

## 3.2 | Nanokompozitok előállítása, szerkezete, 1.1 | éghetősége és alkalmazása

*Tárgyszavak: réteges szilikát töltőanyag; nanokompozit; előállítás; szerkezet; hőstabilitás; éghetőség; vizsgálat; autóiipari alkalmazás.*

### Réteges szilikát töltőanyaggal készített nanokompozitok

A nanokompozitok kétfázisú anyagként írhatók le, ahol a nanoméretű ( $10^{-9}$  m) töltőanyag polimermátrixba ágyazódik be. A nanokompozitok előállítására használt szilikátok réteges szerkezetűek, ahol a rétegvastagság kb. 1 nm. A rétegek egyéb méretei mikrométer nagyságrendűek, ezért a töltőanyag hossz/vastagság aránya nagy, több mint 1000. A rétegek szorosan, kis rést hagyva helyezkednek el egymás mellett. A rétegeken belüli izomorf helyettesítés ( $Mg^{2+}$  helyettesíti az  $Al^{3+}$  iont) negatív töltéseket generál, amit alkáli vagy alkáliföldfém kationok egyenlítenek ki (1. ábra).

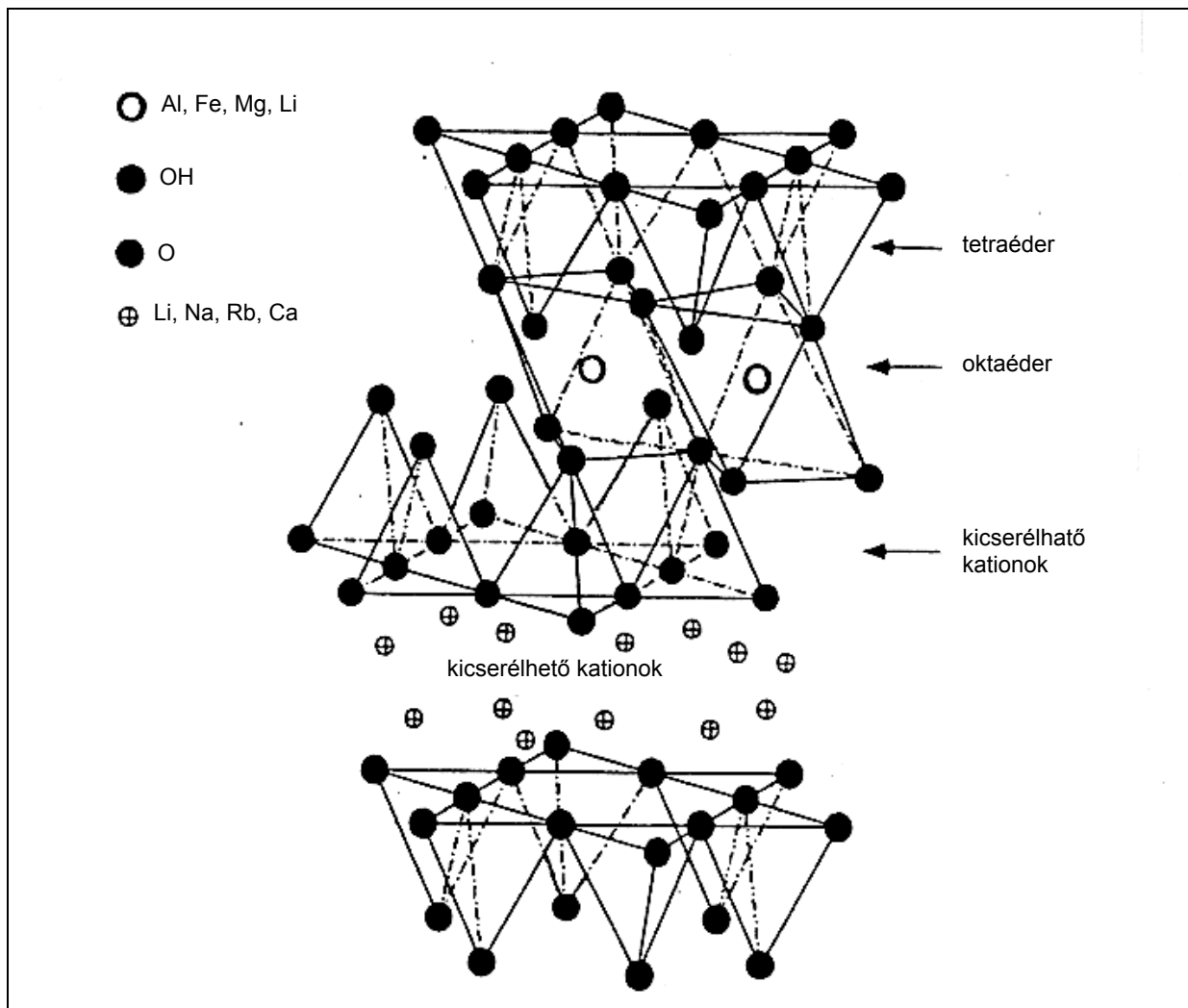
A rétegek közti szerves kationok más kationokkal is helyettesíthetők. Az alkil-ammóniumionok pl. növelik a rétegek közötti távolságot, és csökkentik a töltőanyag felületi energiáját. Ezért ezek a módosított töltőanyagok (vagy szerves agyagrészecskék) jobban összeférnek a polimerrel, így a nanokompozit könnyebben előállítható. A leggyakrabban használt réteges szilikátok a montmorillonit, a hektorit és a szaponit.

