

Töltött poliamidok tulajdonságainak javítása adalékolással

A poliamidok tulajdonságait jelentős mértékben változtatják a különböző töltőanyagok. Pernye bekeverésével is kísérleteztek, mérsékelt sikerrel. A kapcsolóanyagok és az elasztomerek jelenlétében a poliamidok mechanikai tulajdonságai kedvező irányban változnak.

Tárgyszavak: poliamid; töltőanyag; kompozit; kalcium-karbonát; elasztomer; nanokompozit; kapcsolóanyag.

Az ásványi anyagokkal töltött műanyagokat nagyon széles körben alkalmazzák, mivel az ásványi anyagok javítják a mechanikai szilárdságot, növelik a modulust és az alkalmazhatósági hőmérsékletet, valamint általában költségmegtakarítást is eredményeznek. Általánosságban, a töltött polimerkompozitok mechanikai tulajdonságai erősen függenek a töltőanyag-részecskék méretétől, eloszlásától és a polimerhez való tapadásától. A poliamidok a legnagyobb mennyiségben használt műszaki műanyagok, amelyeknél gyakran alkalmazzák az ásványi anyagokkal való töltést, hogy növeljék a deformációs hőmérsékletet, az alaktartóságot, méretállandóságot, és csökkentsék a nedvességfelvételt. Rendkívül széles azon ásványi anyagok köre, amelyeket a poliamidnál töltőanyagként használnak: alumínium-trihidrát, kréta, szilikátok, csillám, talkum, pernye, wollastonit, kaolin stb.

A töltött polimerrendszerekben gyakran alkalmaznak adalékokat a tulajdonságok javítására. Különösen a nagy mennyiségű töltőanyagot tartalmazó kompozitokban jelent problémát a tulajdonságok egyenlőtlensége a töltőanyag rossz eloszlása miatt. A legtöbb töltő- és erősítőanyagnál szükség van a felület módosítására, hogy a kompatibilitási problémát kezelni lehessen, növekedjen a polimer és az adalék közötti adhézió, aminek eredményeképpen növekszik az eloszlás egyenletessége és javulnak a mechanikai tulajdonságok. *Alapvetően kétféle mechanizmus szerint javítható a polimer és a töltőanyag közötti kapcsolat: vagy fizikai, vagy kémiai kötést hoznak létre adalékanyagok segítségével.* Alkalmazzák a kétféle hatásmechanizmusú szerek megkülönböztetésére a „reaktív”, ill. „nem-reaktív” elnevezést is. *Fizikai kötés elősegítésére viaszokat, zsírsavakat alkalmaznak. A kémiai felületmódosítást kapcsolóanyagokkal (coupling agent) érik el. Az e célra használt kémiai anyagok fémorganikus vegyületek, szilánok, titanátok, cirkonátok, amelyek a töltőanyaghoz alkoxicsoporttal kapcsolódnak.* A különböző polimermátrixokhoz való kapcsolódást további, a polimerhez igazodó funkció csoportok biztosítják. A kapcsolóanyagok hatása függ a töltőanyag részecskéinek

fajlagos felületétől, azaz a részecskemérettől is. Természetesen az ilyen adalékok nem olcsók, de sokszor egy anyag alkalmazásának gazdaságosságát az elérhető tulajdonságok határozzák meg, nem a bekerülési költség.

A felületi adhéziót fokozó anyagok mellett gyakran használnak elasztomereket a töltött anyagok szívósságának, ütésállóságának javítására, hiszen a töltött polimerek általában kevésbé szívósak, ütésállóságuk alacsonyabb a mátrixanyaghoz képest, miközben a töltőanyagok más mechanikai tulajdonságokat javítanak.

Az alább ismertetett három kutatásban töltött poliamidok tulajdonságainak javítása érdekében különböző adalékanyagokat használtak, és ezek hatását vizsgálták különböző paraméterek mellett.

Pernyével töltött PA 6 rendszerek

A pernye a szén elégetésekor az erőművekben keletkező melléktermék. Töltőanyagként való alkalmazása nem új, próbálták már hőre lágyuló, ill. hőre keményedő műanyagokban, butadiéngumiban is. Számtalan közleményben írták le, hogy töltőanyagként növeli a merevséget és a hőtartósságot, de csökkenti az ütésállóságot.

