

TMDK-dolgozat

Ibriksz Tamás

Stifter János

MSc

2011

PA6/HDPE nanokompozit blendek fejlesztése

Development of PA6/HDPE nanocomposite blends

Kézirat lezárása: 2011. november 16.

Kivonat:

A PA6 és a HDPE elterjedt műszaki alapanyagok a csomagoló- és autóiparban. Ezt számos előnyös tulajdonsággal magyarázhatjuk: jó feldolgozhatóság, nagyfokú gázzáró képesség, kedvező mechanikai tulajdonságok. Két vagy több műanyag összekeverésével, polimer blend előállításával ötvözhetjük a különböző anyagok jellemzőit, a komponensek és az összetétel megfelelő megválasztásával a rendszer tulajdonságai széles határok között változtathatók. Nanoszerkezetű erősítőanyagok alkalmazásának kedvező hatásáról már számos szakirodalom beszámolt. Montmorillonit agyagásvány alkalmazásával például a barrier hatás következtében javulhat a gázzáró képesség és a hőállóság, de a mechanikai tulajdonságokat is javíthatja.

Kísérleteink során PA6 / HDPE blendeket állítottunk elő különböző arányban alkalmazva a mátrix komponenseket. Kompatibilizálószerként maleinsav anhidriddel ojtott polietilént használtunk. A tulajdonságok további javítására és a mikroszerkezet finomítására a blendeket különböző nanoméretű erősítőanyagokkal kompozitáltuk. Réteges szerkezetű agyagásványt, montmorillonitot és tűs szilikátot, szepiolitot alkalmaztunk különböző koncentrációban és vizsgáltuk hatásukat a mechanikai tulajdonságokra és a feldolgozhatóságra.

Abstract:

Due to their several advantages, PA6 and HDPE polymeric materials are widely used in the package and automobile industries. They can be easily process, have low gas permeability and good mechanical properties. By mixing two or more polymers their properties can be alloyed, and by changing the components and their composition the properties of the system can be varied in a wide range. The positive effect of using nanostructured materials in polymer matrix are reported in many papers. By using clay minerals like montmorillonite the gas permeability and the heat resistance of the composite can be decreased by the Barrier-effect and the mechanical properties can be increased.

In our experiments PA6/HDPE blends were produced with different (25/75 and 75/25) matrix composition and maleic anhydride grafted polyethylene was used as chemical coupling agent. To enhance the mechanical properties and get finer microstructure the blends were compounded by different nanostructured reinforcement. Two kinds of nanosilicate, the layered structure montmorillonite and the needle like sepiolite were applied in different concentrations and their effect on the mechanical and melting properties were examined.

Táblázatjegyzék:

1. táblázat: Extrudálással előállított anyagok összetétele	18
--	----

Ábrajegyzék:

1. ábra: SEM felvételek: PA46/HDPE (8/2) blend HDPE-g-MAH nélkül (bal) és 5tömeg% HDPE-g-MAH kapcsolóanyaggal (jobb)	3
2. ábra: PA46/HDPE blendek mechanikai tulajdonságai különböző összetételek mellett, (a) ütve-hajlító szilárdság, (b) Shore keménység, (c) szakítószilárdság, (d) szakadási nyúlás	4
3. ábra: A szén allotróp módosulatai	5
4. ábra: Többfalú szén nanocső	6
5. ábra: Montmorillonit ásvány és szerkezetéről készült transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvétel	6
6. ábra: A montmorillonit szerkezete	7
7. ábra: Az agyagásványok eloszlása a polimerben	7
8. ábra: A szepiolit TEM felvétele és sematikus szerkezete	8
9. ábra: A réteges szilikátok beépülése a polimerekbe	9
10. ábra: Az extruder sor	16
11. ábra: Az extruder követő berendezései: vízhűtés és granuláló	16
12. ábra: Granulátumok	17
13. ábra: A Tanszék laboratóriumában található fröccsöntő berendezés	19
14. ábra: A fröccsöntéssel előállított próbatestek	29
15. ábra: MSZ EN ISO 527/1A típusú szakító próbatest	20
16. ábra: Instron 3344 típusú egyoszlopos szakítógép	20
17. ábra: MSZ EN ISO 179-1/1eA típusú próbatest	21
18. ábra: CEAST bemetsző készülék	21
19. ábra: Hárompontos hajlítás az Instron 5582 típusú berendezésen	22
20. ábra: CEAST folyásindex-mérő berendezés	23
21. ábra: Szakítóvizsgálat jelleggörbéi	24
22. ábra: Szakítószilárdság (Mátrixanyag: 75HDPE/25PA6) [MPa]	24
23. ábra: Szakítószilárdság (Mátrixanyag: 25HDPE/75PA6) [MPa]	25
24. ábra: Young modulusz (Mátrixanyag: 75HDPE/25PA6) [MPa]	26
25. ábra: Young modulusz (Mátrixanyag: 25HDPE/75PA6) [MPa]	26