### A nanokompozitok előállítása

Szilikát nanokompozitok előállítására számos módszer létezik, de leginkább három eljárást alkalmaznak.

#### *In situ polimerizáció*

Ez volt az első eljárás polimer (PA 6/agyag) nanokompozitok előállítására (2. ábra). A módosított szilikátok a folyékony monomerben vagy a monomeroldatban duzzadnak. A monomer a szilikátrétegek közé vándorol, és a polimerizáció a rétegek közt játszódik le hő, sugárzás vagy iniciátor hatására. A monomer okozta duzzadás előtt az iniciátor már a rétegeken belül helyezkedik el.

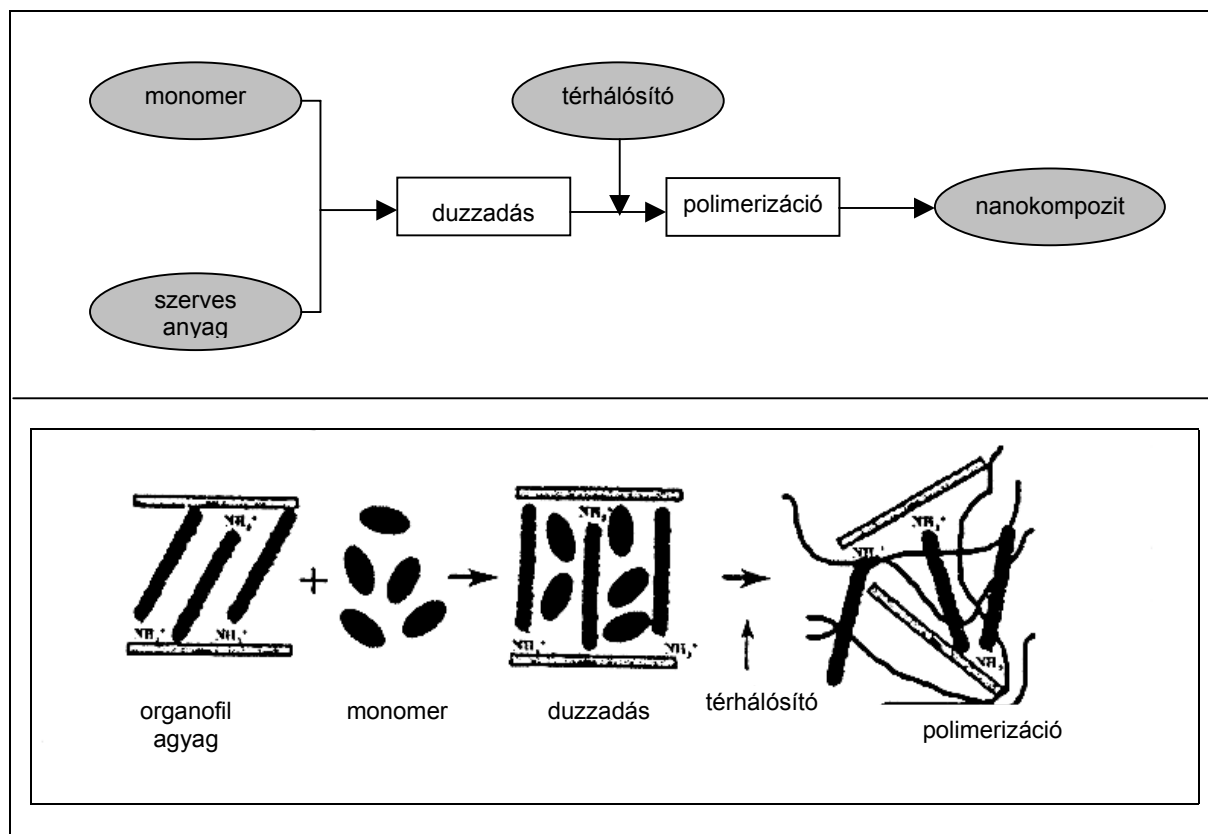


1. ábra. A réteges szilikát szerkezete

### Oldószeres módszer

A szintézishez poláris oldószert használnak. Az eljárás hasonlít az in situ polimerizációhoz. A 3. ábra mutatja a szintézis különböző lépéseit. A poláris oldószerben (toluol vagy N,N-dimetil-formamid) az agyagrészecskék megduzzadnak. Ehhez az oldathoz adják az oldott polimert, amely beékelődik az agyagrétegek közé. Az utolsó lépésben vákuum alatt elpárologtatják az oldószert. Ezzel az eljárással PE-HD vagy poliimid nanokompozitok állítanak elő.

Az eljárás legfőbb előnye, hogy lehetőséget nyújt kis polaritású vagy egyáltalán nem poláris polimeralapú nanokompozitok előállítására. Ipari alkalmazása viszont nehézségekbe ütközik, mivel az eljárás során nagy mennyiségű oldószert kell használni.



