

Nanokompozitok: egyre több van belőlük

Habár a nanoméretű anyagok alkalmazása lassabb, mint ahogyan a prognózisokban megjósolták, egyre több nanoanyagot tartalmazó alapanyag és keverék jelenik meg a piacon, és a fejlesztések is intenzíven folynak.

Tárgyszavak: nanokompozit; nanokaolin; nanoszilikát; PBT; PA; fluorpolimer; epoxigyanta; szén nanocsövek; éghetőség; vezetőképesség; autóipar.

Egy neves amerikai tanácsadó cég azt jósolja, hogy a nanoméretű anyagok forgalma a világon, 5 éven belül eléri a 10,3 millió tonnát – értékben a 20,5 milliárd USD-t – de a jelenlegi adatok azt mutatják, hogy a felhasználás ennél jóval kisebb ütemben bővül.

Kereskedelmi nanokompozitok

A kezdeti eufória után a feldolgozók keresték azokat az alkalmazási területeket, ahol a nanoanyagokkal a legnagyobb tulajdonságjavulás érhető el, annak figyelembevételével, hogy a nanoanyagok nem olcsók. Egyes gyártó cégek, pl. a **BASF** már a K'2004 kiállításon bemutatta *Ultradur High Speed B4300G2* jelű, nanoméretű töltőanyagot tartalmazó PBT poli(butilén-tereftalát) típusát, amelynek előnye az 50%-kal nagyobb folyóképesség. Ezt az előnyt jól ki lehet használni pl. a 8-fészes szerszámban fröccsöntött 1,5 g-os ISDN és DSL kapcsolók gyártásánál, amely a hagyományos PBT-ből nehezen fröccsönthető. Ez utóbbinál levegőzárványok keletkeztek a vékony bordákban, a szerszámban pedig lerakódások képződtek. Az új alapanyaggal a ciklusidő 25%-kal csökkent, és a szerszámban kevesebb beömlési pontra volt szükség. A BASF felületkezelés nélküli szerves nanotöltőanyagot használt, amely nem tartalmaz szilikátot.

Az amerikai **Nylon Corporation** négyféle, felületkezelt nanokaolinnal (50–300 nm) töltött PA 6 típust hozott forgalomba. Elsősorban a kertápoló gépek alkatrészeihez ajánlják, amelyeknél különösen fontos az ütésállóság és a benzintanknál a gázzáró tulajdonság. A 9020 PA 6 típusból fűvott benzintartálynak a PE-HD-hez képest 98%-kal, a PA 6-hoz képest 46%-kal jobb a gázzáró képessége. Az új anyag feldolgozási hőmérséklete lényegesen alacsonyabb, mint a „szuperszívós” PA 66 típusé, fényesebb a felülete, a vékonyabb fal kisebb tömeget jelent, és csökkenthető a ciklusidő is. A 9020

PA 6-ban alkalmazott nanoméretű kaolin nukleálószerként működik, és ez magyarázza a kedvező tulajdonságokat.

A nanoméretű töltőanyagok meglehetősen egyenlőtlen diszperziót képeznek, ha közvetlenül az ömledékbe keverik be azokat. A **Nylon Corp.** ezért *in-situ polimerizációval köti a töltőanyagot a polime molekulához*. Ebből az adalékból 2–3% elegendő a kedvező hatás eléréséhez, szemben a szokásos 12%-kal.

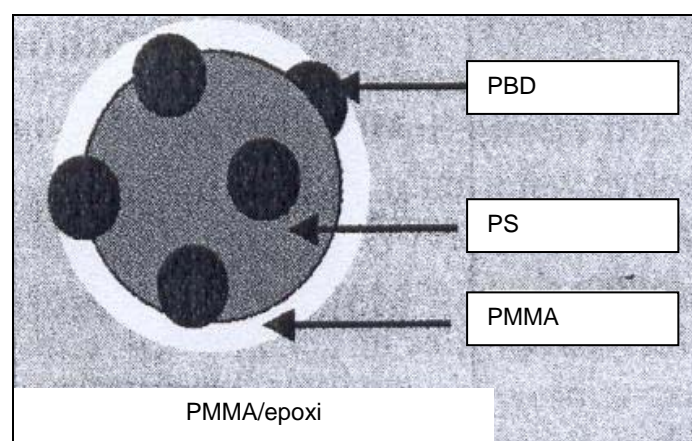
A belga **Domo** (Sint-Niklaas) *Tecnoline* márkanévű, 5% nanoszilikátot tartalmazó PP-PA 6 keverékét mutatta be. Ez versenyképes az *autó belsőtéri alkatrészeihez* bevált, hő- és karcálló PA 66-tal, vegyszerállósága eléri a sokkal drágább fluorpolimerekét. Az alkalmazott nanoszilikát kapcsolóanyagként működik az egyébként összeférhetetlen PP és PA között.

