

Modern, ásványi anyaggal töltött műanyag kompozitok

A Szemle előző számaiban (2012. 1. és 2. szám) közölt cikkek folytatásaként az ásványi anyagokkal, szénnanocsövekkel és grafénnel töltött kompozitokról olvashatnak. Az intenzív kutatások eredményeképpen egyre szélesedik a mátrixanyagok köre (pl. epoxigyanta, poliuretán, poliamid), a töltőanyagok választéka és a nanoanyagok bekeverése, diszpergálása is.

Tárgyszavak: nanokompozit; szénnanocső; nanokaolin; nanografit; poliamid; epoxigyanta; poliuretán; kompatibilizálószer; vezetőképesség; diszpergálás.

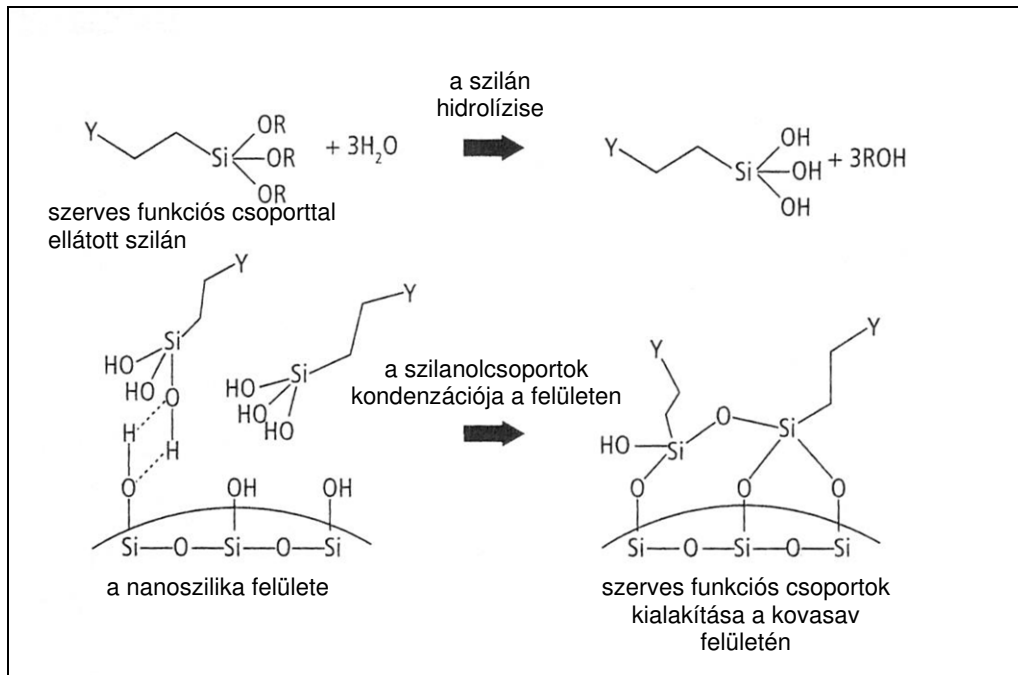
Kovasavalapú nanokompozitok

Nanométeres tartományba eső kovasavszemcsék kereskedelmileg kaphatók vagy *in situ* előállíthatók polimerekben, ezért kedvelt töltőanyagok speciális kompozitok fejlesztésekor. *Az in situ előállított részecskék diszpergáltsága általában jobb és kémiaileg közvetlenül hozzá is köthetők a polimermátrixhoz.* A nanoméretű szilikarészecskék helyben előállításának leggyakoribb eszköze a *szol-gél technika*, amelyben a részecskéket tetraetoxi-szilán hidrolízisével állítják elő. Ha párhuzamosan alkoxiszilánnal is kezelik, javul a mátrixszal való kompatibilitás is (1. ábra). Ha az előállítást epoxidált természetes kaucsukban végzik, a felületi szilanolcsoportok reagálnak az epoxicsoportokkal és kémiaileg hozzákötik a töltőanyagot a polimermátrixhoz. További javulást eredményez a mechanikai tulajdonságokban a kaucsuk vulkanizációja. Ugyancsak kiváló eredményeket kaptak, ha a nanoszilikátot poli(vinil-alkohol) (PVA) oldatban csapatták ki. Ekkor az erős adhéziót az Si-OH és a CH-OH csoportok közti H-hidak hozzák létre (2. ábra).

