

Új eredmények a TPU nanokompozitok kutatásában

A hőre lágyuló poliuretánok (TPU) előnyös tulajdonságaik miatt egyre kedveltebbek az autóiparban és más műszaki területeken. A TPU nanokompozitokkal a kutatók új tulajdonságegyüttes kialakítása céljából foglalkoznak.

Tárgyszavak: hőre lágyuló poliuretán; nanokompozit; tömbpolimerizáció; morfológia; mechanikai tulajdonságok.

Rugalmas nagy szilárdságú TPU nanokompozitok

A **Queensland Egyetemen** (Brisbane, Ausztrália) új lágy poliuretán elasztomer (TPU) nanokompozitokat fejlesztettek ki, amelyeknek kiváló a szakító- és a tépőszilárdságuk.

A hagyományos, kereskedelemben kapható nanotöltőanyagokkal az elasztomer nanokompozit rendszerek merevségét és rugalmasságát általában nem lehet egyidejűleg növelni.

A kísérletekhez a TPU-t (Shore A 80) egy ausztrál gyártó az **Urethane Compound** biztosította. Töltőanyagként a japán **Co-op Chemical** által gyártott, előzőleg szerves vegyülettel kezelt, szintetikusán rétegezett nagy méretarányú (hosszméretük és vastagságuk aránya, az ún. aspect ratio) fluortartalmú csillámot adagoltak 3%-ban.

A kompaudálás előtt a fluortartalmú csillámot nagy energiájú eljárással átlagosan 30 nm átmérőjű részecskékké őrölték, majd felületüket kezelték a polimerrel való összeférhetőség növelése céljából. A kutatás során nem tudtak 30 nm-nél kisebb részecskéket előállítani, habár érdekes lenne a 15–20 nm méretű fluortartalmú csillám hatását is megvizsgálni a kompozit tulajdonságaira.

A kutatók beszámolója szerint az új TPU nanokompozitok 1000%-ig nyújthatók, és szakítószilárdságuk több mint 100%-kal növekedett az eredeti kezeletlen TPU-hoz képest. 1200%-os nyújtásnál a kezeletlen polimer húzófeszültsége 18 MPa, míg a legjobb nanokompozit 55 MPa volt, ami 200% növekedést jelent.

A Chicago közelében működő *Argonne szinkrotronban* végzett szinkrotron röntgensugár-szóródásos vizsgálatokkal igazolták, hogy *a nyújtás alatt a nanoméretű töltőanyag-részecskék nagy hányada előnyös irányultságú lesz, és a kemény és a lágy szegmensek, valamint a töltőanyag-részecskék között előnyös másodlagos kötések is megfigyelhetők.* Ez a szerkezet fokozza a szakítószilárdságot és megakadályozza a hasadást.

A **Queensland Egyetemnek** van egy technológiai kereskedelmi társasága is, amelynek az a feladata, hogy a kutatások megfelelő fázisában ipari partnereket keres-

sen, elindítsa a kifejlesztett termék kereskedelmi bevezetését vagy értékesítse a technológia licencét. Véleményük szerint a szabadalommal védett új TPU nanokompozitokat lehetne alkalmazni pl. golflabdaborítás, sebészeti kesztyűk és ruházatok, rugalmas szívbillentyűk, vérpumpáló alkatrészek és a gerinccsigolyák közötti porckorongok előállítására.

A sebészeti kesztyűk előállítása tűnik az egyik legígéretesebb alkalmazásnak, mivel a nanokompozitok lehetővé teszik a vékony, rugalmas, a használó számára kényelmes, ugyanakkor erős termék létrehozását. További lehetőségek pl. a sebészeti eszközök borítása és az orvosi textilek szálai, valamint kompozitok erősítése.

A kutatás részeként vizsgálják a szénnanocsöveket tartalmazó nanokompozitok biológiai biztonságát, egy olyan területet, amely egyesek szerint egyértelműen nagy fejlődés előtt áll.

Nagy szilárdságú, kis merevségű, nanoagyaggal töltött hőre lágyuló poliuretán kompozitok