2. ábra. Az „in situ” polimerizáció

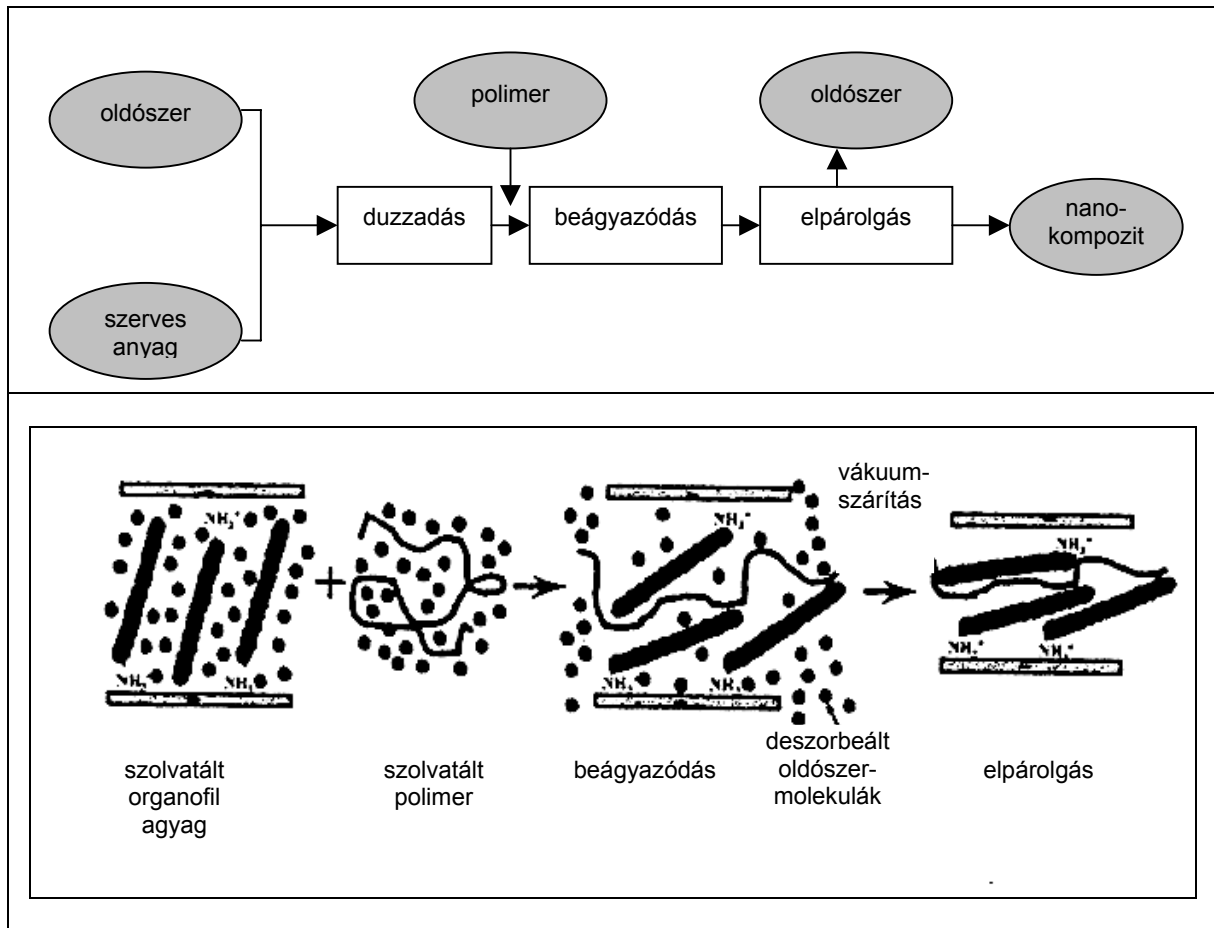
### Ömledékes eljárás

Az eljárás lényege, hogy az ömledékállapotban lévő, hőre lágyuló polimer összekeverik az agyagásványokkal, aminek következtében optimális a polimer–agyagrészecske kapcsolat (4. ábra). Az interkaláció (beágyazódás, rétegeződés) során a polimerlánc konformációs entrópiája jelentősen lecsökken. Az ömledékes eljárás egyre népszerűbbé válik az iparban. A nanokompozitok ugyanis extrudálással sikeresen gyárthatók, az alappolimerek skálája széles – a