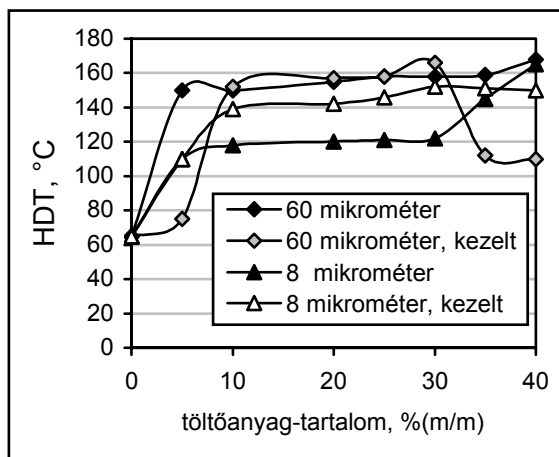
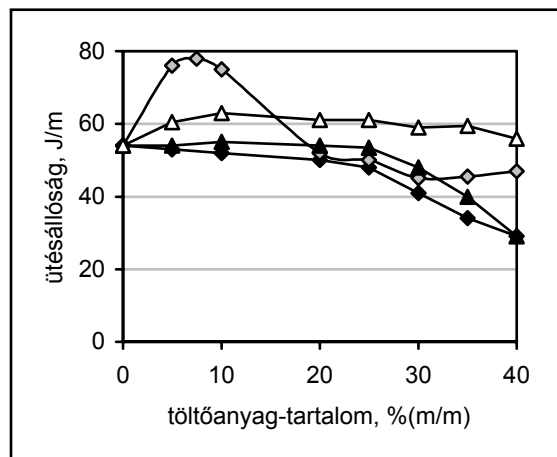
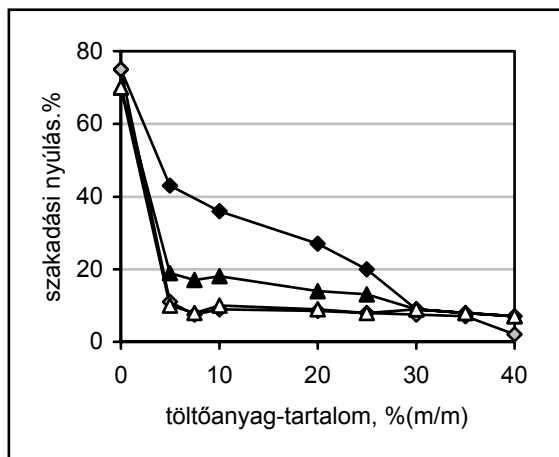
Az indiai Mumbai (Bombay) egyetemén *poliamid 6 mátrixanyagban vizsgálták a pernyével való töltés, ill. a titanáttal alapú kapcsolóanyag hatását*. A töltőanyag mellett antioxidánsokat (*Irganox 1076* és *Irgafos 168*) és diszpergátort (*FinnawaxSS*) is adagoltak. Mindhárom anyag a **Ciba Speciality Chemicals** terméke. Kapcsolóanyagként *tetraizopropil-titanátot (TPT)* használtak, amely a **DuPont** terméke. A töltőanyagra vonatkoztatva 1–1% antioxidáns, 1,5% diszpergátort és 1% titanátot adagoltak. A töltőanyagot 5, 10, 20, 25, 30, 35 és 40%-ban adagolták. A kompozitgranulátumot kétszigés extruderrel állították elő, majd fröccsöntéssel próbatesteket készítettek a különböző vizsgálatokhoz. A méréseket a vonatkozó ASTM szabványok szerint végezték.

A kísérletek során kétféle részecskeméretű (8, ill. 60 μm) pernyét használtak, mindkettőt titanáttal kezelve, ill. kezelés nélkül. Mérték a minták mechanikai tulajdonságait, behajlási hőmérsékletét (HDT) a töltőanyag-tartalom függvényében 0 és 40% között.

A *húzószilárdság* a pernyetartalommal csökken, a kezeltlen mintáknál és azon belül a nagyobb részecskeméretnél jobban (40% pernyetartalomnál az eredeti érték 50%-a). A titanát hatására 40% pernyetartalomnál a húzószilárdság csökkenése csak 16%-os.