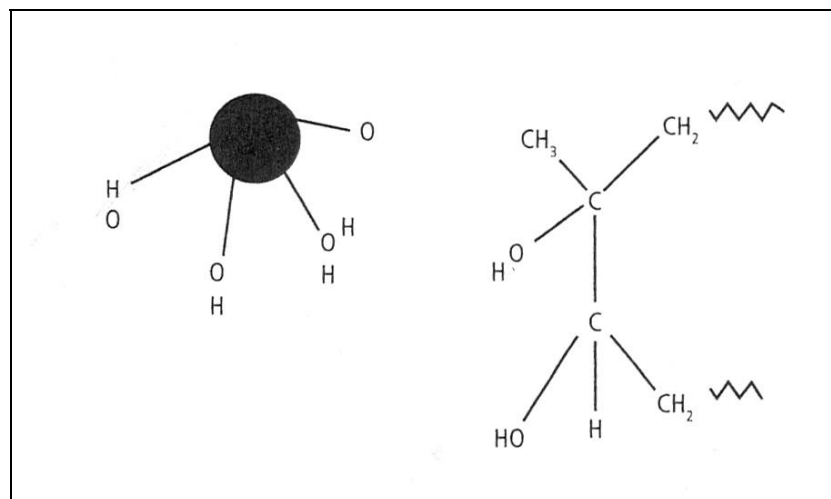
A nanoszilika hidrolízissel történő előállítása nemcsak vizes oldatban, hanem polimeroldatban vagy diszperzióban is lehetséges. Akrilkaucsuk emulzió esetében ilyenkor rögtön erősített kaucsuk jön létre. A szakítószilárdság nő a töltőanyag-tartalommal, 50% töltőanyag esetében 600% növekedést figyeltek meg. Ugyanilyen koncentrációnál, ha kicsapott kvarc töltőanyagot és nem *in situ* létrehozott töltőanyagot használnak, a növekedés mindössze 180%-os. Ez annak köszönhető, hogy az *in situ* képződő szilika reagál a kaucsukkal, így sokkal jobb az összeférhetőség.

Etil-akrilát, butil-akrilát és akrilsav terpolimer esetében az *in situ* szilikaképződés TEOS-ból (tetraetoxi-szilánból) az alumíniumfelülethez tapadás lényeges javulását

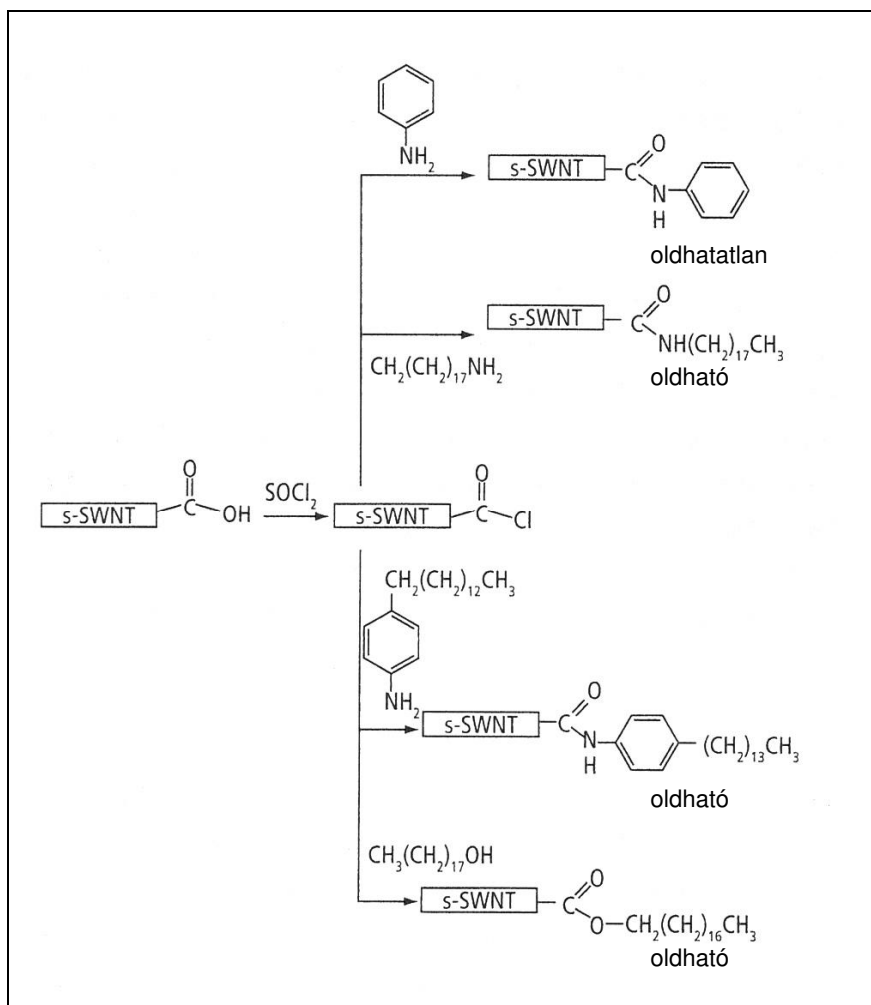
hozta magával. A tiszta terpolimerben adhezív tönkremenetelt tapasztaltak, a kompozitban viszont a ragasztó kenődött a határfelületen, ezzel növelve a kötés szilárdságát. A frissen képződő kvarc szilanolcsoportjai és a kopolimer karbonsavcsoportjai közti kölcsönhatás jelentősen emeli az ütésállóságot is. A felületmódosító anyagok természetesen fontos szerepet játszanak egyéb finomszemcsés kvarctípusok kaucsukban elosztatásakor is.