poláris PA 6-tól az E/VAC-on keresztül a polisztirolig terjed. A legnagyobb mennyiségben használt poliolefinok interkalációját viszont kevésbé sikerült megvalósítani ezzel a módszerrel.

### A nanokompozitok szerkezete és tulajdonságai

#### Szerkezet

Ha réteges szilikátokat polimerben diszpergálnak, a komponensek (polimer, szilikát, szerves kation) természetétől függően a nanokompozitok három fő típusa képződik (5. ábra).



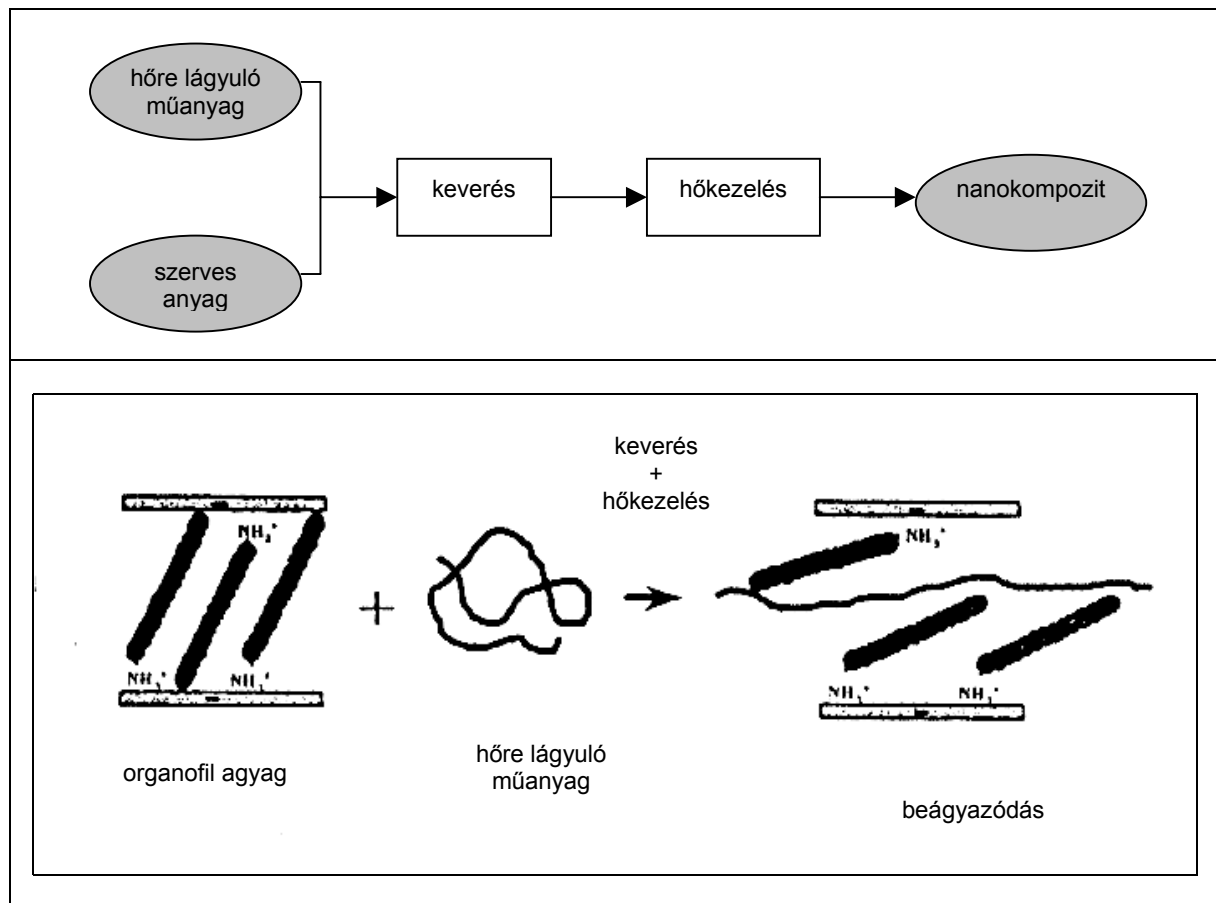
3. ábra Oldószeres előállítás (A fekete pontok az oldószermolekulákat jelölik)

