

Nanokompozitok előállítása és alkalmazása

Napjainkban a nanokompozitok piaca még viszonylag kicsi, azonban a kompaundokat és alkalmazásukat gőzerővel fejlesztik. A nanoméretű töltőanyagokat kombinálják a hagyományos töltőanyagokkal, ami olcsóbbá teheti az egyébként drága kompozitokat.

Tárgyszavak: nanokompozit; kompaundáló extruder; poliamid; epoxigyanta; autóipar; elektronika; tokozógyanta.

Nanokompozitok előállítása extruderrel

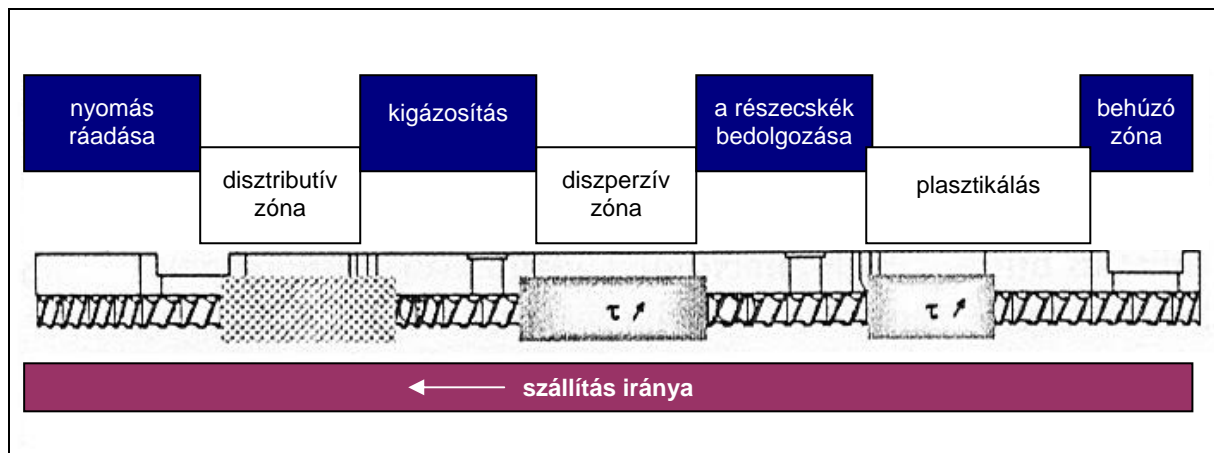
A nanokompozitok előállítására sokféle technológia áll rendelkezésre, mint pl. az *in situ polimerizáció* vagy a *szol-gél módszer*, de leggazdaságosabb mégis a műanyagiparban gyakran használt extruderes kompaundálás lenne, amely folyamatos technológia és számos félkész termék előállítására is alkalmas. Az extrúzió megszokott eljárás töltőanyagok és adalékok bevitelére. A nanokompozitok előállításánál azonban nem egyszerűen „bedolgozásról” van szó. A nanoméretű töltőanyag-részecskék rendkívül nagy fajlagos felületük miatt erős kölcsönhatásban állnak egymással, agglomerálódnak, és a várt előnyös mechanikai tulajdonságok csak akkor jelentkeznek, ha a töltőanyag-részecskéket gyakorlatilag „egyedileg” sikerül diszpergálni a műanyag mátrixban (úgynevezett „exfoliált” állapot a nanoanyag töltőanyagok esetében). Ez nem egyszerű feladat, és különösen nehéz reprodukálható minőségű terméket előállítani.

Kompaundáló extruder felépítése

Egy vizsgálat során kétszigás extruderben (**Berstorff, ZE 25x44**) kísérelték meg az optimális folyamatparamétereket beállítani. Ebben a berendezésben a csiga szegmentált, tehát tetszés szerinti csigakonfigurációk állíthatók össze. A csigageometria mellett vizsgálták a feldolgozási paraméterek (fordulatszám, hőmérsékletprogram, feldolgozási ciklusok száma) hatását is. A részlegesen kitöltött csigaszakaszoknál (pl. a szállító és a gyúróelemeknél) a fordulatszám összefügg a tartózkodási idővel. A viszkozitás közvetlenül összefügg az anyaghőmérséklettel: minél alacsonyabb a hőmérséklet, annál nagyobb a viszkozitás. A nagyobb viszkozitás pedig nagyobb nyíró feszültséget jelent, vagyis jobban széttörnek a töltőanyag-agglomerátumok.

