

Új nanokompozitok

A nanokompozitok számos előnyös anyagtulajdonságot biztosítanak, előállításuk azonban sok műszaki nehézséggel jár. Nanoméretű szénecsövecskék (CNT) és hagyományos üvegszálak bekeverésével vezetőképessé, erősített hibrid PP kompozitok állíthatók elő. A nanokompozitok időjárás-állósága maleinsavanhidriddel ojtott PP kompatibilizálószer bekeverésével kismértékben javítható.

Tárgyszavak: műanyag feldolgozás; nanokompozit; vezetőképessé műanyag; PP; időjárás-állóság.

A nanoméretű töltő- és erősítőanyagok hőre lágyuló és hőre keményedő polimerekbe egyaránt bekeverhetők, és segítségükkel számos újszerű tulajdonságú kompozit állítható elő. Azonban a – legalább egy dimenziójukkal – nanométeres tartományba eső részecskék bekeverése számos technikai nehézséget okoz. Ha a kompozitnak nemcsak egy, hanem két vagy több tulajdonságát is a kívánt irányba igyekeznek eltolni, ez gyakran csak a hagyományos és a nanoméretű adalékanyagok együttes alkalmazásával érhető el.

CNT és üvegszál együttes hatása a polipropilén tulajdonságaira

Német kutatók nanoméretű grafītsövecskék, azaz angol elnevezésük (carbon nanotubes) rövidítése szerint CNT alkalmazásával vezetőképessé, nagy szilárdságú polipropilénkompozitokat kívántak kifejleszteni. A polimerek vezetőképességének növelése különböző vezetőképessé adalékanyagok bekeverésével ismert eljárás. A szénbázisú adalékanyagok közül hagyományosan a vezetőképessé kormot használják. A CNT alkalmazásának előnye, hogy a koromhoz képest lényegesen kisebb koncentrációban használható, és így az anyag nem lesz rugalmatlan, merev jellegű. A PP-re annak alacsony ára és ehhez képest jó műszaki jellemzői miatt esett választásuk. A vezetőképessé révén számos alkalmazási előny, mint pl. az elektrosztatikus feltöltődési hajlam megszüntetése vagy az elektromágneses árnyékoló képessé biztosítása volt a cél, a mechanikai szilárdság növelése pedig természetesen számos területen is hasznosítható.

A CNT bekeverése során azonban sok nehézség adódott. A CNT részecskék agglomerátumokat alkotnak, amelyek diszpergálása nehéz feladat, a túl nagy nyíróerők alkalmazása a csövecskék tördelődéséhez vezet. A másik problémát a polipropilénmátrix és a kémiaiilag semleges felületű CNT részecskék alacsony mértékű tapadása jelentette. Megfelelő mértékű tapadás nélkül ugyanis a CNT nem tud erősítő hatást

kifejteni. Különböző agresszív vegyszerekkel végzett felületkezeléssel funkcionális kémiai csoportokat lehet a CNT felületére telepíteni, ami elvileg biztosítani tudja a tapadást, de az alkalmazott anyagok roncsolták a CNT szerkezetét és ezáltal vagy a vezetőképesség csökkenését, vagy a CNT tördelődését okozták, vagyis éppen a két kívánatos tulajdonság javítása ellen hatottak. Miután a felületkezelés nélküli CNT bekeverése nem javította számottevően a mechanikai szilárdságot, hibrid rendszer alkalmazása mellett döntöttek, vagyis a felületkezelés nélküli CNT mellett 20%-os hagyományos, felületkezelt üvegszál-erősítést is alkalmaztak. Az ilyen kompaun-doknál a CNT a vezetőképességet, az üvegszál pedig a mechanikai szilárdságot növeli. A CNT diszpergálásának elősegítése érdekében szerves peroxidot is bekeverték a rendszerbe. Az ábrákon használt rövidítések értelmezését az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Az ábrákon alkalmazott rövidítések magyarázata

