

## A nanoanyagok alkalmazása

A mikrométer alatti méretű rendszerek alkalmazása, a nanotechnológia számos iparágban terjed. Nem kivétel ez alól a műanyagipar sem. A nanoméretű felületi védőrétegek és a nanoméretű töltőanyagok ma már az ipari gyártás részei. Ez a technológia azonban még a kezdeteknél tart, és sokat fog fejlődni. Bemutatjuk az ún. nanotöltőanyagok legújabb kínálatát, és bemutatunk néhány példát a nanotechnológia műanyagipari alkalmazásából.

*Tárgyszavak: nanoanyagok; nanoanyagok; statisztika; előrejelzés; csomagolóanyagok; záróképeség; égésgátlás; PP.*

A műszaki fejlesztés egyik fő iránya ma a nanotechnológia alkalmazása a legkülönbözőbb iparágokban. A fejlett ipari országokban már is nagy az érdeklődés a nanoanyagok iránt, és ez a következő évben meredeken tovább nő (1. táblázat). Néhány területen bevezették őket, pl. a szilíciumlapkák polírozásában, a textilkészítésben, a napvédő tejek alkotórészeként. A jövőben valószínűleg szerepet kapnak a gyógyszerek hatékonyságának növelésében, a világ legszegényebb térségeinek vízellátásában, a jobb hatásfokú energiatermelésben. A közeljövőben elsősorban a nanoméretű fémekre és oxidokra épülő eljárásokat fogják használni, de a következő egy-két évtizedben új nanoanyagok jelennek a piacon, pl. a dendrimerek és a monofalú nanoszéncsövek, amelyekből egyre többet fognak alkalmazni. A fő felhasználó az elektronikai ipar és az egészségmegőrző/kozmetikai ipar lesz, de az építőiparban és a többi iparágban is látványos lesz az igénynövekedés. *Az USA lesz a jövőben is a nanoanyagok legfőbb piaca.* Ezt Japán követi, ahol a legnagyobb az ilyen anyagok kutatására fordított egy főre jutó összeg. Az EU-n belül Németország, Franciaország és az Egyesült Királyság, Ázsiában Dél-Korea és Tajvan végez kutatásokat ezen a területen. A nanotechnológia jövőbeni alkalmazói között minden bizonnyal Kína is ott lesz.

*Nanoanyagot tekintik az olyan anyagot, amelynek mérete legalább egy irányban kisebb, mint 100 nm.* Ilyen lehet egy vékony réteg vagy egy szilárd részecske. A nanoméretű bevonatokat már ma is felhasználják a csomagolótechnikában, elsősorban a csomagolóanyagok és -eszközök áteresztőképességének csökkentésére. A nanorészecskék tulajdonságai elsősorban a felületi hatásoktól függenek. Különösen fontosak a részecskék között ható erők. Két 1  $\mu\text{m}$  alatti részecske között fellépő van-der-Waals erők pl.  $10^6$ -szor nagyobbak lehetnek, mint a rájuk ható nehézségi erő. Az ilyen kis

részecskéket ezért nagyon nehéz egymástól eltávolítani és pl. egy polimermátrixban elosztatni.

A nanoanyagok iránti érdeklődést jelzi az, hogy egyre újabb gyártók és gyártmányok jelennek meg a piacon. Ezek közül néhányat bemutatunk. Ismertetünk két gyakorlati példát is a nanotechnológia alkalmazására. Az egyik a csomagolóanyagok átteresztőképességének csökkentése, elsősorban nanoméretű bevonatokkal; a másik egy égésgátlót tartalmazó PP keverék csepegésének és füstképzésének visszaszorítása nanoanyag hozzáadásával.