A nanokompozitok előállításához a kétszigás extruder megszokott zónái mellett (behúzó, kompressziós és kihordó) diszperzív és disztributív (szétosztató) zónákra is szükség van (*1. ábra*). A diszperzív zónába gyúróelemeket építenek be, mert ahhoz,

hogy az agglomerátumok széttörjenek, a mechanikai energiát be kell vinni az ömledékbe. Kétféle mechanizmus lehetséges. Az egyikben a nyíróhatás a gyúróelem és a henger fala között alakul ki, vagy a gyúróelemek közti térben. A második mechanizmus főként nagyobb töltőanyag-tartalomnál lép fel, amikor a töltőanyag-agglomerátumok egymással ütköznek és ennek hatására darabolódnak. Az ilyen módon széttördelt agglomerátumokat aztán a disztributív (szétosztató) zóna homogenizálja. A fogazott elemek visszaáramlást okoznak, ami javítja a szemcsék és az ömledék keveredését.



1. ábra Hőre lágyuló mátrixú nanokompozitok előállítására szolgáló kétszigás extruder elvi felépítése

Csigakonfiguráció optimalizálása

A csigakonfigurációt 15 % (V/V) 15 nm szemcseméretű TiO_2 -t tartalmazó PA66 rendszeren állították be. Az optimalizálás célfüggvényei a kapott kompaund mechanikai jellemzői voltak. A legjobb eredményeket 300 1/min fordulatszámnál és 260 °C körüli ömledék-hőmérsékletnél kapták. Ez közvetlenül a mátrix olvadáspontja alatt van, tehát nagy nyíróerők lépnek fel, ami javítja az agglomerátumok széttörését. Stabílan fenntartható folyamatot próbáltak kialakítani, amelyben jó a diszperzió és a szétosztás (disztribúció) hatásfoka. Háromféle konfigurációt vizsgáltak. Az elsőben a diszperzív zóna után egy hatékony disztributív zóna következett. *A második konfigurációban a disztributív zónát is diszperzívvé helyettesítették*, vagyis két diszperzív zónát alkalmaztak. A harmadik konfigurációban kiegyensúlyozott szerepet kaptak a diszperzív és a disztributív elemek.

Az extrúzió után az anyagot kiszárították és szakítópróbatesteket fröccsöntöttek belőle. A fröccsszáraz (tehát nem nedvesen kondicionált) mintákon húzó és hornyolt ütésállósági vizsgálatokat végeztek. *A szakítószilárdság és az ütésállóság szempontjából a 2. konfiguráció bizonyult a legkedvezőbbnek*. A többi mintához képest itt a szakítószilárdság 31%-kal, az ütésállóság 46%-kal volt magasabb. A disztributív zóna

diszperzívvel való felváltása, vagyis a *diszperzív zóna meghosszabbítása hozzájárult az agglomerátumok felbomlásához.*

Többszöri extrudálás hatása

Kipróbálták azt is, hogy egy második, ill. harmadik extrúziós ciklus javítja-e a mechanikai tulajdonságokat. A vizsgált jellemző a hornyolt ütésállóság volt, mert az elég érzékeny a homogenitásra. A tiszta PA66-hoz képest 3 %(V/V) TiO₂ nanorészecske bedolgozásának hatására az ütésállóság 30%-kal csökken, ami a nagyszámú agglomerátum jelenlétére utal. *A további extrúziós ciklusok hatására az agglomerátumok tördelődnek, a diszperzió hatásfoka javul.* A második extrúziós lépésben az ütésállóság az elsőhöz képest 46%-kal, a tiszta anyaghoz képest 20%-kal javul. A harmadik extrúziós ciklus azonban már az ütésállóság csökkenését eredményezi, mert akkor valószínűleg az erős termikus terhelés miatt degradáció lép fel, a makromolekulák átlaghossza rövidül, ami rontja az ütésállóságot. Az eredményekből kitűnik, hogy az optimális eredmények eléréséhez az egyszerű extrúzió nem elég, van azonban a diszperzív zónának egy olyan optimális hossza, amit nem lehet büntetlenül átlépni, ha el akarják kerülni a degradációt.