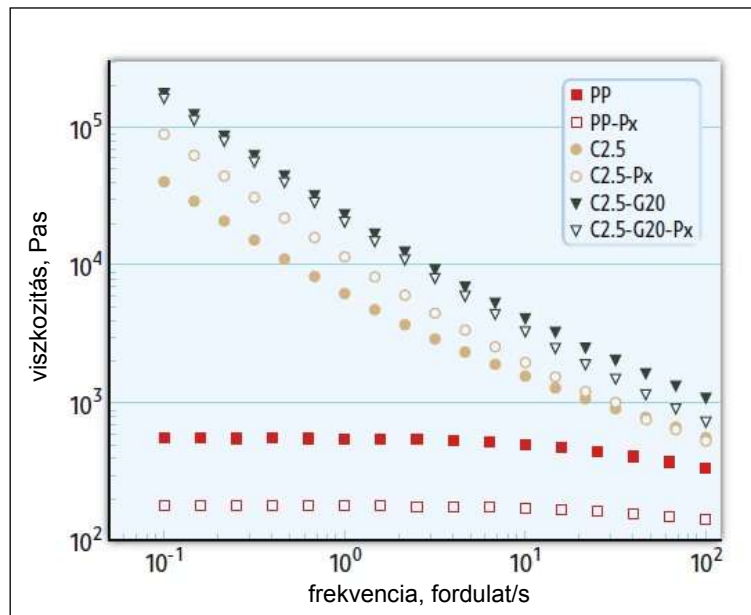
Rövidítés	Jelentés
PP	Polipropilén
Px	Peroxid
C2,5	2,5 %(m/m) CNT
G20	20 %(m/m) üvegszál

A kompaundokat korotáló 52 L/D-s kétcsigás extruderrel állították elő, az üvegszálakat utólag, a CNT-t már tartalmazó műanyagömladékbe oldalbetáplálással vitték be, ugyanezzel a kétcsigás extruderrel. A kompaundot granulálták. Az anyagtulajdonosságok vizsgálatára szolgáló próbatesteket fröccsöntéssel, extrúzióval és granulátumból sajtolással készítették el.

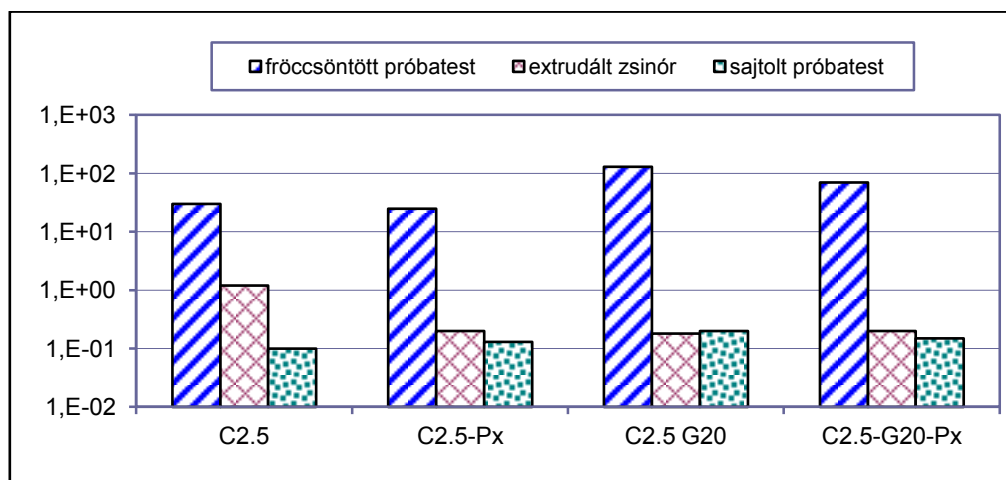
A nanoméretű adalékok nagy fajlagos felülete miatt bekeverésük hatására az ömladék viszkozitása erősen megnövekszik, különösen a kompaundálási folyamat során, amikor az aggregátumok szétoszlatását végzik, és ezáltal a fajlagos felület is megnő. A beadagolt szerves peroxid viszont jelentősen csökkentette a PP ömladékviszkozitását (1. ábra) miután lánc tördeléssel a molekulatömeget csökkenti. A peroxid bekeverése nemcsak a CNT jobb diszpergálását tette lehetővé, de egyúttal az egész folyamat energiaigényét is 1,22 kWh/kg-ról 0,55 kWh/kg-ra csökkentette. Mint várható, a CNT és az üvegszál bekeverése megnöveli a viszkozitást. A rotációs viszkoziméterrel mért viszkozitás a fordulatszám növelésével, azaz a nyírási sebesség növekedésével drasztikusan csökkent, míg az alap PP, illetve annak csupán peroxidot tartalmaz változata esetében ez a hatás sokkal kisebb mértékű volt.

