

## Szerves-szervetlen hibrid és üvegszálás műanyag kompozitok

A nanoszerkezetű szerves-szervetlen hibrid kompozitok egyik új csoportját a foszfát-üveg/ polimer kompozitok alkotják. A kétféle anyagrendszer eltérő tulajdonságai ellenére ömledékfázisban összekeverhető és feldolgozható. Tulajdonságaik javítása további fejlesztést igényel. Üvegszálás kompozitoknál az üvegszál csak akkor fejt ki erősítő hatást, ha kémiaiilag tud kapcsolódni a mátrixhoz.

*Tárgyszavak: kompozitok; nanoszerkezet; szerves-szervetlen hibrid kompozitok; foszfátüveg; üvegszál; erősítés; töltés; mechanikai tulajdonságok; polipropilén; polisztirol; poliacetál; kompatibilizálás.*

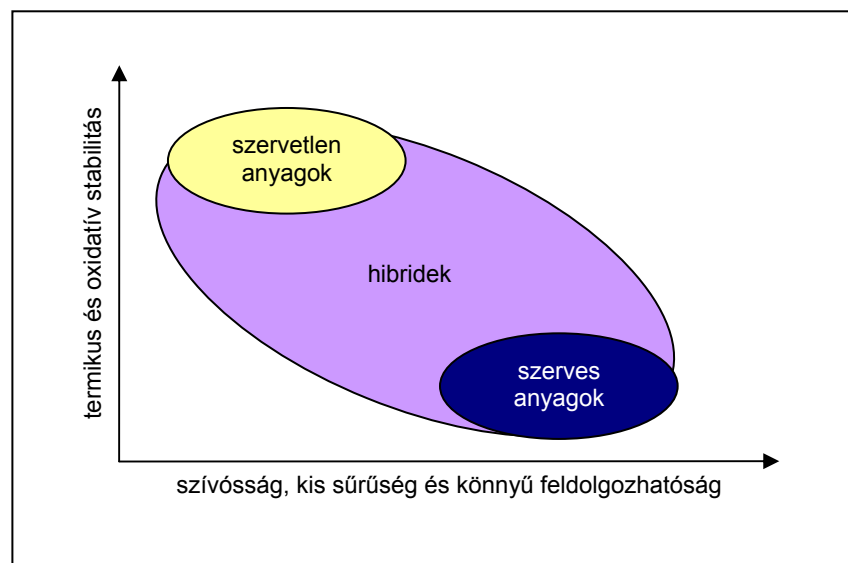
### Foszfátüveg alapú hibridek

A műanyagok fejlesztésének egyik új irányzata a *nanoszerkezetű szerves-szervetlen hibrid kompozitok* kialakítása, amelyek egyesítik mindkét anyagrendszer előnyeit és kiküszöbölik a hagyományos ásványi anyaggal töltött polimernek bizonyos hátrányait (1. ábra). Manapság az elvárt előnyök között előkelő helyen szerepel a jobb energiahatékonyság, ami elfogadhatóbbá teszi az anyag gyártását és felhasználását. A szerves-szervetlen hibridek egy új osztálya a foszfátüveg/polimer kompozitoké, amelyek homogén (egyfázisú) reakcióval állíthatók elő, és amelyek fejlesztésével többek között a **University of Southern Mississippi**-n (Hattiesburg, Mississippi, USA) foglalkoznak. Általuk olyan anyagok hozhatók létre, amelyek a jelenlegi technológiákkal nem. A szilárd fázisban létrejövő szerkezetet a 2. ábra vázolja. Az 50 % (V/V) foszfát-üveget (amely 90 % (m/m)-nek felel meg) tartalmazó PE és PS hibridek egymástól jelentősen eltérő morfológiát mutatnak, amely a kémiai összetételtől és a feldolgozás módjától is függ. A lehetséges jövőbeli alkalmazások között szerepelnek a szilárd elektrolitok, lézerezési rendszerek, fluoreszcens és foszforeszcens rendszerek, üveg/fém forrasztóanyagok, bioanyagok, nukleáris hulladéktároló anyagok és teherhordó szerkezeti anyagok. Ezek az előnyök abból adódnak, hogy ezek a hibridek elég kis sűrűségűek, könnyen feldolgozhatók és a hibrid komponensek közti morfológia a feldolgozás során változtatható.