1. táblázat

A nanoanyagok iránti várható igények a világ különböző térségeiben  
2003–2020 között millió USD-ben

Térség	2003	2008	2020
Észak-Amerika	276	1490	37 900
Nyugat-Európa	225	1067	23 100
Ázsia-Óceánia	215	1035	26 700
A világ többi része	4	58	2 300
Összesen	720	3650	90 000

## Új nanoanyagok a piacon

A piacon forgalmazott nanoméretű töltőanyagok elsősorban ún. szerves agyagok, nanoméretű rétegekből felépülő szilikátok (legtöbbször montmorillonit), amelyek rétegeit szerves vegyületekkel fellazítják, hogy a rétegek közé be tudjon hatolni a polimermátrix (interkaláció: a polimer beépül a rétegek közé; exfoliáció: a rétegek annyira eltávolodnak, hogy szétúsznak a mátrixban).

Az új technológia megjelenése óta kínálja aminnal, legtöbbször kvaterner ammóniumsóval felületkezelt nanoagyag töltőanyagait a **Nanocor** (Arlington Heights, Ill.) *Nanomer* és a kicsit később a piacra lépő **Southern Clay Products** (Austin, Texas) *Cloisite* márkanéven, amelyek por és mesterkeverék formájában is kaphatók. Ezek bentonitből származó alumínium-szilikátok, fő alkotójuk a montmorillonit nevű rétegszilikát. Maga a töltőanyag részecskéi kb. 100 nm átmérőjű lemezek, amelyek 10–100 vékony rétegből épülnek fel. A *Cloisite* nanoagyagokat diszperzió formájában is forgalmazzák bevonatok reológiai adalékaként; ezek gyakran többféle agyagásvány keverékéből készülnek.

A közelmúltban kezdett forgalmazni nanotöltőanyagokat az **Elementis Specialities, Inc.** (Hightstown, N. J.). A cég négyféle por alakú töltőanyagot kínál; a *105* és *107* jelű montmorillonit-, a *108* és *109* jelű hektoritalapú. A *hektorit* magnéziumtartalmú rétegszilikát, amelynek a montmorillonitnál jobb a hőállósága; feldolgozás közben kisebb annak a veszélye, hogy elősegíti a polimer degradációját. Ezért elsősor-

ban PVC-hez ajánlják, de PP-ben is jól bevált. A cég egy új szerves felületmódosítóval előállított „másodgenerációs” kísérleti termékeiből, a bentonitalapú *EA-3287*-ből és a hektoritalapú *EA-3300*-ból 5%-ot kevert hozzá félkemény PVC-hez. Az utóbbi átlátsósága feldolgozás után sokkal jobb volt, mint a hagyományos nanoagyagot tartalmazóé, de meghaladta az *EA-3287*-tel készített keverékét is.

Az **InMat, Inc.** (Hillsborough, N. J.) nanoagyagtartalmú védőbevonatok céljára készíti *Nanolok* szuszpenzióit. Legújabb „környezetbarát” *Nanolok PT* nevű szuszpenziója vizes közegű, a **Southern Clay** cég *Cloisite NA* agyagásványából és egy speciális szulfonált poliészterből készül. A száradás után *1–2 μm vastag bevonattal ellátott PET vagy BOPP fóliák kb. 1000-szer kevesebb oxigént eresztenek át*, mint a bevonat nélküliek, és egy ilyen bevonat egy 12 μm vastag EVOH záróréteggel egyenértékű.

A németországi **Fraunhofer Intézetekben** kifejlesztett *Ormocer* márkanévű anyagok szol-gél eljárással szintetizált hibrid polimerek. Az eljárásban szerves anyaggal módosított Si-alkoxidokat szabályozott körülmények között hidrolizálnak és kondenzálnak, és az eljárás végén egy térhálós szerkezetű szervesanyagot kapnak. Egyes típusokba kokondenzációval Ti-, Zr- és Al-alkoxidokat is beépítenek. A következő lépésben a szervesanyaghoz kötődő, polimerizációra képes csoportokat termikusan vagy UV-fénnyel iniciálva egymással reagáltatják. Ilyen módon szerves-szerves kopolimert kapnak. Egyes típusokban olyan szerves csoportok is vannak, amelyek nem vesznek részt a polimerizációban, hanem a termék későbbi felhasználásakor képesek vegyi reakcióra. A termékeket a mikroelektronikától az orvosi és fogorvosi ellátásig, a védőrétegektől az antisztatikus, antiadhezív, antireflexiós rétegeken át a ragasztógyártásig számos célra ajánlják.

