

Polipropilén nanokompozitok

A réteges felépítésű nanoásványok rétegeinek fellazítása és a polimermátrix beépítése – ezek a nanokompozitok előállításának legfontosabb lépései. A kutatók különböző kapcsolóanyagok és felületkezelt nanoagyagok hatását vizsgálták PP nanokompozitokban. A kristályos PP anyagszerkezeti és mechanikai vizsgálataival sikerült a nanoagyagok rétegeit legjobban fellazító körülményeket feltárni.

Tárgyszavak: PP; poliolefin elasztomer; nanoagyag; montmorillonit; interkalálás; óniunion; alkil-ammónium; összeférhetőség; maleinsavanhidrid; ojtott PP; felületkezelés.

Ma a műszaki életben minden divatos, ami „nano”, és a műanyagiparban is nagy erővel dolgoznak az ún. nanokompozitok fejlesztésén. Ezek olyan erősített műanyagok, amelyekben a polimermátrixban speciális szerkezetű, nanoméretű töltőanyagot oszlatnak el. A nanotöltőanyag legtöbbször természetes vagy szintetikus agyagásvány, általában montmorillonit, néha nanoméretű cellulózszál, szénből vagy fém-oxidból álló csövecske. *A nanoásványok jellegzetessége a réteges felépítés, és a nanokompozitok előállításakor fontos, hogy a rétegeket fellazítsák, és hogy a polimermátrix beépüljön a rétegek közé.* A nanokompozitok modulusa, szilárdsága, hőállósága, gáz-záró képessége, égéssel szembeni ellenállása sokkal jobb, mint a mikroméretű töltőanyagokat tartalmazó műanyagoké. A nanoagyagok olcsók, könnyen hozzáférhetők, méretarányuk (hosszméretük és vastagságuk aránya, az ún. aspect ratio) nagy, ezért jó erősítő hatásuk van. *Bedolgozásuk azonban hozzáértést igényel, mert ha a polimermátrixban elosztatásuk tökéletlen vagy ha a polimer és a töltőanyag között nem alakul ki erős kölcsönhatás, a kívánt tulajdonságjavulás elmarad. A hidrofil agyagrétegek erősen tapadnak egymáshoz, ezért fellazításukat és a hidrofób poliolefin behatolását a rétegek közé megfelelő adalékokkal kell segíteni.*

A következőkben egy kanadai és egy kínai kutatócsoport nanoagyaggal erősített polipropilénalapú kompozitok előállítására tett munkáját és eredményeit mutatjuk be.

PP nanokompozitok óniunionnal felületkezelt agyagásvánnyal

Kanadai kutatók a **Montell** cég *PP 6100SM* márkanévű, fröccsöntéshez ajánlott polipropilénjét mátrixként használva vizsgálták nanokompozitok előállítási körülményeinek hatását a termék tulajdonságaira. Az összeférhetőség javítására (kapcsolóanyagként) két maleinsavanhidriddel ojtott PP-t (MAgPP = maleic-anhydride-grafted

PP) próbálták ki. Az *Epolene-43* (jelölése a továbbiakban *MA9k*) az **Eastman Chemicals** cég terméke, molekulatömege 9100, MA-tartalma 3,81 %(m/m), komonomert nem tartalmaz. A *Polybond 3150* (jelölése a továbbiakban *MA330k*) gyártója az **Uniroyal Chemicals**, molekulatömege 330 000, MA-tartalma ~0,5 %(m/m), komonomerként sztírolt tartalmaz.