26. ábra: Ütve-hajlító szilárdság (Mátrixanyag: 75HDPE/25PA6) [kJ/m ²]	27
27. ábra: Ütve-hajlító szilárdság (Mátrixanyag: 25HDPE/75PA6) [kJ/m ²]	27
28. ábra: Hajlítóvizsgálat jelleggörbéi	28
29. ábra: Határhajlító feszültség (Mátrixanyag: 75HDPE/25PA6) [MPa]	28
30. ábra: Határhajlító feszültség (Mátrixanyag: 25HDPE/75PA6) [MPa]	29
31. ábra: Hajlító rugalmassági modulusz (Mátrixanyag: 75HDPE/25PA6) [MPa]	29
32. ábra: Hajlító rugalmassági modulusz (Mátrixanyag: 25HDPE/75PA6) [MPa]	30
33. ábra: MVR (Mátrixanyag: 75HDPE/25PA6) [cm ³ /10 perc; 240 °C, 10 kg]	31
34. ábra: MFI (Mátrixanyag: 75HDPE/25PA6) [g/10 perc, 240 °C, 10 kg]	31
35. ábra: MVR (Mátrixanyag: 25HDPE/75PA6) [cm ³ /10 perc, 240 °C, 10 kg]	32
36. ábra: MFI (Mátrixanyag: 25HDPE/75PA6) [g/10 perc, 240 °C, 10 kg]	32

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS	1
2. IRODALOMKUTATÁS.....	3
2.1. Polimer blendek.....	3
2.2. Polimer nanokompozitok	4
2.2.1. Szén nanocsövek (SWCNT, MWCNT).....	5
2.2.2. Montmorillonit	6
2.2.3. Szepiolit	8
2.3. Polimer (blend) nanokompozitok.....	9
2.3.1. Előállítás.....	9
2.4. Polimer nanokompozitok alkalmazási lehetőségei	10
2.5. Összegzés és célkitűzés	13
3. ALKALMAZOTT ANYAGOK ÉS ELŐÁLLÍTÁSUK	15
3.1. Anyagok	15
3.2. Előállítási technológiák.....	15
3.2.1. Ikercsigás Extruder	16
3.2.2. Fröccsöntés.....	18
3.3. Vizsgálatok.....	20
3.3.1. Szakítóvizsgálat.....	20
3.3.2. Ütővizsgálat	21
3.3.3. Hárompontos hajlító vizsgálat	22
3.3.4. Folyásindex-mérés.....	23
4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK.....	24
4.1. Szakítóvizsgálat.....	24
4.2. Charpy-féle ütővizsgálat	27
4.3. Hárompontos hajlítóvizsgálat.....	28
4.4. Folyóképesség vizsgálat.....	30
5. ÖSSZEFOGLALÁS	33
Irodalomjegyzék	35

1. BEVEZETÉS

Napjainkban a műanyagok igen jelentős szerepet töltenek be a műszaki életben. Más kutatási területekhez hasonlóan a fejlesztések a minél jobb anyagi tulajdonságok és az alacsonyabb költségek felé irányulnak. A műanyagok járműipari felhasználásában még hatalmas potenciál rejtőzik. Például a járművek tömegcsökkentése az egyik leghatékonyabb módja az energiatakarékosság növelésére és ebből kifolyólag az egyre szigorodó környezetvédelmi előírásoknak való megfelelésre. A műanyagok tulajdonságainak javításával, előállítási költségük csökkentésével a belőlük készült alkatrészek (külső borítás, beltéri elemek, szerkezeti komponensek) is nagyobb számban kerülhetnek beépítésre az egyes járművekben.

Mind a hosszú láncmolekulákból felépülő és kisebb nagyobb oldaleágazásokkal rendelkező hőre lágyuló, ún. termoplasztikus és mind a térhálós szerkezetű műanyagokat alkalmazzák járműipari alkatrészek, karosszériaelemek gyártására. Az egyik leggyakrabban alkalmazott műszaki műanyag a hőre lágyuló poliamid 6 (PA6). Ez annak köszönhető, hogy igen jó mechanikai (szilárdság, keménység, szívósság, csillapító képesség) és tribológiai (csúszás, és kopásállóság) tulajdonságokkal rendelkezik (Andó [2010]). A járműiparban keréktárcsák, köpenylemezek, kormánykerekek, gáz- és tengelykapcsolók, benzinvezetékek, hűtőventillátorok, bevonatok készítésére használják (Újsághy-Lukács [2010]).