A kutatás során tömbpolimerizált, nanoagyaggal töltött hőre lágyuló poliuretán (TPU) kompozitokat állítottak elő, amelyek szakítószilárdsága sokkal nagyobb lett, miközben a modulus elhanyagolhatóan kis mértékben változott. A kompozitok réteglazító (interkaláló), rétegezett szilikátrészecskéket tartalmaztak. Ezeket kis molekula-tömegű, el nem reagált –NCO csoportokat tartalmazó prepolimerláncok és reaktív rétegezett szilikátagyag keverésével állították elő, amelyet ezután butándiolos, katalizált lánchosszabbító reakció követett. Az –NCO és az –OH funkciós csoportok moláris aránya a kompozitban 1,0 és 1,2 között változott. Az –NCO csoportok jelentős hányada elfogyott a reakcióban, ha nedvesség is jelen volt az agyagban, és előfordult kvaterner ammóniumionnal katalizált dimerizáció és trimerizáció is. *Az –NCO és –OH csoportokat 1,1 moláris arányban tartalmazó kompozitok adták a legjobb mechanikai tulajdonságokat, az 5 %(m/m) agyagot tartalmazók 60%-kal nagyobb szakítószilárdságot és 50%-kal nagyobb szívósságot mutattak, míg a modulus csak 15%-kal nőtt a TPU-hoz képest.*

Polimerek erősítése

Ismert, hogy a polimerek sikeresen erősíthetők üvegszállal vagy egyéb szervesetlen anyagokkal. Ezekben a szálerősítésű kompozitokban a polimer és az adalék ritkán alkot nanométeres mértékben mérve homogén diszperziót annak ellenére, hogy a töltőanyag egyes részecskéinek mérete a néhány nanométeres tartományba esik. Az agyag-ásvány potenciálisan nanoméretű adalék, nagyjából 1 nm vastag, rétegezett, sík szerkezetű és a két párhuzamos réteg között marad hely, hogy oda polimerláncok hatolhassanak be (interkaláció). Az eredményként kapott elkülönült szomszédos szilikátrétegek távolsága függ a szerves kapcsolólánc méretétől és a szerves kezelés természetétől.

A nanoméretű szilikátrétegek nagy méretarányuk (hosszméretük és vastagságuk aránya az ún. aspect ratio) miatt hatékony erősítést adnak, de taktoidként agglomerálódhatnak, ami viszont már nem teszi lehetővé a tulajdonságok javítása szempontjából fontos diszpergálást a legtöbb polimerben. 1998-ban jelentek meg a kereskedelemben kapható első polimer nanokompozitok, amelyekben a szervesen kezelt agyagot a hidrofób poliamidba adagolva kiváló húzószilárdságú és termikus tulajdonságú anyagot kaptak.

Ugyanebben az évben már tudósítottak az első TPU-agyag nanokompozitról is. Ezeknek a nanokompozitoknak erőteljesen nőtt a szakítószilárdságuk és a húzómodulusuk annak ellenére, hogy az agyagrészecskék nagyrészt interkalált állapotban maradtak. Később megfigyelték az agyagrétegek szétretegződését (exfoliáció) is. Szintetikus fluorocsillámmal sikerült a PU nanokompozitok szakítószilárdságát és szakadási nyúlását megnövelni. Más kutatók egy, két és három hidroxilcsoportot tartalmazó alkil-ammóniumionnal kezelt rétegzett szilikátot, mint pszeudo-lánchosszabbítót alkalmaztak. Azt találták, hogy a rétegzett szilikátok diszperziója átalakult az interkaláltból az exfoliált állapotba, és egyidejűleg az ammóniumionban levő –OH csoportok száma növekedett. A sikeresen előállított exfoliált szerkezetek hátránya az volt, hogy kialakításuk nagy mennyiségű oldószert igényelt. Ezért a kutatók *tömbpolimerizációval kíséreltek meg* poliuretán-agyag kompozitokat előállítani.

TPU nanokompozit előállítása tömbpolimerizációval

A feladat különösen nagy kihívás volt, mert szinte az összes agyag–polimer kompozitokról szóló tanulmány arról szólt, hogy a szakítószilárdság növekedése mellett a modulus és ezáltal a merevség is növekedett. *Az autóipar és a cipőipar ugyanakkor olyan erősebb termoplasztikus poliuretánkompozitokat igényel, amelyek merevsége nem változik. Ezek az anyagok nagyobb terhelést viselnek el, ugyanakkor lágy tapintásúak.* Az ehhez vezető út az olyan kompozitok tervezése, amelyek rövidebb polimerláncai az agyagrészecskékhez kötöttek. A rövidebb lánc csökkenti a moduluszt, ugyanakkor a hozzájuk kötött agyagrészecskék növelik azt. A kötött agyagrészecskék térhálóként viselkednek, és hozzájárulnak a szakítószilárdság növekedéséhez. Ebben a munkában *az elsődleges kérdés az volt, hogy a tömbpolimerizáció körülményei között vajon az agyagrészecskék mindegyikének exfoliációja szükséges-e, vagy lehetséges-e.* A kutatók tisztában voltak azzal, hogy az agyagszemcsékben a nedvesség nyomnyi jelenléte is jelentős mennyiségű –NCO funkciós csoportot fogyaszt a prepolimerláncban, amely csökkenti az agyag-polimerlánc kötődésének, valamint a nagy molekulatömeg kialakulásának lehetőségét. Ezt küszöbölték ki a főlegben adagolt izocianáttal.

