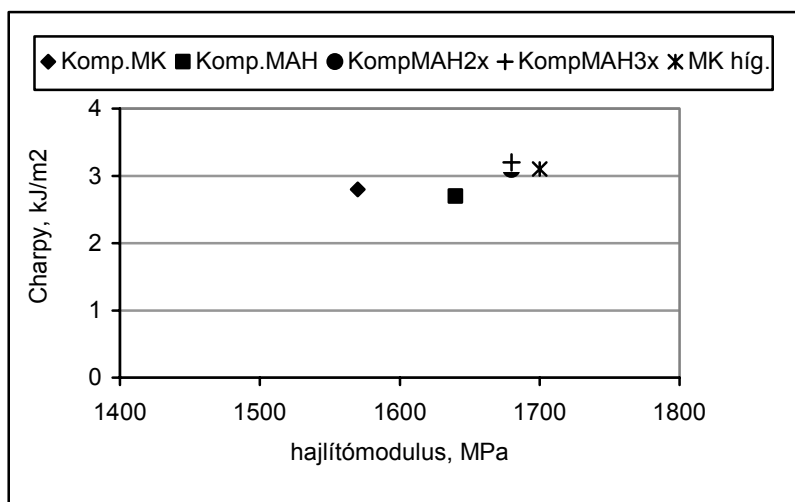
*Nanotöltőanyagokkal számos kutatás-fejlesztési munka folyik, pl. a szénnanocsövek előállítási költségeinek csökkentésére, a rétegszilikátok vizes feldolgozásának megoldására vagy olyan poliolefinkompozitok előállítására, amelyekben nem szükséges a MA-módosított tapadásközvetítők alkalmazása. Érdekesnek ígérkező orvosi alkalmazás a tumorspecifikus antitestekhez kapcsolt nanoméretű vas-oxid töltőanyag, amellyel selektív hipertermiát lehet elérni, hogy csak a beteg szövetek pusztuljanak el.*

Noha az aktuális becslések abszolút értéke eltér egymástól, a nanokompozitokhoz kapcsolható, különböző szakértőktől származó piaci prognózisok exponenciális növekedést jósolnak az elkövetkező 10–15 évre (ld. a 3. ábrát). A nagy szórást részben az eltérő becslési módszerek okozták, ugyanis volt, aki csak a részecskék értékét, volt, aki a félkész termékeket, volt, aki a késztermékeket vette figyelembe. A nanokompozitok ára a felhasznált mennyiséggel fordított arányban változik, és ez elő fogja segíteni még gyorsabb elterjedésüket.



Komp. A: 95% PP+ 5% Nanofil 948.  
 Komp. 2x: a Komp. A, kétszer kompaundálva.  
 Komp. B: 95% PP + 5% MAH-PP (kétcsigás extruder: L/D = 25, 450 l/min, 30 kg/h.)

2/a ábra A csigageometria és az extrúziós ciklusok számának a hatása a kompaundok hajlítómodulusára és Charpy ütésállóságára



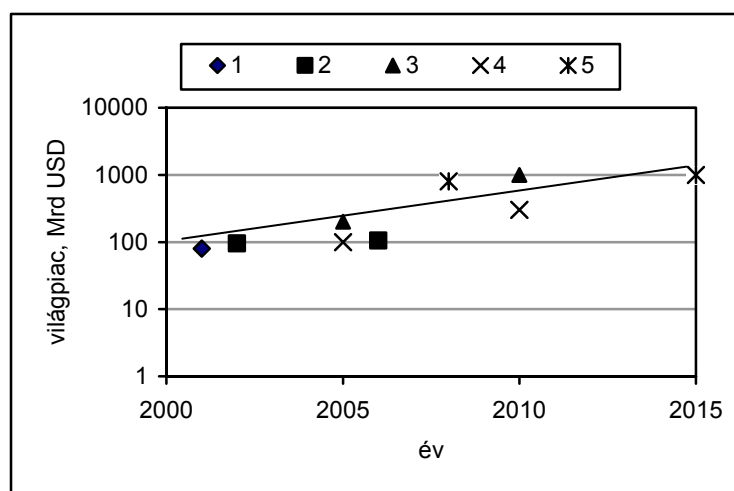
Komp.MK.: 90% PP + 5% Nanofil 948 + 5% MAH-PP, mesterkeverék – csigával.  
 Komp.MAH: 90% PP + 5% Nanofil 948 + 5% MAH-PP.  
 Komp.MAH2x: a Komp.MAH kétszer extrudálva.  
 Komp.MAH3x: a Komp.MAH háromszor extrudálva.  
 MK.híg.: Hígítás mesterkeverékből, mesterkeverék-csigával, 90% PP + 5% Nanofil 948 + 5% MAH-PP.