A megfelelő párosítású ötvözetek, pl. a 20%-nál kevesebb PP-t tartalmazó keverékek jól helyettesíthetik az üvegyönggyel töltött PA 6-t vagy az ásványi töltőanyagot tartalmazó PA 66-t. Ázsiában pl. ilyen kompaundokból *bőröndöket* fröccsöntenek, mert nem abszorbeálja a vízgőzt, nem vetemedik és ezért a tengerentúli szállításhoz is alkalmas. További előny, hogy a töltőanyag, szemben az üveggel, nem koptatja a szerzőt.

Az **Arkema Inc.** (King of Prussia, USA, PA), epoxigyantákhoz ajánlja a *Nanostrength* blokk-kopolimerjeit, amelyek a gyantához keverve saját maguk alakítják ki a nanoméretű doméneket. Ezzel növelik a szívósságot, megtartva az epoxigyanta magas üvegesedési hőmérsékletét, magas modulusát és jó hőállóságát, főleg az olyan alkalmazásoknál, ahol az epoxiréteg vastagsága a µm-es tartományba esik.

A *Nanostrength* kopolimerek két családja már Európában is kapható az **Arkema** francia vállalatánál. Mind a két család típusai három blokkból állnak: az *SBM* típus PS-ből, 1,4-polibutadiénből (PBD) és szindiotaktikus PMMA-ból (sPMMA), a másik típus egy szimmetrikus MMA kopolimer, amely egy központi poli(butil-akrilát) blokkból és az azt körülvevő PMMA oldalsó blokkokból áll.

Az *SBM* polimerek szerkezetét sematikusán – az elektronmikroszkópos felvételek alapján – az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra *Nanostrength* SBM polimer felépítése

Az **Arkema** a fenti kopolimerek előállításához egy új, szabadalmaztatott anionos technológiát használ, amellyel a PMMA magas szindiotaktikus szerkezettel állítható elő. Az sPMMA-nak nagyobb az üvegesedési hőmérséklete és a hőstabilitása, mint a normál PMMA-nak. A poláris MMA és az apoláris sztirol blokkok miatt a kopolimer sokféle polimerrel összeférhető, pl. az epoxigyantával, a PS-sel, a PC-vel, a PPE-vel a PVC-vel, a PVDF-fel, amelyekben határfelületet képző réteggként viselkedik. A hatásmechanizmus lényege, hogy amikor a *Nanostrength SBM*-et összekeverik egy polimerrel, amelyik legalább az egyik blokkal összeférhető, akkor igen kis doménekből álló nanoszerkezet jön létre.

A *Nanostrength SBM* típusokat 3–10%-ban kell a polimermátrixba keverni a megfelelő hatás eléréséhez.

Az SBM család típusai:

E20, E40 – epoxigyanták szívósságának növelésére

A123 – hőre lágyuló műanyagok (PPE, PC, keverékek) ütésállóságának növelésére

A250 – kiváló kompatibilizáló adalék

A012 – elasztomerek módosításához.

Nanostrength MAM család jelenleg egyetlen tagja a jól diszpergálható M22 – epoxiragasztókhöz és kompozitokhoz, valamint elektronikai alkalmazások céljára.

A nanokaolinnal töltött poliolefineket és nanokoncentrátumokat gyártó **PolyOne** azt ígéri a tervezőknek, hogy nem csak nagyobb mérettartást, azonos ütésállósághoz tartozó nagyobb merevséget, kisebb hőtágulási együtthatót és egyes esetekben hosszabb folyási utat biztosít a *Nanoblend* márkanévű termékével, hanem még egyéb előnyök is származnak ennek alkalmazásából. Olyan 60%-os nanokaolin koncentrátumot készítenek, amelyből 6-20%-ot adagolva, jól megválasztott tulajdonságú alapanyag állítható elő, például még kristályos anyagoknál is *50%-kal csökkenthető a zsugorodás*.