Ha a polimer nem tud beágyazódni a szilikátlemezek közé, akkor mikrokompozitok alakulnak ki. Ez a fázisszevárált kompozit hasonló tulajdonságokkal rendelkezik, mint a hagyományos mikrokompozit.

Interkalációs szerkezet akkor alakul ki, amikor az egyedi polimerláncok beágyazódnak a szilikátrétegek közé („szendvicsszerkezet”).

Rétegszétváláskor a szilikátlemezek diszpergálódnak a folytonos polimermátrixban. Ez esetben a polimer/agyagrészecske kapcsolat teljessé válik, a lemezek teljes felületükkel érintkeznek a polimerrel. Ez a mechanikai és fizikai tulajdonságok jelentős megváltozásához vezethet.

A nanokompozitok szerkezetének vizsgálatára kétféle analitikai módszert használnak. Az XRD (röntgendiffrakció) a rétegek közötti távolság alapján azonosítja az interkalációs szerkezetet. A polimerláncok beágyazódása növeli a rétegek közötti távolságot, ami a diffrakciós csúcs kisebb szögek felé való eltolódásával jár (6. ábra). A vizsgálatnál a Bragg törvényt ( $\lambda=2d\sin\theta$ ) alkalmazzák, ahol  $\lambda$  a röntgenhullám hossza,  $d$  a rétegek közötti távolság és  $\theta$  a diffrakciós szög. Ha a rétegek közötti távolság túl nagy, akkor használják a TEM (transzmissziós elektronmikroszkóp) analízist.