A töltőanyag-tartalom függvényében mért mechanikai tulajdonságok az *1. ábrán* láthatók. A szakadási nyúlás értékei már 5% töltőanyag-tartalomnál lényegesen kisebbek, mint az alappolimeré, és ez a titanátos kezeléssel sem változik. Érdekes, hogy a kezeltlen 60 μm szemcseméretű pernyét tartalmazó minta szakadási nyúlása csökken a legkevésbé, de 30% töltőanyag-tartalomnál már ez a minta is rideg.

A hajlítási vizsgálatok eredményei szerint a hajlítási modulus nő a töltés növelésével. A legnagyobb modulusa (a töltetlen kétszerese) a 40% 60 μm -es kezelt pernyével töltött mintának van. A hajlítószilárdság értékei között kisebbek a különbségek, és a görbék enyhe maximumon mennek át a pernyekoncentráció függvényében.



1. ábra
A PA 6 néhány tulajdonsága különböző szemcseméretű kezeletlen és felületkezelt töltőanyag (pernye) mennyiségének a függvényében

Az 1. ábra az ütésállóság változását is mutatja. A kisebb töltőanyag-koncentrációknál az ütmunka növekedése arra vezethető vissza, hogy kisebb méretű szferolitok képződnek. A töltőanyag mennyiségének további növelése csökkenti a mátrix deformálhatóságát. Kezelés nélkül ugyanis a határfelületeken a tapadás kicsi, és így ezek is gyenge helyként jelentkeznek a deformáció során, mégpedig annál nagyobb számban, minél nagyobb a töltőanyag mennyisége. Mindezek eredményeképpen nagyobb mennyiségű kezeletlen töltőanyag esetén az ütésállóság csökkenése jelentős. A titanátos kezelés kedvező hatása az ütésállóságra a kezeletlen mintákhoz képest a görbéken jól látható.

Vizsgálták a lehajlási hőmérséklet (HDT) változását is (1. ábra). A töltés mind-egyik esetben jelentős mértékben emelte a lehajlási hőmérsékletet. Érdekes, hogy a kezelt töltőanyagoknál, főleg a nagy részecskeméretnél, a lehajlási hőmérséklet maximumot ér el 30% pernyetartalomnál. Ez azzal magyarázható, hogy a felületi kölcsönhatás erősödése következtében először csökken a mátrix polimerláncainak mozgékonyasága, majd a magasabb töltőanyag-koncentrációknál a láncok a töltőanyag agglomerátumaihoz kapcsolódnak, és ennek következtében a lehajlási hőmérséklet csökken.

A törési felületek elektronmikroszkópos vizsgálata egyértelműen mutatja a titanátnak a hamu és a poliamidmátrix közötti tapadásra gyakorolt hatását. A titanát

kiszorítja a szerves felületről a vizet, közvetlen kötést eredményez a töltőanyag és a polimer között. Ezáltal javul a töltőanyag diszperziója, és csökken a légzárványok száma is. Ezek a morfológiai eredmények a mechanikai tulajdonságok vizsgálatával összhangban megerősítik a funkcionális kapcsolóanyagok a polimer-töltőanyag határfelületen kifejtett jelentős hatását a töltött polimerek mechanikai tulajdonságaira.

Kalcium-karbonáttal töltött poliamid 66 rendszerek

Francia kutatók kalcium-karbonáttal töltött poliamid 66 mikroszerkezetét és mechanikai tulajdonságait tanulmányozták a töltőanyag felületi kezelésének hatására. A kísérletekhez **Rhodia** gyártású PA 66-ot (*Technyl A216*) és **Solvay** gyártmányú CaCO_3 -t használtak, amelynek részecskemérete 50 nm. A vizsgálati minták jelzését és összetételét az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

A vizsgálati minták összetétele

Minta elnevezése	CaCO_3 , tömeg%	Felületi kezelés, a töltőanyagra vonatkoztatva
PA 66	0	nincs
PA-66 – 5	5	nincs
PA 66 10	10	nincs
PA 66 20	20	nincs
PA 66, AST 3	3	3% sztearinsav
PA 66, AST 5	5	3% sztearinsav
PA 66, AST 10	10	3% sztearinsav
PA 66, AST 20	20	3% sztearinsav
PA 66, AA 5	5	3% aminosav
PA 66, AA 20	20	3% aminosav

A nedvesség befolyásának kiküszöbölése érdekében a mintákat fröccsöntés után szárazon tartották, azaz a vizsgálatokat fröccsszáraz állapotban végezték.

