

## Kompatibilizálószererek és töltőanyagok szerepe a nanokompozitokban

Sokat olvashatunk a nanokompozitok előnyös tulajdonságairól, azonban előállításuk nem problémamentes. Aki a gyakorlatban is eredményeket akar elérni, nem árt, ha a nanokeverékek termodinamikai alapjaival is tisztában van. Ezenkívül olvashatnak a nanokaolin alapú és a rétegelt hidroxidokkal képzett nanokompozitokról.

*Tárgyszavak: nanokompozitok; nanotöltőanyagok; nanokaolin; kompatibilizálószererek; termodinamikai alapelvek.*

### Mik azok a kompatibilizálószererek és miért van rájuk szükség?

A polimerek, hosszú láncú molekulák lévén, kis keveredési entrópiájuk miatt ritkán mutatnak hajlamot a spontán keveredésre. Teljes elegyedésre többnyire csak akkor kerül sor, ha a kétféle polimerlánc között erős másodlagos kölcsönhatás van. Éppen ezért két polimerkomponens keverésekor gyakran alkalmaznak olyan harmadik komponens, amely ha termodinamikai értelemben vett kompatibilitást nem is, de stabil diszperziót tesz lehetővé. Ásványi anyagokkal töltött műanyagoknál néhány ritka kivételtől eltekintve (pl. szilárd elektrolitok) számításba sem jön a molekuláris keveredés, hiszen egy alapvetően ionos ásvány esetében erősen eltérő szerkezetű és felületi energiájú komponensekről van szó, de gyakran ilyenkor is használnak harmadik komponens, amely műszaki értelemben javítja az összeférhetőséget az ásványi és a polimerkomponens között.

Az ásványi anyagok elosztatásának két fontos lépése van: az első a töltőanyag szemcse agglomerátumok széttörése (deagglomeráció), majd az elemi szemcsék egyenletes elosztatása a viszkózus mátrixban. A nyírás és a tartózkodási idő növelése javítja a deagglomeráció határfokát. Minél nagyobb a részecskék közötti vonzóerő, annál nagyobb nyírásra és annál hosszabb keverési időre van szükség azonos eredmények eléréséhez. A polimerkeverékeknél is igaz, hogy a merevebb láncszerkezet és a nagyobb viszkozitás akadályozza a keveredést. Ha olyan harmadik adalékkomponens alkalmaznak, amely mindkét főkomponenssel kölcsönhatásba lép, megkönnyítik az elkeveredés folyamatát. Azt a szerepet, amelyet a kohéziós erők játszanak a polimerkeverékek esetében, a töltött polimereknél a felületi erők játsszák. A polimer és a töltőanyag közti erősebb kölcsönhatás a töltött polimerekben segíti az elosztatást. Felületaktív anyagokkal és reaktív felületaktív anyagokkal is lehet segíteni a diszpergálást, mert azok „közvetítenek” a töltőanyag és a mátrix között. A nanotöltőanyagoknál

mind az intermolekuláris kölcsönhatások, mind a felületi erők jelentős szerepet játszanak.

A polimerkeverékek előállítása, a töltőanyagok homogenizálása és sok tekintetben a keverék műanyagok reciklálása is *azonos termodinamikai alapelvekre épül*: valódi keveredésről akkor van szó, ha a folyamattal összekapcsolódó szabadentalpia-változás negatív. A szabadentalpia változása két tagból tevődik össze:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

ahol  $\Delta G_m$  a szabadentalpia-változás,  $\Delta H_m$  az entalpiaváltozás,  $\Delta S_m$  az entrópiaváltozás a keveredés során. Mivel a  $\Delta S_m$  keveredéskor általában pozitív, az (1) egyenlet második tagja negatív, de abszolút értéke kicsi (kisebb, mint folyadékok vagy gázok keveredésekor), ezért *a spontán keveredés feltétele, hogy  $\Delta H_m$  negatív, vagyis a keveredés exoterm legyen*. Ha ez nem teljesül, akkor egy mindkét komponenssel összeférhető harmadik komponens hozzáadásával próbálják elérni, hogy a keveredés energetikailag kedvező vagy legalább termoneutrális (nulla keveredési hőjű) legyen, mert akkor kis keveredési entrópia mellett is felléphet elegyedés.

Polimerkeverékekben két módszer is ismert a kompatibilizálásra: egy nem reaktív és egy reaktív. A nem reaktív módszernél egy kopolimert (elsősorban blokk-kopolimert) használnak arra, hogy csökkentsék a fázisszeparáció mértékét. A két blokkot úgy választják meg, hogy az egyik az egyik, a másik a másik fázissal legyen összeférhető. Mivel a két blokk kémiai kötéssel össze van kötve, hajlamos a két fázis határfelületén feldúsulni és azt stabilizálni. A kompatibilizálás akkor lesz sikeres, ha a két polimer molekulatömege megegyezik a vele azonos blokkéval, vagy kisebb annál. Az *in situ* előállított ojtott kopolimerekkel is hasonló eredményeket lehet elérni. Erre példa a polisztirol és a természetes kaucsuk kompatibilizálása úgy, hogy a kaucsukot sztirolmonomerrel ojtják. Kis mennyiségű blokk-kopolimer hozzáadásával nemcsak finomabb morfológiát lehetett elérni, hanem jobb szakítószilárdságot és kopásállóságot is. Az *in situ* előállított blokk és ojtott kopolimerek ugyanilyen hatást érnek el. Az így előállított ojtott kopolimerekről megállapították, hogy ennél a polimerpárnál már 0,5–2% elegendő a határfelületek telítésére.

A kompatibilizálást szolgálja, ha egyik vagy másik hozzáadott polimerkomponens reaktív. Igen jó ütésállóságú poliamid állítható elő pl. poliamid és maleinsav-anhidriddel kezelt EPDM ömledékállapotú keverésével. Ha monomert kívánnak ojtani egy polimerre, megfelelő katalizátort is kell adni a rendszerhez. Elasztomereknél kötérhálósítás és kovulkanizálás is alkalmazható a kompatibilitás javítására.