Az adalékanyagok hatását a villamos térfogati ellenállásra a 2. ábra mutatja a különböző feldolgozási módokkal előállított próbatesteken. Jól látható, hogy az extrudált próbatestek ellenállásértékét a peroxid lecsökkentette a csak CNT tartalmú PP kompaundéhoz képest. Ez a CNT jobb diszpergálásával magyarázható, ami egyúttal hatékonyabban vezető CNT hálót eredményez. Hasonló hatás jelentkezett az üvegszál-

lal erősített mintáknál. A peroxid nélküli, de üvegszálak és CNT-t is tartalmazó mintákban a jobb CNT eloszlás az üvegszálak bekeverésekor elvégzett másodszori kompaundálás diszpergálást javító hatása miatt jelentkezik.



1. ábra A vizsgált anyagok komplex viszkozitása

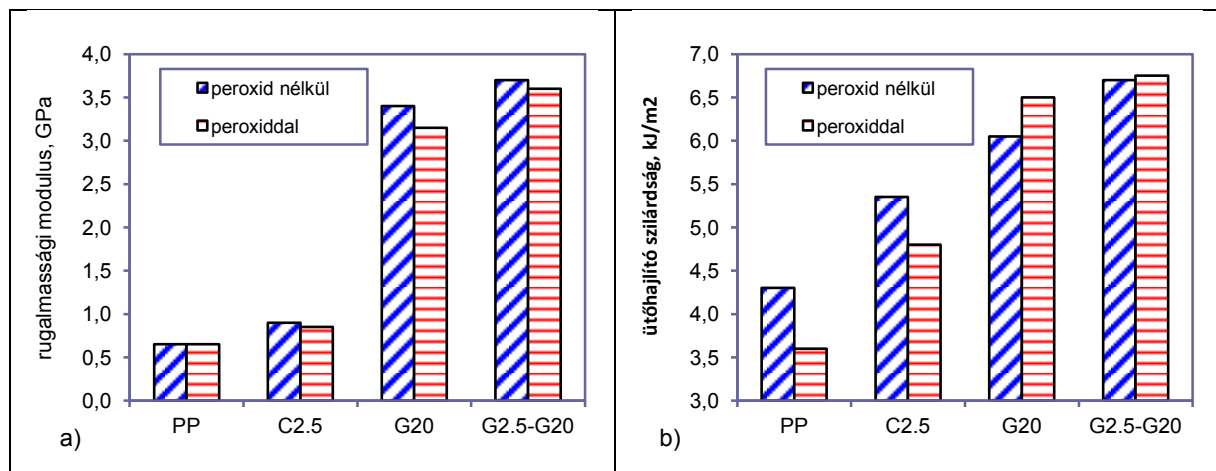


2. ábra Különböző módon előállított PP kompozitok villamos térfogati ellenállása

A fröccsöntött mintáknak jellemzően nagyobb volt a villamos ellenállása. Ez ket-tős okkal magyarázható. Egyrészt a minták felületén egy töltőanyagban szegényebb, tehát kevésbé vezetőképes „bőr”-réteg alakulhat ki. Másrészt a fröccsöntésnél fellépő nagy nyíróerők hatására a CNT részecskék tördelődhetnek, ezért kevésbé hatékony vezetőképes hálót hozhatnak csak létre. Az üvegszálak bekeverése a várakozásoknak

megfelelően kissé növelte a fröccstermékek ellenállását. A sajtolással előállított próbatetek mutatták minden esetben a legkisebb villamos ellenállást. Az eljárás során alkalmazott lassú lehűtési folyamat és a kis nyírőerők itt tették legjobban lehetővé a CNT részecskék számára, hogy az ömledékben szabadon elmozdulva homogén, hatékony vezetőképes hálót alakítsanak ki. Az üvegszálak negatív hatása itt alig érzékelhető.