A két évvel ezelőtt alapított **NaturalNano, Inc.** (Rochester, N.Y.) a természetben nanocsövecskék formájában előforduló *halloysit* nevű agyagásványt hamarosan forgalomba hozza granulált polimerkoncentrátumok formájában *Pleximer* márkanéven. Ez az alumínium-szilikát kb. 100 nm átmérőjű és 500–1200 nm hosszú finom csöveket alkot, amelyek bekeverésekor nem kell a töltőanyagot exfoliációnak alávetni. A különlegesen kezelt, szabadalommal védett eljárással előállított új nanotöltőanyagból 7%-ot (30% koncentrátumot) poliamidhoz keverve *a polimer húzómodulusa megduplázódott*.

A laboratóriumokban több éve foglalkoznak a szén alapanyagú és cső alakú nanotöltőanyagok fejlesztésével, amelyekről nagyon jó eredményeket várnak. A **Vorbeck Materials Corp.** (Jessup, Md) a **Princetoni Egyetemen** kifejlesztett eljárás szabadalmát vásárolta meg, amellyel multifunkcionális grafit nanolemezeket lehet előállítani. A *grafénnek* nevezett és *Vor-x* márkanévvel forgalmazandó töltőanyag-tól azt várják, hogy a mechanikai tulajdonságok mellett villamosan vezetővé tegye a polimert és a zárótulajdonságait is javítsa. Eddig többféle hőre lágyuló és hőre keményedő polimerbe (PET, PEN, PMMA, TPE, PC, PA, epoxigyanta) keverték be sikeresen. A töltőanyag kísérleti mennyiségben por és mesterkeverék formájában már most is hozzáférhető, de a gyártók elsősorban mesterkeverékként szándékozzák forgalmazni.

## Nanotechnológia a csomagolóiparban

Ahhoz, hogy egy árut hosszú ideig frissen tartsanak, megvédjék a környezeti hatásoktól és megakadályozzák a belőle származó illékony anyagok környezetbe távozását, a csomagolóanyag átteresztőképességét optimalizálni kell, azaz szabályozni kell mindenekelőtt az oxigén-, vízgőz- és aromaátteresztését. Az átteresztőképességet legtöbbször csökkenteni akarják, amit a legkönnyebben záró hatású bevonattal lehet elérni. A záróréteget koextrudálással, többrétegű fóliába épített záróréteggel, a felületre vitt néhányszor tíz nm vastag elemi fém- vagy oxidréteg felgőzölésével alakítják ki. Ilyen eljárásokat kb. 40 éve használ az ipar. A nm méretű szilárd részecskék, az ún. nanotöltőanyagok bekeverése a polimerbe (a polimerizáció során vagy utólagos extrudálással) az elmúlt évtizedben alakult ki. Az ilyen szilárd részecskéket gyakran oxigénabszorberekkel (scavenger) együtt alkalmazzák, mindenekelőtt italok forgalmazására használt palackok anyagában.

A műanyagok a csomagolóiparban már számos helyről kiszorították az üveget, és a következő cél a fémek helyettesítése. Ehhez el kell érni, hogy a műanyag ne eressze át az UV-fényt. Léteznek olyan műanyagok, amelyek 100%-ban megvédik az árut az UV-fénytől. Ezt szerves pigmenttel érik el, amelyet nanorészecskék formájában polimer kötőanyaggal visznek fel a felületre. Vannak olyan nanoanyagok, amelyek kiszűrik az UV-fényt, de átteresztik a látható fényt, és ilyenkor a palack – pl. a söröspalack – fala átlátszó marad, amit a sörivők többsége kívánatosnak tart.