A töltött polimereket (különösen a nanokompozitokat) leíró törvényszerűségek sok tekintetben emlékeztetnek a polimerkeverékekre. A keveredési entrópia függ a polimerláncok mozgékonyaságától és a töltőanyag-aggregátumok méretétől. Egy egyedi töltőanyag szemcse tekinthető úgy, mint egy polimermolekula, a szegmensek felhalmozódása, csak azok mozgékonyasága nélkül. A keveredési entrópia töltött műanyagoknál is kicsi, és itt is harmadik komponens hozzáadásával javítható a keverhetőség, amelyeket itt kapcsológenseknek neveznek, és amelyek mind a töltőanyag felszínével, mind a polimerláncokkal kölcsönhatásba lépnek. Hasonló szerepet játszanak a

töltött műanyagokban, mint a kompatibilizálószerke a műanyagkeverékekben. Minél kisebb a részecskék mérete, annál nagyobb a fajlagos felülete, ezért annál nagyobb felületen lép kölcsönhatásba a polimermátrixszal. Különösen igaz ez a nanotöltőanyagoknál. Egy 50 nm átmérőjű részecskéből álló halmaz fajlagos felülete 1 milliárdszor (9 nagyságrenddel) nagyobb, mint ha a részecskék átmérője 100  $\mu\text{m}$  lenne. A részecskék közti kötőerők még nagyobbak, ha azokat ionos kötések tartják össze, mint pl. a nanokaolin esetében. A polimerek feldolgozásánál alkalmazott nyíróerők nem elegendők az ilyen aggregátumok felbontására, ezért feldolgozási segédanyagokat vagy reaktív segédanyagokat kell alkalmazni ahhoz, hogy a nanokaolinlemezkek exfoliálódjanak (egymástól elváljanak).

A polimerek keveredését lehetővé tevő intermolekuláris erőket (van der Waals, indukált dipól, dipól-dipól, H-híd) Hildebrand és Scott vizsgálták, és az *amorf polimereknél bevezették az ún. kohéziós energiasűrűség (CED) fogalmát*, amely kismolekulás folyadékoknál a párolgási energia négyzetgyöke. Ha két komponens CED értékének különbségét veszik, megkapják az ún. oldhatósági paramétert ( $\delta$ ), amelyből megjósolható az elegyedési hajlam. Minél kisebb a különbség a CED értékek között, annál valószínűbb a kölcsönös oldhatóság. Később kimutatták, hogy az oldhatósági paraméter három komponensre osztható, amely a van der Waals, a dipól-dipól és a H-híd kölcsönhatásokkal hozható kapcsolatba. A három komponens mindegyikét figyelembe kell venni az elegyíthetőség számításakor. Két polimerkomponens között elegyíthetőség akkor várható, ha a keveredési entalpia negatív vagy legfeljebb enyhén pozitív, vagyis ha az oldhatósági paraméterek közti különbség kisebb, mint  $0,1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ . Ennél kissé nagyobb értékeknél még lehet beszélni „összeférhetőségről” (ami nem definiálható olyan pontosan, mint az elegyíthetőség, inkább gyakorlati jellegű fogalom). Mivel a felületi feszültséget ugyanazok az erők határozzák meg, mint a kohéziós energiát, összefüggés van a felületi feszültség ( $\gamma$ ) és az oldhatósági paraméter ( $\delta$ ) között:

$$\delta = k(\gamma/V^{1/3})^{0,43}$$

ahol V a folyadék móltérfogata. A töltőanyag polimerrel való keverhetőségét az oldhatósági paraméterek különbségével lehet leírni.

Good és Girifalco a következő egyenletet vezették le két nem elegyedő fázis határfelületi szabadenergiájára ( $i_{s\gamma}$ ) a két fázis felületi szabadenergiája ( $i_\gamma$  és  $s_\gamma$ ) függvényében:

$$i_{s\gamma} = i_\gamma + s_\gamma - 2\Phi(i_\gamma s_\gamma)^{1/2}$$

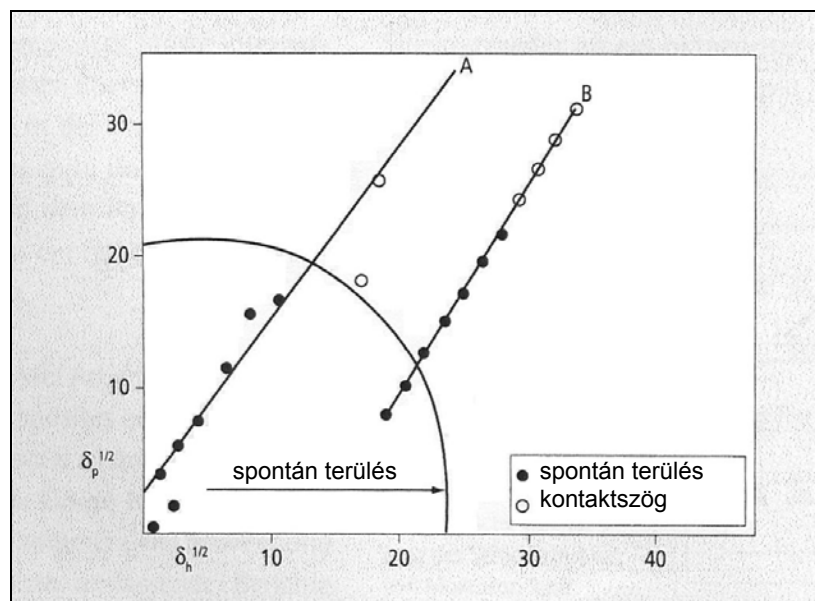
ahol  $\Phi$  egy kölcsönhatási paraméter, amelyet a komponensek paramétereiből lehet kiszámolni. Egy sor folyadékra (köztük monofunkciós H-kötésű rendszerekre is) kimutatható (de olyan erősen poláris rendszerekre, mint pl. az akrilnitril vagy a monokarbonsavak, nem), hogy a felületi feszültség ( $\gamma$ ) a következő egyszerű összefüggés alapján számítható a poláris és a diszperziós oldhatósági tényezőből:

$$\delta_p^2 + \delta_d^2 = 58V^{1/3}\gamma$$

A folyadékok szilárd testeken való terülése (nedvesíthetőség) és adszorpciója ugyancsak az oldhatósági paraméterekkel van összefüggésben. Az elegyíthetőségi tartomány egy úgynevezett szételegyedési rádiusszal adható meg:

$${}^{\text{is}}R^2 = 4({}^{\text{s}}\delta_{\text{d}} - {}^{\text{i}}\delta_{\text{d}})^2 + ({}^{\text{s}}\delta_{\text{p}} - {}^{\text{i}}\delta_{\text{p}})^2 + ({}^{\text{s}}\delta_{\text{h}} - {}^{\text{i}}\delta_{\text{h}})^2$$

ahol a d index a diszperziós, p a poláris, h a H-hidas kölcsönhatásoknak felel meg. Tekintettel arra, hogy a diszperziós erők hozzájárulása elhanyagolható, a poláris és a hidrogén-hidas hozzájárulás mértékének összehasonlítása sokszor elég annak eldöntéséhez, hogy egy adott folyadék szét fog-e terjedni egy adott polimer felületén, vagy nedvesítő hatású lesz-e (1. ábra). A kohéziós energiasűrűség fogalma tehát alkalmas mind a polimerkeverékek elegyíthetőségének, mind a töltőanyag-részecskék műanyagban való eloszlatóságának megjósolására.