A szerkezetvizsgálatok (DSC, röntgen) azt mutatták, hogy a töltőanyagok alig van hatása a kristályosodási és az olvadási hőmérsékletre, valamint a kristályos szerkezetre, beleértve a kristályméretet is.

A mechanikai tulajdonságok változását a 2. táblázat mutatja.

A várakozásnak megfelelően a CaCO_3 adagolása törékenyebbé teszi az anyagokat, magasabbra tolja az üvegesedési hőmérsékletet, aminek eredményeképpen csökken a szakadási nyúlás, kivéve a sztearinsavval kezelt, kis mennyiségű CaCO_3 -ot tartalmazó mintákat, amelyeknél a töltőanyag felületi kezelése ellensúlyozza ezt a hatást, sőt az átalakulási hőmérséklet egyértelműen a szobahőmérséklet alá kerül. (A töltetlen poliamidoké éppen a szobahőmérséklet tartományában van a nedvességtartalomtól függően).

2. táblázat

Mechanikai tulajdonságok 20 °C-on

Minta	Mechanikai viselkedés	Young modulus, MPa	Húzószilárdság, MPa	Szakadási nyúlás, %
PA 66	vegyes	2300	85	6,0
PA 66- 5	rideg	2000	64	3,6
PA 66-10	rideg	2250	57	3,0
PA 66-20	rideg	2100	60	3,1
PA 66-AST 3	viszkoelasztikus	2160	84	19
PA 66-AST 5	viszkoelasztikus	2500	86	13
PA 66-AST 10	rideg	3080	65	2,7
PA 66-AST 20	rideg	3120	56	2,2
PA 66-AA 5	rideg	2630	73	3,9
PA 66-AA 20	rideg	3220	65	2,7

A kezeletlen mintáknál a töltőanyag-koncentráció függvényében a tulajdonságok csak kevéssé változnak. A kezelt anyagoknál a töltőanyag-tartalom hatása markánssabb: a Young-modulus a töltőanyag-tartalommal egyértelműen nő mind a sztearinsavval, mind az aminosavval kezelt mintáknál. A húzószilárdság azonban csökken a töltőanyag mennyiségének növelésével.

Azonos CaCO₃ tartalmú mintákat összehasonlítva látható a felületi kezelés hatása: a Young modulus egyértelműen növekszik az adhézió fokozódása eredményeképpen. A húzószilárdság értékeinél a hatás kevésbé egyértelmű.

A szilárdsági vizsgálatokat 353 K (80 °C) hőmérsékleten is elvégezték az 5%-os CaCO₃ tartalmú mintáknál. Az eredmények szerint ezen a hőmérsékleten mind a töltetlen, mind a töltött minták az átalakulási hőmérséklet felett vannak. Mind a modulus, mind a húzószilárdság egyértelműen nagyobb a töltötteknél, és azon belül is a kezeltéknél (3. táblázat).

3. táblázat

Mechanikai tulajdonságok 80 °C-on

Minta	Mechanikai viselkedés	Young modulus, MPa	Húzószilárdság, MPa	Szakadási nyúlás, %
PA 66	viszkoelasztikus	440	55	105
PA 66- 5	viszkoelasztikus	1640	63	15
PA 66-AST 5	viszkoelasztikus	2000	63	20
PA 66-AA 5	viszkoelasztikus	1470	62	26

A minták ütésállóságát hornyolatlan próbatesten mérték Charpy kalapáccsal 4 J energiával. *Az 5% sztearinsavval kezelt CaCO₃-ot tartalmazó minta kivételével minden töltött minta ütésállósága kisebb volt, mint a töltetlené.* A kezelések hatása nem volt szignifikáns.

A kezelések hatására főleg a dinamikus mechanikai analízis alapján tudtak következtetést levonni. *Az ún. relaxációs csúcs eltolódása a magasabb hőmérsékletek felé a részecske és a mátrix közötti adhézió növekedésére mutat.* Az eltolódás az aminosavas kezelésnél volt magasabb. Ugyanezt az eredményt kapták, amikor a kötőerőre abból a feszültségértékből következtettek, amelynél a szakítási görbék (feszültségnyúlás diagramok) eltérnek a lineáristól.