#### *Előnyös tulajdonságok*

*A jelenleg használt műanyagrendszerek mintegy harmada valamilyen polimerkeverék, amelyhez esetenként szervetlen (többnyire ásványi eredetű vagy mestersége-*

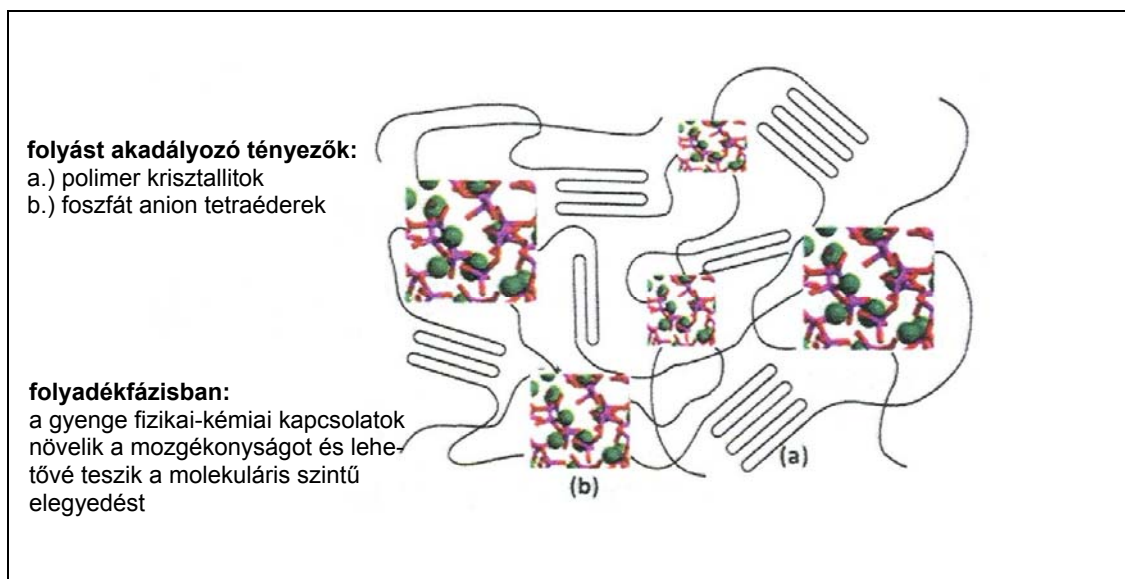
sen előállított) töltő- vagy erősítőanyagot adnak. Ezek jelentősen javíthatják ugyan a merevséget vagy a szilárdságot, de 30 % (V/V) töltőanyag-tartalom felett már általában szinte kezelhetetlenül nagyra válik a viszkozitás, ami szinte lehetetlenné teszi az ömledék feldolgozását. Ha olyan foszfátfázist juttatnak a rendszerbe, amely a fröccsöntés során folyékony, akkor olyan szerves-szervetlen hibridhez lehet jutni, amelynek viszkozitása elég alacsony ahhoz, hogy feldolgozható legyen akkor is, ha nagy a szervetlen komponens aránya. A hibridrendszerek előnye, hogy a fázisok mérete többnyire mikron alatti, ami azt jelenti, hogy nagyon nagy a határfelület, ezért megnő a kompatibilizálás esélye a hagyományos töltött polimerekhez képest. *Foszfát alapon sikerült olyan, vízzel szemben ellenálló, viszonylag alacsony (kb. 100 °C) üvegesedési hőmérsékletű szervetlen üvegeket előállítani, amelyek nagyon nagy mennyiségben [akár 90 % (m/m)] bevihetők a polimerekbe. Hagyományos üvegszálakkal vagy üveggyöngyökkel ezt nem lehet elérni.*