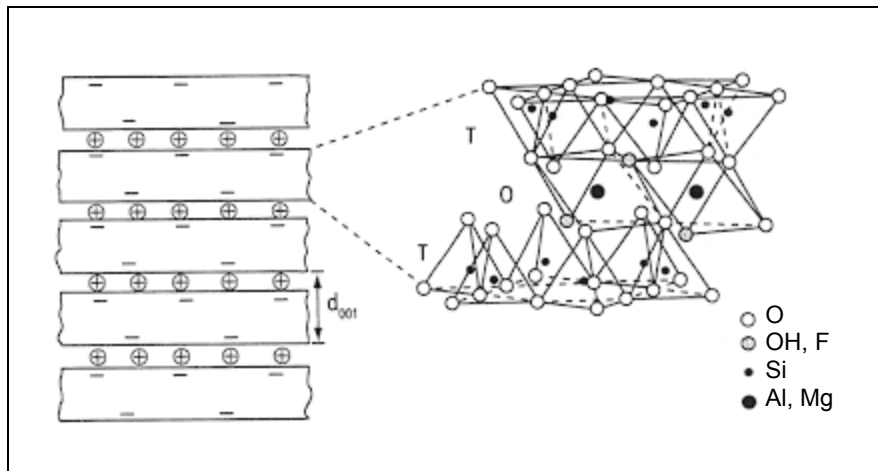
1. ábra A kölcsönös oldhatóság és a spontán felületi terülés határai

A kompatibilizátorok szerepe a következő kulcsszavakkal írható le:

- a határfelületi energia csökkentése,
- a keverés során a finomabb diszperzió biztosítása,
- a diszperzió stabilizálása az agglomerációval szemben a feldolgozás és a felhasználás során,
- a fázisszeparáció megakadályozása különféle külső behatások alatt.

Ezt úgy lehet elérni, hogy a fázisok közti feszültségátmenetet fokozatossá teszik. A kompatibilizátorokat úgy kell megválasztani, hogy azok az egyéb adalékok (pl. térhálósítók, vulkanizálószerke stb.) működését ne akadályozzák vagy befolyásolják. Különösen fontos szerepük van a kompatibilizátoroknak a viszonylag új nanokompozitoknál, ahol a kis méretek miatt igen nagy a fajlagos felület, ezért a határfelületi

kölcsönhatások fontossága nagyobb. A legfontosabb nanotöltőanyagok a nanokaolin, a nanoszilika (kvarc, vagy amorf szilícium-dioxid), a szén nanocsövek és nanoszálak.