Elasztomertartalmú poliamid 6 nanokompozitok

A cseh Tudományos Akadémia Makromolekuláris Kémia Intézetében poliamid 6 nanokompozitok ütésállóságát finoman diszpergált elasztomer hozzáadásával növelték. *A poliamid nanokompozitok lemezes nanoméretű agyagot tartalmaznak töltő-, ill. inkább erősítőanyagként.* A poliamid nanokompozit minden mechanikai tulajdonsága jobb, mint a tiszta poliamidé, kivételt az ütésállóság képez.

Megjegyzendő, hogy kifejezetten „törékeny” mátrixokban – ilyen az epoxigyanta vagy a poliészter – a nanoméretű agyag adagolása javította az ütésállóságot. A poliamid nanokompozitok ütésállóságát viszonylag nagy mennyiségű alacsony modulusú polimer, pl. PP hozzáadásával lehet növelni. Ilyenkor azonban jelentős csökkenés lép fel a szilárdságban és a merevségben. *A cseh kutatók nagyon finoman diszpergált, maximum 60 nm részecskeméretű elasztomert adagoltak a PA nanokompozitokhoz az ütésállóság javítására.* Mivel az adagolt mennyiség nem haladta meg az 5%-ot, a szilárdsági tulajdonságok nem romlottak. Kísérleteikhez a 4. táblázatban felsorolt anyagokat alkalmazták.

4. táblázat

Az elasztomerrel lágyított nanokompozitokhoz felhasznált anyagok

Felhasznált anyag	Rövid jel/ megnevezés	Márkanév	Gyártó/forgalmazó
Poliamid 6	PA 6	Ultramid B5	BASF
Felületkezelt montmorillonit*	Nanoagyag	Cloisite 30B	Sothorn Clay Prod.Inc. (Gonzales, TX, USA)
Elasztomerek:			
0,6% maleátot tartalmazó etilén-propilén	EPR-MA	Exxelor 1801	ExxonMobil, (Ludwigshafen, NSzK)
Etilén/propilén	EPR	Buna AP 331	Degussa Hüls
2% maleátot tartalmazó sztirol/etilén/butilén/-sztirol kopolimer	SEBS-MA	Kraton FX 1901	forg. Ottignies-Louvain-La Neuve, Belgium
Etilén/propilén/butilén/sztirol kopolimer	SEBS	Kraton G1652	forgalmazza Wiley
Etilén(68%)/metil-akrilát(28%)/glicidilmetakrilát(8%) kopolimer	E-MA-GMA	Lotader 8900	Atofina
Etilén/metil-akrilát(30%) kopolimer	E-MA	Lotril 28MA07	Carling, Franciaország
Hidrogénezett butadién/akrilonitril kop.	NBR	Breon N 33	Nippon Zeon (Japán)

* 74% agyagtartalommal.

Mind a PA 6-ot, mind az agyagot a keverés előtt 85, ill. 70 °C-on 12 órát szárították vákuumszáritóban. A komponenseket *Brabender Plasti-Corder W 50 EH* jelű kamrában keverték össze, 10 percen keresztül 45 fordulat/min sebességgel. A keverés befejezése után rögtön 250 °C-on 1 mm vastag lemezeket préseltek. Ezt csíkokra vágva használták a próbadarabok fröccsöntésére. A fröccsöntést **DSM** gyártmányú laboratóriumi fröccsöntő gépen végezték 265 °C-on, a szerszámot 80 °C-ra fűtötték.