Újabban a műszaki műanyagok (PC/ABS, PA) kiváltását megcélozva sikerült elérni, hogy a poliolefinekhez hasonló folyóképességű, alacsonyabb üvegesedési hőmérsékletű, de azonos hőállóságú anyaggal, fele tömegű szerszámban vagy kétszeres félszekszámmal tegyék gazdaságosabbá a gyártást. A jó gázzáró képesség alkalmassá teszi csomagolóanyagként való felhasználásra is.

Nanoblend-del 30% hulladék keverhető be a friss anyagba, a tulajdonságok romlása nélkül.

Az autóalkatrészek gyártásánál gyakran 7-8 fajta anyagot rendelnek a különböző darabok gyártásához. Ez egy-két nanokoncentrátummal és egy alapanyaggal is megoldható, és ezzel tetemes megtakarítás érhető el.

A nanoméretű töltőanyagok alkalmazásával kapcsolatban azonban sikertelenségekkel is találkozhatunk: pl. a **Sattler KunststoffWerk** cég (Mühlheim am Main, Németország) nanoméretű kaolinnal töltött polikarbonáttal kísérletezett, de a darabok sárgás színe miatt a vevők – a megfelelő lángállóság ellenére – nem fogadták el az ebből gyártott kapcsolót.

A **Future Advanced Composites & Technology** (Kaiserslautern, Németország) cégnél abbahagyták a kísérleteket, amelyek során nanokaolint és mikroméretű titán-dioxidot kevertek be hosszú üvegszálal anyagokba, mert nem érték el a várt szinergikus hatást.

A megfelelő nanokaolin (nanoagyag) kiválasztása

A finom kínai agyag után a japánok a *halloysit kaolinnal* kezdtek foglalkozni. Megállapították, hogy ebben az alumínium-szilikátalapú agyag apró csövecskékből áll.

40 évvel később a **NaturalNano** a Salt Lake City-hez közeleső Dragon bányát hasznosító **Atlas Mining**-gal karöltve megtisztította a kiemelt kaolint. Ebben is találtak nanocsöveket, de ez a természetes változat – szemben a vegyileg kialakított szén nanocsövekkel – olcsó. A hasonló szerkezetek ugyanazokat az előnyöket biztosítják a keverékben, mivel a csövek nagy felületükkel szorosan összeépülnek a polimerrel. A **NaturalNano** cégnek sikerült az 50–100 nm külső átmérőjű csövek belső felületét bevonattal ellátni, ami további lehetőségeket ad a cső és a mátrix közötti reakciókra.

A nanokaolin legfontosabb alkalmazási területei: égésgátlás, ellenőrzött gyógyszeradagolás, antibakteriális kompaundok, vezetőképesség beállítása, rádiófrekvencia árnyékolás.

Ennél a kaolinnál nincs szükség a lemezsíretek szétválasztására (exfoliálás). Az ára magasabb, mint a lemezes terméké, de jóval alacsonyabb a szén nanocsöveknél.

A **NaturalNano** a **Colorado School of Mines**-szal (Golden, USA, CO) közös kísérleteket folytat a kaolin nanocsövekkel erősített politejsav (PLA) alapú csomagolóanyagok kidolgozására. Céljuk, hogy a nanoméretű töltőanyaggal a búzakeményítőből nyert lebomló műanyag mechanikai szilárdságát és üvegesedési hőmérsékletét emeljék, ami szélesebb alkalmazást nyit meg a PLA alapú műanyagok előtt.

Éghetőség csökkentése nanoméretű töltőanyagokkal

Már régebben felismerték a nanoanyagok égésgátló képességét. Az **Elementis Specialties** (Hightstown, USA, NJ) már 10 éve folyó kutatások alapján azt állítja, hogy a nanorészecskével olyan tulajdonságok érhetők el, amelyek hagyományos töltőanyagokkal lehetetlen volna. A cégnek 3 üzeme van az USA-ban. Ezek egyike a Newberry Springs-ben (Kalifornia) levő bánya, ahol lemezes szerves kaolint a *Smectite* agyagot nyerik ki, amelynek két formája van (*Bentonite* és *Hectorite*). A Bentonite-ben sok vas és kristályos szilikát van. Higroszkópikus, ami nagyon fontos éppen az éghetőség csökkentésénél, mivel a hőelvonó képessége nagy.