A tömegműanyagok közül a polietilén az egyik legszélesebb körben felhasznált, olcsó termoplasztikus műanyag. A polietilénnek sok tulajdonsága a sűrűségével arányosan változik, ezért ennek megfelelően csoportosíthatók. A nagy sűrűségű polietilén (HDPE) kristályossága nagyobb, mint az alacsonyabb sűrűségű polietilénké. Mindez sokkal nagyobb szilárdságot, magasabb olvadási hőmérsékletet eredményez. A polietilének lehetséges alkalmazási területei: csomagolófóliák, csővezetékek, rekeszek, üzemanyagtartályok, lökhárítók, díszítő elemek.

A műanyagok tulajdonságai kémiai szintézis nélkül is módosíthatók, például polimer keverékek, ún. polimer blendek előállításával. Ezáltal ötvöztethetjük különböző műanyagok tulajdonságait, javulhat a feldolgozhatóság és csökkenhet az ár. További lehetőséget kínál a műanyagok társítása mikro- és nanoméretű erősítőanyagokkal.

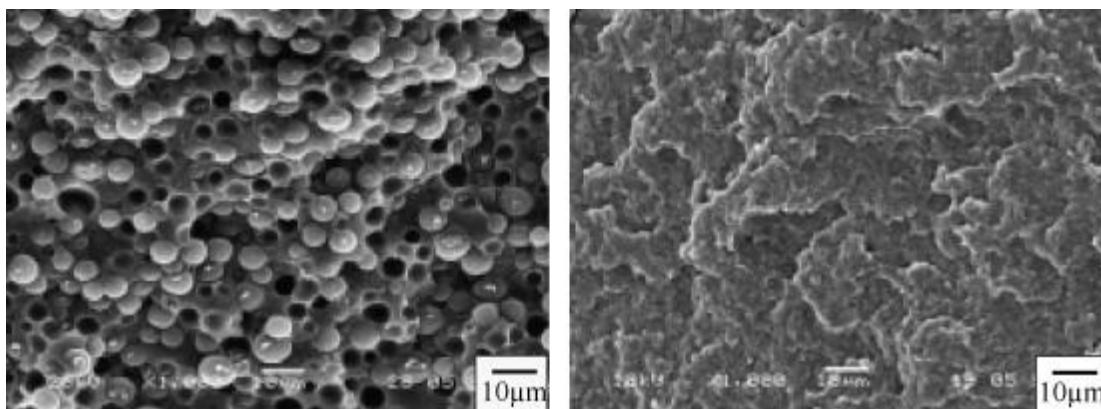
TDK dolgozatunkban azt vizsgáltuk, hogy PA6/HDPE blendek tulajdonságai hogyan változnak nanoméretű erősítőanyagok bekeverésével, illetve a komponensek tapadásának növelését célzó kémiai kapcsolóanyag adagolásával. Célunk volt a blendek tulajdonságainak, elsősorban a mechanikai jellemzők javítása.

2. IRODALOMKUTATÁS

A konkrét kísérleti feladatok elvégzése előtt igyekeztünk a témához szorosan kapcsolódó ismereteket áttekinteni és a rendelkezésre álló szakirodalom alapján rálátást nyerni az eddig elért eredményekről.