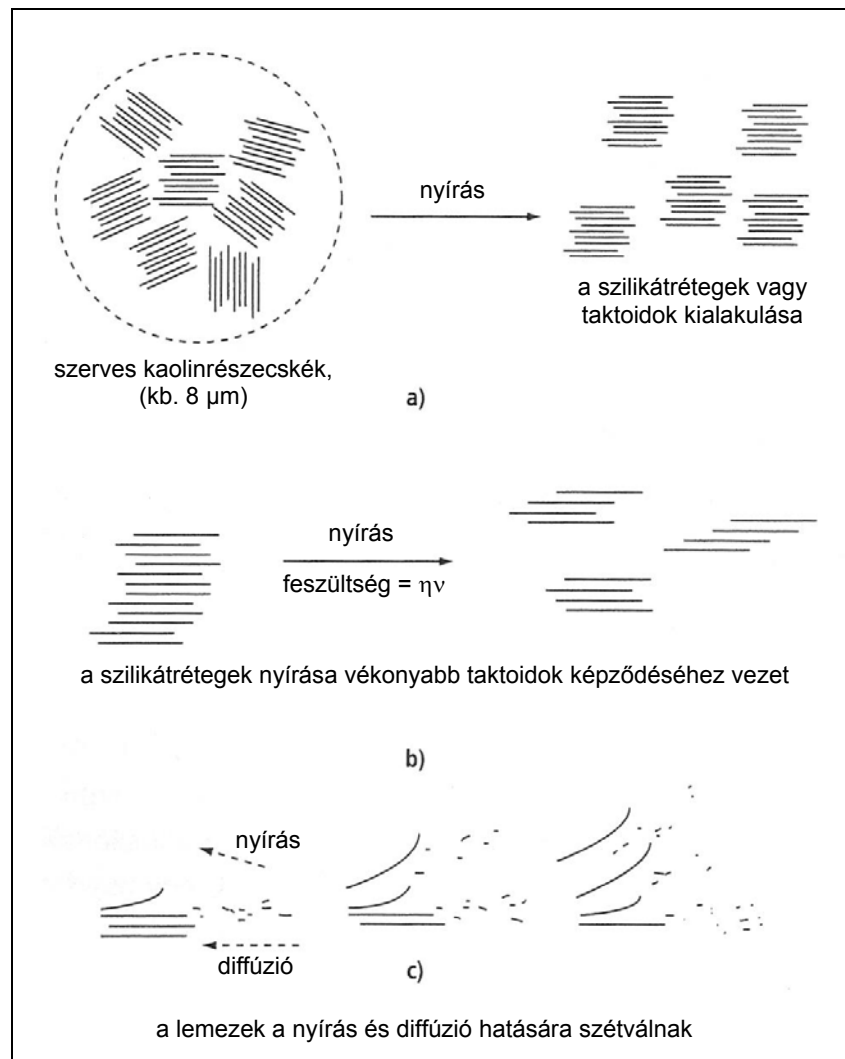


2. ábra A nanokaolin (montmorillonit) szerkezetének vázlatos bemutatása

## Nanokaolinalapú kompozitok

A nanokaolinalapú kompozitok fejlesztése az 1970-es évek második felében indult, majd egyre nagyobb jelentőségre tett szert. Eleinte a reaktív (*in situ*) polimerizációs technikák voltak „divatban” olyan polimerekkel kapcsolatban, mint a gyűrűfelnnyílással létrejövő poliamidok, epoxigyanták, akrilátok, polisztirol és poliimidek. Az így kapott polimerkompozitok kis töltőanyag-tartalom mellett is nagy modulust, szilárdságot, hőállóságot és lecsökkent gázáteresztő képességet mutatnak, esetenként az ütésállóság is javul. A nanokaolin 2:1 arányú rétegszilikát, amelyben két szilikát tertraéder csatlakozik egy Al-tartalmú szilikát oktaéder réteghez. A rétegek közti teret (az úgynevezett „galériát”) rendszerint hidratált alkálifémionok töltik ki, amelyek kompenzálják a szilikátrétegek negatív töltését (2. ábra). A periodikus szerkezet ismétlődési távolságát  $d$ -vel jelölik. A szilikátlemezek elválasztását úgy lehet elősegíteni, hogy a szerves kationokat olyan szerves kationokra cserélik ki, amelyeknek nagy, apoláris oldalláncai vannak. Ha ez megtörténik, könnyebben bekövetkezik az *interkaláció*, vagyis a monomerek, polimerláncok vagy katalizátorok könnyebben behatolnak a galériákba. Ennek hatására lecsökken a lemezek közti vonzás, a rétegelt szerkezetek elemi lemezekre bomlanak (3. ábra), és 0,1–0,2  $\mu\text{m}$  vastag, először kb. 20-as, később akár 200-as hossz/vastagság arányú elemi alkotók képződnek, amelyek könnyebben eloszthatók a polimermátrixban. Az ioncseréhez általában sztearil, dodecil, hexadecil stb. oldalláncú kvaterner ammóniumsókat használnak. Itt emlékeztetni kell arra, hogy az interkaláció exoterm reakcióhővel és ionos kölcsönhatásokkal van kapcsolatban, míg az exfoliáció éppen ellenkezőleg, a hidrofób oldallánccal és a hidrofób polimerláncok

kölcsönhatására épül. A folyamat sok hasonlóságot mutat a polimerkeverékek kompatibilizálásával.



3. ábra Az interkaláció és az exfoliáció szemléltetése

- A nanokaolinalapú kompozitokat alapvetően háromféle módszerrel állították elő:
- először olyan kétfunkciós monomereket interkalálnak a kaolinrétegekkel, amelyek képesek azokat szétválasztani, majd ezt követően egy monomert polimerizálnak a felbontott rétegek közé (*in situ* polimerizáció),
  - hosszú hidrofób oldalláncú felületaktív anyag interkalációja a szilikátrétegek közé, amely segít azok szétválasztásában és a polimerbe való eloszlásban (ömlédkompaundálás),
  - a nanotöltőanyag előállítása *in situ* a polimermátrixban.

Az eredeti Toyota szabadalom, amelynek eredménye egy poliamid nanokompozit volt, monomert és katalizátort alkalmazott. Az amincsoport reagált a kovasavcsoportokkal, ezzel elősegítette a monomer, majd a képződő polimer interkalációját, később pedig az exfoliáció folyamatát. A későbbiekben gyakran használtak tallolaj-aminokat, amelyek C14-C18 csoportot tartalmazó szekunder aminok, és amelyek ugyancsak segítik az interkaláció folyamatát.

Megfigyelték, hogy poliéterekkel, epoxidokkal, poliuretán és szilikon-kopolimerekkel előállított nanokompozitokban az interkalált rétegek taktoidként együtt maradnak a köztük levő polimermolekulákkal, míg más polimereknél a taktoidok inkább kisebb alegységekre bomlanak. Ha poli(alkoxilén-amin)-t és epoxigyantát alkalmaznak, elérhető az, hogy még a térhálósodás előtt bekövetkezzen a taktoidok felbomlása, és így ugyanolyan jó eredményeket lehet elérni, mint a hidrofób aminokkal ioncserélt, kezelt kaolinokkal. A felületkezelés hatása abban mutatkozik meg, hogy exfoliált töltőanyagnál már 4,2% töltőanyag hatására mintegy 50%-kal nő a szilárdság a mátrixhoz képest. Emellett nőtt a terhelés alatti behajlási hőmérséklet, csökkent a gázáteresztő képesség és javultak az éghetőségi jellemzők is.

Elasztomereknél csak 15% kaolintartalom mellett nőtt meg jelentősen a szilárdság és a modulus, ugyanakkor javult az ütésállóság és a szakadási nyúlás is. Hasonló viselkedést tapasztaltak polisziloxán és poliuretán kompozitok esetében is. Az exfoliált kaolinrészecskék javították a nyomási modult és a vegyszerállóságot is.

Hasegawa és munkatársai olyan polisztirolalapú kaolin nanokompozitot állítottak elő, amelyben az exfoliációt oktadecil-trimetil-ammónium sókkal segítették elő, kompatibilizátorként pedig egy sztírol-metil-viniloxazolin kopolimert használtak. A módosított kaolinport, a kompatibilizátort és a mátrixpolimert kétcsigás extruderben, ömledékállapotban keverték össze. Az elektronmikroszkópos vizsgálatok azt mutatták, hogy a kompatibilizátor jelenlétében a kaolin szinte elemi lemezekre esett szét, távollétében viszont a taktoidok vastagsága elérte az 500 nm-t. A nanokompozit húzómodulusa nagyobb volt, mint a polisztirol és a kompatibilizátorként alkalmazott kopolimerkeveréké.

Más vizsgálatokban poli(vinil-acetát)alapú kaolin nanokompozitokat állítottak elő, ahol a töltőanyagot poli(vinil-pirrolidon)-nal kezelték, amely reaktív jellege miatt javította a töltőanyag diszperzióját etilén/poli(vinil-alkohol) mátrixban is. A nanotöltőanyagoknak más pozitív hatásuk is lehet, pl. PBT [poli(butilén-tereftalát)] alapú kompozitokban a töltőanyag jelentősen csökkentette az UV sugárzás behatolását az anyag belsejébe. PP (polipropilén) alapú nanokompozitokban többnyire maleinsavval ojtott PP (PP-MA) kompatibilizátort használnak, de ugyanez a kopolimer használható akkor is, ha polisztirolba próbálnak nanoanyagot bevinni.

Interkalációs adalékként leírtak más aminvegyületeket is, pl. az amino-laurinsavat, amely interkalációval szerves réteget hoz létre a szilikátrétegek között, és segíti a rétegek szétválását a polimerizáció során. A PP alapú nanokompozitokban használt PP-MA kompatibilizátornál azt figyelték meg, hogy ha kisebb a molekulatömeg és nagyobb az MA tartalom, akkor nő ugyan a diszperzitás foka, de csökken a kompozit szilárdsága. Hasonló effektust figyeltek meg akkor is, ha a PP-MA egy részét polia-

middal váltották ki. Mindkét esetben a jelenség oka az, hogy a kompatibilizátor polaritásának növelésével javul a töltőanyag diszperziója, de romlik a mátrixszal való összeférhetőség. A szabályszerűségek az 1. táblázatban tanulmányozhatók.