1. ábra A szerves és szervetlen anyagok hibridizációjával elérhető előnyök

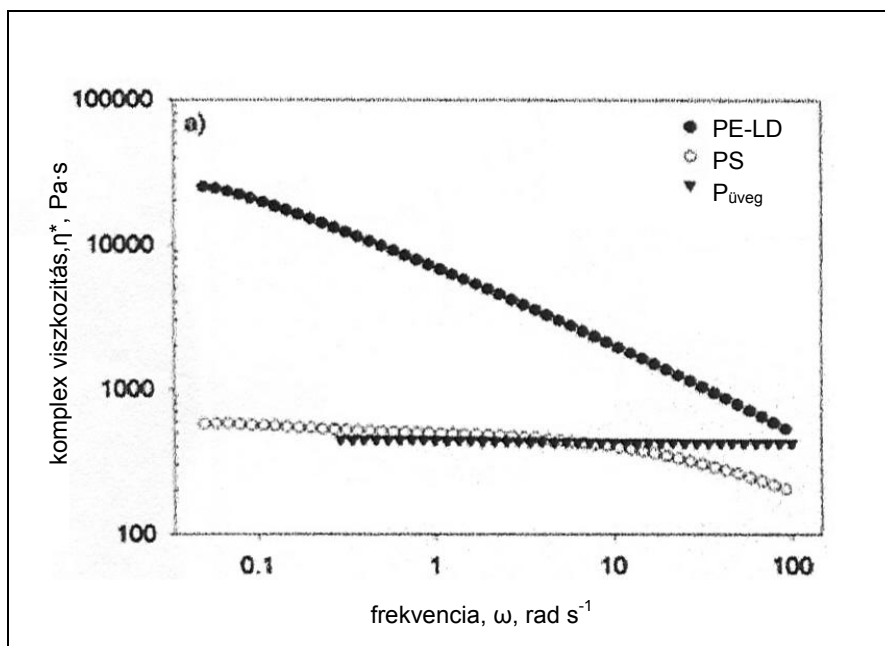
A tiszta üvegfázisok szerkezete és tulajdonságai már elég jól ismertek, ami jó alapot jelent a hibrid szerkezetek kialakításához. A vizsgálatok azt mutatják, hogy a szerves és szervetlen fázisok olyan jól keverednek egymással az ömledékfeldolgozás folyamán, hogy mikron alatti domének képződnek, azaz *makroszkóposan a keverék egyfázisúnak tekinthető*. Az, hogy az üvegfázis a feldolgozás hőmérsékletén folyékony, azt jelenti, hogy deformálódni, orientálódni is képes, majd megszilárdulva erősíti a rendszert. A 3. ábrán az látható, hogy miként függ a hibrid keverékek tiszta komponenseinek komplex viszkozitása a nyírősebességtől egy tipikus feldolgozási hőmérsékleten. A tiszta üvegfázis viszkozitása összemérhető a polisztiroléval, de nem függ a frekvenciától, ezért a foszfátüveg gömböcskék hajlamosak szálakká deformálódni a folyás irányában. Esetenként egymásba hatoló térhálószerkezet (interpenetrating

network) is kialakul, ami különösen hasznos, ha nagy szilárdságú, merevségű, égésgátló, kis sűrűségű, könnyen feldolgozható rendszereket akarnak kapni. Az így kapott hibridek modulusértékét és sűrűségét néhány hagyományos szerkezeti anyagéval az 1. táblázat hasonlítja össze. A műanyagokéhoz képest a modulus jó, de az ütésállóság sajnos lecsökken. A szerkezetvizsgálatok (NMR, transzmissziós elektronmikroszkópia) azt mutatják, hogy a fázisok eloszlása pl. a foszfátüveg/poliamid hibridekben valóban nanométer nagyságrendű. Ez az eloszlás jelentős szerkezeti változást okoz a foszfátüveg szerkezetében, míg az amorf polimer (pl. PS) szerkezete alig változik. A dinamikai vizsgálatok arra utalnak, hogy a fázisszeparációt a hő- és anyagtranszport, valamint a felületi feszültség határozza meg, míg a végső szerkezetet a polimerkomponens üvegesedése vagy kristályosodása szilárdítja meg.