1. ábra Felületmódosított nanoszilika (polikovasav) előállítása



2. ábra Hidrogénhíd kötés kialakulása a nanokovasav és az epoxidált természetes kaucsuk között



3. ábra: Karboxilcsoporttal funkcionizált szénnanocső néhány lehetséges reakciója

Szénnanocsőeket tartalmazó kompozitok

A szénnanocsővek (CNT) alkalmazása hőre lágyuló műanyagokban és kaucsukokban sok előnnyel járhat: lehetőség van a szilárdság és a villamos vezetőképesség növelésére. Erre a célra kipróbálták mind az egyfalú (SWCNT), mind a többfalú (MWCNT) szénnanocsőveket. Az utóbbiak erős másodlagos kötésekkel összetartott, egymásba épülő koncentrikus nanocsővek együttesének tekinthetők. Az SWCNT és MWCNT csővek azonban egymással is hajlamosak erősen összetapadni, és – a nanokaolinhoz hasonló módon – ahhoz, hogy kifejthessék erősítő hatásukat, egymástól el kell különíteni őket. Nagy sebességű keveréssel, pl. ultrahanggal és megfelelően választott tenzidek alkalmazásával a csővecskék közötti határfelületi erők megtörhetők, és a nedvesíthetőség javítható megfelelő funkciós csoportok felvitelével is. A funkciós csoportok lehetnek karbonil- vagy karboxilcsoportok, kettős, esetleg hármas

kötések. Ezek a funkciós csoportok reagálhatnak a felületaktív anyagokkal vagy a polimerekben levő funkciós csoportokkal, így javítva az összeférhetőséget. Megfelelő monomerek és katalizátorok jelenlétében ezek a felületi csoportok arra is alkalmasak, hogy ojtott polimerizációt indítsanak a töltőanyag felületéről. Az MWCNT-kben több a szerkezeti hiba, ami fajlagosan kisebb vezetőképességet eredményez. Az erősítő hatás növeléséhez, növelni kell a szénnanocsövek és a polimermátrix közti adhéziót.

Az SWCNT-k esetében kimutatták, hogy salétromsavval refluxálva a csövek végei „leégethetők” és karboxilcsoportokká alakíthatók – ami persze a csövek rövidülésével is jár. A karbonsavcsoportok átalakíthatók savkloridokká, ami további reakciókat tesz lehetővé hosszú láncú alkoholokkal, aminokkal stb. (3. ábra), és ezek javíthatják az összeférhetőséget, pl. poliamidokkal vagy poliészterekkel.

Kimutatták, hogy ha a mátrixpolimer vagy annak legalább egy kopolimerblokkja konjugált kettős kötéseket tartalmaz, erős kölcsönhatás alakulhat ki a szénnanocsövekkel. Poli(3-hexil-tiofén) blokkokat tartalmazó polisztirolban megfigyelték, hogy kloroformos oldatban segítik a szénnanocsövek diszpergálását, polisztirololdattal keverve pedig jó minőségű kompozit képződik, az öntött filmek vezetőképessége nagy.