2.1. Polimer blendek

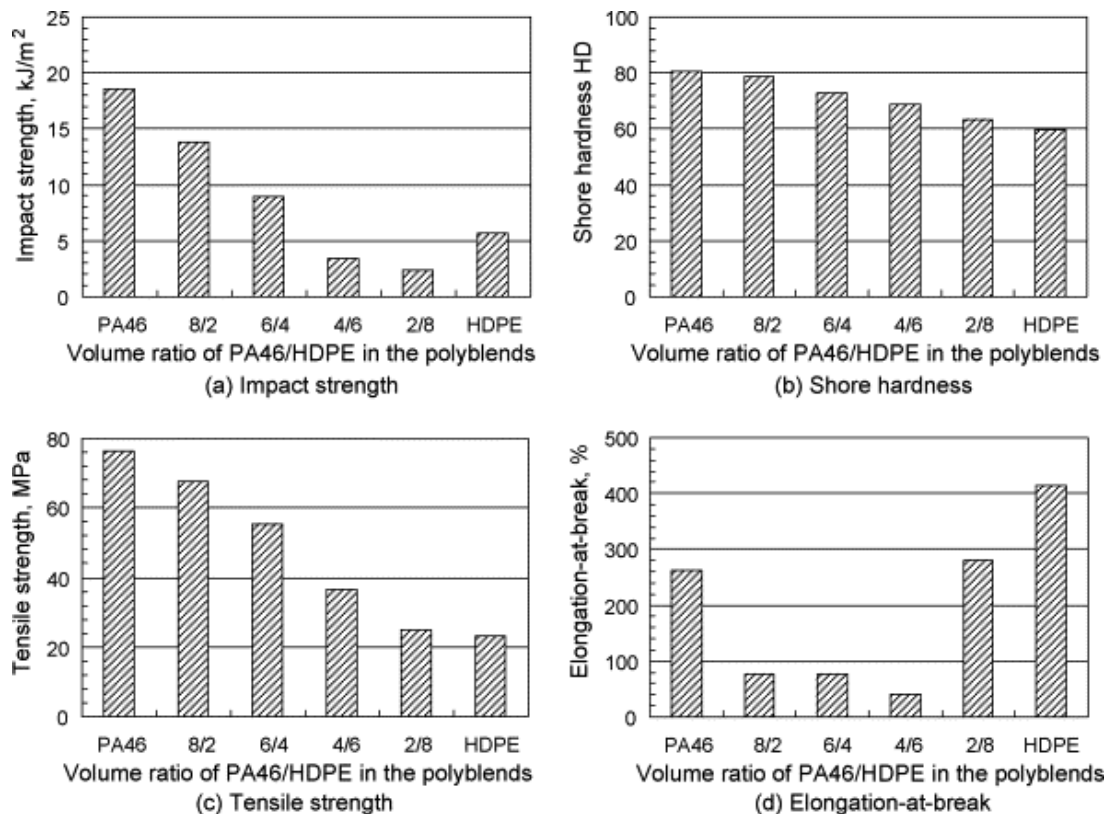
A blend kifejezést két vagy több különböző polimerből álló rendszer esetén alkalmazzák. A különböző komponensekből álló polimer-polimer keverékek lehetnek kémiaiilag összeférhetőek (egymással elegyednek), azaz kompatibilisek és nem összeférhetőek, azaz inkompatibilisek. Kompatibilis a két műanyag, ha lehűlés után homogén keveréket, azaz egy fázist alkotnak, ami megmutatkozik abban is, hogy egy átalakulási hőmérséklete (T_g) van. Inkompatibilis két műanyag, ha ömledék állapotban összekeverve lehűlés után fáziselválás, szétkeveredés tapasztalható (1. ábra). (Andó [2010])



Forrás: (P. Cong et al. [2008])

1. ábra: SEM felvételek: PA46/HDPE (8/2) blend HDPE-g-MAH nélkül (bal) és 5 tömeg% HDPE-g-MAH kapcsolóanyaggal (jobb)

A polimer blendek nagy előnye, hogy a komponensek és azok megfelelő arányainak megválasztásával a rendszer tulajdonságai nagymértékben változtathatók. A keverékek tulajdonságait elsősorban a komponensek között kialakuló kölcsönhatás erőssége és az előállítás körülményei határozzák meg (P. Cong et al. [2008]).



Forrás: (P. Cong et al. [2008])

2. ábra: PA46/HDPE blendek mechanikai tulajdonságai különböző összetételek mellett, (a) ütvehajlító szilárdság, (b) Shore keménység, (c) szakítószilárdság, (d) szakadási nyúlás

S. Mallick és társai ömledékkeveréses eljárással készült, agyagásvány tartalmú polimer blend nanokompozitokat állítottak elő kompatibilizáló, azaz kémiai kapcsolóanyag alkalmazásával és anélkül. Kompatibilizálószerként maleinsav anhidriddel ojtott polietilént (PEgMA) használtak. Kísérleteik során azt tapasztalták, hogy kis mennyiségű (1 tömeg%) PEgMA növelte a szakítószilárdságot és a blend rugalmassági modulusát, de az adalékanyag arányának növelésével mindkét paraméter csökkent (Mallick-Khatua [2011]).