1. táblázat

Különböző PP nanokompozitok mechanikai jellemzői

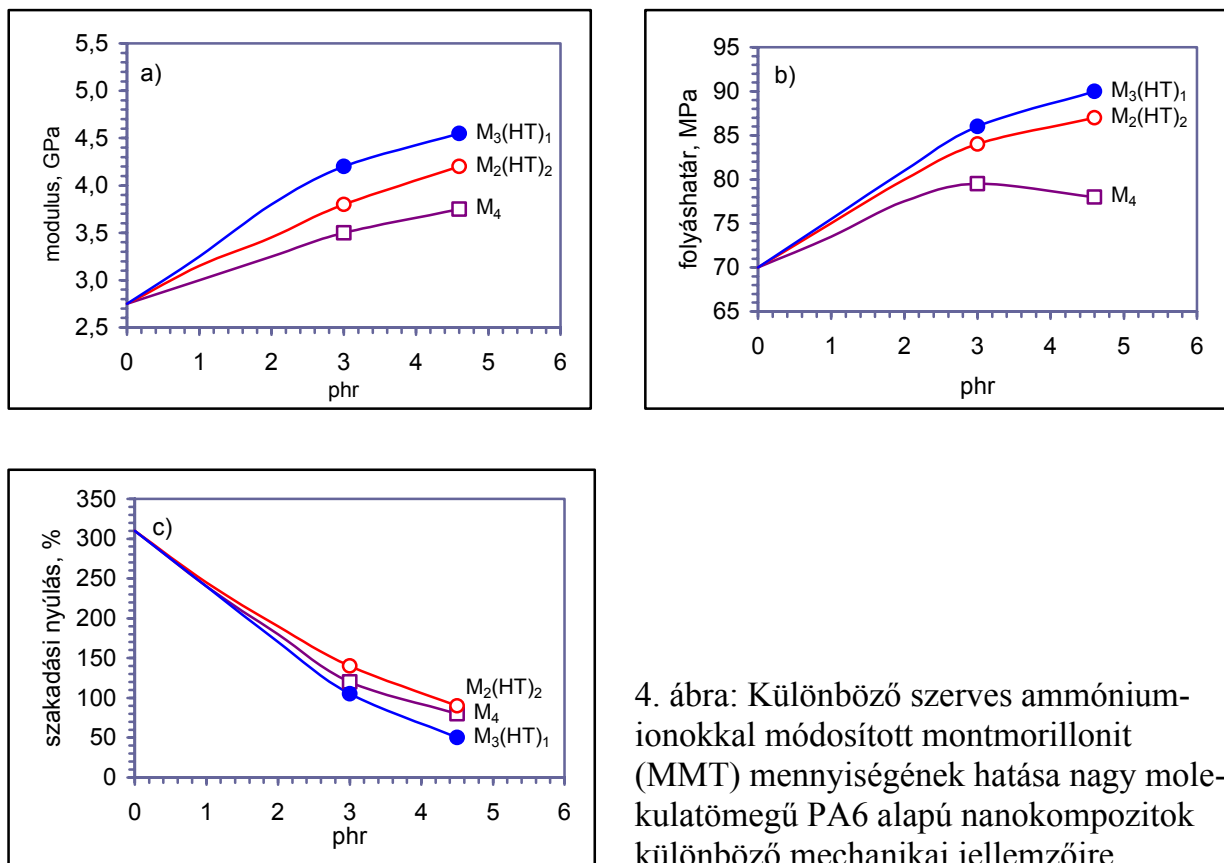
Minta	PP	PP-MA1	PP-MA2	PP-MA3	PA	Kaolin 1	Kaolin 2	Szak. szil. MPa	Rug. modulus MPa	Izod ütés-állóság J/m
1	100							34,2	1680	19
2		100						31,7	1580	
3	95					5		35,7	2060	22
4	80			15		5		36,6	2400	16
5	80		15			5		38,2	2500	21
6	80	15				5		39,0	2440	23
7	80	5				5		36,3	2220	25
8	80	15					5	33,8	1900	14
9	80	5			10		5	30,0	2000	13

Sokan és sokat vizsgálták azt is, hogy az ömledékben létrehozott kompozitokban milyen feldolgozási feltételek esetén alakul ki jó exfoliált szerkezet. Az ismert, hogy a *csigageometriának fontos hatása van*, a hosszabb tartózkodási idő általában javítja a delaminálódást, de a nyíróhatásnak optimuma van: sem a túl kicsi, sem a túl nagy nyírás nem hasznos. Szerepet játszik a módosító anyagok molekulatömege és szerkezete, a kaolin módosítására használt szerves aminok alkiláncainak hossza és száma. Az olyan aminok, amelyekben nincs alkil oldallánc, nem vezetnek keveredő geometriához. Az eloszlathatóságot két kölcsönhatás relatív nagysága határozza meg: a lemezek közti kölcsönhatás és a lemez-polimer kölcsönhatás. Ha poliamidban próbálnak kaolint eloszlatni, a két alkiláncot tartalmazó amin kezelőanyagok eltávolítják ugyan egymástól a szilikátlemezeket és így megkönnyítik az interkalációt, ugyanakkor maguk nem elegyednek a poliamidláncokkal (kevésbé polárisak azoknál) – ezért az optimumot az egy alkiláncot tartalmazó aminok jelentik. A poliamid molekulatömegének növelésével ugyancsak javul a diszperzió hatásfoka, mert nő a nyírófeszültség az ömledékben. Minél több az exfoliált része a töltőanyagnak, annál nagyobb a kompozit modulusa és szilárdsága. Csökken a hőtágulás és javul a mérettartás, meg a termikus terhelhetőség is.