A kísérletekhez a *Cloisite 30B* márkanévű nanoagyagot használták, amely a **Southern Clay Products** (Gonzales, USA, TX) cég terméke. Az agyag kationcserélő aránya 90mekv/100g agyag volt, és $-N^+(CH_2CH_2OH)_2(CH_3)T$ quaterner ammóniumionokat tartalmazott, ahol a $-CH_2CH_2OH$ csoport reaktív a prepolimer –NCO csoportjával szemben. A „T” egy összetett alkilcsoportot jelent, amelynek összetétele: ~65%

$C_{18}H_{37}$, ~30% $C_{16}H_{33}$ és ~5% $C_{14}H_{29}$. A *Cloisite 30B* pásztaó elektronmikroszkópos (SEM) felvételei szerint a részecskék 5–20 nm-es agglomerációkat alkottak annak ellenére, hogy az egyedi részecskék mérete mindössze 1 nm volt. Az agyagrészecskék ~2% belső nedvességet tartalmaztak, amelyet 80 °C-on 24 órás vákuum alatti szárítással távolítottak el. A kiszáritott agyagrészecskék újra abszorbeáltak ~0,29% nedvességet, ha 5 percig szobahőmérsékleten tartották 50% relatív páratartalmú légtérben.

A termoplasztikus poliuretánláncot (TPU) poliéter-poliolból (*ARCOL PPG 1025*, **Bayer**, $M_w \sim 1020$), difenil-metán-diizocianátból (*Mondur M-MDI*; **Bayer**, $M_w \sim 250$, op. 39 °C) és 1,4-butándiolból – a továbbiakban BD – (**Fisher Scientific**, Pittsburg, PA) szintetizálták. A prepolimer és a BD közötti lánchosszabító reakciót dibutil-ón-lauráttal (DABCO 120, **Aldrich**, Milwaukee, WI) katalizálták. Az 1. táblázat tartalmazza a különböző TPU-agyag kompozitok összetételét.

1. táblázat

A különböző komponensek moláris arányai

Anyag	MDI/poliol/ (BD + agyag)	–NCO/–OH mólarány
„A” kompozit	2,0:1:1	1,0
„B” kompozit	2,1:1:1	1,05
„C” kompozit	2,2:1:1	1,1
„D” kompozit	2,4:1:1	1,2

A poliolt és a BD-t egy éjszakán át szárították 50 °C-on vákuumos szárítószekrényben. Az MDI szárítása szintén vákuumban, de szobahőmérsékleten történt egy órán át. Az MDI-t és a poliolt az 1. táblázatban látható mólarányban összekeverték, majd ezután a prepolimer előállításához nitrogén atmoszférában, 80 °C-on 2 órát reagáltatták. A kiegyensúlyozott izocianát-hidroxil arányú prepolimer mólszám (M_n) és tömeg szerinti (M_w) átlag molekulatömege ~2800, ill. ~4300 volt.

Az agyagszemcséket összekeverték a prepolimerrel és folyamatos keverés közben 1 órán át reagáltatták 80 °C hőmérsékleten, egy háromnyakú gömblombikban, nitrogén-atmoszférában. Az így nyert prepolimer-agyag keverék lánchosszabbítását a BD-vel végezték 80 °C-os kezdő hőmérséklettel 15 percig egy Brabender Plasticorderben. A reakciót $2,3 \times 10^{-7}$ mol/cm³ koncentrációjú dibutil-ón-lauráttal katalizálták. A lánchosszabbító reakció hőmérséklete 5 perc alatt érte el a 130 °C-ot, és ott maradt az időtartam végéig. A kompozitban a kezelt agyag mennyiségét 1, 3, és 5 %(m/m)-értéken tartották, amely tartalmazta a szilárd szemcséket és a kvaterner ammóniumionokat is.

Vizsgálati módszerek

A kompozitban az agyag szerkezeti állapotát, az interkaláció/exfoliáció folyamatokat széles látószögű röntgendiffrakciós (WAXD) módszerrel $\lambda = 1,54$ Å hullámhossz-

szon és transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) 120 kV-on vizsgálták. A WAXD jellemzőket egy **Rigaku** (Japán) röntgensugár-diffraktométer generálta. A TEM képeket egy TACNAI-12 TEM segítségével vették fel. A termikus jellemzőket differenciál pásztázó kalorimetriás (DSC) módszerrel, **DuPont** (Wilmington, DE) DSC készülékkel (típus: DSC-2910) nitrogénatmoszférában 20 °C/min pásztázó sebesség mellett –50 és +250 °C között rögzítették.