A kiértékelésre használt vizsgálati módszerek:

szilárdság: **Instron** 5800, 20 mm/perc sebesség;

ütésállóság: **Zwick** kalapács, egy oldalon hornyolt próbatest;

dinamikus mechanikai analízis (DMA): *DMA DX04T* berendezés;

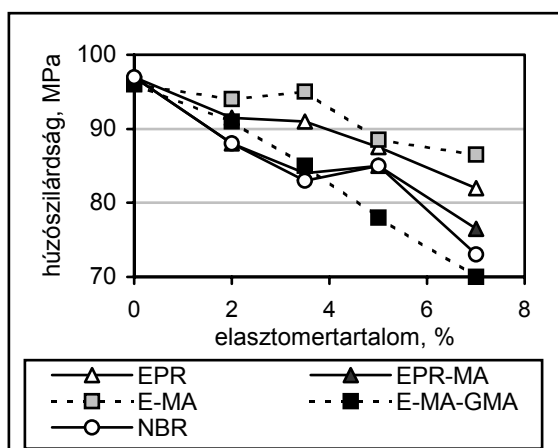
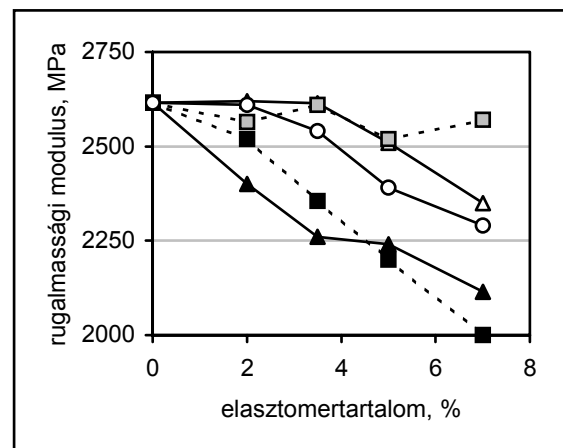
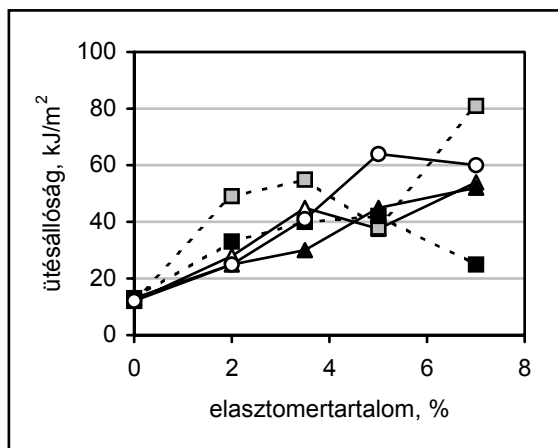
kalometria: **PerkinElmer** Pyris 1 DSC, 80–260 °C tartomány, 10 °C/min felfűtési sebesség;

szerkezetvizsgálat: hidegen tört mintákon pásztázó elektronmikroszkóppal, kiértékelés;

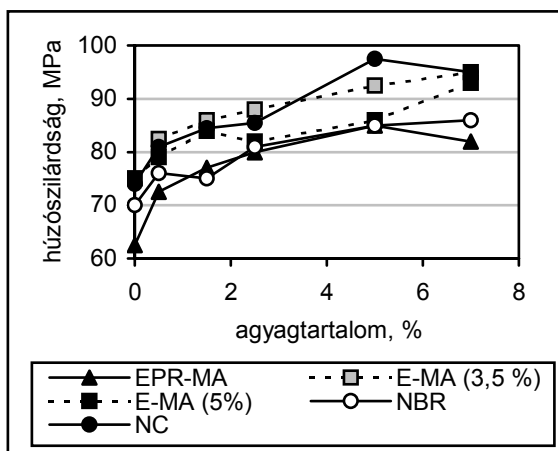
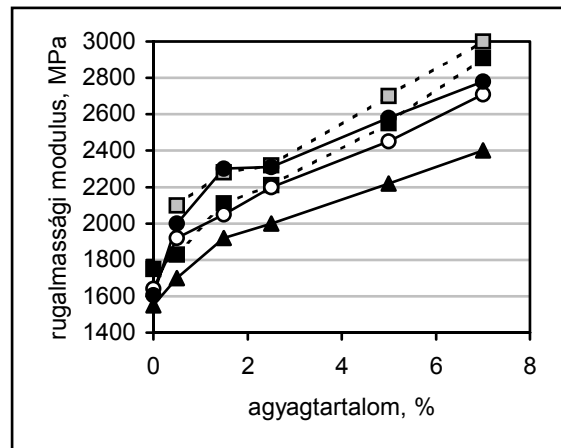
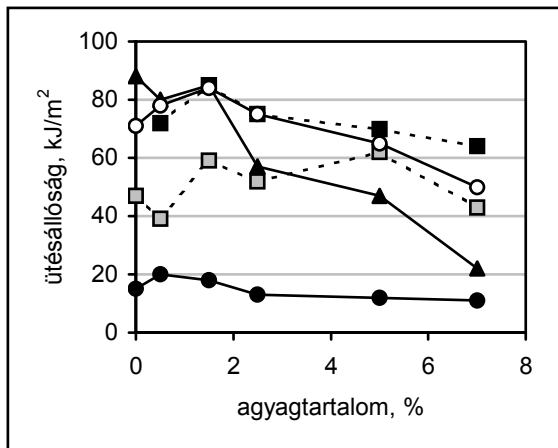
MINI MOP (**Kontron**, NSzK) képanalizátorral, ultravékony metszetek vizsgálata;