Számos áru azonban a látható fényre is érzékeny. Az ilyen árut tartalmazó csomagolóeszköz fényátteresztése akkor is jelentősen csökken, ha csupán „leheletvékony” alumíniumréteget visznek fel rá, amelyen keresztül még átlátszó marad az edény fala. A felgőzölt vékony fémréteg mechanikailag sérülékeny, ezért az ilyen csomagolóeszközre még egy külső védőfóliát is felragasztanak, amely tovább javítja a záróképességet. Fémalumínium helyett néha alumínium- vagy szilícium-oxidot gőzölnek a felületre. Ezek is jó záróképességet eredményeznek, de átteresztik a látható fényt. Az átteresztőképességet csökkentő technológiákról a 2. táblázat ad áttekintést.

A többrétegű fóliákba beépített zárórétegekkel már hosszú idő óta gyártanak csomagolóeszközöket, amelyekkel sikerült a fóliák átteresztőképességét csökkenteni. Az elmúlt évek kutatásainak eredményeképpen azonban ma már jobban ismerik a nanorendszerek transzportfolyamatait, és a közeljövőben várhatóan a „közönséges” csomagolóanyagok záróképessége is jelentős mértékben javulni fog.

A nanotechnika révén a jövőben tökéletesebben lehet majd kiüríteni a csomagolóeszközök tartalmát. Becslések szerint az élelmiszerek, a tisztítószeres és a kozmetikumok kb. 20%-a marad vissza a palackban vagy a tubusban. Egy új felfedezés alapján plazmakezeléssel hoznak létre a belső felületen egy nanométer vastagságú réteget, amely felére csökkentheti a veszteséget.

Meg kell azonban jegyezni, hogy minél kisebbek a részecskék, annál drágább a technológia. A nanotechnológia alkalmazása előtt tehát minden esetben meg kell vizsgálni, hogy nyújt-e valódi előnyöket a hagyományos technológiához képest.

Csomagolóanyagok záróképeségének javítására alkalmazott  
nanotechnológiák

Eljárás	Anyagkombinációk	Oxigénzáró képesség javulása	Vízgőzzáró képesség javulása	Aromazáró képesség javulása	Fény- áteresztés <sup>1/</sup> csökkenése
Vékony Al- réteg felvite- le	PET, PP hordozófólia, 30–80 nm Al-réteg, PE fedőfólia	50–500- szoros	10–200- szoros	4–10-szeres	100-szoros
Vékony oxidréteg felvitele	PET, PP hordozófólia, 20–80 nm AlO <sub>x</sub> vagy SiO <sub>x</sub>	10–500- szoros	5–100-szoros	4–10-szeres	nincs javulás
Nanoanyag töltőanyag bekeverése	exfoliált részecskék PA6 vagy PET mátrixban	2-szeres	2-szeres	nincs adat	nincs javulás

<sup>1/</sup> látható fény.

### Csökkentett éghetőségű PP profilok füstképzésének mérséklése nanoagyaggal

A **Rehau** cég gyártmányai közé tartoznak a PC+ABS keverékből extrudált halogénmentes csökkentett éghetőségű profilok, amelyekbe égésgátlóként szerves foszforvegyületet kevernek. A cég fejlesztőiben felmerült, hogy PP-ből is gyárthatnának hasonló profilokat, amelyek éghetősége hasonlóan csekély vagy még kisebb lenne. Égésgátlóként az ammónium-polifoszfátot (APP) választották ki, amely évek óta bevált a PP éghetőségének mérséklésére. Ennek az égésgátlónak érdekes a védőmechanizmusa: tűz hatására pórusos, habszerű kokszerűteget hoz létre a polimer felületén, amely csökkenti a hővezetést és elzárja a mélyebb rétegeket az oxigéntől, így megakadályozza a tűz terjedését a polimer belső tömege felé. A kiválasztott APP nem befolyásolja a PP feldolgozhatóságát.