Perkin Elmer (Norwalk, CT, Model: 16PC) 4 cm⁻¹ felbontású Fourier transzformációs infravörös spektroszkópot (FT-IR) használtak az agyag-prepolimer reakció és a nanokompozit mintadarabokban létrejövő hidrogénhidkötések jellemzéséhez. A vizsgálathoz a fóliát KBr lemezekon tetrahidrofurán (THF) oldatból állították elő, majd alaposan megszárították a THF maradványainak eltávolítására. A polimer molekulatömegét **Waters** (Milford, MA) 510 gélpermeációs kromatográf (GPC) tripla detekciós sémával polisztirol standarddal szemben határozták meg. Ebből a célból az agyagkompozitot THF oldószerrel Soxhlet extrakcióval kezelték 24 órán keresztül kerámiahüvelyben, amelynek névleges pórusmérete 0,1 µm volt. Az extraktumból mérték a molekulatömeget.

A szakítószilárdságot szobahőmérsékleten mérték az ASTM D 638 V módszer szerint egy **Instron** (Norwood, MA) 557 típusú gépen. A keresztirányú sebesség 50 mm/min volt. Minden mintadarabon öt mérést végeztek, és a szakítószilárdság, a modulus és a szakadási nyúlás átlagos értékét számították ki. A továbbszakító szilárdságot szintén Instron 5567 gépen, 50 mm/min keresztirányú sebesség mellett szobahőmérsékleten mérték. A 120×15×2 mm méretű mintadarabokon 4 mm mély merőleges bevágás volt. A kopásállóságot **Zwick** (Németország) Abrasion Tester 6102 típusú készülékkel vizsgálták, az ASTM D 5963-nak megfelelően a következő paraméterekkel: erő: 2,5 N, mintamagasság 2 mm, dobsebesség 40 min⁻¹. A mintadarab 16 mm átmérőjű henger volt. Az anyagvesztéséget minden ciklusban megmérték, és a három minta átlagát vették fel.