A felhasznált *nanoagyagokat* a **Southern Clay Products** cégtől szerezték be. A *Cloisite Na* felületkezelés nélküli alaptípus, titrálással mért ioncserélő kapacitása 102 mekv./100 g, rétegtávolsága 1,1 nm. Ennek *óniumiont tartalmazó réteglazító (interkaláló) hatású szerrel felületkezelt két változatát használták fel.* (Az *óniumion elektronhiányos kation, általános képlete $R-C=XH^+$, ahol X legtöbbször P, S, N, O vagy halogén. Az *óniumion stabilitása növekszik, ha R csökken – legkisebb, ha az R helyét H foglalja el – és X elektronegativitása nő.)* A *Cloisite 15A* felületkezelő anyaga egy dimetilezett, dihidrogénezett faggyúkészítmény; a felületkezelt agyag óniumionjainak mennyisége 125 mekv./100 g; a rétegtávolság 2,8 nm. A *Cloisite 30B* felületkezelő szere metilezett, bisz-2-hidroxi-etilcsoportot tartalmazó faggyúkészítmény; a nanoagyag 90 mekv./100 g óniumiont tartalmaz, rétegtávolsága 2,0 nm. Az agyagrétegek távolságát röntgendiffrakcióval mérték.*

A keverékeket kétcsigás extruderben 200 °C-ot meg nem haladó hőmérsékleten állították elő. A minták egy részében szárazon összekeverték a PP granulátumot az ugyancsak granulált MA-val ojtott PP-vel, a nanoagyagot pedig oldaletetön keresztül az ömledékbe vezették (direkt extrudálás). A minták másik részében 10% nanoagyagból és a mátrixpolimerből először mesterkeveréket készítettek, majd ennek granulált formájához keverték hozzá az ojtott PP-t és a végső összetételhez szükséges további mátrixpolimert, és ezt a keveréket extrudálták (extrudálás mesterkeverékkel). A minták jelzését, összetételét és a feldolgozás módját az 1. táblázat tartalmazza.

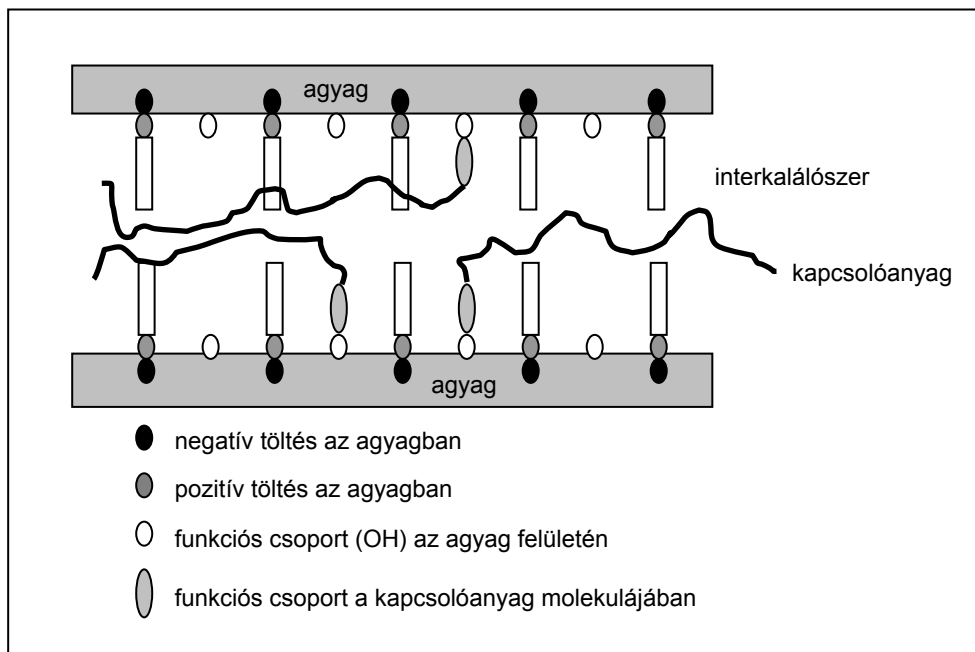
1. táblázat

A *Cloisite* agyagásványokkal készített nanokompozitok összetétele

A minta jele	Agyag-típus	Agyag %(m/m)	M _{Ag} PP, típus	M _{Ag} PP, %(m/m)	Eljárás
PP	–	–	–	–	–
PP/MA9k	–	–	E43	4	–
PP/MA330k	–	–	3150	4	–
PP/15A	15A	2	–	–	D
PP/15A/MA9k	15A	2	E43	4	D
PP/15A/MA330k	15A	2	3150	4	D
m(PP/15A)MA330k	15A	2	3150	4	M
m(PP/30B)/MA330k	30B	2	3150	4	M

D = direkt, M = mesterkeverékkel.

