

Két- és háromkomponensű poliamidkompozitok

A poliamidok tulajdonságait pl. töltőanyagokkal, elasztomerekkel, üveg- és szénzással tovább lehet javítani. Az adalékok összetett hatása miatt azonban általában többféle komponens adagolására van szükség, amivel a kívánt tulajdonságok optimalizálhatók. Egy kutatócsoport az ütészállóságot egy újszerű PA6/poliéter blokk-kopolimerrel javította, egy másik nanoszilikát és elasztomer egyidejű jelenlétének hatását vizsgálta PA12 mátrixban.

Tárgyszavak: poliamid; nanotöltőanyagok; blokk-kopolimer; reaktív extrúzió; ütészállóság; mechanikai tulajdonságok; EPDM.

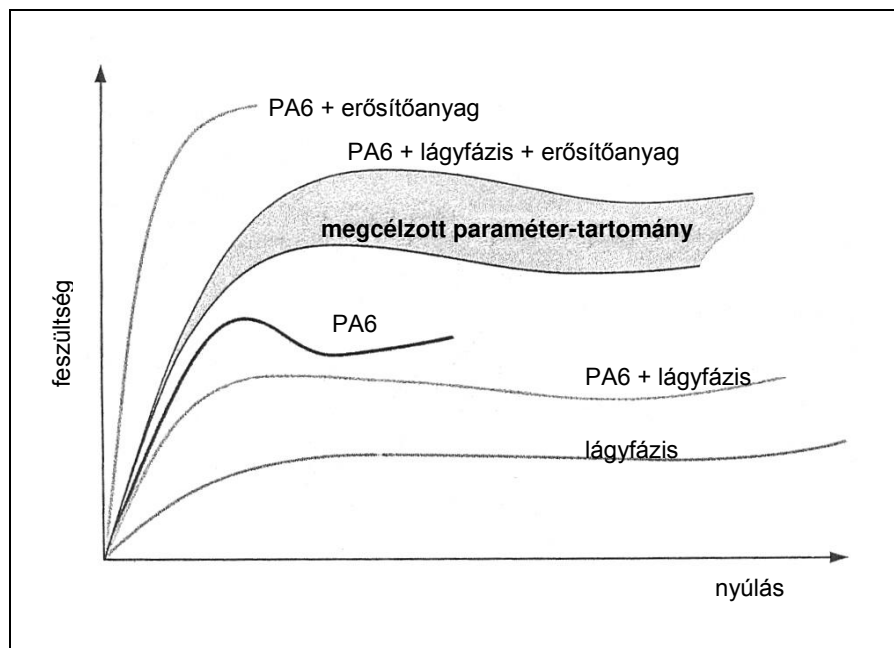
Merev és ütészálló poliamid 6 kompaundok nanotöltőanyaggal

A poliamid 6 (PA6) az egyik legfontosabb és legelterjedtebb műszaki műanyag, ami kiváló mechanikai jellemzőinek, feldolgozhatóságának és vegyszerállóságának tudható be. Ugyanakkor a műanyagokkal szembeni követelmények is egyre nagyobbak, ezért még a bevált típusokat is folyamatosan tovább kell fejleszteni. *A merevséget és szilárdságot leginkább üvegszással, újabban szénzással növelik. Ugyanez a hatás jóval kevesebb rétegszilikát hozzáadásával is elérhető, amennyiben a rétegeket sikerül egyenként eloszlatni a mátrixban (exfoliáció).* Ezeknek az adalékoknak a hatására azonban a törési energia (szívósság) általában csökken. A mátrixhoz kémiaiilag csatolt elasztomerrészecskék viszont javítják ugyan az ütészállóságot, de csökkentik a szilárdságot és merevséget. Az egyik lehetséges megoldást az jelenti, hogy egyszerre adnak rétegszilikátokat és lágy fázist a poliamid mátrixhoz, hogy mindkét jellemvonás egyszerre javuljon. A megcélzott paramétertartományt a komponensek és az adalékanyagok, valamint a már megvalósított kompozitok jellemzőinek függvényében az *1. ábra* vázolja. A megvalósítással a **Stuttgarti Egyetem Műanyagtechnikai Intézete** próbálkozott.