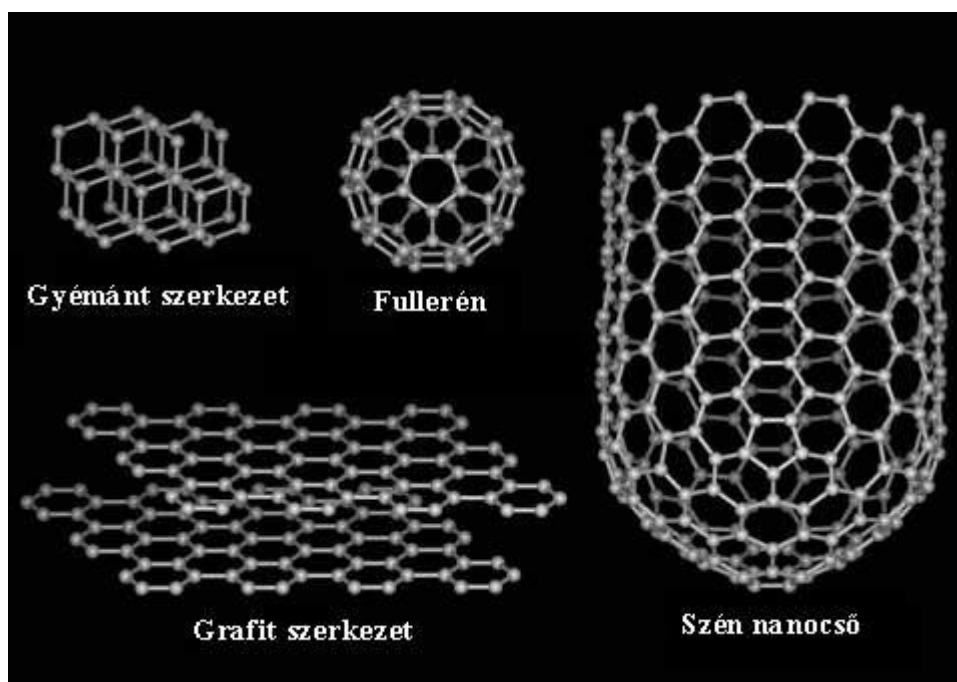
2.2. Polimer nanokompozitok

A nanoméretű részecskék erősítőanyagként történő alkalmazása elsősorban a nagy felület/térfogat arányuk miatt kedvező. Minél kisebb egy részecske egyik dimenziója, annál nagyobb lesz a felület/térfogat aránya, tehát növekszik az erősítő hatás, nő az erősítés hatékonysága. A különféle nanorészecskék közül a fém oxidok, a fullerének (szén nanocsövek) és a rétegszilikátok (montmorillonit, szepiolit) alkalmazása a

legelterjedtebb. A polimer mátrixú nanokompozitok létrehozásakor felmerülő legnagyobb probléma, ezeknek a nanorészecskéknek a megfelelő elosztatása. A részecskék összetapadásával hibahelyek alakulhatnak ki, ami az anyag mechanikai tulajdonságainak romlásához vezet.

2.2.1. Szén nanocsövek (SWCNT, MWCNT)

A szénnek több allotróp módosulata létezik, ezek közül a legismertebbek a gyémánt és a grafit.



Forrás: <http://www.veab.mta.hu/Segedlet/CNT.pdf>

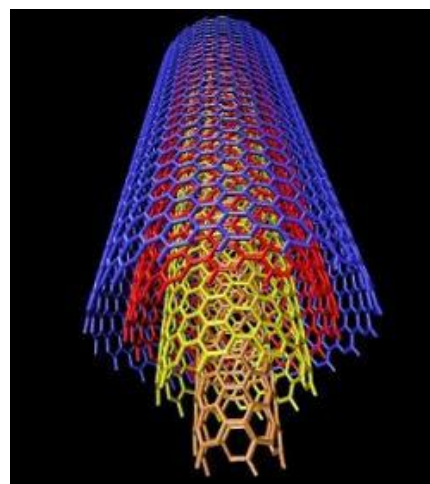
3. ábra: A szén allotróp módosulatai

A szén harmadik allotróp módosulatának, a fullerének családjának, a gyakorlati alkalmazások szempontjából legfontosabb tagjai a szén nanocsövek, ahol a szén atomok egy hatszöges rácson helyezkednek el, pontosan úgy, mint a grafit esetében, ezért a szén nanocsöveket úgy képzelhetjük el, mint egy grafitsík feltekerésével nyert cső. Ezen csövek végei általában egy fél fullerén „sapkával” zárulnak be.