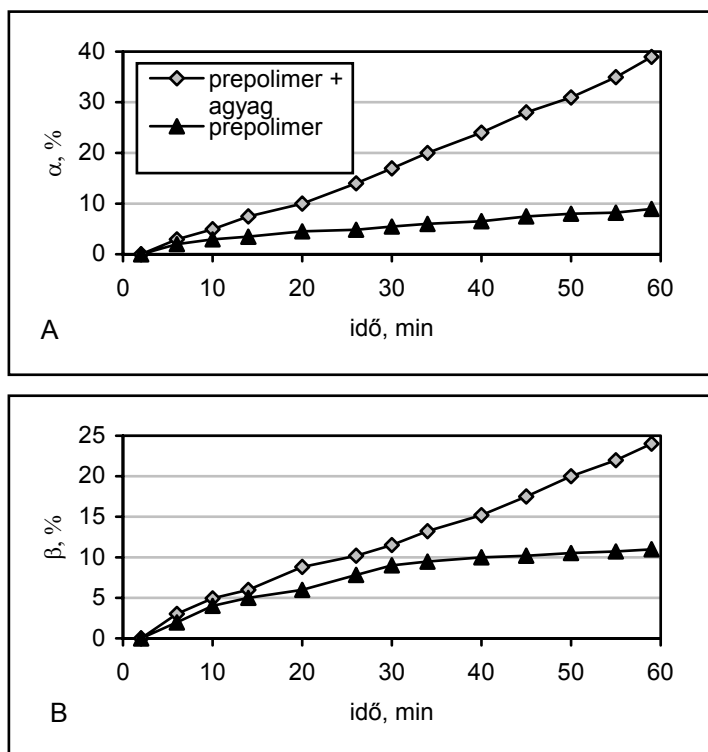
A TPU nanokompozitok morfológiája

Az „A” kompozitnál, amelyben kiegyensúlyozott sztöchiometriát alkalmaztak, a WAXD görbe három agyagtöltetnél homorú csúcsokat vagy vállakat mutatott a $2\Theta = 5,2^\circ$ -nál (d-méret ~1,7 nm) a *Cloisit 30B* esetében, és kiemelkedő csúcsokat a polimerláncban interkalált agyagnak megfelelően $2\Theta = 3,3^\circ$ -nál (d-méret ~2,7 nm). Ugyanez a jelleg volt megfigyelhető a „B”, „C” és „D” kompozitoknál is 5% agyagtartalomnál. A kis csúcsok $2\Theta = 6,25^\circ$ -nél megfelelnek az 1,4 nm d-méretnek. Az ilyen agyagszemcsék hatása elhanyagolhatóan kicsi, mert az agyagszemcsék zöme interkalált állapotban maradt. A megfigyelés egybevág a TEM képekkel, az agyagszemcsék zömében taktoidok maradtak. Mindazonáltal meglepő különbség mutatkozik a diszperzió mértékét illetően. Az „A” kompozitban levő agyagtaktoidok nagyobbak, ~3 µm-esek, míg a „B”, „C” és „D” kompozitokban sokkal kisebbek, csupán 0,2 – 0,5 µm-esek. Emlékeztetőül (1. táblázat) ezeket a kompozitokat más –NCO : –OH aránnyal és a „C” kompozitot ~10% feleslegben alkalmazott izocianáttal szintetizálták. Így

az izocianátfelesleg segített a szemcsék diszperziójában, de igazából mindegyik szintetizált kompozit mikrokompozit volt. Korábban megállapították, hogy mind a magas viszkozitás, mind az egymást követő agyag-polimer reakciók a polimer és az agyag összekeverésekor szükségesek az agyag réteges exfoliációjához.

Az agyag és a prepolimer reakciói

Az agyag és a prepolimer közötti reakciókat az $-NCO$ csoportok változásával vizsgálták 2270 cm^{-1} hullámszámon az FTIR spektrumban. Ehhez az 5% agyagtartalmú prepolimert két szárított és 80 °C -ra előmelegített KBr lemez közé helyezték. Az $-NCO$ csúcsok graduális redukciója az agyagban levő szerkezeti $-OH$ csoportoknak tulajdonítható. A H_2O molekulák jelen vannak az agyagban és a KBr lemezekon, a $-CH_2CH_2OH$ csoportok a *Cloisite 30B*-ben vagy a dimerizációs és trimerizációs reakciókban. A szerkezeti $-OH$ csoportok csúcsait (pl. az $Al-OH$ kötésből) 3620 cm^{-1} -nél szintén figyelték, hogy meghatározzák mindegyik reakció relatív mértékét. A prepolimer $-NCO$ csoportjai részt vettek kémiai reakciókban még akkor is, ha nem voltak jelen agyagszemcsék. Ezért az $-NCO$ csúcsok alatti terület változását 2270 cm^{-1} -nél (A_{NCO}), a $-CO$ csúcsokét az $1700 - 1730\text{ cm}^{-1}$ -nél (A_{CO}) figyelték a prepolimer és a prepolimer-agyag keverékben 1 órán keresztül.



1. ábra
A prepolimer és az agyag közötti reakció kimutatása FTIR α és β csúcsának időfüggése alapján

Az 1. ábrán a kiválasztott csoportok $\alpha = (A_{NCO,0} - A_{NCO,t})/A_{NCO,0}$ és $\beta = (A_{CO,t} - A_{CO,0})/A_{CO,0}$ időbeni változása látható. Az egy óra végén a prepolimernél $\alpha \sim 0,08$, a prepolimer-agyag elegynél pedig $0,38$. A prepolimernél mért α nem nulla értékei az

uretánkötés –NCO és –NH csoportok közötti reakciójának vagy a KBr lemezekon abszorbeált nedvesség és az –NCO csoportok közötti reakciónak tulajdoníthatóak. Az agyag-prepolimer rendszer sokkal nagyobb α értéke azt jelzi, hogy az –NCO csoportok jelentős része részt vett az agyaggal végbemenő reakcióban. Korábbi munkájuk során bemutatták, hogy az agyagban a szerkezeti –OH csoportok koncentrációja sokkal kisebb, mint a –CH₂CH₂OH csoportoké, továbbá a szerkezeti –OH csoportok sokkal lassabban reagálnak az –NCO-val.

Vizsgálták az –NCO csoportok fogyását szerves ammóniumionnal katalizált trimerizációs reakciókban is, amelyek izocianurátot termelnek, azonban ezt elhanyagolható mértékűnek találták.

Molekulatömeg

Meghatározták az agyagmentes polimerláncok molekulatömegét, az „A” kompozit és a „C” kompozit maradékát a Soxhlet extraktumból (2. táblázat).