4. ábra. Ömledékes eljárás

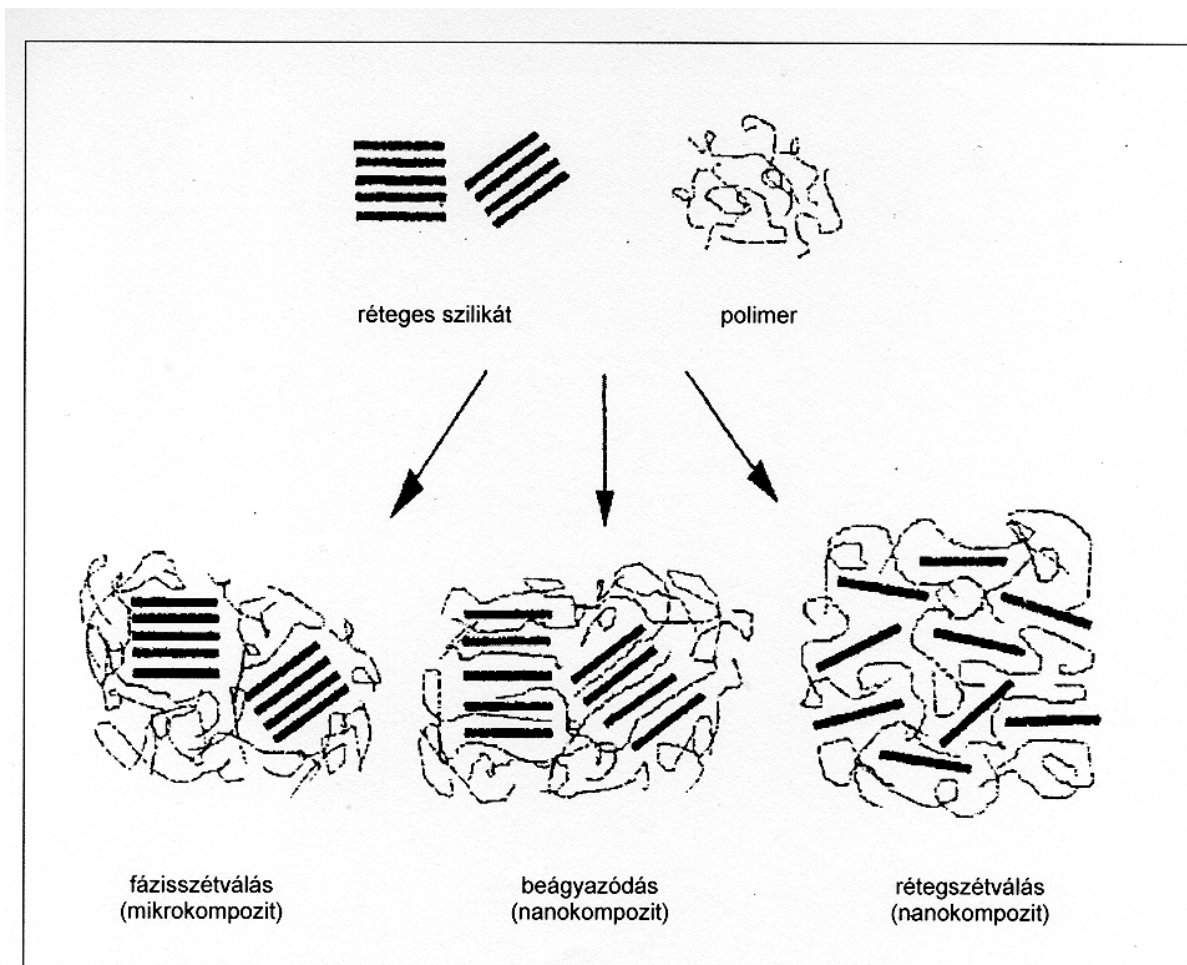
### Hőstabilitás

A nanokompozitok tulajdonságai jobbak, mint a tiszta polimeré. A módosított szilikáttartalom általában 2-10 % (m/m). Jobbak a húzó, nyomó, hajlító, törési, áteresztési, vegyszerállósági, optikai és ionos vezetőképességi tulajdonságok. Kis töltési fok mellett is nő a termikus stabilitás és csökken az ég-  
hetőség.

A polimerek *hőstabilitásának* meghatározásához gyakran használják a termogravimetriát (TGA). A polimer tömegvesztése a hőbomlás hatására keletkező gáznemű anyagok eltávozásának következménye, amit a készülék a hőmérséklet függvényében mér. A bomlás oxidációmentes, ha a mérést inert gázban (hélium, nitrogén) végzik. Ha levegőn vagy oxigénben zajlik a mérés, akkor a bomlás oxidatív.

A 7. ábrán egy térhálós poli(dimetil-sziloxán) TGA felvétele látható. Összehasonlítva a nanokompozit (10% agyagásvány) és a töltetlen polimer TGA görbéit, megállapítható, hogy a nanokompozit bomlása magasabb hőmérsékleten következik be. A nanokompozit 50%-os tömegvesztése 140 °C-kal to

lódik el. A nanokompozitok jobb hőstabilitása annak köszönhető, hogy az illékony komponensek (kismolekulájú ciklikus sziloxánok) diffúzióját az agyaglemezkek gátolják.