A két- és háromkomponensű PA6 kompozitok viselkedése

Mivel már a kétkomponensű rendszerek maguk is elég bonyolultak (a PA6 maga részben kristályos, és a lágyfázis sem szükségképpen homogén, nem is beszélve a nanotöltőanyagok jelenlétében meglehetősen kiterjedt határfázisról), célszerű először jól megérteni azok viselkedését (fázisviszonyok, morfológia, orientáció, határfelületi tapadás és határfelületi morfológia), mielőtt a három- (vagy több) komponensű rendszerek fejlesztésével próbálkoznak. Akkor remény lehet arra, hogy a háromkomponen-

sú rendszerekben be tudják állítani a kívánt merevséget és ütésállóságot. A kísérletekben a PA6 komponens a **BASF Ultramid B40**-es típusa volt (móltömege 33 000 g/mol). A kompozitokat egy **Coperion ZSK 26** D= 26 mm, L/D =40 kétcsigás extruderrel állították elő. A fordulatszám 250 1/min volt, ami 260 °C-os maximális hengerhőmérséklet mellett 10 kg/h kihozatalt tett lehetővé.

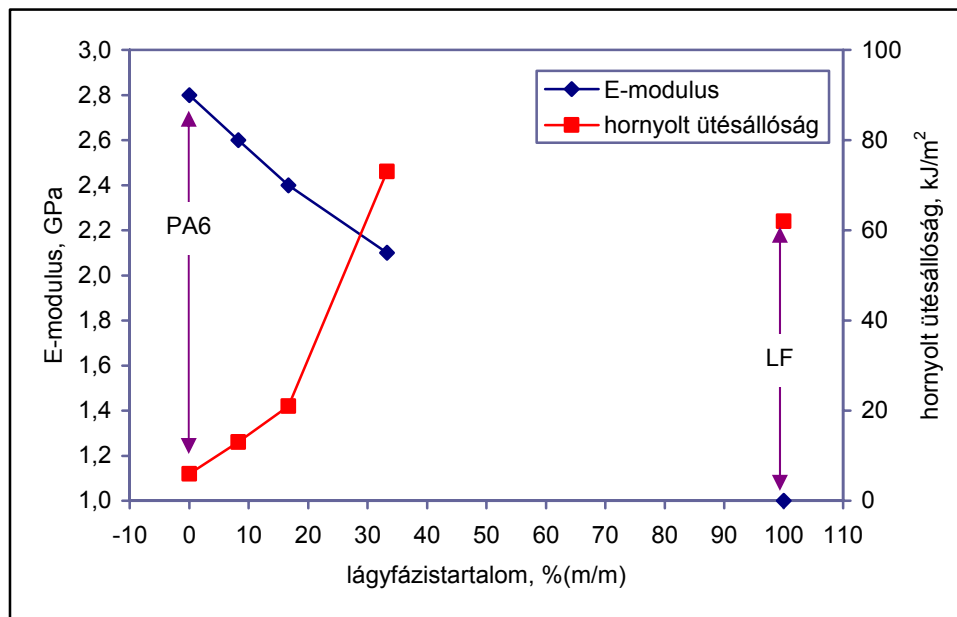


1. ábra Többfázisú poliamid 6 kompozitok mechanikai tulajdonságainak javítási lehetőségei