A *Hectorite*-nak nagyon kicsi az ásványtartalma és nem tartalmaz kristályos szilikátot. Kétfajta diszperzitást mutat; 20, illetve 80%-ban válnak szét benne a rétegek. Minél jobb az agyag szétesési hajlama, annál jobb lesz a lángállóság. Az egyik műszaki egyetemen kúpos kaloriméterrel mérték az égéshő csökkenésének arányát, de az UL-94 vizsgálat szerint nem tudták az osztályba sorolást elvégezni.

A nanotöltőanyagokat hagyományos égésgátlókkal (halogének, foszfortartalmú anyagok, fém-hidroxidok) kombinálva jó eredményeket értek el. Kérdés az, hogy en-

nek mi az oka és hogyan lehet felhasználni az ismereteket a hőfejlődés még hatékonyabb csökkentéshez. Kétféle mechanizmust feltételeznek: a gyökök befogását és a védőréteg-képződést. A vizsgálatok azt támasztják alá, hogy nagyon alacsony kaolintartalomnál a gyökök befogása működik, de nem jön létre kellő védőréteg. A védőréteg egyébként az anyagszállítást korlátozza és elszigeteli az alsó polimerréteget a hőforrástól, a hő ezért szétterjed ez alatt az idő alatt, és a polimer degradálódhat.

Megfigyelték továbbá, hogy a csúcshőmérséklet lecsengési sebessége (PHRR-peak heat release rate) függ a polimer mátrixtól. A PS, az EVA és a PA 6 esetén ez a csökkenés jelentős, 50-60%-os, 35 kW/m²-nél. A nagyobb kaolintartalomnál kialakul a védőréteg, amely vagy katalizál bizonyos reakciókat vagy egyszerűen fizikai hatása révén megfogja a bomlástermékeket, amelyek elősegítik az intermolekuláris és gyökös rekombinációs reakciókat. *A hathatós égésgátlás eléréséhez azonban az adalékok nanoszintű diszpergálása elengedhetetlen.*

Vezetőképesség javítása szén nanocsövekkel

A többrétegű (multifalú) szén nanocsövekről (MWNT- multiwall carbon nanotube) köztudott, hogy növelik a műszaki műanyagok vezetőképességét. A gyakorlatban jelenleg az *autók benzinellátó rendszerének O-gyűrűit* készítik ilyen adalékkal ellátott hőre keményedő fluorelasztomerből. Kutatók továbbá vizsgálják a korom és a kaolin nanocsövek keverékeit a szinergikus égésgátló hatás szempontjából.

A többrétegű szén nanocsövekkel már 1983 óta foglalkoznak. Az átlagosan 10 nm átmérőjű, 10 µm hosszú csöveket a **Hyperion Catalysis-nél** folyamatos, magas hőmérsékletű reakcióval állították elő gázfázisban, katalizátorok jelenlétében. A kb. 1000-szeres hosszúság/átmérő arányú csövek már kis koncentrációban is jelentősen növelik a műanyagok vezetőképességét.

Az autók üzemanyag-vezetékeinél fontos szempont, hogy elkerüljék az elektrosztatikus feltöltődést. Az eddig használt koromtartamú keverékek sok gondot okoztak az alkatrészek tervezésénél, ami most egy csapásra megszűnt.

A szén nanocsöveknek van még egy meglepő tulajdonsága is, hogy ellenáll az összenyomásnak. Ha egy korommal töltött O-gyűrűt összenyomnak, akkor a villamos ellenállás nő. Ennek az az oka, hogy a közönséges korom szerkezete nyomás alatt összetörik, míg a szén nanocsövek alkotta hálózat összenyomódva ezzel szemben még javítja is az elasztomer vezetőképességét.

A multifalú szénecsövecskék hatékonyabb égésgátlónak bizonyultak, mint a nanokaolin. Ennek magyarázata azonban még várat magára.

Összeállította: Perényi Ágnes

Many nano designs are still waiting in the wings. = Modern Plastics, 82. k. 12. sz. 2005. p. 41–43.

Nanofillers slow the burn. = Modern Plastics, 83. k. 1. sz. 2005. p. 26–29.

Nanoscale additive blends both compatibilize and toughen. = Plastics Technology, 52. k. 1. sz. 2006. p. 35.