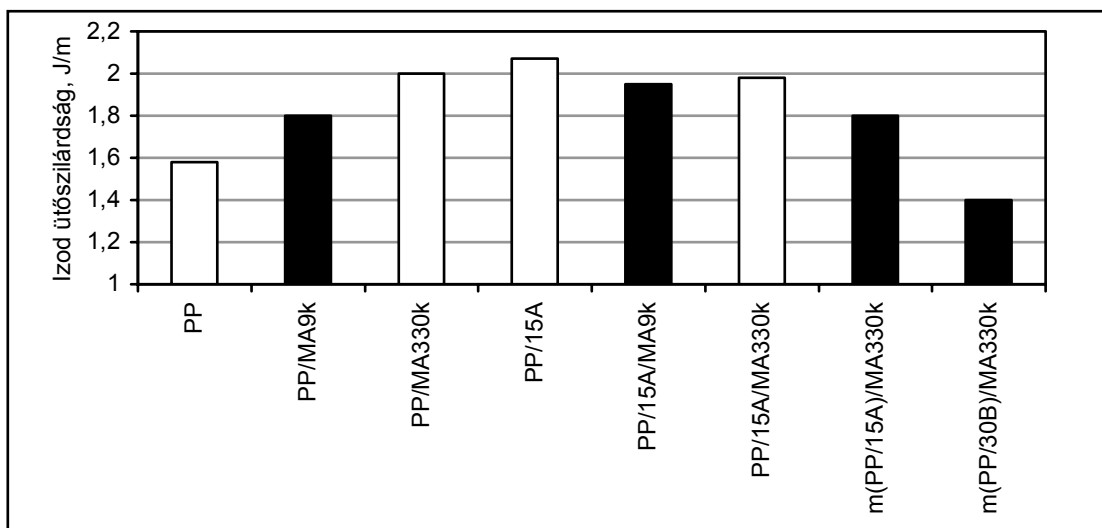
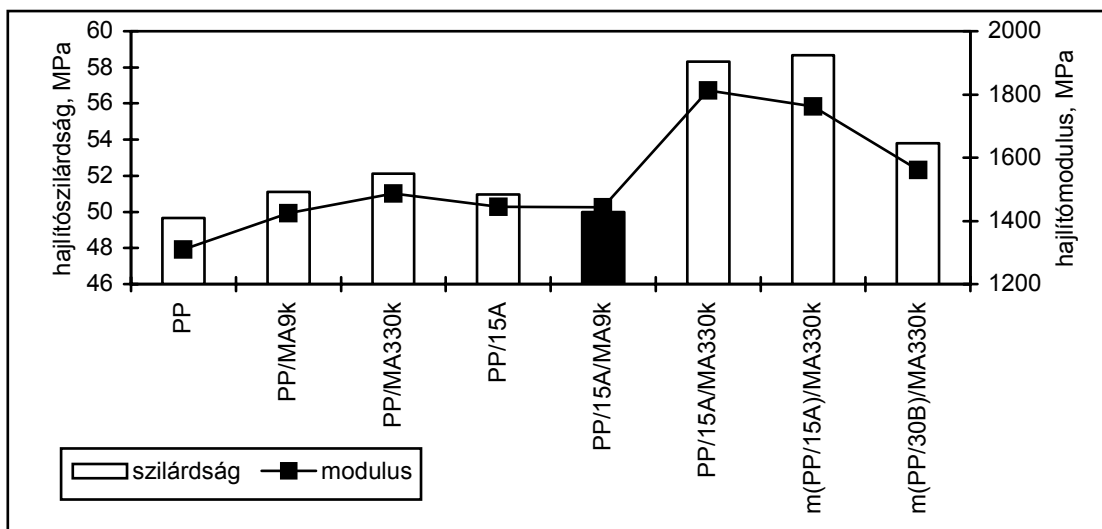
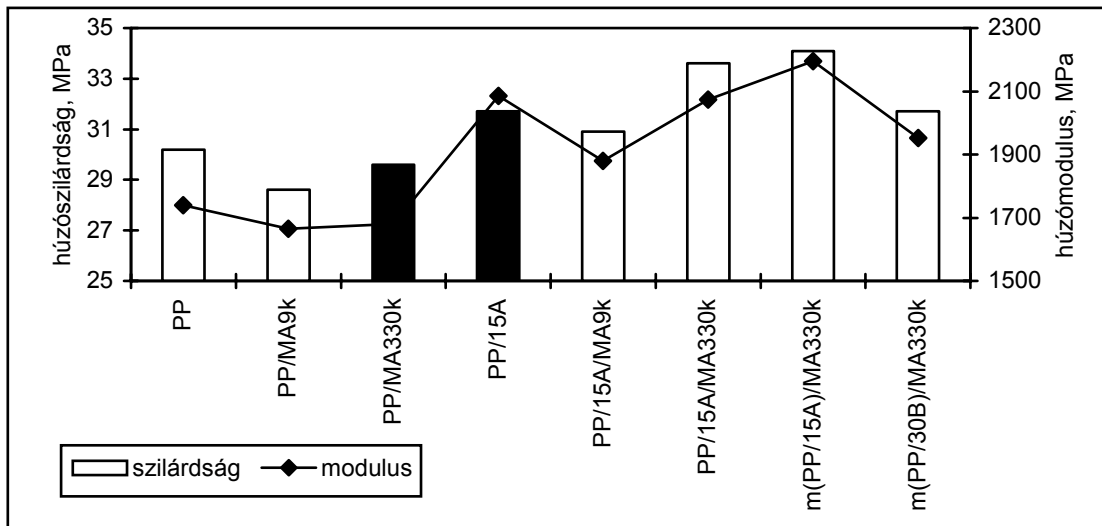
Röntgendiffrakciós felvételek igazolták, hogy a *Cloisite 15A* nanoagyag sokkal egyenletesebben oszlott el a mátrixban, ha a keverékhez *MA330k* kapcsolóanyagot is adtak. A maleinsavval ojtott PP hatására az agyagagglomerátumok kisebb halmazokra estek szét, és megkezdődött az agyagrétegek szétválása. A PP/15A, PP/15A/MA9k és PP/15A/330k keverékekben ugyanilyen sorrendben 2,4, 3,5, ill. 3,1 nm rétegtávolságot mértek. A kapcsolóanyagot nem tartalmazó PP/15A keverékben az agyag rétegtávolsága nem nőtt, hanem csökkent a *Cloisite 15A* eredeti 2,8 nm-es rétegtávolságához képest. Ezt az óniumion gyenge hőállóságával, összeomlásával és a rétegek közül való kidiffundálásával magyarázzák. Az interkaláló óniumionok és a kapcsolóanyag beépülését az agyagrétegek közé vázlatosan az 1. ábra mutatja.