Az „A” kompozit maradékának mennyisége 9 %(m/m)-ra növekedett az 5% agyag töltet hatására, míg a „C” kompozit csaknem teljesen oldhatatlan volt THF-ben. A kiegyensúlyozott –NCO és –OH sztöchiometriájú „A” kompozit oldható polimerfrakciójának molekulatömege sokkal kisebb volt, mint az eredeti TPU-é, és csökkent az agyagtartalommal: $M_w \sim 25000$ volt 5% agyagtartalomnál. Az agyag által újra abszorbeált nyomnyi mennyiségű (0,29 %(m/m)) nedvesség a szintézis során jelentős mennyiségű –NCO csoportot fogyasztott és karbamiddá alakult át. Az ilyen nem kívánatos reaktivitás a nedvesség jelenlétében növekedett az agyagtartalommal, azaz nagyobb nedvesség/NCO aránynál a lánc molekulatömege is csökkent az agyagtartalommal.

2. táblázat

Az oldható poliuretánláncok maradéka és molekulatömege

Anyag	Agyag tartalom %(m/m)	Maradék, %(m/m)	Átlagos molekulatö- meg, M_w	Polidiszperzitás, M_w/M_n
„A” kompozit	0	0	63 000	3,2
	1	2	29 000	3,03
	3	7	27 000	1,94
	5	9	25 000	1,92
„C” kompozit	0	99	440 000	9,66
	1	99	162 000	8,24
	3	99	149 000	6,72
	5	99	72 000	2,97

A „C” kompozitból nyert oldható frakció sokkal nagyobb molekulatömegű volt, pl. 63 000 a kiegyensúlyozott sztöchiometriájú TPU-ban, ellentétben az izocianát –OH 1,1 arányú TPU-ban (440 000). Megjegyzendő, hogy a „C” kompozit molekulatömege

csökkent az agyagtartalommal, nyilvánvalóan a nedvesség jelenléte miatt. A maradék oldhatatlan volt THF-ben és N,N-dimetil-formamidban, még LiCl-dal végzett reverz ioncserélő reakciók után is, ezért azt nem analizálták tovább. Arra lehet következtetni, hogy némi lánc-nemlinearitás előfordult az agyagmentes polimerben az –NCO csoportok feleslege és a „C” kompozitban a tekintélyes agyag-polimer reakció miatt.

Hidrogénkötés

A TPU és kompozitjaira jellemző csúcs alatti területeket a 3. táblázat foglalja össze. Az „A” kompozit esetében az A_{NH}/A_{CH} kisebb értékei és az A_{CO}/A_{CH} arány az agyag jelenlétében azt jelenti, hogy az NH csoportok frakciója hidrogénhidkötéssel kapcsolódik az étercsoportokhoz, és a frakció hidrogénhidas kötődése a kemény szegmens C=O csoportjaihoz az agyag jelenlétében csökkent mértékű. Hasonló trend volt megfigyelhető a hidrogénhíddal kötött karbonilcsoportok csúcs alatti területeinek arányában is 1701 cm^{-1} -nél (A_{HCO}) és a szabad karbonilcsoportok esetében 1725 cm^{-1} -nél (A_{FCO}). Az A_{NH}/A_{CH} , A_{CO}/A_{CH} és A_{HCO}/A_{FCO} értékek a „C” kompozitnál nem sokat változtak az agyag hozzáadására. A kiegyensúlyozott sztöchiometriájú TPU A_{NH}/A_{CH} értéke ugyanaz volt, mint az izocianátfelesleggel előállított TPU. Ebből az következik, hogy a polimerláncok zöme részt vesz az agyag-polimer térhálóban. Az agyagszemcséket szorosan bevonja a polimerréteg, és le vannak árnyékolva a részecskék közötti láncok maradék része elől, és ezáltal nem interferálnak a hidrogénhidkötéssel.

3. táblázat

A hidrogénhidkötésű –NH (A_{NH}), a teljes C=O (A_{CO}) és a nyújtott –CH (A_{CH}) csúcsok alatti területek aránya az FTIR spektrumban, valamint a hidrogénhíddal kötött C=O (A_{HCO}) és a szabad C=O (A_{FCO}) csoportok csúcsa alatti területek aránya

Anyag	Agyagtartalom, % (m/m)	A_{NH}/A_{CH}	A_{CO}/A_{CH}	A_{HCO}/A_{FCO}
„A” kompozit	0	0,41	0,54	1,03
	1	0,37	0,52	0,65
	3	0,35	0,51	0,61
	5	0,32	0,48	0,48
„C” kompozit	0	0,41	0,57	1,01
	1	0,41	0,56	0,98
	3	0,42	0,56	0,98
	5	0,43	0,57	0,99

Mechanikai tulajdonságok

A 4. táblázat összegzi az –NCO/–OH arány hatását a kompozit húzási tulajdonságaira. Az „A” kompozit, amelyben az –NCO/–OH arány értéke 1,0 volt, gyenge húzási tulajdonságokat mutatott, mind a modulus, mind a szilárdság értéke csökkent az

agyagtartalommal, hasonló módon, mint az oldható láncok molekulatömege a 2. táblázatban. A mechanikai tulajdonságok maximális növekedését a „C” kompozitnál figyelhették meg, ahol az –NCO/–OH arány 1,1 volt. További izocianát hozzáadásával a tulajdonságok nem javultak jelentősen, és a „D” kompozitnál (–NCO/–OH arány 1,1), a szakítószilárdság majdnem ugyanakkora maradt, mint a „C” kompozit esetében.