2/b ábra A csigageometria, az extrúziós ciklusok száma és a mesterkeverék hígításának hatása a kompaundok hajlítómodulusára és Charpy ütésállóságára.

## Nanoméretű alumínium-oxid töltőanyag hatása a polipropilén mechanikai és kristályosodási jellemzőire

*A nanokompozitok egyik előnye, hogy viszonylag kis töltőanyag-tartalom mellett képesek egyszerre javítani a polimerek merevségét és ütésállóságát. A tulajdonságja-*

vulás mértékét néhány tényező együttesen dönti el, ezek a polimer és a töltőanyag saját jellemzői, a köztük fellépő kölcsönhatás (és ezzel összefüggésben a határfázis szerkezete), valamint az eloszlás egyenletessége. A polipropilén ugyan értékes alapanyag önmagában is, de viszonylag gyenge az ütésállósága, és repedésre való érzékenysége korlátozza alkalmazhatóságát. A PP ütésállóságát többféle anyag – elasztomerek, műszaki műanyagok és ásványi töltőanyagok – adagolásával lehet javítani. Az elasztomerek javítják ugyan az ütésállóságot, de rendszerint csökkentik a merevséget, ami számos alkalmazásban nem kívánatos. A másik két módszerrel, ha az előállítás módja megfelelő, elérhető a merevség és az ütésállóság egyidejű javulása. A töltőanyagok akkor javítják az ütésállóságot, ha a töltőanyag szemcsék elég szabályos alakúak, ha az eloszlás finom és egyenletes (nincsenek jelen agglomerátumok), és ha a repedés során a mátrix elválk a töltőanyag szemcséktől.



3. ábra A különböző intézetek becslése a polimer nanokompozitok piacáról: a trend exponenciális

1. Bachmann (2001)
2. Deutsche Bank (2003)
3. Evolution Capital (2001)
4. DG-bank (2002)
5. NSF/NBA (2003)

Az ütésállóság jellemzésére lényegében két módszert alkalmaznak: az egyik a törési görbéből számítja ki a fajlagos törési jellemzőket a lineáris törési mechanika vagy a J-integrál módszerével (attól függően, hogy rideg vagy szívós törésről van-e szó); a másik pedig közvetlen optikai vagy elektronmikroszkópos módszerrel jellemzi a repedések létrejöttét és terjedését. A négyponos hajlítási vizsgálat sok tekintetben előnyös a repedési vizsgálatokhoz, mert mind a károsodott zóna, mind a szubkritikus repedezé-

si zóna jól tanulmányozható – azonos kísérleti feltételek mellett. *A PP-ről, mint részben kristályos polimerről jól ismert, hogy a kristályos fázisok eloszlása, a kristallitok mérete és morfológiája erősen befolyásolja az ütésállóságot, ezért az ütésállóság jellemzését ki kell egészíteni a kristályos fázis morfológiai vizsgálatával.*