1. ábra A kapcsolóanyag és a szerves anyaggal interkalált nanoagyag kölcsönhatása

A keverékek húzó- és hajlítótulajdonságait nem befolyásolta túlságosan a kapcsolóanyag jelenléte vagy hiánya, bár a differenciál pásztázó kaloriméterrel (DSC) és a pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) végzett mérések kimutatták a morfológia változását. Figyelemre méltó, hogy a kapcsolóanyagot nem tartalmazó PP/15A keverék húzómodulusa a rossz eloszlás és a gyenge összeférhetőség ellenére is erősen megnőtt a nanoagyag hatására. A hajlítóvizsgálatoknál a növekedés kisebb mértékű volt. Az ütőszilárdság erősen függött a kapcsolóanyag típusától és a feldolgozás módjától.

Utaltunk arra, hogy a PP/15A/MA9k keverékben 3,5 nm-re távolodtak el egymástól az agyagrétegek. Ez a *MA9k* kapcsolóanyag kis molekulatömegéből eredő nagyobb mozgékonyosság és az agyaggal való jó összeférhetőség (aminek oka a nagy MA-tartalom) következménye. Ezért meglepő, hogy ennek a keveréknek nem javultak nagyobb mértékben a mechanikai tulajdonságai.



2. ábra A Cloisite agyagásványokkal készített nanokompozitok mechanikai tulajdonságai

Egy kristályos rendszerben a kapcsolóanyag és a mátrix csak akkor mutat maximális összeférhetőséget, ha molekuláik ugyanabba a kristályba együtt képesek beépülni, azaz kokristályosodás következik be. Ehhez a kapcsolóanyagok molekulaláncának el kell érnie egy kritikus hosszúságot, PP esetében legalább 15 000-es molekulatömeget. Ilyen a MA330k kapcsolóanyag, amelynek MA-csoportja kölcsönhatásba lép az agyag funkció csoportjával, maga után húzza a hosszú PP-láncot, amely így behatol az agyagrétegek közé. Az utóbbi kapcsolóanyag jó összeférhetőséget mutat mind az agyaggal, mind pedig a PP mátrixszal. Ez megmutatkozik a jobb mechanikai tulajdonságokban is.

A kétféle interkalálószer (15A, 30B) közül az utóbbival kapták a gyengébb eredményeket. Ennek oka a 30B kisebb hőállósága, a feldolgozás alatt bekövetkező degradációja volt.