Szigetelések nanoméretű töltőanyaggal

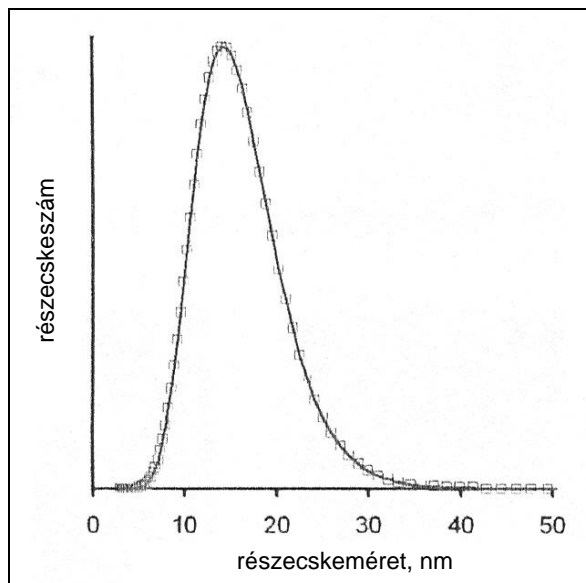
Az autóipar ma már elképzelhetetlen a műanyagok előnyös tulajdonságainak kihasználása nélkül. Ez így van nemcsak a mechanikai szerkezeti anyagok, hanem az autóelektronika vonatkozásában is. Az elektronikai alkatrészek jelentősége és értéke a gépkocsikban folyamatosan növekszik: 1970-ben 9%, 2000-ben 25%, és becslések szerint 2030-ra már 40% körül lehet. A rendelkezésre álló hely viszont egyre csökken, a miniaturizálás miatt a termikus, mechanikai és vegyi igénybevétel folyamatosan nő. Ez érvényes a tokozógyantákra is, ahol a 150 °C-os hőmérséklet, a 100 g-os rázkódási terhelés, nedvesség, sós köd, üzemanyag jelenléte nem szokatlan. A bevált epoxigyanták nanoméretű töltőanyagokkal való kombinációja ezen a területen is sok új lehetőséget kínál. A „*Nanopol*” projekt keretében *felületkezelt, nanoméretű oxidrészecskékkel töltött gyantákat* fejlesztett egy konzorcium, amelynek tagja volt az autóipari elektronikában erősen érdekelt **Robert Bosch GmbH** is. Ezeket a gyantákat nagyfeszültségű tekercsek és teljesítményelektronika tokozására használják.

Ezekben az alkalmazásokban a maximális hőmérséklet meghaladhatja a 230 °C-ot, a hőmérséklet –40 és +150 °C között ingadozhat, a térerő 30 kV/mm fölött lehet. Ehhez járul még a szinte állandóan jelen levő benzin, ill. dízelolaj okozta szennyeződés. A tokozógyanták legfontosabb tulajdonságai a következők:

- törési jellemzők,
- hővezető képesség,
- hőtágulás,
- zsugorodás,

- folyási jellemzők,
- a töltőanyagok kiülepedése a még folyékony gyantában.

Az adalékok hosszas válogatásával meg lehetett haladni az olyan hétköznapi bölcsességeket, mint, hogy a nagyobb modulus szinte mindig ridegebb anyagot is jelent. *A nanorészecskék úgy növelik a merevséget, hogy az anyag csak elviselhető mértékben válik ridegebbé.* Ha ütésállóságot javító adalékot is használnak, az ütésállóság tovább nőhet. A hagyományos rendszerekhez képest 30%-kal nőtt a szilárdság, és 30-60%-kal az ütésállóság. *A nanorészecskék (2. ábra) és a hagyományos mikrorészecskék kombinációja nagyobb töltési fokot tesz lehetővé változatlan folyóképesség mellett.* Ennek eredményeként jobb hővezető képességet, kisebb hőtágulást és zsugorodást lehetett elérni.