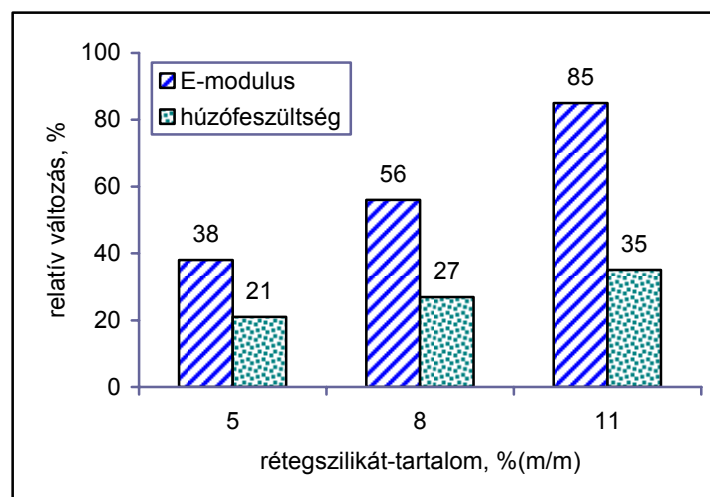
Az ütésállóságot egy újszerű PA6/poliéter blokk-kopolimerrel javították, amelynek poliétertartalma 30 % (V/V) volt, és hálózatos morfológiát alakított ki a PA6 mátrixban. 16,7%-os lágyfázistartalmú rendszerekben a vizsgálatok tanúsága szerint az eloszlás egyenletes, a lágy domének átlagos mérete kb. 250 nm volt. A kémiailag festett, nagy felbontású TEM (transzmissziós elektronmikroszkópos) felvételeken jól látható a lágyfázis szemcséken belül a poliéterfázis blokk jellege és az is, hogy a blokk-kopolimer részben beépülnek a mátrix PA6 kristályaiba, így jó határfelületi tapadás jön létre. A lágyfázistartalomnak a mechanikai jellemzőkre gyakorolt hatását a 2. ábra mutatja. Különösen gyorsan nő az ütésállóság a 16,6-33,3% lágyfázistartományban, a száraz PA6-ra jellemző érték 1200%-kal (!) nő. Eközben a modulus mindössze 25%-kal csökken, de mind az ütésállóság, mind a modulus nagyobb, mint a tiszta lágyfázis esetében.

A csökkenő modult réteges nanoszilikátok hozzáadásával lehet kompenzálni, amelyek már 10 % (V/V) alatti mennyiségben is javítják a szilárdságot, csökkentik az égési sebességet és a gázpermeabilitást. A rétegszilikátok általában rétegek kötegek formájában vannak jelen, a kiindulási szemcseméret mikrométer nagyságrendű, és a jel-

legzetes tulajdonságjavulás csak akkor lép fel, ha a rétegeket külön-külön sikerül szét-oszlatni a polimermátrixban. Ekkor alakul ugyanis ki a 100–200-as átmérő-vastagság arány, amely a modulus és a szilárdságnövekedés feltétele. Ahhoz, hogy ezt el lehessen érni, a kétcsigás extruderben történő feldolgozás paramétereit (fordulatszám, csigageometria, beadagolás helye, hőmérsékletprogram stb.) részletesen optimalizálni kellett. A 3. ábrán láthatók az így kapott kompozitok mechanikai jellemzői a töltőanyag-tartalom függvényében. 11% töltőanyag-tartalomnál a PA6 modulusához képest 85% növekedés érhető el, és a szakadási feszültség is 35%-kal nő.



2. ábra A PA6 fázis mechanikai jellemzőinek változása az ütészállóságot javító lágyszál mennyiségének függvényében (LF: lágyszál fázis)