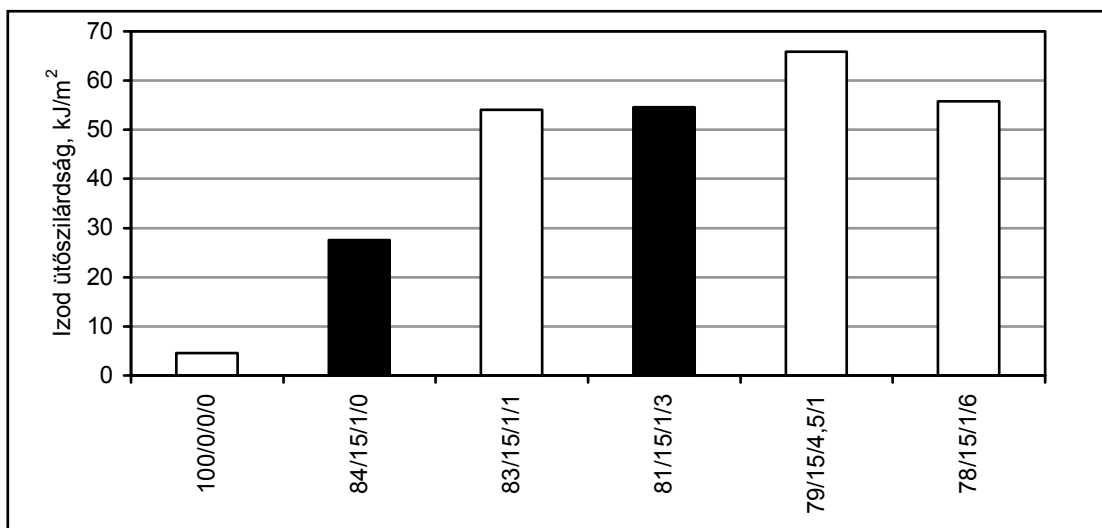
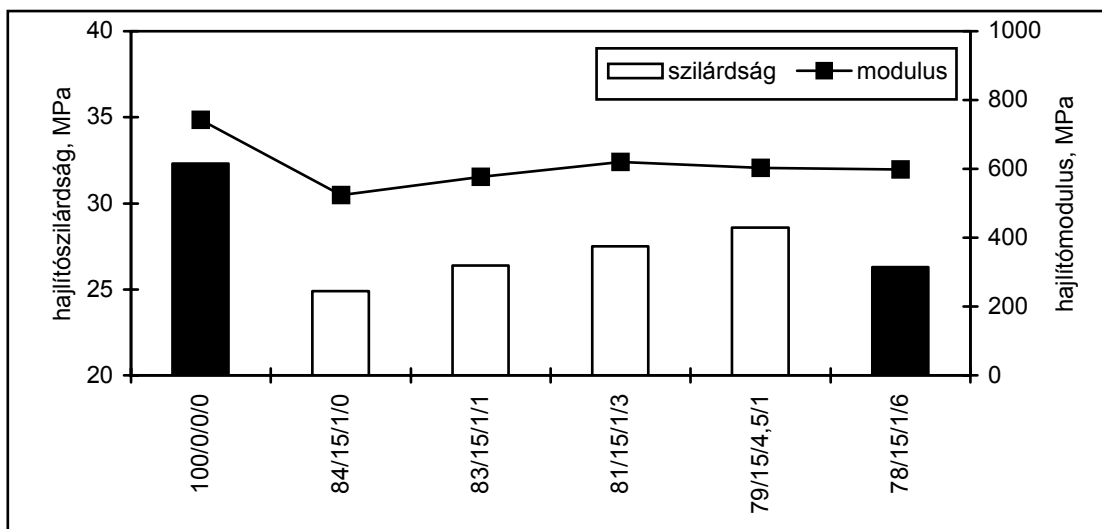
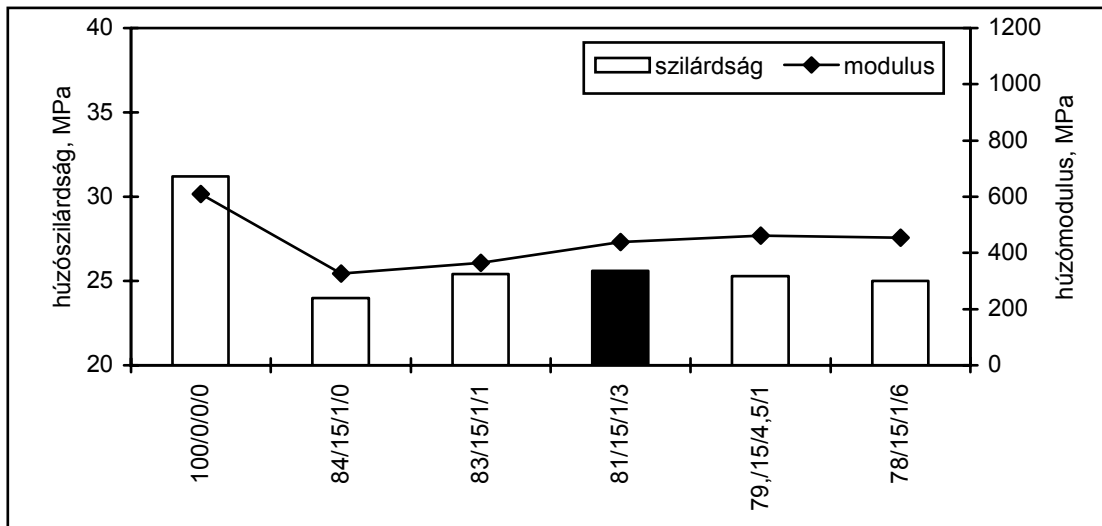
A kétféle feldolgozási eljárás nem okozott számottevő különbségeket a keverékek tulajdonságaiban.