mikroszkóppal, röntgenvizsgálat HZG/4A (**Freiberger Präzisionsmechanik GmbH**, NSzK) por-diffraktométerrel, monokromatikus Cu K α sugárral.

A 2. ábra az elasztomertartalom, a 3. ábra az agyagtartalom függvényében mutatja a mechanikai tulajdonságok változását.



2. ábra
5% agyagot tartalmazó nanokompozitok mechanikai tulajdonságai az elasztomertípus és -tartalom függvényében



3. ábra
5% különböző típusú elasztomert tartalmazó nanokompozitok mechanikai tulajdonságai az agyagtartalom függvényében

Az eredményekből levonható legfontosabb következtetés, hogy a legjobb ütésállóságot és egyúttal a többi tulajdonságot is figyelembe véve a legjobb kombinációt a nem-reaktív poláros elasztomerek adják (NBR és EMA). Ez eltér attól az eredménytől, amelyet korábban háromkomponensű analóg keverékekkel kaptak. A magyarázat valószínűleg az, hogy a nanoagyag kompatibilizáló hatást fejt ki. Az így kialakuló 200 nm körüli részecskeméret az ütésállóság szempontjából kedvezőbb, mint a reaktív elasztomerekkel kapott 100 nm alatti méret. Majdnem hasonlóan jó eredmény adódik a nem-poláros nem-reaktív etilén-propilén elasztomerrel (EPR) is. A morfológiai vizsgálatok azt mutatják, hogy a PA mátrix kristályszerkezete kevésbé változik az elasztomer adagolásával.

Az eredmények a várakozásnak megfelelőek: az agyagtartalom növeli a szilárdságot, a moduluszt és csökkenti az ütésállóságot. Az elasztomerek hatása a teljes tartományban hasonló a 2. ábrán láthatóhoz. Érdekes azonban az 1% agyagot (C30B) tartalmazó kompozitok jó tulajdonságprofilja, amely bizonyos szinergikus hatásra mutat.

A kapott nagyszámú eredmény pontos értelmezésére további vizsgálatokat terveznek. A mostani vizsgálatok fő eredménye, hogy az agyaggal erősített PA nano-

kompozitoknál a reaktív elasztomerek hatása gyengébb, mint a funkcionális csoporttal nem rendelkezőké. Ennek magyarázata, hogy az agyagrészecskék szétválásánál in situ kopolimerek képződnek és ez nem kedvező.

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

Bose, S.; Mahanvar, P. A.: Effect of titanate coupling agent on the mechanical, thermal, dielectric, rheological, and morphological properties of filled nylon 6. = Journal of Applied Polymer Science, 99. k. 1. sz. 2005. p. 266–272.

Cayer-Barrioz, J.; Ferry, L.; Frihi, D.; Cavalier, K.; Séguéla, R.; Vigier, G.: Microstructure and mechanical behavior of polyamide 66 – precipitated calcium carbonate composites: influence of the particle surface treatment. = Journal of Applied Polymer Science, 100. k. 2. sz. 2006. p. 989–999.

Kelnar, I.; Kotek, J.; Kaprálková, L.; Hromádková, J.; Kratochvíl, J.: Effect of elastomer type and functionality on the behavior of toughened polyamide nanocomposites. = Journal of Applied Polymer Science, 100. k. 2. sz. 2006. p. 1571–1576.