A 4. ábra mutatja a különböző típusú szerves aminokkal módosított montmorillonit mennyiségének hatását PA6 nanokompozitok néhány fizikai jellemzőire. Az M<sub>4</sub> a tetrametil-ammóniumion, az M<sub>3</sub>HT<sub>1</sub> a trimetil-hidrogénezett tallolaj-ammónium-



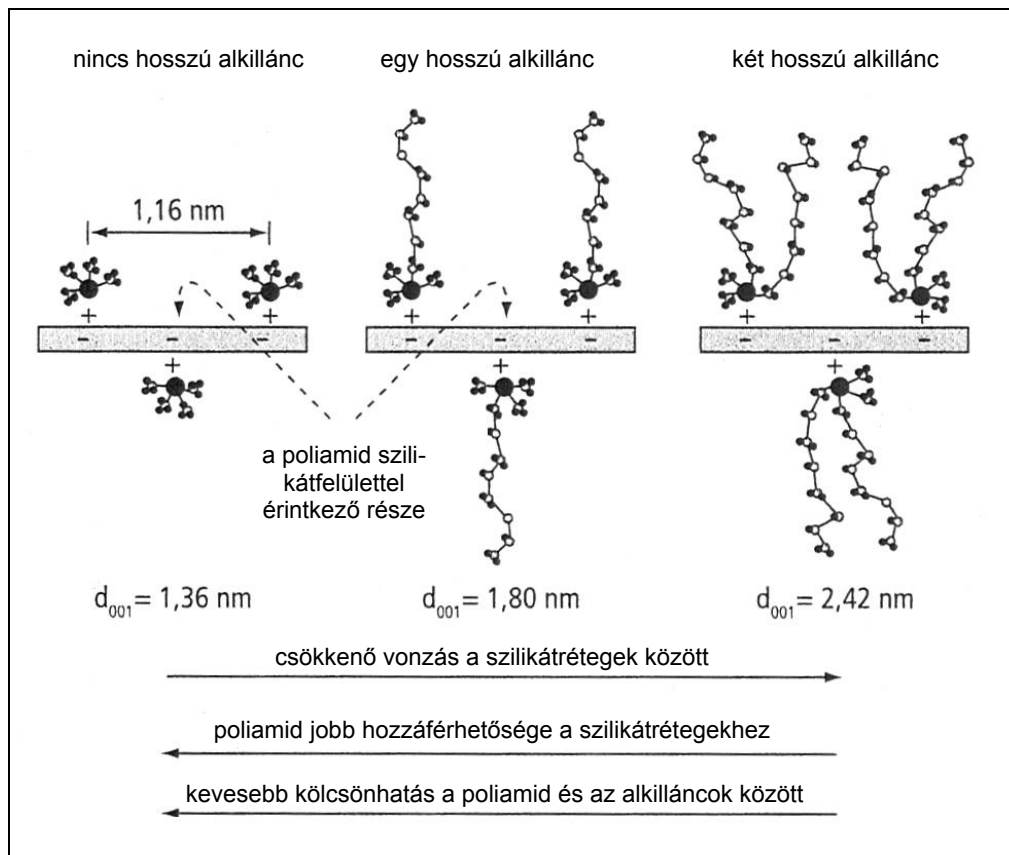
iont, az  $M_2HT_2$  a dimetil-di(hidrogénezett tallolaj)-ammóniumiont jelöli. Jól látható, hogy a legjobb eredmény az egy hosszú alkilcsoportot tartalmazó aminnal kapható, a legrosszabb pedig akkor, ha egy hosszú oldallánc sincs. A háromféle módosító amin összehasonlításakor megfigyelhető, hogy minél több és hosszabb az oldallánc, annál messzebb kerülnek egymástól a szilikátrétegek (5. ábra). A széles sávú röntgenszórás (WAXD) görbék elemzéséből arra lehetett következtetni, hogy egy tallolaj funkcionál inkább exfoliáció alakul ki (eltűnik a kis szögeknél megfigyelhető csúcs), két tallolaj funkcionál pedig inkább erősen interkalált, de nem exfoliált szerkezet alakul ki. A hosszú láncot nem tartalmazó tetrametil-ammóniumion esetében maradtak a taktoidok, ekkor lényegében mikro- és nem nanokompozitokról lehet beszélni.



4. ábra: Különböző szerves ammónium-ionokkal módosított montmorillonit (MMT) mennyiségének hatása nagy molekulatömegű PA6 alapú nanokompozitok különböző mechanikai jellemzőire

A nanokompozitok mechanikai tulajdonságai általában jóval kisebbek, mint elméletileg várható lenne, ami azzal áll kapcsolatban, hogy nagyon nehéz az alkotóelemeket egyedileg eloszlatni a polimermátrixban, a kaolin esetében az interkalált szerkezeteknek sokszor csak egy tizede alakul át exfoliált szerkezetté. Az elvi értéket jobban meg lehet közelíteni, ha gondoskodnak a rétegek kialakításáról és orientációjáról. Speciális körülmények között poli(diallil-dimetil-ammónium-klorid) és montmorillonit felhasználásával sikerült rétegenkénti felépítéssel (ún. LBL módszerrel) igen nagy szakítószilárdságot elérni. Hasonló módszerrel sikerült poli(vinil-alkohol)-

alapú MMT nanokompozitokat is előállítani, amelyek szerkezete glutáraldehides tár-  
hálósítással rögzíthető is volt. Az így kapott kompozit tulajdonságai a Kevláréval ve-  
tekedtek, és nedves környezetben is nagyon stabilak maradtak.



5. ábra A kvaterner ammóniumionok szerepe az exfoliációban  
PA6 nanokompozitok esetében

## Rétegelt hidroxidokkal képezett nanokompozitok

A réteges szilikátok mellett sokat foglalkoztak az ún. *réteges kettős hidroxidokkal (LDH)*, mint nanotöltőanyagokkal. *A szilikátokkal szemben itt pozitív töltésű rétegek vannak, amelyek közötti térben anionok helyezkednek el.* Itt is járható az az út, hogy a kismolekulás szerves anionokat nagyobb láncú, hidrofób anionokra cserélik ki, ami növeli a rétegek közti távolságot és segíti az interkalációt, majd az exfoliációt. A Na-dekánszulfonáttal ioncserélt LDH-t EPDM (etilén-propilén-dién monomer) és XNBR (karboxilezett nitril-butadién) kaucsukkal keverték belső keverőben vagy hengerekben. A térhálósítót és egyéb adalékokat csak a második lépésben adták a rendszerhez. Az EPDM-nél nem nőtt a nyomaték a töltőanyag hozzáadásakor, az XNBR esetében igen. Ez arra utal, hogy az EPDM-nél a tenzid hozzáadása a lágyító hatás miatt kompenzálta a viszkozitásnövekményt, viszont az XNBR esetében nem, sőt való-

színű, hogy kémiai reakciók alakultak ki a kaucsuk és a töltőanyag között. Ez utóbbi erős interkalációhoz, sőt exfoliációhoz vezet, a taktoidok szétesnek. Vizsgálatok szerint az LDH-nek megvan a lehetősége arra, hogy erősítőanyagként használják elasztomerekben, sőt akár térhálósítóként is karboxiltartalmú elasztomerekben (mint amilyen az XNBR). Töltőanyagként befolyásolja az UV-stabilitást, antimikrobiális aktivitást stb. is.