A kocszos védőréteg képződését szinergetikus adalékokkal, pl. szilikát- vagy bórtartalmú adalékokkal lehet fokozni. A fejlesztők *szilikátadalékként szerves nanoagyagot alkalmaztak*, amelynek önmagában is van számos kísérletben megfigyelt égésgátló hatása. Jótékony hatását az UL 94 szabvány szellemében végzett előkísérletek is igazolták (3. táblázat). (Az UL 94 szabvány szerint a függőleges próbapálca alsó végét gyújtják meg gázlánggal, majd mérik a gyújtás utáni égési időt, közben megfigyelik, csepeg-e égés közben a próbatest és meggyújtják-e a cseppek a pálca alá helyezett selyempapírt.)

A továbbiakban a PP/APP és PP/APP/nanoagyag (PP/APP/NA) keverékeket a halogénmentes égésgátlót tartalmazó PC+ABS keverékkel hasonlították össze. Az éghetőségi tulajdonságokat a 10 évvel ezelőtt bevezetett ún. *kónuszos kaloriméterrel* mér-

ték, amelyet az *ASTM E 1354*, az *ISO 5660*, a *NFPA 264A* szabvány ír le. (Lényege, hogy a vizsgálandó anyagból készített 10x10 cm-es lapot vízszintes helyzetben a kónuszos sugárzó test alján lévő mérlegre helyezik, és mérés közben folyamatosan mérik a tömegváltozást. A beállítható intenzitású sugárzó test felmelegíti a próbatestet, a fejlődő gázokat nagyfeszültségű szikra gyújtja meg. Égés közben folyamatosan mérik a felszabaduló hőmennyiséget, az elvezetett füstön áthatoló fényt, az égésgázok összetételét. Az égést a hőfejlődés maximumával, átlagával és az összes hőmennyiséggel jellemzik.) A 4. táblázat az éghetőségi jellemzőket mutatja különböző hőszugárzóteljesítmény mellett.

3. táblázat

A PP/APP és a PP/APP/nanoagyag keverékek UL 94 szabvány szerint végzett előkísérletekben mutatott éghetőségi tulajdonságai

Jellemzők	PP/APP	PP/APP/nanoagyag
A pálca vastagsága, mm	1,5	1,5
Gyújtás időtartama, s	60	60
A gyújtás utáni égés időtartama, s	>30	7
Cseppképződés	van	nincs
Papír meggyullad	igen	nem
Eredmény	nem kielégítő	kielégítő

4. táblázat

A PC+ABS és a PP/APP/NA keverékek éghetőségi jellemzői kónuszos kaloriméterben mérve

Jellemző	Egység	30 kW		50 kW		70 kW	
		PC+ABS	PP/APP/NA	PC+ABS	PP/APP/NA	PC+ABS	PP/APP/NA
T <sub>gyull</sub>	s	256	71	78	21	30	14
HRR <sub>max</sub>	kW/m <sup>2</sup>	99	61	239	178	443	220
THR	MJ/m <sup>2</sup>	92	0,9	98	125	108	145
CO 6 min	kg/kg	0,13	0	0,13	0,06	0,14	0,05
CO <sub>2</sub> 6 min	kg/kg	1,77	0	1,60	3,26	1,65	2,72
Égési idő	s	1122	86	1105	1968	729	1524

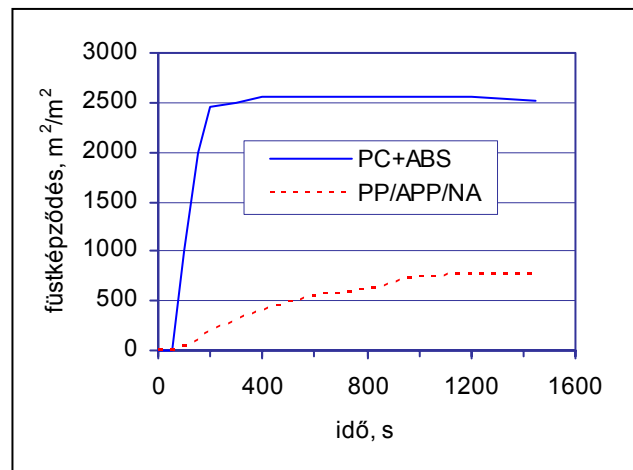
T<sub>gyull</sub> = gyulladásig eltelt idő, HRR<sub>max</sub> = hőfejlődés maximuma, THR = összes felszabaduló hőmennyiség.