A mechanikai jellemzőket a 3. ábra szemlélteti. 2,5% CNT bekeverése az E-modulust mintegy 30%-kal növelte meg, míg a 20% üvegszál mintegy 380%-kal. Mindkét adalékanyag együttesen kevésbé növelte a modulusértékeket, mint ha a külön-külön mért eredményeiket összeadnák. A peroxid kismértékben csökkentette az E-modulust.



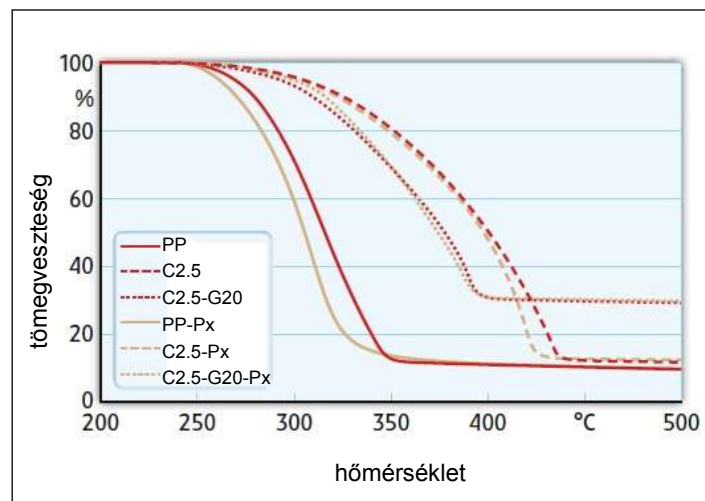
3. ábra PP kompozitok mechanikai jellemzői a) rugalmassági modulus; b) ütő-hajlító szilárdság (hornyolt próbatesten)

A húzószilárdság alakulása hasonló tendenciát mutat. A CNT bekeverése csak 16%-kal növelte a szilárdságot, míg az üvegszál 160%-kal. A kettő kombinációja 200%-os javulást okozott. A peroxid hatása itt is csak kismértékű volt.

A hornyolt próbatesten mért ütő-hajlító szilárdság érdekes képet mutat. Egyrészt a 2,5% CNT bekeverése már jelentős javulást eredményezett, másrészt a 20% üvegszálé még ennél is nagyobbat. Együttes hatásuk itt is a legnagyobb. A peroxid mind az alap PP-nél, mind a PP/CNT kompaundnál csökkentette az ütő-hajlító szilárdságot, de az üvegszálakat tartalmazó mintáknál ezzel ellenkezőleg, javította azt.

A kompaundok termikus stabilitását a 4. ábra mutatja be. A légköri atmoszférában elvégzett termogravimetriai mérések (TGA) alapján megállapítható, hogy a peroxid a lánctöréskövetkeztében némileg csökkenti a hőstabilitást, a CNT viszont szignifikánsan javítja azt. Az üvegszálak bekeverése kissé rontja a CNT pozitív hatását. Az összes adalékot tartalmazó kompaund hőstabilitása lényegesen jobb, mint a PP mátrixanyagé. A CNT tartalmú kompaundok hőstabilitásának növekedése a szakiroda-

lomból már ismert jelenség, amelyet általában a CNT gyökfogó tulajdonságával magyaráznak, mivel így az oxidatív degradáció lelassul. Mindez a CNT kompaundok feldolgozási stabilitásának jelentős javulását eredményezi.