Nanokaolinalapú SEBS (sztírol-etilén-butilén-sztírol blokk-kopolimer) nanokompozitok esetében vizsgálták az oldószerek és az ömledékinterkaláció különbözőségeit, valamint a középső fázis maleinsavanhidriddel vagy akrilsavval való módosításának hatását a kompozit jellemzőire. Azt találták, hogy az ömledékes feldolgozás esetében nagyobb volt a lágy fázishoz tartozó rétegvastagság, és a poláris ojtással módosított polimerláncok hatására javulnak a mechanikai, termikus és viszkoelasztikus tulajdonságok. Ez arra vezethető vissza, hogy az ojtott polimerek jobban nedvesítik a töltőanyagot, és elősegítik az aggregátumok felbomlását. Ugyanilyen irányú hatást értek el EPDM/szerves nanokaolin kompozitokban, ha a kaucsukot glicidil-metakriláttal ojtották. Ez részben annak tudható be, hogy a glicidil oldalcsoportok el tudnak reagálni a szilikát OH-csoportjaival. Ugyanakkor más rendszerekben azt figyelték meg, hogy miközben a reaktív térhálósítás és ojtás növeli a szilárdságot, csökkenti a szakadási nyúlást, mert akadályozza a láncok elmozdulását a töltőanyag felülete mentén.

Az eddigiek fényében némi meglepetést okozott, hogy fluorelasztomer-nanokaolin kompozitoknál a szerves anyaggal nem kezelt kaolin jobban exfoliálódott, mint a szerves anyaggal kezelt változat. Ezt azzal magyarázzák, hogy az erősen poláris C–F kötés (amelyek a fluorpolimerekben egymást kiegyensúlyozva eredményeznek kis polaritású közeget) H-hidakat képez az Si–OH csoportokkal, ami exoterm elegyedési hőt és spontán elegyedést okoz. Ehhez járul még a szétváló lemezek pozitív entropiája, amely ugyancsak a keveredésnek kedvez.

A nanokaolinok iránti érdeklődés több vállalatot fejlesztésre serkentett, és különböző szerves anyaggal kezelt szmektit, hektorit és bentonit ásványok jelentek meg a piacon. PVC alapú keverékekben a hektorit előnye a bentonittal szemben az, hogy kevesebb savas csoportot tartalmaz, amely elindíthatja a PVC degradációját, és kevesebb benne a degradációs folyamatokat katalizáló vasszennyeződés is.

## **A kompatibilizátor szerepe poliolefinkeverékekben és Al(OH)<sub>3</sub> kompozitokban**

Az utóbbi évtizedben tovább bővült a poliolefin (PE és PP, kopolimerjeik és blendjeik) felhasználása. A PE és a PP annak ellenére nem összeférhető, hogy mindkettő kis polaritású polimer. Ennek oka részben a félig kristályos morfológia és az, hogy nem képeznek elegykristályokat. A poliolefinkeverékek viselkedésének megértése a reciklás szempontjából is fontos. A tulajdonságokat gyakran ásványi töltőanyagok hozzáadásával javítják, de az ütésállóság javítása (vagy legalább szinten tartása) érdekében elasztomereket is adagolnak. Ezek a minimum három, de sokszor több komponensű rendszerek bonyolult morfológiát és viselkedést mutatnak.

Egy vizsgálatban 2,3 g/10min folyási indexű PE-LD típust keverték egy PP kopolimerrel (MFR = 2,4 g/10min) EPR (etilén-propilén kaucsuk) és EVA (etilénvinil-acetát) kompatibilizátorok felhasználásával. Töltőanyagként Al(OH)<sub>3</sub>-ot használtak ( $d_{50} = 1,2 - 1,5 \mu\text{m}$ ,  $\text{BET} = 3 - 4,5 \text{ m}^2$ ). A keverékeket **Haake Rheocord** kétcsigás laboratóriumi extruderen készítették el, két lépésben. Először a töltőanyagot (F) vitték be polietilénbe, majd az így kapott granulátumot keverték el PP-vel és a kiválasztott kompatibilizátorral. A minták összetételét a 2. táblázat összegzi. A mintákon szakítóvizsgálatokat, röntgendiffrakciós vizsgálatokat végeztek, a morfológiát pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM) vizsgálták.

2. táblázat

A vizsgált PE, PP, kompatibilizátor (EPR, EVA), ill. töltőanyag [Al(OH)<sub>3</sub>] tartalmú minták összetétele és jelölése. A PE/PP arány minden esetben 90:10 tömegegység, a kompatibilizátor és az Al(OH)<sub>3</sub> mennyisége phr (100 tömegegység PE/PP keverékre jutó anyag tömegegységben) van megadva

Minta	PE	PP	EPR	EVA	Al(OH) <sub>3</sub>
PE/PP	90	10	–	–	–
PE/PP/F	90	10	–	–	15
PE/PP/EPR	90	10	5	–	–
PE/PP/EVA	90	10	–	5	–
PE/PP/EPR/F	90	10	5	–	15
PE/PP/EVA/F	90	10	–	5	15
(PE/F)/PP/EPR	90	10	5	–	15
(PE/F)/PP/EVA	90	10	–	5	15

3. táblázat

A 2. táblázatban bemutatott minták szakítóvizsgálatának eredményei (5 minta átlaga)

Minta	Szakító szilárdság MPa	Szakadási nyúlás %
PE/PP	9,4±0,3	214±18
PE/PP/F	9,3±0,1	231±11
PE/PP/EPR	8,8±0,1	250±12
PE/PP/EVA	9,6±0,2	247±17
PE/PP/EPR/F	8,9±0,3	263±20
PE/PP/EVA/F	9,4±0,2	249±12
(PE/F)/PP/EPR	8,8±0,1	300±13
(PE/F)/PP/EVA	9,1±0,1	270±10