2. ábra A foszfátüveg/polimer hibridek szilárd állapotú szerkezetének vázlata. Folyadékállapotban a polimer rendezetlen lánci helyettesíthetik a kristallitokat

A foszfátalapú hibridek olyan hagyományos technikákkal állíthatók elő, mint az extrúzió vagy a fröccsöntés, ami nagy előny a szerves-szervetlen hibridek előállításánál hagyományosan alkalmazott szol-gél módszerekhez képest. A hagyományos feldolgozási módszerek gyorsabbak és egyszerűbbek a szol-gél módszernél, a termék egyetlen lépésben elkészül, és kevesebb hibát (pl. üreget, belső feszültséget) tartalmaz. Ez végső soron abban foglalható össze, hogy olcsóbb lesz a gyártástechnológia és jobbak a terméktulajdonságok. Az adalékokkal és a kémiai összetétellel változtatható a mikroszerkezet, a megmunkálással és utóműveletekkel (olyan hőmérsékleten, ahol a műanyag komponens szilárd, de az üvegfázis még folyékony, vagy legalábbis alakítható) pedig a makroszerkezet. Ilyen utóművelet például a hőformázás vagy a sajtolás. Ezek a viszonylag olcsó, speciális tulajdonságokat mutató anyagok sok területen hozzájárulhatnak a meg nem újuló természetes erőforrások megőrzéséhez.



3. ábra A hibrid rendszerek komponensei komplex viszkozitásának frekvenciafüggése 230 °C-on (PE-LD = kis sűrűségű polietilén, PS = polisztirol és P<sub>üveg</sub> = foszfátüveg)

1. táblázat

A foszfát-alapú hibridek modulusának és sűrűségének összevetése néhány egyéb szerkezeti anyaggal

Anyag	Modulus, GPa	Sűrűség, g/cm <sup>3</sup>
Kis sűrűségű polietilén (PE-LD)	0,14–0,31	0,92
Tömegműanyagok	<0,5	0,91–1,05
Foszfátüveg	kb. 40	3,75
Foszfátüveg/PE-LD hibrid [50 %(V/V)]	kb. 11	2,33
Polimer/agyag nanokompozitok	0,5–1,0	–

### Az üveg-mátrix kapcsolat hatása a töltőanyag erősítő jellegére

A hőre lágyuló műanyagokba bevitt üvegszál vagy egyéb töltőanyag és a műanyagmátrix között kémiai kötés (csatolás) alakítható ki, ami alapvetően befolyásolja az így létrejövő kompozit jellemzőit. Példaként a 2. táblázat bemutatja egy töltetlen acetál homopolimer szilárdságát és modulusát, összehasonlítva egy 20% hagyományos üvegszáltöltésű polimerével, majd két olyan acetál homopolimerével, amelyek 10, ill. 25% kémiailag kapcsolt üvegszálat tartalmaznak. A rövidség kedvéért a kémiailag nem csatolt szálak esetében „töltött”, a kémiailag csatolt szálak esetében pedig „erősített” rendszerekről beszélünk. A különbség jól látható a szilárdsági adatokban, és ez a

megkülönböztetés más polimerek esetében is megtehető. Az üvegszálak eleve nagyobb erősítő hatást érnek el, mint a legtöbb ásványi töltőanyag, mert nem gömb alakúak, geometriájuk legjobban a hossz–átmérő aránnyal (vagy úgynevezett nyúlánksággal) írható le. Minél nagyobb ez az érték, annál nagyobb az erősítő hatás. A hagyományos bekeveréssel készülő üvegszáltartalmú anyagokban a szálhossz tipikusan 100 µm körülire csökken. Ehhez képest nagy újítást jelentett a szálköteg-impregnálással készülő granulátumok megjelenése, az ún. hosszú szálak erősítés, ahol a granulátum hossza eleinte 2–3 mm, majd 11–12 mm lett, és a kiinduló szálhossz értéke megegyezett a granulátum hosszával. A nem izometrikus (vagy anizometrikus) erősítőanyagokra másik példa a túkristályok (ún. whiskerek) alkalmazása.