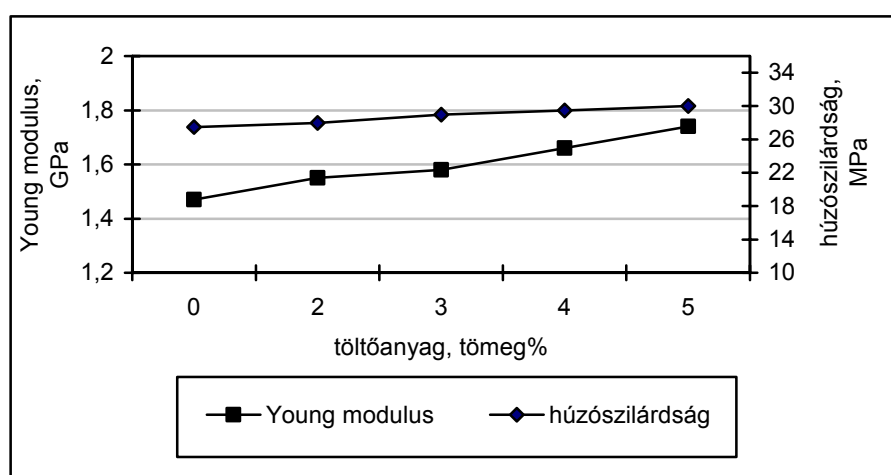
Egy vizsgálatban szilánnal kezelt  $\gamma$ -alumínium-oxid részecskéket keverték PP-ömledékhez Brabender típusú kétcsigás laboratóriumi extruderben, majd a granulátumokból 1,5; 3,0 és 5,0 % (m/m) töltőanyag-tartalmú próbatesteket fröccsöntöttek és ezeket sokoldalúan vizsgálták. A kristályosságot, az olvadási viselkedést és a kristályosodási hajlamot differenciális pásztázó kalorimetriával jellemezték, ezen túl a hőmérsékletfüggő viselkedést dinamikus mechanikai analízissel (DMA) is megvizsgálták, amiből a terhelés alatti behajlási hőmérsékletet (HDT) is kiszámították. A kristályos szerkezetet széles szögű röntgendiffrakcióval (WAXD) jellemezték. Mindezt kiegészítették a hagyományos nyújtási vizsgálatok, az Izod és Charpy ütésállósági mérések, valamint a hornyolt mintákon végzett kvázisztatikus körülmények között végzett hárompontos hajlítási tesztek. A repedezések morfológiai vizsgálatát azonban négyponos (két hornyot tartalmazó) mintákon végezték el, mert ott az eltört horony közelében a törési felület, a másik horony közelében a törés előtti repedezés vizsgálható SEM (pásztázó elektronmikroszkópos) ill. optikai módszerekkel. A töltőanyagok eloszlását és alakját TEM (transzmissziós elektronmikroszkópos) módszerrel vizsgálták.

## **Kristályosság és mechanikai jellemzők**

A közel gömb alakú alumínium-oxid töltőanyag-részecskék átmérője 20–40 nm között volt. A 1,5%-os töltöttségű mintákban az eloszlás elég egyenletes, az 5%-os mintákban már megjelennek agglomerátumok, de a diszperzió még mindig jónak mondható. A minták DSC vizsgálata azt mutatta, hogy a fő olvadáspont értéke alig függött a töltőanyag jelenlététől, viszont a nanokompozitokban megjelent egy másik, olvadáspont alatti csúcs, amelyet a másodlagos kristályosodási folyamattal lehet magyarázni. Ezt támasztotta alá az a megfigyelés is, hogy a fűtési sebesség növelésével a fő olvadáspont nem tolódott el, a másodlagos csúcs azonban magasabb hőmérsékleten jelentkezett (kevesebb idő jutott a másodlagos kristályosodásra). A kristályosodási görbékből azt lehetett kiolvasni, hogy az  $\text{Al}_2\text{O}_3$  részecskék hatékony gócképzőkként viselkednek: a kristályosodáshoz szükséges túlhűtés mértéke csökken a töltőanyag jelenlétében, és a kristályosodás szűkebb hőmérsékleti intervallumban következik be. A nukleációs hajlamot az is igazolja, hogy míg az átlagos szferolitátmérő tiszta PP-ben kb. 200  $\mu\text{m}$ , addig a nanokompozitokban csak kb. 40  $\mu\text{m}$ . A kristályosság mértékére azonban a töltőanyag gyakorlatilag nincs hatással, az marad 40% körül. A WAXD vizsgálatok azt is kimutatták, hogy a nanoméretű  $\text{Al}_2\text{O}_3$  igen gyenge  $\beta$ -gócképző, tehát az olvadáspont előtt jelentkező csúcs nem a  $\beta$ -fázis képződésével, hanem a másodlagos kristályosodással magyarázható. A minták néhány tulajdonságát a 4. táblázat foglalja össze.

PP és az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorészecskékkel töltött PP minták DSC és DMA vizsgálatának eredményei