4. táblázat

A poliuretán nanokompozitok mechanikai tulajdonságai

Anyag	Agyagtartalom %(m/m)	Modulus, MPa	Max. szilárdság, MPa	Szakadási nyúlás, %
„A” kompozit	0	1,42	4,68	2100
	1	0,52	2,59	2200
	3	0,60	1,03	2300
	5	0,62	0,54	4600
„B” kompozit	0	1,86	20,42	1800
	1	1,20	14,56	1900
	3	1,50	10,51	2300
	5	1,65	4,25	3500
„C” kompozit	0	2,06	20,41	1700
	1	2,00	23,48	1800
	3	2,31	27,37	2200
	5	2,33	33,02	2500
„D” kompozit	0	2,16	20,11	1200
	1	2,07	20,42	1400
	3	2,29	22,19	1600
	5	2,45	24,99	2000

A munka eredeti célja az volt, hogy szintetizáljanak olyan agyagkompozitokat, amelyek erősebbek, de modulusuk változása elhanyagolható a kezeletlen poliuretánhoz képest. A „C” kompozit, amelyben az –NCO/–OH arány 1,1 volt és 5% agyagot tartalmazott, a szakítószilárdság növekedése 61%-os, míg a szakadási nyúlás 47%-al magasabb érték volt, mint a kezeletlen TPU-é, a modulus viszont nem változott jelentősen az agyagtöltet hozzáadására. Ez a megfigyelés a szakítómodulust illetően igaz az összes kompozitösszetételre, amelyek izocianátfelesleggel készültek. A cikk hátralevő részében ezért csak „A” és a „C” kompozitok tulajdonságait hasonlítják össze.

Termikus tulajdonságok

A TPU nanokompozitok üvegesedési hőmérséklete és az olvadáspontja az 5. táblázatban látható. A TPU lágy szegmenseinek üvegesedési hőmérséklete az 1 és 1,1 –NCO/–OH aránynál –6 °C és –2 °C volt. Amíg az „A” kompozitnál a T_g értékek

csökkentek a növekvő agyagtartalommal, addig ugyanezek az értékek növekedtek a „C” kompozitnál. Mindkét esetben az olvadási átalakulások szélesek voltak, és csak kisebb olvadási entalpia volt mérhető a kisebb, kb. 23%-nyi kemény szegmenstartalom miatt.

5. táblázat

Termikus tulajdonságok

Anyag	Agyagtartalom, %(m/m)	T _g , °C	T _m , °C
„A” kompozit	0	-6	140
	1	-5	134
	3	-7	133
	5	-10	134
„C” kompozit	0	-2	149
	1	2	149
	3	3	149
	5	5	149

Kopásállóság

A kezeletlen poliuretán és az agyaggal töltött „A” és „C” kompozitok térfogatvesztési értékeit a 6. táblázat tartalmazza. Az „A” kompozit kopásállósága gyengének bizonyult, de az 5% agyagtartalmú kompozitnál az izocianátfelesleg ~20%-kal megnövelte azt a kezeletlen PU-hoz képest.

6. táblázat

Koptatási vizsgálat eredményei

Anyag	Agyagtartalom, %(m/m)	Térfogatvesztés, cm ³ /g
„A” kompozit	0	0,079
	1	0,115
	3	0,162
	5	0,186
„C” kompozit	0	0,047
	1	0,046
	3	0,041
	5	0,038

A vizsgálatokkal igazolták, hogy lehetőség van TPU lapú rétegezett szilikát-kompozitok előállítására ugyanolyan lágy tapintású felülettel, mint a kezeletlen poliuretán-

retán, azonban sokkal nagyobb húzószilárdsággal. Ez ellentétben áll a szakirodalomban olvashatókkal, ahol mind a modulus, mind a szilárdság emeléséről számolnak be az agyagkompozitoknál. Az ismertetett módszer magában foglalja az agyag-polimer összekapcsolási reakciókat amelyeket a prepolymer tömegének agyagszemcsékkel való átkeverésével segítettek elő a butándiolos lánchosszabbítás előtt. Úgy találták, hogy ha az agyagban a nedvesség akár nyomokban is jelen van, az hibát okoz a szintézisben, mivel tekintélyes mennyiségű izocianátcsoportot fogyaszt. Ezt küszöbölték ki az izocianátfelesleg alkalmazásával. Azt is kimutatták, hogy a kívánt tulajdonságok elérhetőek még interkalált agyagszemcsékkel is.