4. ábra PP kompozitok hőstabilitása

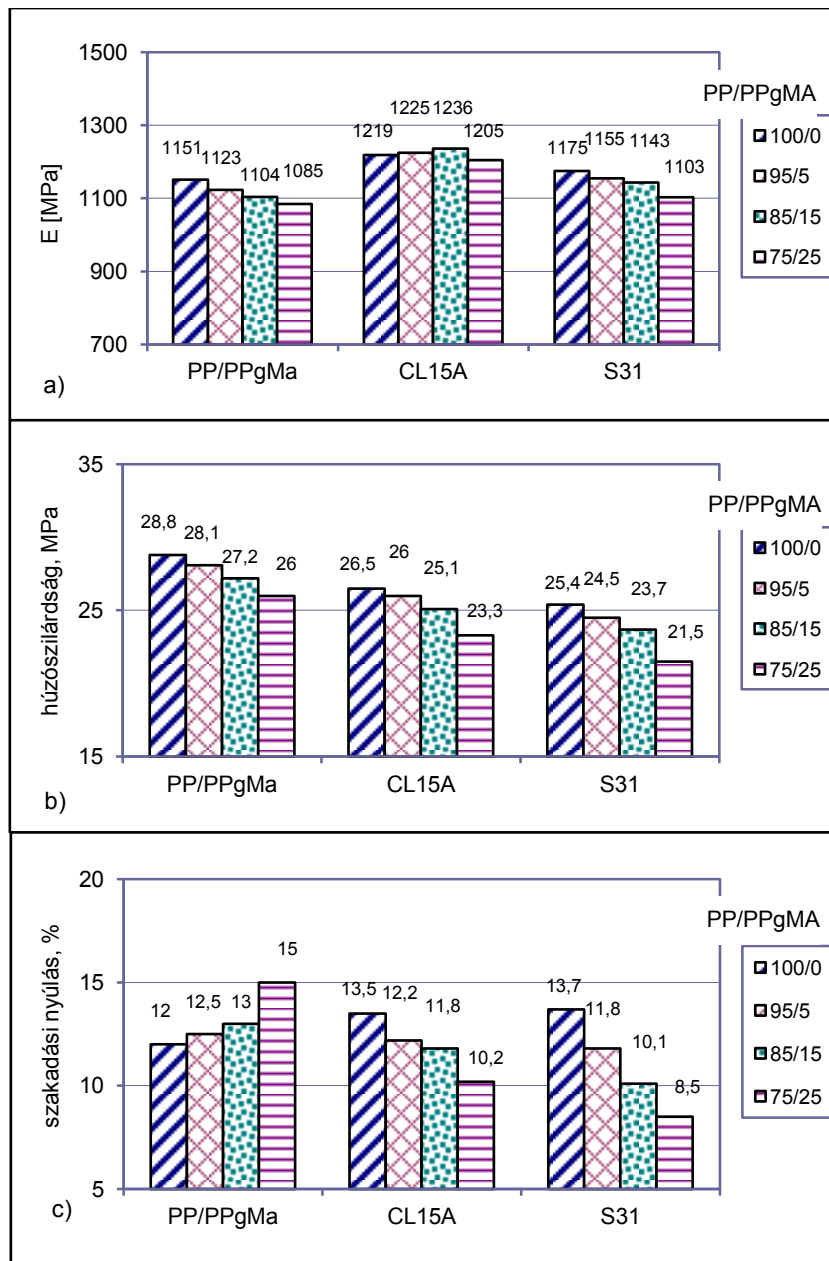
Polipropilén nanokompozitok időjárás-állósága

Olasz kutatók nanoméretű agyag, illetve kalcium-karbonát részecskéket kevertek be 5–5 % (m/m) arányban polipropilénmátrixba. Kompatibilizálószerként maleinsav-anhidriddel ojtott polipropilént (a továbbiakban PPgMA jelzéssel szerepel) adagoltak a rendszerhez 5, 15 és 25 % (m/m) arányban. A szakirodalomból ismert, hogy a nanokompozitok és különösen a gyakran alkalmazott agyagrészecskék az időjárás-állóságot és ezen belül is a nap UV-sugárzásával szembeni ellenállását csökkentik, azaz gyorsítják a fotooxidációt, ami számos ipari alkalmazásnál (pl. építőipar, autógyártás, mezőgazdaság) problémát jelent. Ezért a kompaundokat gyorsított időjárás-állósági vizsgálatoknak vetették alá.

Mátrixanyagként egy olyan PP alapanyagot választottak, amely nem tartalmazott külön UV stabilizátort. A vizsgálatokhoz felületkezelt montmorillonit agyagot (a továbbiakban CL15A jelzéssel szerepel) és 50–100 nm közepes szemcseméretű, kalcium-karbonátot (a továbbiakban a S31 jelzéssel szerepel) használtak. A komponenseket korotáló, 35 L/D viszonyú kétcsigás extruderben keverték össze. A gyorsított időjárás-állósági vizsgálatokat *Q-UV* berendezéssel végezték 8 órás 55 °C-os UVB 313 lámpás besugárzást követő 35 °C-os kondenzációs ciklusokkal.