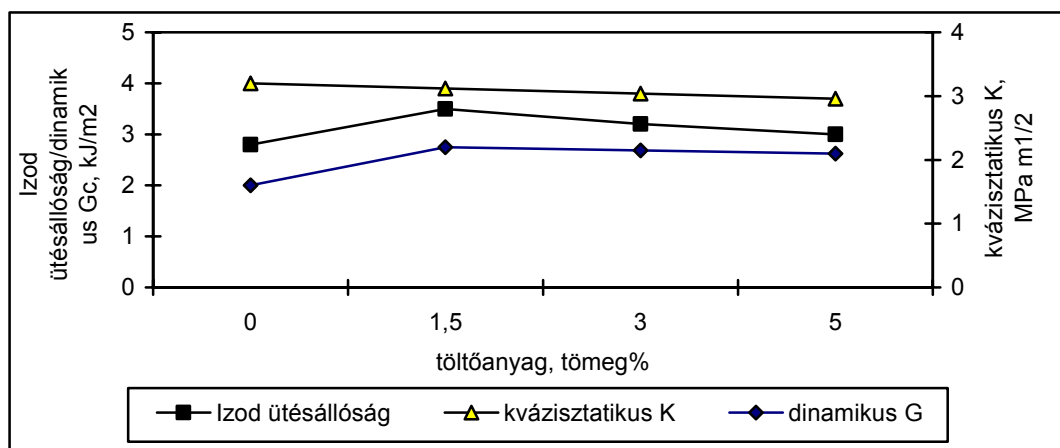
Töltőanyag-tartalom, tömeg%	Olvadáshő, J/g	Op, °C	Kristályosodási hő, J/g	Kristályosodási hőmérséklet, °C	Kristályosság, %	Tárolási modulus, GPa	HDT, °C
0	80,84	168,7	88,91	110,3	38,7	1,51	105,4
1,5	80,93	167,2	94,01	111,5	39,3	1,61	110,7
3,0	84,95	167,4	92,18	113,3	41,8	1,63	116,0
5,0	81,44	168,1	89,91	114,0	41,0	1,68	117,0

4. ábra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorészecskékkel töltött PP minták Young modulusa és húzószilárdsága a töltőanyag-tartalom függvényében

A modulust és a szakítószilárdságot a töltőanyag-tartalom függvényében a 4. ábra mutatja. Jól látható, hogy mindkét jellemző növekszik a nanorészecskék hozzáadásával, sőt, elméleti számításokat elvégezve az is kiderült, hogy a modulus növekedése nagyobb annál, mint amit egy kontinuum-mechanikai modell alapján várni lehet. Ez valószínűleg azzal áll kapcsolatban, hogy a nagy fajlagos felület miatt a mátrix nagyobb része az ún. határfelületi zónában található, amelynek fizikai tulajdonságai eltérhetnek a nem perturbált mátrixétól. Ezt fokozhatja a szilán kapcsolóanyagok használata is, amelyek elősegítik a mechanikai terhelés átvitelét az egyik fázisról a másikra. A húzószilárdság (az erő-nyúlás görbe helyi maximuma) ugyancsak nő a nanorészecskék hozzáadásával, ami az erős kölcsönhatásról tanúskodik, ugyanis az egymásról könnyen leváló fázisok jelenlétében a kompozitok húzószilárdsága általában inkább csökkenni szokott.

## Sztatikus és dinamikus ütésállóság

A standard Izod ütésállóság mellett meghatározták a kvázisztatikus ( $K_{IC}$ ) és a dinamikus ( $G_c$ ) körülmények között mérhető fajlagos ütőmunkát is (ld. a 5. ábrát). A dinamikus körülmények között (3 m/s) valamennyi esetben rideg mechanizmus szerint törték a próbatestek. Látható, hogy az *Izod ütésállóság* valamit javult a töltőanyag hozzáadására, 1,5% töltőanyag esetében mintegy 25%-kal. Hasonló viselkedést mutat a dinamikus körülmények között meghatározott  $G_c$  érték is, a kvázisztatikus körülmények között mért  $K_{IC}$  érték azonban gyakorlatilag független marad a töltőanyag-tartalomtól.