2. táblázat

Acetál homopolimer és néhány kompozitjának mechanikai jellemzői

Tulajdonság	Töltetlen	20% üvegszállal töltött	10% üvegszállal erősített	25% üvegszállal erősített
Szakítószilárdság MPa	69	59	95	145
Húzómodulus MPa	3100	6000	5500	9400

A műanyagokhoz adott üvegszálak általában tartalmaznak olyan felületkezelő és írező anyagokat, amelyek javítják a nedvesíthetőséget és a feldolgozhatóságot, de sokszor még ezek sem alakítanak ki elég erős kapcsolatot a szál és a mátrix között, amire pedig a feszültség átadása miatt szükség lehet. *A szál erősebb, mint a mátrix, de erősítő hatása csak akkor érvényesül, ha a feszültség át is jut az egyik fázisból a másikba.* A határfelületi kötés erősségének fontosságát mutatja a 2. táblázat is. Az üvegszállal egyszerűen csak „töltött”kompozit szilárdsága még a tiszta polimerét sem éri el, „erősített” rendszerénél viszont azt lényegesen meghaladja. A 10% üvegszállal erősített poliacetál szilárdsága 35%-kal nagyobb, mint a 20% üvegszállal töltött rendszeré, és majdnem ugyanakkora a merevsége is, miközben a tömege 5%-kal kisebb. Vagyis megfelelő felületkezelés esetén ugyanazt az adalékmennyiséget sokkal hatékonyabban is fel lehet használni.

*Mi a kémiai csatolás előnye?*

A polipropilén majdnem teljesen apoláris anyag lévén, nem fér össze jól a nagy felületi energiájú üvegszálakkal, ezért már a múlt század 70-es és 80-as éveiben is próbálkoztak a mátrix módosításával (poláris csoportok bevitelével), amivel sikerült javítani a kompozit tulajdonságait (3. táblázat). Ez által a polipropilén bizonyos területeken versenyképessé vált a műszaki műanyagokkal. A technológia további fejlesztésével sikerült elérni, hogy megnőjön a termékek fáradási ellenállása (vagyis várható

élettartama dinamikus terhelésnek kitett környezetben). A PVC esetében hasonló javulást sikerült elérni a kémiai csatolással. A poli(fenilén-szulfid) – PPS esetében (amelyet többnyire jelentős üvegszáltartalommal hoznak forgalomba) a vegyszerállóságot sikerül javítani ezzel a módszerrel. A PPS elég egyedülálló abban a tekintetben, hogy forró, nedves (akár klórtartalmú!) környezetben is stabil, szemben az olyan műszaki műanyagokkal, mint a poliacetál, poliamid vagy a hőre lágyuló poliészterek, amelyek hidrolízisre hajlamosak ilyen körülmények között. A PPS korai alkalmazásai során olyan tönkremeneteli mechanizmusokat figyeltek meg, hogy nem a PPS mátrix, hanem az üveg/PPS határfelület ment tönk्रे a forró víz hatására. Márpedig ha a határfelületi kölcsönhatás megszűnik, az egész test elveszti integritását. Ezt a problémát a kémiai csatolás megoldotta.

3. táblázat

Üvegszállal töltött és erősített polipropilén mechanikai jellemzői

Tulajdonság	20% üvegszállal töltött	20% üvegszállal erősített
Szakítószilárdság MPa	64	70
Hajlítómódulus MPa	3450	3800

Az üvegszál- erősítésű rendszerek jellemzőit módosítani lehet az alkalmazott üvegszál kémiai összetételének változtatásával is. *Ma a legnagyobb mennyiségben előállított üvegszál az ún. E-üvegszál*, de léteznek más üvegek is, amelyek pl. speciális korrózióállóságot, termikus stabilitást, villamos ellenállást, merevséget stb. mutatnak. Mivel ezeket kisebb mennyiségben gyártják, többnyire drágábbak, ezért mindig az adott alkalmazás dönti el, hogy megéri-e többet fizetni az adott üveg által elérhető jobb jellemzőért. Vannak olyan próbálkozások is, hogy az általánosan használt kör keresztmetszet helyett két-, vagy háromszögű „lebenyekből” álló keresztmetszetet valószínűsítanak meg. Ennek elsősorban a megnövelt fajlagos felületben jelentkezik a hatása, ami adott esetben (ha jó a nedvesedés) javíthatja a kompozit jellemzőit.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György

Otaigbe, J. U.: Hybridize materials to maximize profit and performance = *Plastics Engineering*, 68. k. 7. sz. 2012. p. 26–29.

Sepe, M., Sepe, M.P.: Is it glass filled or glass reinforced? = *Plastics Technology*, 2012. december, [www.ptonline.com](http://www.ptonline.com)