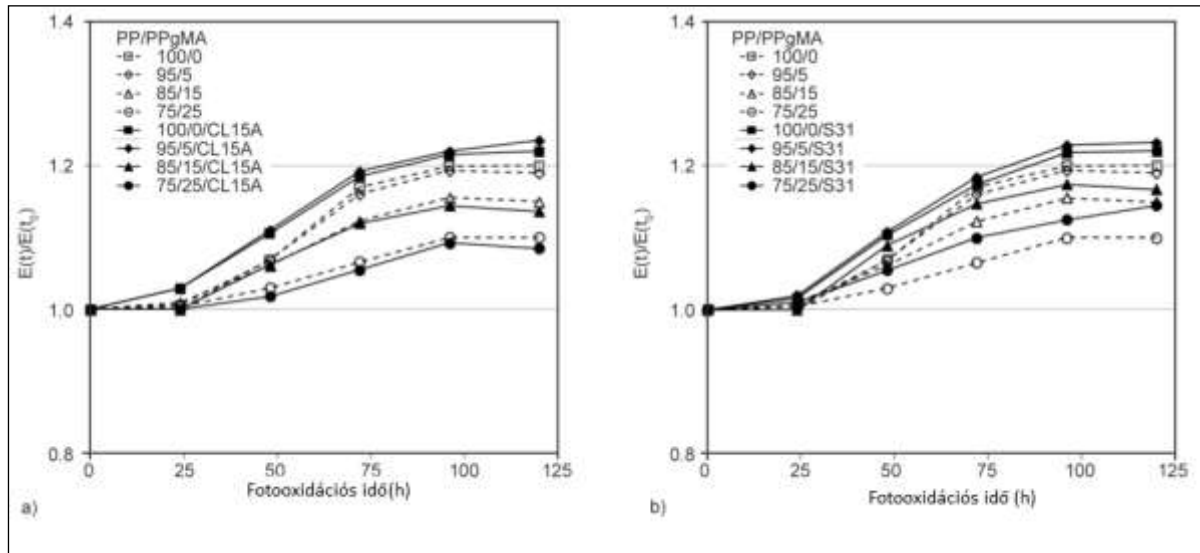
A PP és az ismertetett összetételű kompozitok mechanikai jellemzőit alapállapotban (öregítés előtt) az 5. ábra mutatja be. Az ábra „a)” részén látható, hogy a PP mátrixhoz képest a PPgMA növekvő arányú hozzáadása a várakozásokkal megegyezően monoton csökkentette a rugalmassági moduluszt. Az agyagtartalmú kompozitok modulusza némileg nőtt, és ezt csak a PPgMA 25%-os bekeverése csökkentette. A kalcium-

karbonát-tartalmú nanokompozitok közül a kompatibilizálószer nélküli változat modulusa gyakorlatilag megegyezik az alappolimerével, a PPgMA bekeverése a mátrix anyagéhoz hasonló módon csökkentette a moduluszt. A kompatibilizálószer nélküli kompozitok húzószilárdsága szignifikánsan csökkent az alappolimeréhez képest, azaz nem mutatkozik erősítő hatás. A kompatibilizálószer adagolása csak rontott a helyzeten (ld. az ábra „b)” részletét). A polimermátrix szakadási nyúlása a kompatibilizálószer bekeverésével nőtt, ami a PPgMA kisebb modulusa miatt nem meglepő. Ugyanakkor a kompozitoknál a PPgMA jelentős csökkenést okozott (ld. „c)” részletét).