A rendkívül nagy felület-térfogat aránnyal rendelkező nanocsövek nagy felületen kapcsolódnak egymáshoz Van der Waals féle másodrendű kötéssel, továbbá a rendezetlen, egymásba hurkolódó struktúra miatt egymással mechanikai kapcsolatban is vannak. Az elosztatást leggyakrabban mechanikus, nagy nyíróerőket biztosító keverőgépekkel végzik, de az ultrahangos kezelés és oldószerek alkalmazása is elterjedt

módszer. Ezen túl gyakran funkciós csoportokat ojtanak a nanocsövek felületére: egyrészt a jobb eloszthatóság, másrészt a nanocsövek és a mátrixanyag jobb kapcsolatának kialakítása érdekében. A nanocsövek jelenléte a polimer mátrixban kifejezetten előnyös az égésgátlás és a termikus stabilitás szempontjából, hiszen csökkentik a hőleadás sebességét (Mészáros [2010]).

Megkülönböztetünk egy, illetve többfalú szén nanocsövet, a műanyagok erősítésére az utóbbi használják. Első alkalmazásukat a szén nanocsövek elektromos tulajdonságaiknak köszönhetők. A General Motors alkalmazott elsőként olyan műanyag alkatrészeket, amelyek szén nanocsöveket is tartalmaztak.

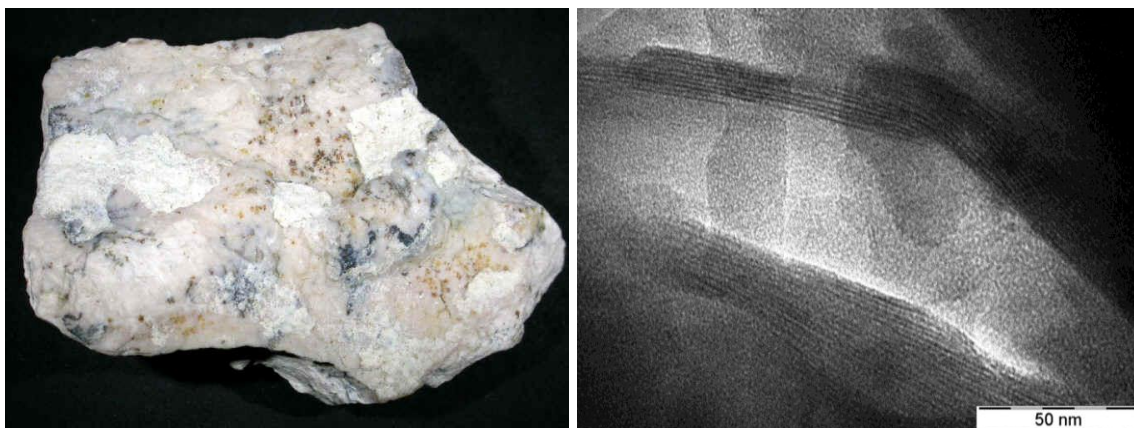


Forrás: Mészáros L. [2010]

4. ábra: Többfalú szén nanocső

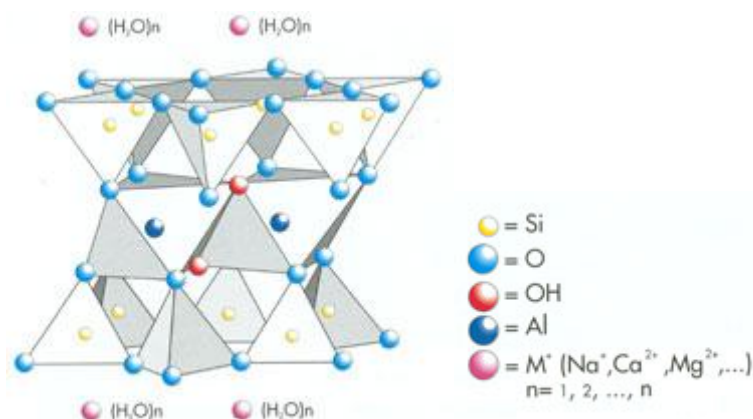
2.2.2. Montmorillonit

A polimerekhez leginkább használt nanotöltőanyag az alumínium-szilikát alapú montmorillonit. Az egyik dimenzióban nanoméretű agyagrészecskéket viszonylag kis mennyiségben (2-5%-ban) adagolva javulnak a szerkezeti, mechanikai, égésgátlási, termikus és gázzáró tulajdonságok, a polimerhez viszonyított extrém nagy részecske felület/vastagság méretaránynak köszönhetően.