3. ábra Exfoliált rétegszilikáttal töltött PA6 kompozitok mechanikai jellemzői

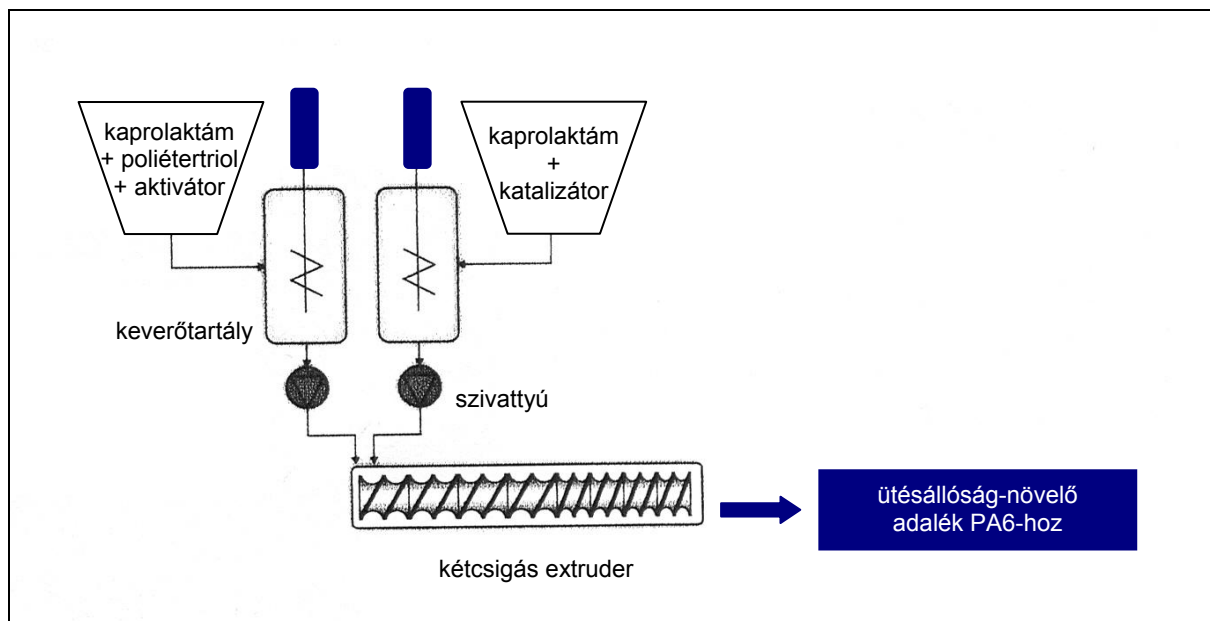
Ha mindkét adalékot egyszerre próbálták bevinni a PA6 mátrixba, csökkent az exfoliáció, amit úgy lehetett ellensúlyozni, hogy *a rétegszilikátot egy PA6 alapú meszterkeverék formájában adták a rendszerhez*. Ez megakadályozza, hogy a rétegszilikát szemcsék behatoljanak a lágyfázisba, ami továbbra is hálózatos morfológiát alkot és így kifejti az ütésállóságot javító hatását. Elkerülhető a rétegszilikátok feldúsulása a PA6/lágyfázis határretegben, ami rontaná a két fázis közti tapadást. A kitűzött paramétertartományt sikerült elérni, sőt azon belül még van némi lehetőség a modulus és az ütésállóság értékének beállítására is.

Ütésálló PA6 blokk-kopolimerek előállítása reaktív extrúzióval

A poliamidok (köztük a PA6) sok előnyös tulajdonsággal rendelkeznek, de mivel elég magas az üvegesedési hőmérsékletük (a PA6-é pl. 53 °C), ez alatt ütésállóságuk rohamosan romlik. Ma lehetőség van arra, hogy a poliamidból már az előállítás során kopolimereket alakítsanak ki. Ezekben a blokk-kopolimerekben a merev poliamid-szegmenseket lágyabb, hajlékonyabb (pl. poliéter) szegmensek váltják. Eddig ilyen kopolimereket főként az öntött poliamidoknál (*Nyrim = nylon reaktív fröccsöntési technológia*) használtak. Az **Arkema** cég azonban *Pebax* márkaneven előállít olyan poliéter blokk-kopolimereket, amelyek a hagyományos, ömledékként feldolgozott poliamidokba is bedolgozhatók. Ezeket a polimereket autoklávokban szintetizálják és széles tulajdonságtartományban előállíthatók.