Oxidált szénnanocsöveket aminnal kombinálva olyan térhálósítót lehet kapni, amely jól diszpergálódik epoxigyanta-mátrixban és megköti azt. Az MWCNT adalék jobban növeli a hőre keményedő gyanta szilárdságát, mint a korom, ugyanakkor előfordul, hogy nagyobb MWCNT tartalom esetében lassul a térhálósodás, mert vagy a kémiai reakció változik meg, vagy a töltőanyag egyszerűen megköti a térhálósítót és/vagy a katalizátort. Mind hőre keményedő műanyagokban, mind vulkanizálható kaucsukokban megfigyelték, hogy a *szénnanocsövek térhálópontokként viselkednek és így növelik a rendszer merevségét*. A nagy polaritású elasztomerek csak functionalizált nanocsövekkel mutatnak összeférhetőséget. A savcsoportot tartalmazó nanocsövek poliamidokban kondenzációs reakcióba is léphetnek a mátrixmolekulákkal, ami javítja az eloszthatóságot.

MWCNT PA6/ABS keverékekbe történő bevitelekor megfigyelték, hogy ha a szénnanocsöveket előzőleg sztirol-maleinsavanhidrid (SMA) kopolimerbe viszik be (5%-os mesterkeveréket készítve), az a létrejövő szerkezetre stabilizáló hatást gyakorol, megakadályozza a szerkezet durvulását (a koaleszcenciát). Az ömledékviszkózitás növekedését is megfigyelték, ami részben az egyenletes eloszláshoz, részben a határfázis megváltozott viselkedéséhez rendelhető. A keverék dinamikus modulusának valós része megnőtt a szénnanocsövek jelenléte és a határfázis megvastagodása miatt. Az, hogy az ABS folyamatos vagy diszpergált fázist alkot, függ a PA6 és az ABS arányától, de attól is, hogy van-e jelen kompatibilizátor a rendszerben. Ez utóbbi befolyásolja ugyanis, hogy milyen koncentrációnál következik be a fázis inverzió, vagyis mikor cserél helyet a folyamatos és a diszpergált fázis. A kompatibilizátorban jelen levő MA (maleinsavanhidrid) komponens el tud reagálni a poliamid komponenssel, ami a részecskeméret jelentős csökkenésében nyilvánul meg. Ha a kompatibilizátort kb. 1%-os mennyiségben használják, a szénnanocsövek mintegy hidat képeznek a két fázis között és bezárják a diszpergált részecskéket. A kompatibilizálószerként funkcionáló szénnanocsövek a kristályosodást is befolyásolják: egyrészt göcképzőként több kisebb

krisztallit képződéséhez vezetnek, másrészt a láncok kémiai összekapcsolódása miatt csökkentik a kristályosodó molekulák mozgékonyágát. A végeredmény az, hogy stabilabb, finoman diszpergált morfológia jön létre.

A szénnanocsövek felszínén nehezen alakul ki kémiai kötés a csupa szabályos sp^2 szénatom jelenléte miatt, de másodlagos kötések lehetségesek. Ha SWCN-ket ppmnyi NO_2 hatásának tették ki, a vezetőképesség többszörösére nőtt, ammónia jelenlétében viszont töredékére csökkent. Ugyancsak vezetőképesség-növekedést tapasztaltak oxigén adszorpciójakor is. Úgy találták, hogy az erősebben kötődő gázok inkább növelik, a gyengén kötődők inkább csökkentik a vezetőképességet. Az ammónia azonban gyenge kötődése ellenére erősen befolyásolja a szénnanocső viselkedését, és hasonlókat figyeltek meg amintartalmú polimerrel [poli(etilén-amin)] való kezelés esetén. Az alkalmazott gázok jellegétől függően p- vagy n-típusú szennyezés lép fel, ami befolyásolja a nanocsövek elektronszerkezetét és *lehetővé teszi akár molekuláris egyenirányítók kialakítását is*. A szénnanocsövek megfelelő módosításával elérhető, hogy *a felületeikhez biológiailag aktív anyagokat, pl. fehérjéket kössenek*.