2. ábra Nanorészecskék méreteloszlása (vizsgálati módszer: neutronszórás)

Jobb anyag- és termékjellemzők

A kedvezőbb anyagtulajdonságokat sikerült átvinni a termékekre is. Az öntési folyamat robusztus, biztos védelmet jelent a tokozott alkatrészeknek, repedésálló, és a gyanta jól impregnál. Az impregnálási képesség nagyon fontos a nagyfeszültségű alkalmazásoknál, ahol minden lyuk, repedés részleges letörést és végül tönkremenetelt okoz. Sikerült kedvező termikus jellemzőket (hőállóság, hőciklusállóság) is megvalósítani a tokozott termékekben. A hőállóság mintegy 10 °C-kal nőtt, és a hőciklusok hatására fellépő repedezési hajlam csökkent.

Nanokompozitok – nem csak speciális célokra

Annak ellenére, hogy a nanokompozitok gyártástechnológiája (különösen a nanoagyag-alapúaké) viszonylag érettnek számít, ez az anyagcsoport még mindig az-

zal küszködik, hogy a specialitások területéről betörjön a tömegalkalmazásokba. A **Yamaha** cég nemrég úgy döntött, hogy vízirobotgóinak egy részét nanotöltőanyaggal töltött présmasszából (SMC) készíti, amivel 10%-os tömegcsökkenés érhető el a korábbi típusokhoz képest. A *NanoXcel* márkanevű anyagokat az **Interplastic Corporation** szolgáltatja. A standard SMC-hez képest 25%-kal kisebb sűrűségű, de annál lényegesen szilárdabb és jobb felületi tulajdonságokat mutató anyagról van szó. A felhasznált *Cloisite* töltőanyagot a **Southern Clay** cég gyártja. Az áttörés egyik oka, hogy ebben a rendszerben nem arra törekedtek, hogy a nanoméretű töltőanyag legyen a főszereplő, hanem a *különböző töltő- és erősítőanyagok megfelelő kombinációjára koncentráltak*. A Yamaha szerint ez a lépés minőségi változást jelenthet a korszerű vízijárművek fejlesztésében.

A párizsi JEC kompozitkiállításon és konferencián ez a megoldás díjat nyert azal, hogy a **Reichhold Dion** uretánalapú hibrid gyantájában kicserélték a kalcium-karbonátot nanoagyagra. Az új rendszerrel kiváló felületű termékeket lehet előállítani, és a folyási jellemzők sem romlanak a nagyobb viszkozitás ellenére.

Az egyik piaci szakértő szerint többet alkalmaznak a nanokompozitokból, mint amennyit hirdetnek vagy elismernek, vagyis a cégek mintha megpróbálnák elhallgatni a nanoméretű töltőanyagok használatát. Ennek oka a velük kapcsolatban felmerült egészségügyi aggodalmak lehetnek. *A legnagyobb potenciális piacnak még ma is az autópár tűnik.*

Más rendszerekben is használják a nanoagyagot egyéb ásványi anyagok helyettesítésére, pl. a **Putsch Kunststoffe Elan XP** PS/PP kompaundjaiban talkumot helyettesítenek a **Rockwood Additives** (korábban Süd Chemie) *Nanofil* töltőanyagaival. Ezzel a festetlen autópári alkatrészekben csökkentik a tömeget és javítják a karcállóságot. A legújabb *Elan XP 725* típus akrilszál töltőanyagot is tartalmaz a terhelés alatti behajlási hőmérséklet és a hornyolt próbatesten mért ütésállóság javítására. Ezzel a kombinációval „megverték” az ABS/PA blendeket a sűrűség, ütésállóság, hajlítómódulus és hőállóság tekintetében. Az ár (5 tonnás szállítmány esetében) összevethető egy speciálisan színezett, műszaki jellegű, talkummal töltött anyagéval.

A belga **Kabelwerk Eupen** 2007 óta kb. évi 1000 tonnás kapacitással gyárt égésgátolt nanokompozit kábelkompaundokat. Jó megoldás a nanoagyag kombinációja olyan halogénmentes égésgátlókkal, mint az alumínium-trihidrát (ATH). Ez lehetővé teszi a kábeleknél a csillámszalaggal történő betekercselés elhagyását, ami 5%-os költségcsökkenést eredményez.