Forrás: <http://asvanyok.freeblog.hu/archives/2011/05/07/Montmorillonit/> és saját felvétel

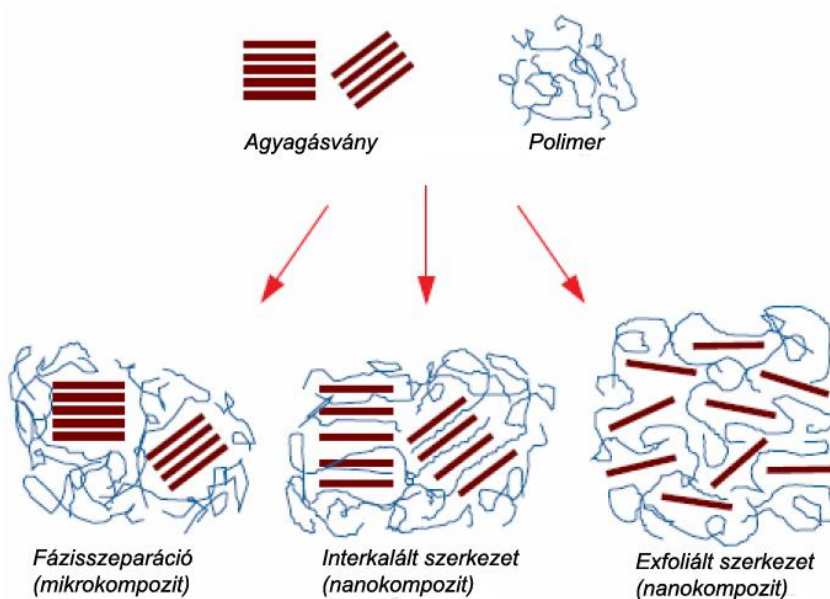
5. ábra: Montmorillonit ásvány és szerkezetéről készült transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvétel



Forrás: <http://www.min.uni-bremen.de/minpetro/beermann/forschung.en.html>

6. ábra: A montmorillonit szerkezete

A rétegszilikát erősítésű nanokompozitok esetében a lemezes erősítésből fakadóan a hagyományos szálerősített kompozittól eltérő szerkezetek alakulnak ki, amelyeket a rétegszétválás mértékétől függően külön csoportokba sorolhatunk. Ha a rétegszilikátok rétegei nem oszlanak el a mátrixanyagban és aggregátumokat alkotnak, akkor hagyományos mikrokompozitrendszer jön létre (7. ábra).



Forrás: Bocz K. [2008]

7. ábra: Az agyagásványok eloszlása a polimerben

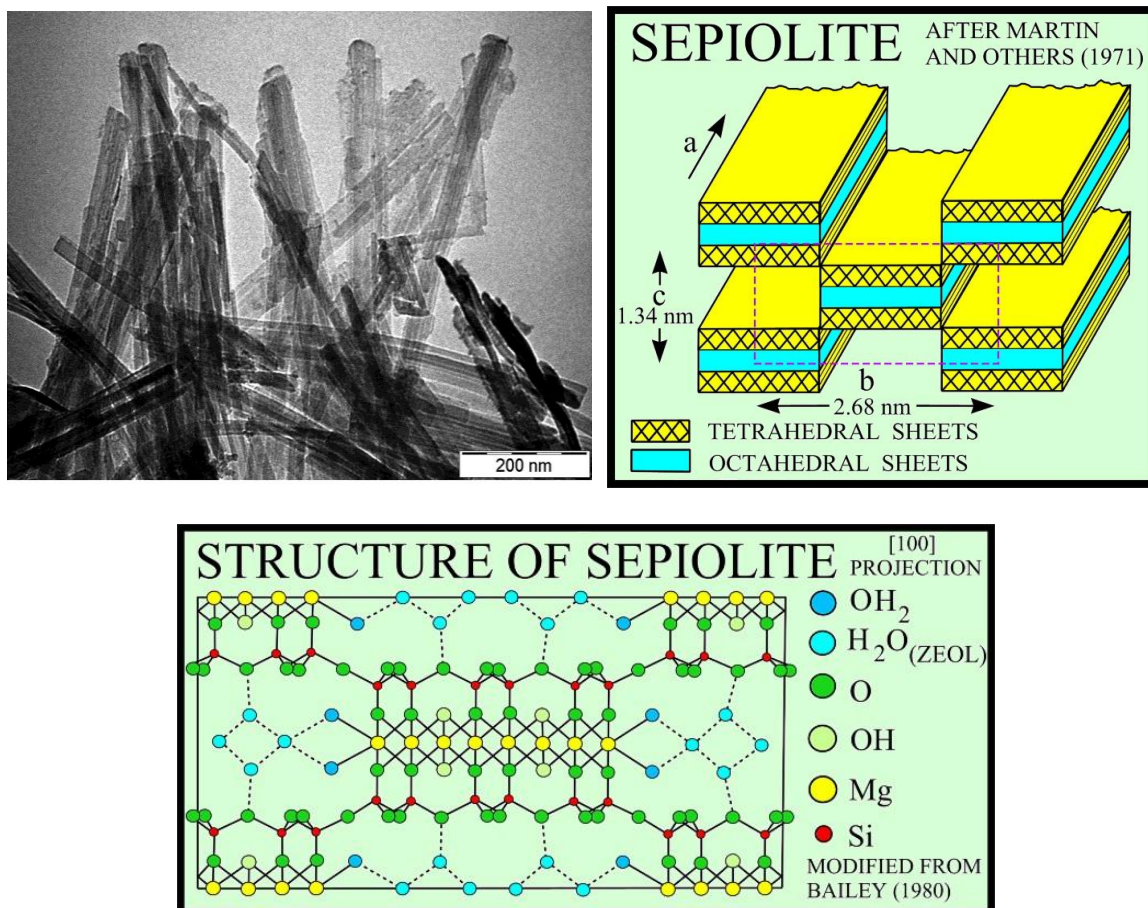
Interkalált, azaz beágyazott szerkezetről beszélünk, ha a rétegszilikát rétegei közé gyakorlatilag monomolekuláris polimerfilm ékelődik, ezáltal a rétegtávolság megnövekedik, de a rétegek közötti vonzóerő megmarad. Ha a lemezek egymástól teljesen elválhatnak és egyenletesen oszlanak, úgynevezett exfoliált, vagy rétegszétválasztott