Az SWCNT-k hajlamosak egymáshoz tapadva kvázi-kristályos kötegeket alkotni, amit ionos, kovalens vagy fizikai (adszorpciós) módosítással lehet megakadályozni. Megfigyelték, hogy a szénnanocsövek 0,5–15%-os vizes gumiarábikum oldatban ultrahangos kezeléssel viszonylag könnyen stabil diszperziót képeznek, amelyben a nanocsövek egyedileg vannak szétoszlatva. Szemben a tenzides diszpergálással nem áll fenn a kicsapódás veszélye, és a diszperziók kiszáradás és újraoldás után ismét visszaállíthatók. A jelenség mögött az áll, hogy a jó oldószerben a polimermolekulák térben gátolják a csövek egymáshoz közeledését.

SWCNT és MWCNT eloszlását epoxigyantában vizsgálva azt találták, hogy az SWCNT 1%-os mennyiségben 125%-os, az MWCNT viszont csak 45%-os vezetőképesség-növekedést eredményezett. A perkolációs küszöb 0,5–1% között volt, amelyet befolyásolt a szénnanocsöveken levő karboxilcsoport és az amin térhálósító közti reakció is. Vizsgáltak olyan epoxigyantákat is, amelyekben a szénnanocső mellett nanokaolin adalékot is használtak diszpergálószerként. Az SWCNT-t és a kaolint acetonban keverték ultrahang segítségével, majd egyesítették epoxigyanta, katalizátor és amin térhálósító oldatával. Azt tapasztalták, hogy a kaolinmentes rendszerben a perkolációs küszöb 0,05% volt, kaolin jelenlétében pedig 0,01%. A nagyobb vezetőképesség és modulus kaolin jelenlétében azt mutatja, hogy jobb a nanocsövek eloszlása a mátrixban.

Poliuretánalapú szénnanocső kompozitokat állítottak elő úgy, hogy az oxidált szálakat először polipropilénglikollal reagáltatták el, majd második lépésben MDI-vel és propilénglikol lánchosszabbítóval. A funkcionálisítás itt is elősegítette a nanocsövek diszpergálását a polimermátrixban. Mások hiperelágazó poliuretán nanokompozitot állítottak elő kaprolakton-diol, MDI és MWCNT, valamint ricinusolaj jelenlétében. A jól diszpergált nanocsövek miatt jó alaktartóságot és mechanikai tulajdonságokat figyeltek meg a nanocsövet nem tartalmazó, egyébként azonos összetételű polimerhez képest. Feltételezhető, hogy itt is a szénnanocsöveken levő hidroxil és/vagy karboxilcsoportok, valamint az izocianát közti reakció javítja az eloszthatóságot.

A szénnanocsövek hővezető képessége (és villamos vezetőképessége is) sokkal nagyobb, mint a polimereké. A polimerek hővezető képessége 1 W/mK alatti (tipikusan 0,1–0,5 W/mK közötti), míg egyetlen szénnanocső elméleti hővezető képessége 3000–6000 W/mK körül van (a magasabb érték az SWCNT, az alacsonyabb a több hibahelyet tartalmazó MWCNT szerkezetre jellemző). *Elméletileg igen nagy hővezető képesség növekedés érhető el, de ehhez el kell érni a perkolációs küszöböt* és problémát jelent a két (elvben érintkező) nanocső közti hőátadás is (a rezgési kvantumok, a fononok szóródása miatt). Szilikongumiban örölt MWCNT-t elosztatva 3,8% töltőanyag-tartalomnál egyenletes eloszlást és 65%-os hővezető képesség növekedést figyeltek meg.

Az SWCNT-k funkcionalizálására leggyakrabban használt stratégiák a következők:

- a szénnanocső felületén levő természetes hibák, mint funkciós csoportok kihasználása,
- karboxilcsoportok kialakítása a csövek végein (oxidációval), majd a funkciós csoportok további átalakítása,
- kovalens reakciók megindítása az oldalfalról megfelelő monomerek vagy oligomerek segítségével.

A tenzidek alkalmazása vizes oldatban ugyancsak csökkenti a nanocsövek „összecsapódásának” esélyét, így javítva a polimerekben a diszpergálhatóságot.