A szélesebb körű elterjedést még mindig gátolja a viszonylag magas ár, a viszonylag szűk piaci lehetőségek pedig nem jelentenek elég hajtóerőt a fejlesztéshez és a gyártástechnológia bővítéséhez. Ez az új termékek esetében megszokott csapdahelyzet. A **Sabic** belső tanulmánya szerint 2003-ban a PP nanokompozit jó 20%-kal többbe került, mint egy hagyományos versenytárs termék – és ez túl sok volt a vevőknek ahhoz, hogy kipróbálják. A Sabic ma már in-situ polimerizációs technológiájával viszonylag olcsón tud PP nanokompozitokat előállítani, de pl. a 3000 MPa-s hajlítómódulust így is csak 6% töltőanyag-tartalommal lehet elérni, ami túl drága. A drágább

(pl. üvegszálás) PP kompaundok esetében több esély van a gazdaságos helyettesítésre, de ezek még távol vannak a gyakorlati bevezetéstől.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György
www.polygon-consulting.ini.hu

Knör, N.; Hauptert, F.; Schlarb, A. K.: Zum besseren geändert. = Plastverarbeiter, 58. k. 6. sz. 2007. p. 66–67.

Mužic, M.: Souveräner Schutz. = Kunststoff Trends, 7. k. 7. sz. 2007. p. 12–13.

Vink, D.: From niche to the mainstream. = European Plastics News, 35. k. 5. sz. 2008. p. 36–37.

MŰANYAG ÉS GUMI	
a Gépipari Tudományos Egyesület, a Magyar Kémikusok Egyesülete és a magyar műanyag- és gumiipari vállalatok havi műszaki folyóirata	
2009. május: fröccsgépek és perifériák	2009. június: Erősített műanyagok
<p><i>ENGEL Szimpózium 2009 – közel ügyfeleinkhez, nyitottan az innovációra</i> <i>Dr. Gulyás J., Kiss M.: Bemutatkozik a Kiss Műanyagtechnika 2003 Kft – meghatározó szereplő a műanyagiparban</i> <i>Az Arburg új ügyfélközpontot nyitott Loßburgban</i> <i>Tóth Gy.: Gyakorlati szempontok kínai fröccsöntőgépek kiválasztásához</i> <i>Dr. Belina K., Pósa M., Kecskés B.: Orientált poliamid kopolimer olvadási és kristályosodási jellemzői</i> <i>Sági E., Szalai Sz., Dr. Dogossy G.: Gázbefűvésos fröccsöntési szimuláció autóipari alkalmazása</i> <i>Tábi T., Dr. Kovács J. G.: Fröccsöntött politejsav termékek vizsgálata</i> <i>Horváth Zs., Dr. Sajó I., Dr. Stoll K., Dr. Menyhárt, A., dr. Varga J.: Kis molekulatömegű izotaktikus polipropilén β-kristályosodási hajlamának és szerkezetének vizsgálata</i> <i>Állandó rovatok</i></p>	<p><i>Dr. Witten, E.: A kompozitok piaca Európában: a piac fejlődése, kihívások és lehetőségek</i> <i>dr. Czigány T., Kiss Z., Oroszlány Á., Szebényi G.: Önjavító polimerek és polimer kompozitok – áttekintés</i> <i>Varga A., Lengyel L.: Egy autóbusz-fejlesztés margójára</i> <i>Czél G., dr. Czigány T.: Új módszerek üvegszálás poliészter kompozit csövek mechanikai tulajdonságainak pontosabb mérésére</i> <i>László Gy.: Polimerek alkalmazása a gyors szerszámgyártásban fémlemez alakításhoz</i> <i>Dr. Belina K., Ádámné Major A.: Többfalú szén nanocső tartalmú kompozitok vizsgálata</i> <i>Dr. Miskolczi N., Varga Cs., Dr. Bartha L.: Gumiőrlemények elemösszetételének meghatározása energiadiszipatív röntgenfluoreszcens módszerrel</i> <i>Állandó rovatok: egyesületi hírek; gumiipari hírek; iparjogvédelmi hírek; kiállítások, konferenciák; műanyagipari hírek; műanyagipari újdonságok</i></p>
<p>Szerkesztőség: 1371 Budapest, Pf. 433. Telefon: +36 1 201-7818, 201-7580 Fax: +36 1 202-0252</p>	