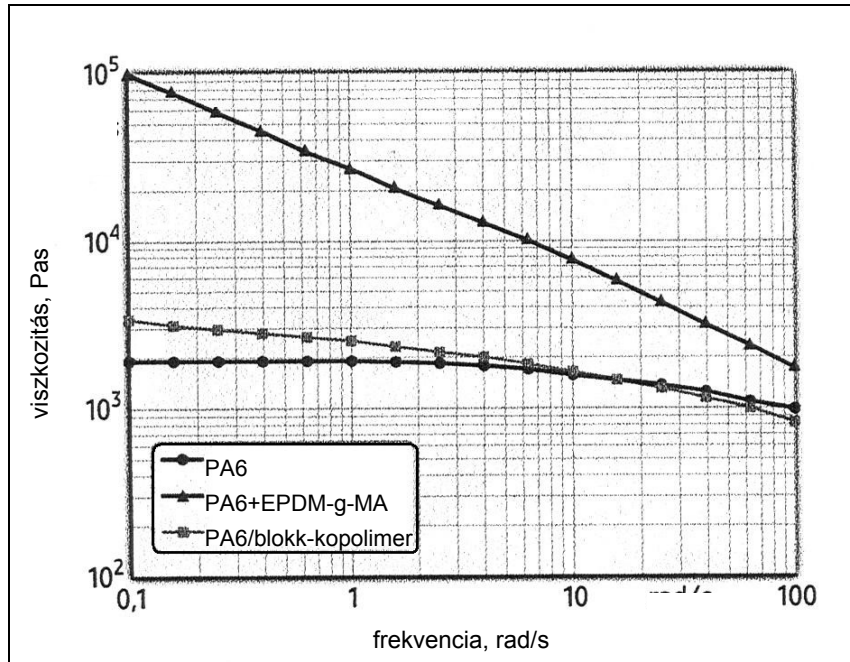
Az ütésálló poliamidok előállításának régen ismert technikája az, hogy valamilyen elasztomert (pl. EPDM-et) cseppek formájában kétcsigás extruder segítségével bedolgoznak a poliamidmátrixba, ami növeli ugyan az ütésállóságot, de rendszerint csökkenti a modulust és a szilárdságot. A cél az lenne, hogy ez utóbbi negatív hatás minél kisebb legyen. A **Stuttgarti Egyetem** és az aacheni IKV együttműködése során sikerült olyan technológiát kidolgozni, amellyel ez a cél elérhető. A módszer lényege az, hogy a kopolimert nem öntési technológiával, hanem reaktív extrúzióval állítják elő (*4. ábra*). Az így nyert granulátumot aztán hagyományos kompaundálási eljárással lehet bevinni a poliamid 6 mátrixba. A kopolimer előállításának kémiája a kaprolaktám gyűrűfelnyílásos polimerizációjára épül aktivátor és katalizátor jelenlétében. A lágy szegmenset egy poliétertriol alkotja, amelyet egyébként a poliuretánszintézisben alkalmaznak. Az alkalmazott adalék típusától és mennyiségétől függően ez a kapott kopolimertermék térhálósodásához vezet. A térhálóság mértékétől függően a termék hőre lágyuló vagy elasztomer jellegű lehet. Az anionos polimerizációt egy kétcsigás extruderben hajtják végre, max. 245 °C-os hengerhőmérsékleten. Ez magasabb, mint az öntött PA6 előállításakor alkalmazott 160 °C, hiszen ezen a hőmérsékleten a keletkező polimer megdermedne az extruderben. Az adagolást egy kétkomponensű folyadékadagolóval oldják meg. A kaprolaktám olvadt állapotban tartása miatt az egész rendszert 90 °C-on temperálják. Az ütésálló polimert ugyanazon a kétcsigás extruderrel állítják elő, amelyet az adalék előállításához használtak. Az így nyert ütés-

álló kompaundokat hagyományos technikával előállított, EPDM elasztomer tartalmú rendszerekkel hasonlították össze, amelyet a kompatibilitás javítása érdekében maleinsavanhidriddel ojtottak (EPDM-g-MA). A különböző adalékok reológiai jellemzőit a tárolási (G') és a veszteségi modulus (G'') értéke mutatja a frekvencia függvényében. Az eredmények szerint a blokk-kopolimert tartalmazó rendszer részben térhálós: a G' érték az egész frekvenciatartományban a G'' fölött marad. Az EPDM-g-MA adalék ezzel szemben nem térhálósított formában van jelen. *Az EPDM adalék kémiai kötésekkel kapcsolódik a mátrixhoz, a blokk-kopolimer pedig másodlagos (van der Waals) kötésekkel.* A feldolgozási körülményeket optimalizálni kellett a legjobb morfológiai és mechanikai tulajdonságok eléréséhez.