Nanografitalapú és egyéb nanorészecskéket tartalmazó kompozitok

A grafit modulusa többszöröse a kaolinénak és villamosan vezető tulajdonságokat mutat. Hővezető képessége is jóval nagyobb a polimerekénél, ezért a nanokaolinhoz vagy a szénnanocsövekhez hasonlóan érdemes töltőanyagként használni. Ahhoz azonban, hogy a benne levő lehetőségeket kiaknázzák, az agyaghoz hasonlóan elemi rétegekre kell bontani, és azokat egyenletesen kell szétoszlatni a műanyagmátrixban. A grafit monorétegek (ún. grafének) esetében a perkolációs küszöb ugyan nagyobb, mint a szénnanocsöveknél, de sokkal olcsóbban állítható elő, mint a nanocsövek. Az előállításához rendszerint az *ún. expandált grafit technológiát* használják. Ennek az a lényege, hogy a rétegek közé került (interkalált) sav hevítés hatására szinte szétrobban és szétfeszíti a grafénrétegeket. Az így kapott 5–10 nm vastag elemi lemezek ultrahanggal diszpergálhatók folyadékban, ömledékmódszerekkel pedig ömledékben. Poliamid 6-ban elosztatott hagyományos szénszálat, gőzfázisból kicsapással készített szénnanoszálat, nanokormot és grafént összehasonlítva a legutóbbi okozta a legnagyobb mértékű tulajdonságjavulást. A funkcionalizálás a grafének esetében is javítja az eloszlathatóságot, de csökkenti a villamos vezetőképességet.

Külön osztályt képeznek azok a nanokovasav-részecskék, amelyeknek a felületét ún. ionos folyadékokkal kezelték, és így illóanyag nélküli „nanofolyadékként” adhatók hozzá a polimerekhez. Az akrilát, izocianát és amincsoportokkal módosított ilyen rendszerek többek között különféle speciális bevonatokban használhatók fel. Ez azért

is érdekes, mert a modern, ún. VOC (illékony szerves anyag) mentes bevonatok egyre fontosabbak, de komoly kihívást jelentenek a fejlesztők számára. Az akrilátbázisú rendszerek önmagukban is kikeményíthetők, az amin funkciós rendszerek epoxigyantákkal reagáltathatók, az izocianát funkcióval ellátott töltőanyagok pedig a legtöbb poliuretánreceptbe beépíthetők. Az ionos jelleg miatt ezek az anyagok környezetbarátak minősülnek, hiszen magas a forráspontjuk, és elhanyagolható a gőznyomásuk. Miközben a folyadékjelleg miatt a bevonatok lágyabbak lesznek, javul a karcállóságuk.

Az eddig említetteken túl számos egyéb szerves és szervetlen töltőanyag állítható elő 100 nm-s méretben. Ezek egy részét már felhasználták polimerkompozitok előállítására is – felületmódosítással vagy anélkül. Ezek között említhető a szilícium-karbid, amelynek felületére glicidil-metakrilátot ojtva polimer láncok növelhetők a felületre, és így javul az összeférhetőség a polimermátrixszal. Mások alumínium nanorészecskéket kezeltek butilmetakriláttal nátrium-dodecilszulfát jelenlétében, de a felületmódosított nano-TiO₂ is népszerű töltőanyag. Az oligomer szilszeszkvioxánok (POSS) igen kis méretű és szabályos alakú töltőanyagoknak minősülnek, amelyek már az előállítás során elláthatók felületi funkciós csoportokkal. A POSS hozzáadásával növelhető az üvegesedési hőmérséklet (különösen, ha kémiai is hozzáköt a gyantához), de közben a viszkozitás nem nő meg jelentős mértékben.

Nano(titán-dioxid)-dal sikerült egy poliimid átlátszóságát, mechanikai jellemzőit és dielektromos állandóját növelni. A töltőanyagként jól ismert kalcium-karbonátot is sikerült nanoméretben előállítani, a felületkezelő anyag itt a megszokott sztearinsav, amivel apoláris műanyagokban javítható a diszperziófok.

A fenti példák jól mutatják a nanotöltőanyagokkal elérhető tulajdonságjavulásokat, de azt is, hogy szinte egyedi megoldásokat kell találni arra, hogy a nanorészecskéket egyedileg diszpergálják a műanyagmátrixban, hogy kifejthessék hatásukat.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György

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