PP/POE nanokompozitok alkil-ammóniummal kezelt agyagásvánnyal

A shanghai egyetemen, Kínában hasonló kísérleteket végeztek nanokompozitok előállítására, mint a kanadai kutatók, de itt a PP mátrixhoz ütésállóságot növelő etilén/oktén kopolimert, metallocén katalizátorral előállított plasztomert (más néven poliolefin elasztomer, POE) is adtak a szerves anyaggal kezelt nanoagyag és a maleinsavval ojtott PP kapcsolóanyag mellett. Alappolimerként Kínában gyártott PP kopolimert (J340, 10% etiléntartalommal, gyártotta **Yangzi Petrochemical**, folyási száma 1,8 g/10 min), nanoagyagként egy Kínában előállított, alkil-ammóniummal felületkezelt montmorillonitot (gyártja **Zhejiang Fenghong Clay Chemical**), ütésállóságot növelő adalékként a **DuPont Dow Elastomers** cég *Engage 8150* POE-jét használták fel. A maleinsavval ojtott PP-t saját laboratóriumukban állították elő; a készítmény 1,2 %(m/m) maleinsavat tartalmazott. A keverékeket kétcsigás extruderben készítették el; az extruder egyetlen zónájában sem lépték túl a 200 °C-ot. A vizsgálatokhoz a próbatesteket fröccsöntötték.

A röntgendiffrakciós vizsgálatokkal 3,53, 1,79 és 1,19 nm-es rétegtávolságokat mértek a felületkezelt montmorillonitban. Az utóbbi távolságot jelző csúcs gyenge volt, ami arra utal, hogy a felületkezelés után csak nagyon kevés fellazítatlan (interkalálás nélküli) szilikátréteg volt a nanoagyagban. A 3,53 nm-es távolságot jelző csúcs erőteljesebb volt az 1,79 nm-t jelző csúcsnál. A rétegek közé behatoló ammóniumion jó hatásfokkal lazította fel az agyagot. Az agyag bekeverése nem változtatta meg a PP mátrix kristályszerkezetét.

A transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek tanúsága szerint az agyag homogén eloszlásban volt jelen a keverékekben, az agglomerátumok mérete 100 nm alatt volt. Pásztázó elektronmikroszkóppal nem észleltek fáziselválást a mátrix és a töltőanyag között. Nem változott meg a mátrixban diszpergált POE részecskék formája és eloszlása sem; ezek kis gömbök alakjában épültek be a PP-be.



3. ábra Nanokompozitok mechanikai tulajdonságai a hozzáadott nanoanyag mennyiségének függvényében. (Összetétel: PP/POE/MAGPP/agyag, tömegarány)

Az etilén/oktén kopolimer mennyiségének növekedésével csökkent a szilárdság és a modulus, és növekedett az ütésállóság. Nagy változásokhoz azonban legalább 15% POE hozzákeverése szükséges. *A nanoagyag hozzáadására nőtt a szilárdság és a modulus, de a növekedés nem volt jelentős. 11-szeresére nőtt azonban a PP eredeti ütésállósága, ha 3% felületkezelt nanoagyagot, 1% maleinsavval ojtott PP-t és 15% etilén/oktén kopolimert kevertek hozzá. 4,5% agyag, 1% MAgPP és 15% POE hozzáadása után 65,9 kJ/m²-es ütésállóságot mértek (3. ábra). A 3% agyagot tartalmazó keverékek szilárdságát és modulusát kevéssé érintette a kapcsolóanyag mennyiségének változtatása. Az ütésállóság 1% MAgPP-vel ért el maximális értéket, mennyiségének további növelésére az ütésállóság már nem növekedett. 4,5% agyag mellett hasonló jelenséget észleltek.*

A nanoagyagot tartalmazó keverékek kristályosodási hőmérséklete és a kristályosodás sebessége nő, ami arra utal, hogy az agyagrészecskéknek gócképző hatása van. Növekszik az olvadáspont is, ami azzal magyarázható, hogy a PP-molekulák behatolnak az agyagrétegek közé, és korlátozzák mozgékonyosságukat. A POE adagolása nem változtatja meg a PP olvadáspontját.

Összeállította: Pál Károlyné

Ton-That, M.-T.; Perrin-Sarazin, F. stb.: Polyolefin nanocomposites: Formulation and development. = Polymer Engineering and Science, 44. k. 7. sz. 2004. p. 1212–1219.

Minyan Guo; Xiaodong Zhou stb.: Polypropylene/ethylene-octene copolymer/organic-montmorillonite nanocomposites. = Polymers & Polymer Composites, 13. k. 2. sz. 2005. p. 173–180.