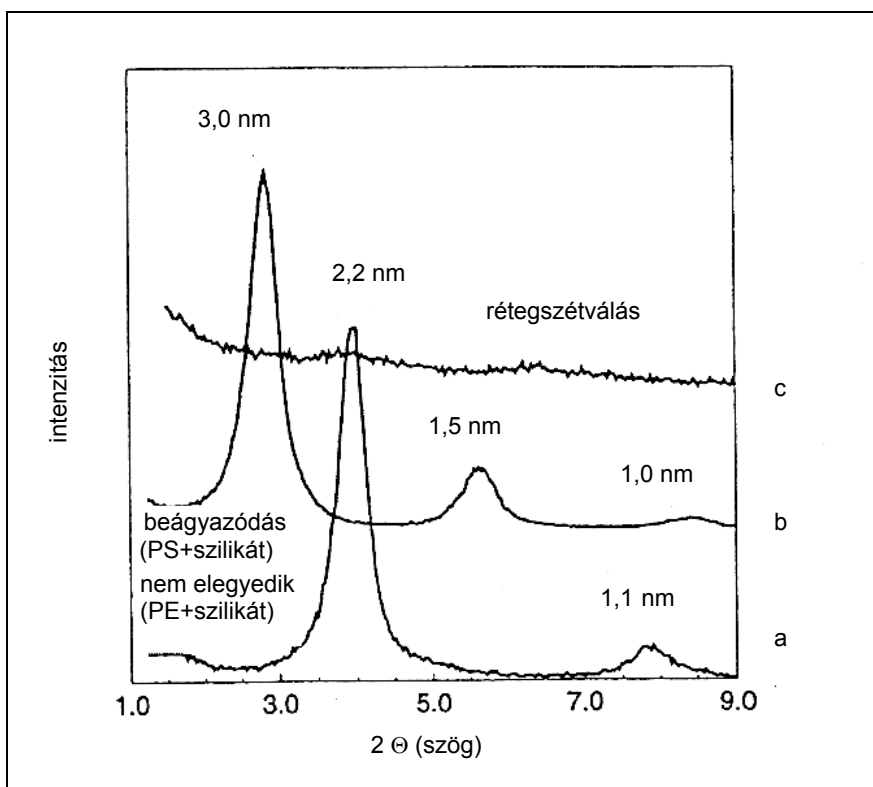


5. ábra Lehetséges polimer/réteges szilikát szerkezetek

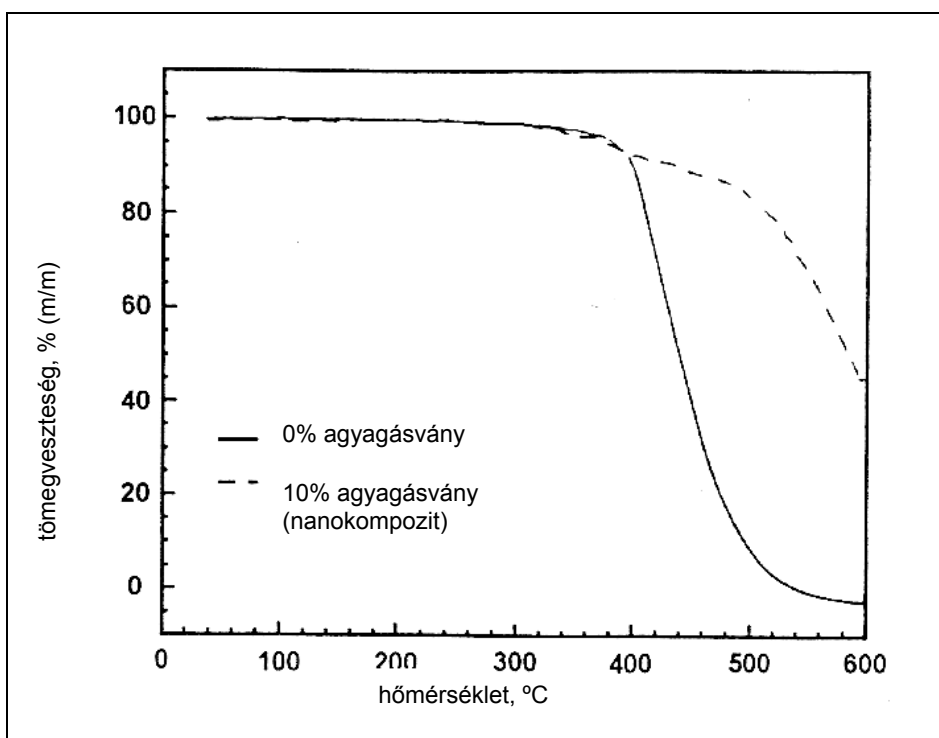
Nagyon vonzó az ipar számára, hogy a nanokompozitokban a kis töltőanyag-tartalom is jelentős javulást idéz elő a hőstabilitásban, mivel a termék így olcsóbb, könnyebb és gazdaságosabban dolgozható fel.

### Éghetőség

A polimerek egyik fontos tulajdonsága a csekély éghetőség, amelyet a többféle módon lehet megvalósítani. Vannak kémiai felépítésükből adódóan önmagukban nehezen égő polimerek, mint pl. PVC és a fluorpolimerek. Más polimerek éghetőségét adalékanyagokkal, pl. alumínium-hidroxiddal, magnézium-hidroxiddal, brómozott szerves vegyületekkel vagy hő hatására duzzadó anyagokkal lehet csökkenteni. Ezek a megoldások azonban számos esetben hátránnyal járnak. Így pl.



6. ábra Jellemző XRD felvétel szilikátokat tartalmazó polimerekről



7. ábra Térhálós poli(dimetil-sziloxán) elasztomer TGA felvétele

- alumínium- és magnézium-hidroxidból nagyon nagy mennyiséget kell beadagolni a polimerbe, kábelek és vezetékek esetén a megfelelő égésgátláshoz több mint 60 %(m/m)-t,
- nagy töltési aránynál a sűrűség megnő, a termék merev lesz, a mechanikai tulajdonságok gyengék, a bekeverés és az extrudálás problémákkal jár.
- a duzzadó rendszerek viszonylag drágák, elektromos alkalmazásuk korlátozott.