5. ábra A különböző módszerekkel meghatározott ütésállósági értékek

A repedezés mikroszkópos vizsgálatából további következtetéseket lehetett levonni a kölcsönhatásokra vonatkozóan. A PP mintáknál a fő deformációs mechanizmusok a mikrorepedezés és a nyíródeformáció – a PP jellegétől függően. A vizsgált rendszerekben (mind a tiszta PP mintában, mind a kompozitokban) a mikrorepedezés dominál, tehát a részecskék hatására nem változik meg a repedezési folyamat mechanizmusa. A diszpergált részecskék kétféle szerepet játszhatnak: kiindulópontjai lehetnek a deformációnak, másrészt viszont stabilizálhatják a repedezéseket és leállíthatják azok terjedését. Elsőként a mátrix leválik a töltőanyagról, ami a repedés csúcsán csökkenti a feszültséget, de erős plasztikus deformációt okoz a mátrixban. A tapasztalatok szerint az erős adhéziót mutató töltőanyag szemcsék inkább a mikrorepedezést, a könnyen leváló elasztomerszemcsék pedig inkább a mátrix nyíródeformációját segítik elő. *A tiszta PP és a kompozitok repedezési zónái között a legfőbb különbség az, hogy utóbbiban több a meginduló és a leállított repedés.* A repedezés mechanizmusa azonban változhat a vizsgálati sebesség függvényében, pl. egy kvázisztatikus körülmények között túlnyomóan nyíródeformációra épülő mechanizmust mikrorepedezéssé alakíthat a dinamikus terhelési mód. Itt a nagy sebességű (500 mm/min) deformáció csökkentette a mikrorepedések számát, ami arra utal, hogy ilyen körülmények között hatékonyabb az energiadisszipáció.

## ATH és nanoanyag töltőanyag együttes alkalmazása PP mátrixban

A műanyagok égésgátlásához gyakran használnak alumínium-oxid-trihidrátot (ATH), amelyből azonban rendszerint nagy mennyiségre (kb. 60 t%) van szükség, ez pedig nehéz és rugalmatlan termékeket eredményez. Más töltőanyagokhoz hasonlóan az ATH szemcsék felületét is kezelni kell (pl. zsírsavakkal) a műanyagmátrixszal való kompatibilitás javítása érdekében. Azt is megfigyelték, hogy a nanométeres vastagságú, jól diszpergált rétegszilikátok kis koncentrációban nem csak a mechanikai, hanem az égésgátlási jellemzőkre is pozitív hatással vannak. *A nehézséget itt a lemezkék egyedi diszpergálása jelenti.* Mint előzőleg szó volt róla, a réteges szilikátok szerves módosításával és tapadásközvetítő polimerek alkalmazásával interkaláció, sőt exfoliáció is elérhető – a kétféle szerkezet aránya az alkalmazott anyagok és technológiák függvénye.

A poliolefinkompozitokban nanoanyagokhoz leggyakrabban alkalmazott tapadásközvetítő a maleinsavanhidriddel ojtott polipropilén (PP-MAH), amely azonban az előállítás során lánctördelődés miatt az átlagosnál kisebb molekulatömegűvé válik, ezért csökkenti a rendszer merevségét. Mások a mátrixpolimer kopolimerizációjával vagy ojtásával próbálják javítani a kompatibilitást. A nanoanyagok hőstabilitást javító hatását részben azzal magyarázzák, hogy késleltetik az illékony bomlástermékek képződését és lassítják a gázok és gőzök diffúzióját, míg az ATH égésgátló jellege a fel szabaduló víz endoterm hatásával hozható összefüggésbe.

Természetes törekvés az égésgátlók kombinációja annak reményében, hogy szinergetikus kölcsönhatás révén az összes töltőanyag mennyisége csökkenthető lesz. Egy vizsgálat során összesen 30% töltőanyagot tartalmazó PP + ATH + montmorillonit (MT) rendszereket vizsgáltak kétféle kompatibilizátor (PP-g-MA és PP-co-OH kopolimer) jelenlétében. A vizsgált montmorillonitot kvaterner ammónium-sókkal hirdrofobizálták, az ATH töltőanyagot pedig sztearinsavval (SA) kezelték a jobb bekeverhetőség érdekében. Az ojtott PP-g-MA MA-tartalma 0,5% volt, a PP-co-OH kopolimer pedig 0,7 mol% poláris komonomert tartalmazott. A kiindulási kompozit összetétele: 70% PP és 30% ATH, amelyhez 10% kompatibilizáló adalékot adtak (ilyenkor a PP mennyisége 60%-ra csökkent) és 5% montmorillonit ásványt (ilyenkor az ATH mennyisége 25%-ra csökkent). A mintákat laboratóriumi kétcsigás extruderrel készítették el, majd a granulátumokból próbatesteket fröccsöntöttek. A mintákon húzó- és Charpy ütővizsgálatokat végeztek, a törési felületeket pedig pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM) vizsgálták. A nanotöltőanyag eloszlását ultravékony metszeteken transzmissziós elektronmikroszkópiával ellenőrizték, az olvadási-kristályosodási viselkedést DSC-vel, az égésgátlást pedig ún. cone (kónuszos) kaloriméterrel vizsgálták.