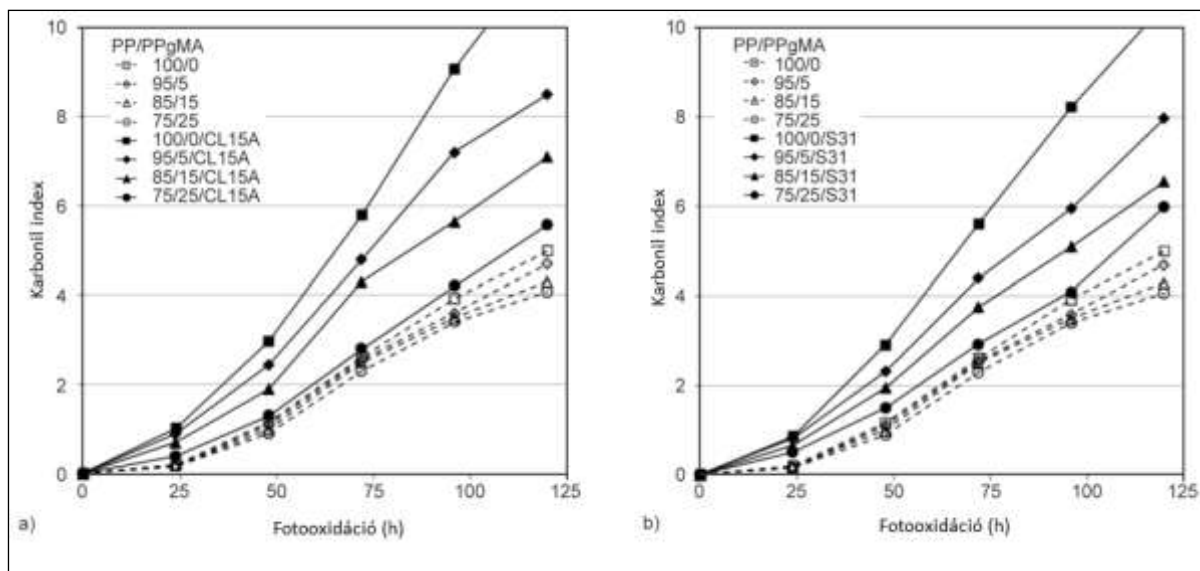


5. ábra A PP mátrix és a kompozitok mechanikai jellemzői

A kiábrándító mechanikai eredmények ellenére a gyorsított öregítést végrehajtották, és a minták tulajdonságait számos módszerrel (pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkóp, DSC, nagyszögű röntgenszórás, infravörös spektroszkópia) meghatározták. Az eredményeket a 6., 7. ábra szemlélteti.



6. ábra A PP/PPgMA bekeverési arányok hatása a) az agyag és b) a kalcium-karbonát nanokompozitok, illetve a PP mátrix gyorsított időjárás-állósági ellenállására a rugalmassági modulus (E) dimenzió nélküli változásán keresztül (a kiindulási érték $E_0 = 1$)



7. ábra A PP mátrix és a kompozitok mechanikai jellemzői
Az a) agyag és a b) kalcium-karbonát nanokompozitok és a PP mátrix karbonil-indexének változása a PPgMA tartalom függvényében a fotooxidáció alatt

A rugalmassági modulus változása a 6. ábrán látható: a várakozásoknak megfelelően az öregedés előrehaladtával a minták ridegebbé váltak, azaz valamennyi minta rugalmassági modulusa nőtt, de a *nanoadalékok jelenléte nem befolyásolja szignifikánsan az eredményeket*. Ugyanakkor a nagyobb PPgMA koncentráció hosszabb besugárzás esetén némileg csökkenti a ridegedés mértékét, azaz kisebb mértékű fotooxidációhoz vezet.

A húzószilárdság és a szakadási nyúlás is erősen lecsökken a fotooxidáció előrehaladtával, különösen az első 48 órában, függetlenül a PPgMA jelenlététől.

A minták infravörös spektroszkópiával meghatározott karbonil-indexének változását a 7. ábra mutatja be. A fotooxidációs folyamat során létrejövő oxidált molekularészek koncentrációjára jellemző karbonil-index minden mintánál jelentősen növekedett, de a PPgMA bekeverése némileg csökkentő hatást eredményez. Hasonló jellegű görbéket eredményezett a hidroxilcsoportok koncentrációjára jellemző hidroxil-index vizsgálata is.

Összeállította: Dr. Füzes László

Hübner Ch. et.al.: Multifunktionale Composites = Kunststoffe, 104. k. 1. sz. 2014. p. 62–65.
Morreale M. et. al.: Accelerated weathering of PP based nanocomposites: effect of the presence of maleic anhydride grafted polypropylene = eXPRESS Polymer Letters, 7. k. 8. sz. 2013. p. 703–715.