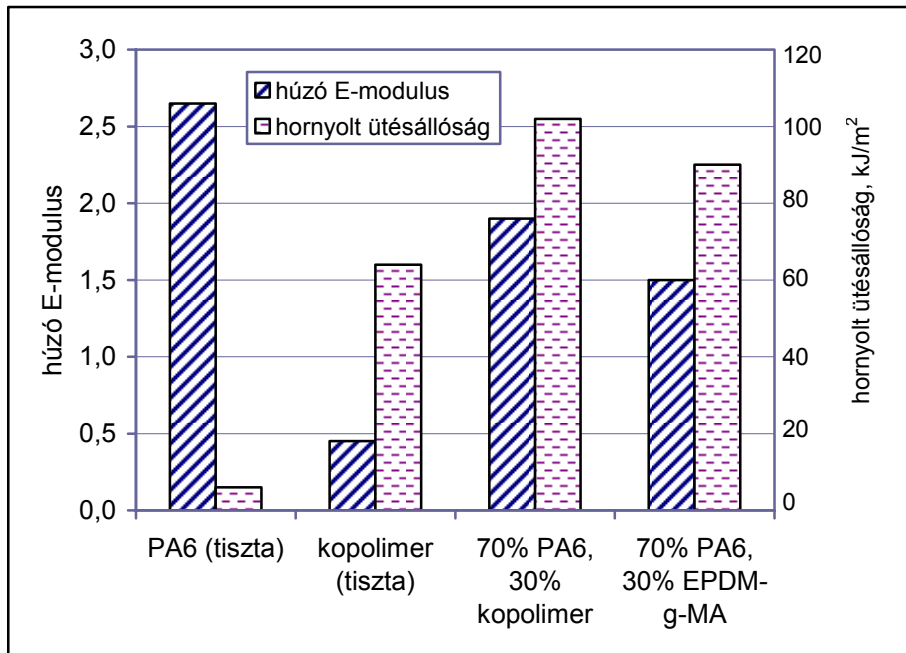


4. ábra Űtésálló poliamid előállítása reaktív extrúzióval

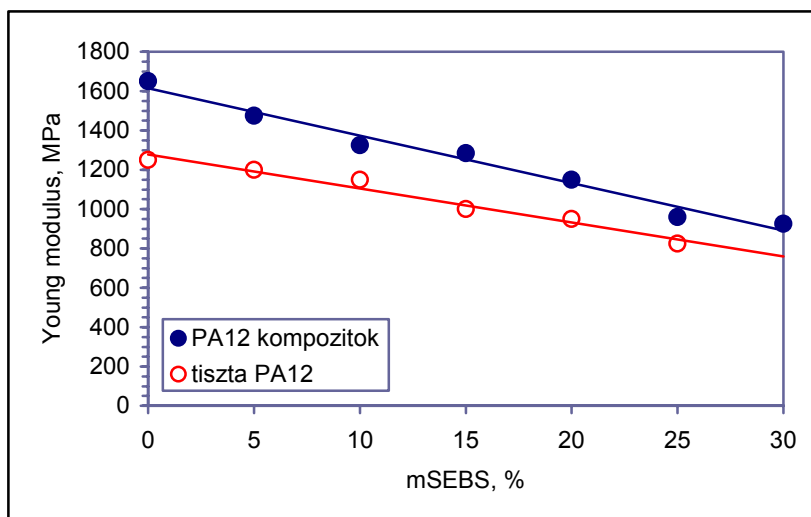
A tiszta PA6, a hagyományos (EPDM-g-MA tartalmú) és az új (blokk-kopolimer tartalmú) űtésálló keverékek viszkozitásának összehasonlításából kiderül (5. ábra), hogy a kopolimerrel űtésállósított rendszer viszkozitása sokkal közelebb áll a tiszta mátrixéhoz, mint a másik rendszeré, ezért könnyebben feldolgozható lényegében azonos paraméterek mellett. A másik esetben, ahol az EPDM-g-MA adalék kémiaiilag hozzákötődik a mátrixhoz, erősen megnő a viszkozitás, ami nehezíti a vékony falú és/vagy nagy űthosszal rendelkező termékek fröccsöntését. A 6. ábrán a különböző űtésálló rendszerek húzómodulusának és hornyolt űtésállóságának változását lehet látni. Az eredmények szerint a kopolimerrel űtésállósított rendszer űtésállóság- és modulusaránya kedvezőbb, mint a hagyományos rendszeré, vagyis sikerült elérni a kitűzött fejlesztési célt.