### Mechanikai és morfológiai jellemzők

Az 5. táblázat foglalja össze a minták húzómodulusát, szakítószilárdságát, szakadási nyúlását, valamint a nem hornyolt és hornyolt minták Charpy ütésállóságát. Az ásványi anyag hozzáadásának hatására nő a szakítószilárdság, de csökken az ütésálló-

ság. A sztearinsavas kezelés vagy a tapadásközvetítő hozzáadása az ATH-hoz javította az ütésállóságot, de csökkentette a szakítószilárdságot. Az SA felületkezelő szer csökkenti az ATH és a PP-g-MA tapadásközvetítő közti kölcsönhatást.

5. táblázat

Az ATH/PP/montmorillonit/tapadásközvetítő tartalmú minták mechanikai jellemzői

Minta	Arány PP/ATH/MT/komp.	E MPa	$\sigma$ MPa	$\varepsilon$ %	UN J/mm <sup>2</sup>	N J/mm <sup>2</sup>
PP	100/0/0/0	876	39,6	1186,8	a	a
PP/ATH	70/30/0/0	1379	31,1	114,8	14,4	3,00
PP/ATH(SA)	70/30/0/0	1255	32,8	124,7	–	–
PP/MT	70/0/30/0	1600	34,0	5,3	a	a
PP/ATH/PP-g-MA	60/30/0/10	1236	34,4	40,0	19,3	1,14
PP/ATH(SA)/PP-g-MA	60/30/0/10	1161	31,7	72,6	17,5	3,94
PP/MT/PP-g-MA	60/0/30/10	1725	33,9	5,7	a	a
PP/MT/PP-co-OH	60/0/30/10	1338	34,1	7,8	b	b
PP/ATH/MT/PP-g-MA	60/25/5/10	1216	33,1	48,7	19,9	3,90
PP/ATH(SA)/MT/PP-g-MA	60/25/5/10	1243	32,6	53,8	13,8	3,84
PP/ATH/MT/PP-co-OH	60/25/5/10	1272	37,4	12,9	B	b
PP/ATH(SA)/MT/PP-co-OH	60/25/5/10	1460	35,2	9,0	B	b

E = húzómodulus,  $\sigma$  = szakítószilárdság,  $\varepsilon$  = szakadási nyúlás, UN = nem hornyolt Charpy ütésállóság, N = hornyolt Charpy ütésállóság. ATH(SA) = sztearinsavval kezelt ATH, komp. = kompatibilizátor.

<sup>a</sup> üreges minta.

<sup>b</sup> nem volt elegendő minta a vizsgálathoz.

A kezelt montmorillonit hozzáadása az ATH-hoz jelentősen növelte a modulust, de rontotta az ütésállóságot. Ha a montmorillonit egy részét kezeletlen ATH-ra cserélték le, a szakítási és ütésállósági értékek lényegében változatlanok maradtak, ha azonban ATH(SA)-t adtak a rendszerhez, romlott az ütésállóság, valószínűleg a tapadásközvetítővel kialakuló kötés gyengülése miatt. A PP-co-OH tapadásközvetítő lényegesen gyengébb eredményeket hozott, mint a PP-g-MA.

A törési felületek vizsgálata kimutatta, hogy a PP/ATH rendszerek törési felülete durva, akár felületkezelt, akár kezeletlen ATH-t használtak, míg az PP-g-MA tapadásközvetítő hozzáadása „lesimította” a törési felületet, és a törési mechanizmus adhézióval kohezív jellegűre változott. Ha az agyag egy részét ATH-ra cserélték ki a kompozitokban, a törési felület ismét durvább lett, ami arra utal, hogy a tapadásközvetítő kölcsönhatása kedvezőbb a montmorillonittal, mint az ATH-val. Ebből arra a következtetésre lehet jutni, *hogy montmorillonit + ATH együttes jelenlétében fajlagosan több kompatibilizátorra van szükség, hogy mindkét töltőanyagra jusson belőle elég.* Úgy tűnik, hogy kétféle töltőanyag jelenlétében a PP-co-OH segédanyag az ATH jobb

beágyazódását eredményezi, ami arra utal, hogy ez a kopolimer inkább az ATH-felületével lép erős kölcsönhatásba, mint a montmorillonittal. A montmorillonit exfoliációja viszont PP-g-MA jelenlétében nagyobb mértékű, mint PP-co-OH jelenlétében. Az exfoliáció mértékét természetesen az MMT/tapadásközvetítő arány is befolyásolja: jóval nagyobb exfoliáció volt megfigyelhető 5% MT és 10% PP-g-MA esetében, mint amikor 30% MT és 10% PP-g-MA volt jelen. A kemény ATH részecskék jelenlétében az agyaglemezek töredeznek és könnyebben exfoliálódnak az ömledékben lezajló keverés során. A montmorillonit komponens mind interkalált, mind exfoliált állapotban jelen van, de a kettő aránya az exfoliáció irányába tolódik el ATH jelenlétében.