Összeállította: Dr. Farkas Ferenc

Moore, S.: TPU nanokomposites combine flexibility, tensile strength. = Modern Plastics, 82. k. 9. sz. 2005. p. 36.

Pattanayak, A.; Jana, S. C.: High-strength and low-stiffness composites of nanoclay-filled thermoplastic polyurethanes. = Polymer Engineering and Science, 45. k. 11. sz. 2005. p. 1532–1539.

Egyéb irodalom

Torre, L.; Lelli, J; Kenny, M: Synthesis and characterization of sPS/montmorillonite nanocomposites. (PS/montmorillonit nanokompozitok előállítás és tulajdonságai.) = Journal of Applied Polymer Science, 100. k. 6. sz. 2006. p. 4957–4963.

Carotenuto, G.: Nanostructured materials. (Nanoszerkezetű anyagok.) = Polymer News, 30. k. 11. sz. 2005. p. 349–356.

Auf dem Weg in die Zukunft – Nanotechnologie. (A jövő felé vezető úton a nanotechnológia.) = Kunststoffe, 96. k. 1. sz. 2006. p. 42–43.

Röviden...

Selyemfényű polietilén fólia

A **Borealis** egyik polietiléntípusa a *Borstar FB4370* sok előnyt nyújt a csomagolóanyag-gyártóknak. Az anyag könnyen, gazdaságosan feldolgozható és a fóliát a mechanikai tulajdonságok különleges kombinációja jellemzi: kis fóliavastagságnál kellően merev és egyidejűleg szívós, a megfelelő társított fóliákkal kialakított csomagolás könnyen nyitható. A fólia zsugorodási tulajdonságai kiválóak, hővel jól hegeszthető. Különlegessége, hogy a belőle készült fólia felülete selyemfényű, ezért alkalmas igényes csomagolások kialakítására.

www.borealisgroup.com

O. S.

Vezetőképes műanyag biztonsági termékekhez

A **Cabot** kifejlesztett egy koromtartalmú vezetőképes PP típust (*Cabelec XS4865*), amely nagy igénybevételeknek kitett fröccstermékek gyártására alkalmas. A 10,2 MFI (230 °C/5kg) biztosítja a jó feldolgozhatóságot, míg a terméket kiváló ütésállóság (Izod szerint 55 KJ/m² 23 °C-on) és felületi ellenállás 102 ohm/m² jellemzi.

Robbanásveszélyes helyeken használt védősisakok, védőburkolatok, csomagolások stb. alakíthatók ki az új anyagból, amely teljesíti az elektrosztatikus feltöltődést megakadályozásáról szóló európai előírásokat (*Atex 95* és *Atex 137*)

www.cabot-corp.com

O. S.

Új PP típusok a Sabic-tól

A **Sabic Europe BV** (Sittard, Hollandia) *Sabic PP CPC Clearpact* néven egy új PP termékcsaláddal bővítette kínálatát. A gyártó az átlátszóságot adó random kopolimert kombinálja a blokk kopolimer ütésállóságával. Az első típus a fröccsönthető *Sabic PP CPC35C*. Ennél a típusnál garantáltan nem fordul elő fehértörés, ütésálló és átlátszó termékek előállítására alkalmas. Melegen tölthető, a felhasználáskor mikrosütőben felmelegíthető, vékonyfalú, esztétikus csomagolóeszközök, játékok, háztartási cikkek stb. egyaránt készíthetők belőle.

Kunststoffe, 95. k. 12. sz. 2005. p. 49.

P. M.

Új PP stabilizátor

Az **Ultrapolymers** (Augsburg, Németország) ADA-at003 nevű antioxidánst fejlesztett ki PP feldolgozási stabilizálásához. Az 1%-ban adagolt stabilizátor a feldolgozás során 300 °C-ig megakadályozza a hőbomlást és a terméket is védi az alkalmazás során. Használatát elsősorban fröccsöntött termékekhez, mint pl. háztartási kisgépekhez, műszaki cikkekhez ajánlják. A PP hordozóanyagban lévő adalék jól feldolgozható és nincs semmiféle koptató hatása a fröccsgép alkatrészeire.

Plastverarbeiter, 57. k. 4. sz. 2006. p. 32.

O. S.