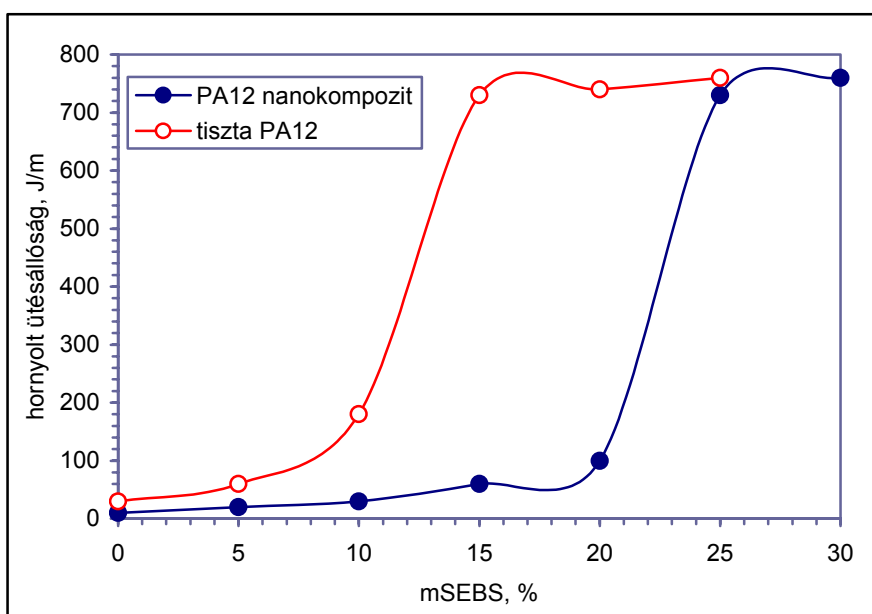
5. ábra A tiszta polimer és kétféle ütészállósított rendszer ömledékviszkozitása



6. ábra A tiszta PA6 modulusa és ütészállósága összehasonlítva a blokk-kopolimer adalékkal, ill. a kopolimer adalékot és az EPDM-g-MA adalékot tartalmazó ütészálló blendékkel



7. ábra A PA 12 nanokompozit (●) és a tiszta PA12 (o) modulusának változása mSEBS elasztomer hozzáadására