## Termikus jellemzők

A kompozitok olvadási és kristályosodási viselkedését DSC-vel jellemezték. Az eredményeket a 6. táblázat mutatja. Az olvadáspont 4–8 °C-kal nő a töltőanyag hozzáadás hatására, a kristályosodásra gyakorolt hatás azonban (a göcképződés miatt) még kifejezettebb. *Az ATH erősebb göcképző, mint a montmorillonit, és a kompatibilizáló adalékok is növelik a kristályosodás hőmérsékletét.*

6. táblázat

A kompozitok DSC módszerrel mérhető olvadáspontja ( $T_c$ ) a második melegítési ciklusban, ill. a hűtés során mérhető kristályosodási hőmérsékletek ( $T_m$ )

Anyag	$T_c$ , °C	$T_m$ , °C
PP	115,1	158,6
PP/MT	117,5	162,6
PP/ATH	129,4	164,7
PP/ATH(SA)	125,2	166,6
PP/ATH/PP-g-MA	131,4	165,8
PP/ATH(SA)/PP-g-MA	128,2	165,1
PP/MT/PP-g-MA	119,1	164,3
PP/MT/PP-co-OH	126,4	165,7
PP/ATH/MT/PP-g-MA	126,6	164,7
PP/ATH/MT/PP-co-OH	123,3	164,9
PP/ATH(SA)/MT/PP-g-MA	124,0	164,6
PP/ATH(S)/MT/PP-co-OH	122,5	163,8

Az égésgátló tulajdonságot a kónuszos kaloriméterrel mérhető átlagos (HRR) és maximális (pHRR) hőleadási sebességgel, a gyulladási idővel, a teljes hőleadással és az égés során fellépő tömegvesztéssel jellemezték. A nanoméretű töltőanyagot is

tartalmazó mintákból fekete, kátrányos égéstermék képződött, amely gátolta az illékony termékek távozását, vagyis csökkent a tömegveszteség. A kompozitok HRR értéke kisebb, mint a tiszta PP-é. A HRR érték tovább csökkent ATH (SA) hozzáadására és még inkább, ha a sztearinsavas felületkezelést PP-g-MA tapadásközvetítővel cserélték ki. Ha az ATH egy részét montmorillonittal helyettesítették, olyan értékeket kaptak, amelyek a csak ATH és a csak MT tartalmú rendszerek értékei közé estek. A gyúladási idő értékét csak az ATH hozzáadása tolta el, az MT nem, a tapadásközvetítő hatása is elhanyagolható volt. A legkisebb tömegveszteséget és a legintenzívebb kátrányképződést a két töltőanyag együttes alkalmazásakor figyelték meg, vagyis szinergetikus kölcsönhatás lépett fel a két töltőanyag között.

Az ismertetett példák azt mutatják, hogy a nanotechnológia a kutatási fázisból egyre inkább a gyakorlati megvalósulás fázisába lép, és a kutatás ma már nagyrészt az alkalmazási tulajdonságok finom hangolására irányul.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György

Heidemeyer, P.; Schönfeld, S.; Conrad, U: Nanoskalige Partikel als funktionelle Füllstoffe – Einsatzgebiete, Herstellung und Verarbeitung. = GAK Gummi Fasern Kuststoffe, 59. k. 2. sz.. 2006. p. 96–102.

Zhao, H.; Li, R. K. Y.: Crystallization, mechanical and fracture behaviors of spherical alumina-filled polypropylene nanocomposites. = Journal of Polymer Science Part B, Polymer Physics, 43. k. 24. sz. 2005. p. 3652–3664.

Ristolainen, N.; Hippi, U.; Seppälä, J.; Nykkänen, A.; Ruokolainen J.: Properties of polypropylene/aluminum trihydroxide composites containing nanosized organoclay. = Polymer Engineering and Science, 45. k. 12. sz. 2005. p. 1568–1575.