A PP minták minden esetben hamarabb gyulladtak meg, mint a PC+ABS minták, de a különbség a sugárzás intenzitásának növekedésével erőteljesen csökkent. A hőfejlődés maximuma fordított viszonyt jelez: kis sugárzási teljesítmény mellett (ha

csökkentéssel is) a PP hőleadása volt kisebb, és a különbség a sugárzás erősségével erőteljesen nőtt.

Igen nagy volt a különbség a két keverék füstképzésében. A PC+ABS a gyulladáshoz gyorsan elérte a maximális értéket, és ezután már nem változott. A PP/APP/NA füstképzése csak lassan nőtt, és a vizsgálat végére is csak a másik minta kb 1/3-át érte el (1. ábra).

A mechanikai tulajdonságokat az 5. táblázat tartalmazza. Ebben feltüntették egy ütésálló PP-vel készített keverék tulajdonságait is.



1. ábra A keverékek füstképzése 50 kW sugárzási teljesítménnyel

5. táblázat

A PC+ABS és két PP/APP/NA keverék mechanikai tulajdonságai

Tulajdonság	Egység	PP/APP/NA (normál PP)	PP/APP/NA (ütésálló PP)	PC+ABS (halogénmentes)
Húzómodulus	MPa	2324	2250	2750
Charpy ütésállóság*	kJ/m <sup>2</sup>	26	nem törik	270
Charpy ütésállóság**	kJ/m <sup>2</sup>	3,5	10,0	45
Éghetőség (UL 94) 1,6/3,2 mm vastagság	fokozat	V-0	V-0	V-0
Izzóhuzalos próba	°C	960	960	960
Sűrűség	g/cm <sup>3</sup>	1,06	1,07	1,17

\* hornyolatlan próbatesten 23 °C-on mérve, \*\*hornyolt próbatesten 23 °C-on mérve.

A PP-alapú keverékek húzómodulusa kisebb a PC+ABS keverékénél, ami lehet előnyös is, hátrányos is, a felhasználási céltól függően. A normál PP-ből készített keverék ütésállósága (hornyolatlan próbatesten) csak tizede a PC-alapú keverékének,

de az ütésálló PP-keverék nem is tört el. A PP keverékek hornyolt próbatesten mért ütésállósága egyértelműen kisebb, mint a PC keveréké. Az éghetőségi jellemzők egyenértékűek (de mint bemutattuk, a PP füstképzése sokkal kisebb). A PP-keverékek könnyebbek. Következtetés: a halogénmentes és nanoagyagot tartalmazó PP keverékek alkalmazása olyan extrudált profilok (vagy fröccsöntött termékek) gyártásakor előnyös, ahol törekedni kell az esetleges tűznél a kisebb füstképzésre és a csekélyebb hőfejlődésre.

Összeállította: dr. Pál Károlyné

Nanomaterials. = Macplas International, 2005. máj. 2. sz. p. 13–14.

Manolis Sherman, L.: Nanocomposites. = Plastics Technology, 53. k. 5. sz. 2007. p. 76–93.

Herstellungsverfahren für ORMOCER®e. = [www.isc.fraunhofer.de/alteseiten/-ormocere/o1.html](http://www.isc.fraunhofer.de/alteseiten/-ormocere/o1.html)

Langowski, H.-Ch.; Agulla, K.: Nanocomposites in Packstoffen. = KunstStoff Trends, 7. k. 4. sz. 2007. p. 16–18.

Steffl, U.; Reinemann, S.: Flammwidrigkeit extrudierter Profile verbessern. = Kunststoffe, 97. k. 5. sz. 2007. p. 86–90.