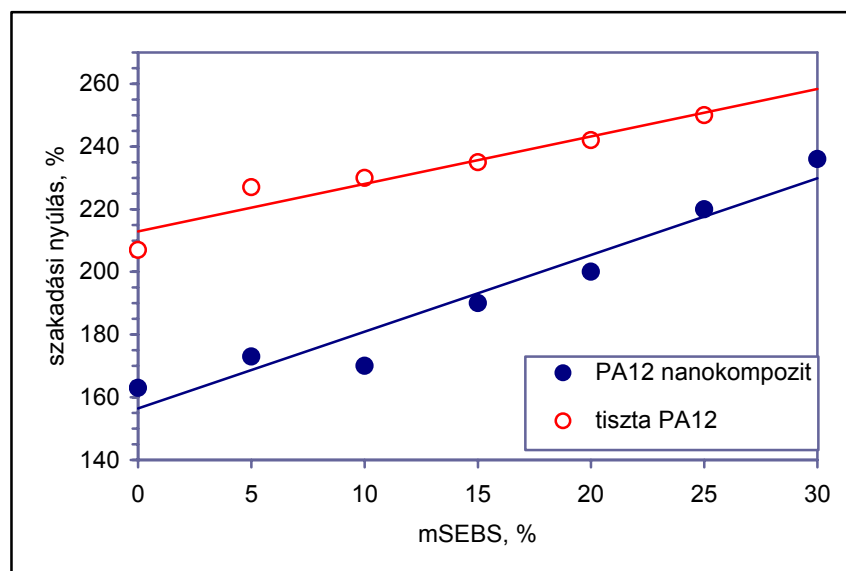


8. ábra A PA 12 nanokompozit (●) és a tiszta PA12 (o) hornyolt ütésállóságának változása mSEBS elasztomer hozzáadására

Rendkívül ütésálló PA12 nanokompozit

A San Sebastian-i Baszk Egyetemen egy másik, műszakilag fontos poliamid, a PA12 esetében is próbálkoztak azzal, hogy nanoszilikát és elasztomer közös adagolásával orvosolják azt a problémát, hogy a nanoszilikát önmagában inkább rontja, mint javítja az ütésállóságot, az elasztomer viszont önmagában csökkenti a moduluszt. A megoldást itt is az jelentette, hogy egy már 3% exfoliált organofilizált nanoagyagot tartalmazó PA12 kompozitokhoz adtak 0–30 % (V/V) maleinsavanhidriddel ojtott

mSEBS (sztírol-etilén-butén-sztírol) blokk-kopolimert. Az így kapott rendszer tulajdonságait egy hasonló mennyiségű elasztomer, de nanoszilikát adalékot nem tartalmazó PA12 mintához hasonlították. Az elasztomer mindkét esetben egyenletesen, apró gömbök formájában oszlott el a PA12 mátrixban. A hármas rendszerekben a gömbök átlagos átmérője valamivel nagyobb volt. Mivel a mátrix viszkozitása nem nagyon változott, ezt az eltérést annak tulajdonították, hogy a nanoszilikátlemezek a határfelületen leárnyékolták a maleinsavanhidrid és a PA12 molekulák kölcsönhatását. A nanomorfológiai vizsgálat azt mutatta, hogy *a szilikát nagyrészt a PA12 mátrixban maradt*, alig hatolt be az elasztomerfázisba, noha a határfelületen megfigyelhető volt bizonyos koncentrálódás. A szilikát növeli a PA12 mátrix modulusát (7. ábra), de az elasztomer hozzáadása csökkent a hármas kompozit merevségét. Ugyanakkor elmondható, hogy még 15% elasztomertartalom mellett is, 3% szilikát hozzáadására a modulus azonos volt a tiszta mátrixéval. Az ütészállóság tiszta PA12 esetében 12%, a kompozit esetében 22% elasztomertartalomnál igen nagy mértékben megnőtt (8. ábra), és az elasztomer növelte a szakadási nyúlás értékét is (9. ábra).



9. ábra A PA 12 nanokompozit (●) és a tiszta PA12 (o) szakadási nyúlásának változása mSEBS elasztomer hozzáadására

A bemutatott példákból kiderül, hogy nanotöltőanyagok és megfelelően választott elasztomerek segítségével a poliamidok tulajdonságtartománya jelentősen bővíthető, de csak úgy, ha gondosan optimalizálják a feldolgozás paramétereit.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György

Geiger, S.; Bonten, Ch.: Schlagzäh und steif gleich = Kunststoffe, 101. k. 7. sz. 2011. p. 90–92.
 Poindl, M.; Bonten, Ch.: Ein neuer Weg zum Kompromiss = Kunststoffe, 103. k. 1. sz. 2013. p. 53–55.
 González, I.; Zabaleta, A.; Eguizabal, J.: Super-tough polymer nanocomposite blends = Plastics research online, 2012. 10.2417/sepro.004635