A szakítóvizsgálat eredményeit a 3. táblázat foglalja össze. Az elasztomer kompatibilizátorok hozzáadása a PE/PP keverékekben növeli a szakadási nyúlást, de

eközben az EPR szakítószilárdsága csökken, viszont valamelyest nő az EVA esetében. A töltőanyagot is tartalmazó rendszerekben százalékosan még nagyobb javulás következik be a szakadási nyúlás értékekben, a szakítószilárdság pedig alig csökken. Ha töltőanyag is van jelen az elasztomer mellett, két szélsőséges szerkezet (vagy ezek közti állapot) valósulhat meg: vagy az elasztomer beburkolja a töltőanyag részecskéket, vagy attól függetlenül diszpergálódik a mátrixban. A töltőanyag-agglomerátumok beágyazódása csökkenti a mikrorepedezés képződésének valószínűségét. A két lépésben előállított kompozitoknak jobbak a mechanikai tulajdonságai, ami annak köszönhető, hogy a hosszabb tartózkodási idő jobb töltőanyag-diszperziót eredményez. A röntgenszórás vizsgálatokból kiderült, hogy a kompatibilizálószer és töltőanyagot tartalmazó mintákban csökken a PP fázis  $\alpha$ -kristályossága, a PE fázis ortorombos kristályossága viszont valamelyest nő. A SEM felvételeken a PE és PP fázisok nem különböztethetők meg, de az látszik, hogy a kompatibilizátorok jelenlétében homogénebb a rendszer. Az EPR-ben kompatibilizátor jelenlétében különösen egyenletes töltőanyag-eloszlás alakult ki.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György

Kroshefsky, R. D.; Price, J. L.; Mangaraj, D.: Die Rolle der Kompatibilisierung in Polymer-Nanocomposites = GAK, 63. k. 11. sz. 2010. p. 685–703.

Pticek Sirocic, A.; Hrnjak-Murgic, Z.; Jelencic, J.: Effect of the filler and the compatibilizer on the properties of filled blends = Composite Interfaces, 16. k. 2-3. sz. 2009. p. 85–95.

## **Mikrogranulált színező mesterkeverék**

A **Novosystems** a folyékony színezéstechnika és a hagyományos mesterkeverékekkel történő színezés előnyeit egyesítette a *Novopearls* márkanévű mikrogranulátumban. A *Novopearls* szilárd anyagként hordozza a folyékony színezékek jó tulajdonságait, ráadásul nagyobb szintelítettség elérésével, a kezelhetősége pedig meg egyezik a hagyományos mesterkeverékekével.

Az új színezék számos hőre lágyuló anyaggal nagyon jól homogenizálható *viaszkompozíció*. A 450  $\mu\text{m}$  átlagos keresztmetszetű, gömb formájú színező gyöngyöcskékből álló mikrogranulátum jó minőségű pigmentálást eredményez, jól önthető, pormentes és egymással keverhető. A feldolgozhatóság szempontjából különösen előnyös, hogy lágyuláspontja alacsonyabb (85 °C), mint a színezendő mátrixé, ami számos hőre lágyuló műanyag gyors és csikmentes színezését teszi lehetővé. Ilyen hatékony színezést eddig csak folyékony színezékekkel tudtak megvalósítani. A *Novopearls* mikromesterkeverék egyszerű és pontos adagolását a mikrogranulátum kis szemcsemérete megkönnyíti.

Alkalmazásával jelentős költségmegtakarítás érhető el, mivel a hőre lágyuló műanyagok eredményes színezéséhez mindössze 0,1–0,9 % (V/V) mennyiségű mikrogranulátum szükséges.

P. M.

Flüssigfarbe als Mikrogranulat = K-Zeitung, 41. k. 18. sz. 2011. p. 29.

[www.quattroplast.hu](http://www.quattroplast.hu)

## Jogi vita a PLA környezetbarát voltáról

A **Deutsche Umwelthilfe** (DUH) az „Actívia” joghurtok hirdetési kampánya miatt pert indított a **Danone Deutschland** ellen. A DUH azért panaszolta be a bíróságon az élelmiszerkonzern, mert véleménye szerint a Danone újonnan forgalmazott PLA-ból (polilaktid) készült pohara a korábban használt polisztiropoharakhoz képest nem terheli kevésbé a környezetet, és így a cég jogtalanul jelentette meg rajta az „új környezetbarát pohár” feliratot. A DUH állítását a Danone természetesen visszautasította. Közismert, hogy Észak-Amerikában a PLA poharakat, palackokat elterjedten alkalmazták tej és tejtermékek csomagolásához, és az eddig elvégzett vizsgálatok azt bizonyították, hogy a PLA palackok a szokásos komposztálási körülmények között 75-80 nap alatt lebomlanak. A Danone Deutschland a tudományosan megvédhető okfejtés ellenére kiegészített a környezetvédőkkel, és lemondott a PLA joghurtos poharak „új környezetbarát pohár” feliratozásáról.

A két fél közti egyezség úgy jött létre, hogy valójában egyikük sem mondott le a saját álláspontjáról. A Danone nyilatkozatában azzal védekezett, hogy a peregyezséggel be kívánta fejezni a nyilvánosság előtt értelmetlenül zajló vitát és jogi konfliktust. A DUH álláspontja szerint viszont a Danone lépése beismertető vallomásként értékelhető, és a per kimenetele egyértelműen sikernek számít. A Danone a DUH fogyasztók megtévesztésére vonatkozó vádaskodására válaszolva kifejtette, hogy az „Actívia” joghurtot új feliratozással továbbra is PLA-ból gyártott poharakban fogja árusítani.

P. M.

KI Kunststoff Information, 18.11.2011

## Hatékony higiéniai védelem

Az *antimikrobiális anyagok* vezető gyártója, a svájci **Sanitized AG.** (Burgdorf) közleménye szerint egyre nagyobb az igény arra, hogy a műanyagtermékek higiéniai szempontból is biztonságosak legyenek. Ezt felismerve a cég átalakította kereskedelmi rendszerét: növelte a vevőkkel közvetlenül kapcsolatban álló munkatársak számát, és az értékesítésen túlmenően szaktanácsadással is segíti anyagai alkalmazását.

A vevőkkel való szoros kapcsolattartás egyben együttműködést is jelent, az igényeknek megfelelő anyagok kifejlesztését, kipróbálását, véleményezését. A cég együttműködik a műanyagipari adalékokat gyártó **Clariant** céggel is, hogy fejlesztései még jobban illeszkedjenek a műanyagrendszerekhez.

A cég egyik új terméke a *Sanitized TPL 27-40*, amely műanyaghabok és poliuretánbevonatok gombák elleni és fokozott antimikrobiális védelmét biztosítja, mosásállósággal kiegészítve. Ezenkívül az új termék védelmet nyújt az atkák támadása ellen is.

P. M.

Direkte Hygiene = K-Zeitung, 41. k. 17. sz. 2011.p. 15.