Az anyagok új osztályával, a nanokompozitokkal kiküszöbölhetők a hagyományos égésgátló rendszerek ezen hátrányai.

A polimerek égési tulajdonságainak univerzális vizsgálatára szolgál a szabványos kúpos kaloriméter. A mérés során az oxigénfogyasztást határozzák meg. Az elv azon alapul, hogy a levegőből elhasznált oxigén és a hőkibocsátás mennyisége között állandó kapcsolat van. A készülékkel a hőkibocsátás sebessége, a maximális hőkibocsátás, a gyulladási idő, a teljes hőkibocsátás, a tömegveszteség sebessége, az átlagos CO-hozam is mérhető.

PA 6, polisztirol és PP nanokompozitok égésgátlásának mérésekor kiderült, hogy 2-5 % agyagásvány-tartalom hatására a maximális hőkibocsátás erősen csökkent a tiszta polimerekéhez képest. PA 6 esetében 2 és 5 %-nál ez a csökkenés 32, illetve 63% volt. Az égéssel járó tömegveszteség sebessége ugyancsak jelentősen csökken.

A nanokompozitok égésgátlásának mechanizmusa részletesebben tanulmányozható egy sugárzó hővel elgázosító berendezésben (radiative gasification technique). A kúpos kaloriméterhez hasonló berendezésben, nitrogénatmoszférában végzik a pirolízist, a valódi tűzben tapasztalt nagyságrendű hőáramlás mellett. Videokamerával felveszik a pirolízis és az elszenesedés folyamatát. A gyulladást megelőző felmelegedéskor a tiszta PA 6 és a nanokompozit felületén vékony, elszenesedett réteg alakul ki. Az égés korai szakaszában a szénréteg letörik a PA 6 felületéről, míg a nanokompozit felületéről nem. Ez a védőréteg az égés során tovább nő. A szénréteg TEM analízisével kimutatták, hogy azon 1 nm vastag szilikátréteg alakul ki, vagyis a delaminált PA 6 nanokompoziton belül a gázfejlődés során az agyagrészecskék átalakulnak. A nanokompozit fázisátalakuláson megy keresztül, a delaminált szerkezet interkalációs szerkezetté válik a polimer termikus degradációja által.

A kialakult nanokompozitszerkezet erősíti a szénréteget, és javítja annak gázzáró tulajdonságait. A többrétegű szilikát kitűnő szigetelőként és az anyagvándorlással szemben záróanyagként működik, gátolja a gáznemű komponensek eltávozását a polimer égése során, így csökken az égésből származó gázok mennyisége.



## **A nanokompozitok alkalmazása**

A polimer nanokompozitok kereskedelmi bevezetése nem olyan gyors, mint ahogy korábban várták, annak ellenére, hogy jelentős az érdeklődés és a fejlesztés ezen a területen. Ez különösen igaz az autóiparban.

A General Motors cég poliolefinbázisú nanokompozitokat használ gépjárművek külső alkatrészeihez. A Safari és Astro típusú gépkocsikban a fröccsöntött TPO nanokompozit alkatrész 2,5% nanorészecskét tartalmaz. Ezzel az anyaggal a 15%-ban talkummal töltött PP-t helyettesítik. Az alkatrész kis térfogatú és könnyen felszerelhető. A nano-TPO kompozittal (gyártja Basell) 7-8%-os tömegcsökkentés érhető el a talkumos PP-hez képest. Az új alkatrésznek jobb a hideg ütés-hajlító szilárdsága és a felületi minősége. A Basell anyag magasabb árát kárpótolja a kisebb tömeg és a többi költségcsökkentő tényező. A nano-TPO alacsonyabb hőmérsékleten dolgozható fel, mint a talkum-PP, csökken a ciklusidő és a felületi hibák száma. A kisebb töltőanyag-tartalom simább felületet ad, és növeli a karcállóságot.

**(Dr. Lehoczki László)**

Beyer, G.: Nanocomposites – a new concept for flame retardant polymers. = Polymer News, 26. k. 11. sz. 2001. p. 370–378.

Big step for nanocomposites in automotive exteriors. = Plastics Technology, 2001. 10. sz. [www.plasticstechnology.com](http://www.plasticstechnology.com), 2002. márc. 4.