rendszer jön létre. A delaminált (rétegekre választott) nanokompozitok jó fizikai tulajdonságokkal jellemezhetőek, míg az interkalált (közberétegződött, rétegek közé ékel) forma számos esetben jobb éghetőségi jellemzőket biztosít.

Minél kevésbé kapcsolódnak egymáshoz a szilikátlemezek, annál jobban érvényesülnek a nanokompozitokra jellemző tulajdonságok.

2.2.3. Szepiolit

A montmorillonit mellett más agyagásványok is hatékonyan alkalmazhatók polimer rendszerekben, például szepiolitok. A szepiolit üledékes eredetű hidratált magnézium szilikát, szálas szerkezetű agyagásvány, aminek száljellemzői a lelőhely függvényében változhatnak, de a szálhosszak a kereskedelmi forgalomban kapható mintákban általában rövidebbek, mint 5 μm .



Forrás: <http://pubs.usgs.gov/of/of01-041/html/docs/clays/seppaly.htm>

8. ábra: A szepiolit TEM felvétele és sematikus szerkezete

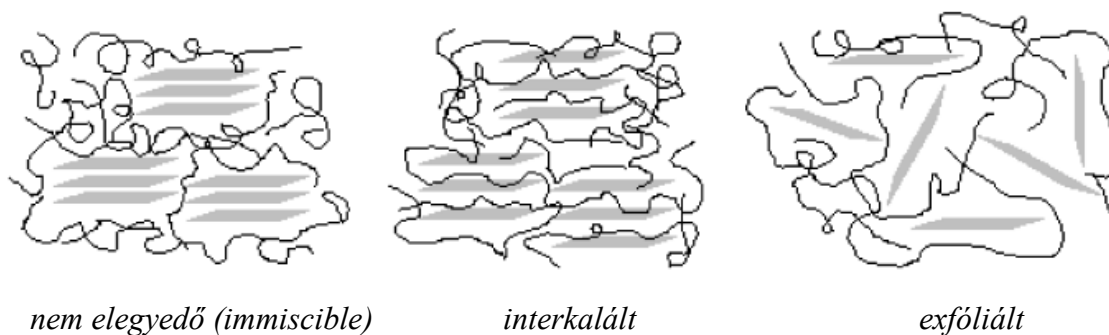
2.3. Polimer (blend) nanokompozitok

2.3.1. Előállítás

A nanométeres vastagságú rétegszilikátokkal töltött műanyagok egyre nagyobb mértékben történő elterjedésének számos oka van (Hargitai [2008]):

- kis töltőanyag-tartalom (kb. 6%) mellett is jelentős tulajdonságjavulás érhető el,
- a kisebb sűrűség miatt csökkenthető a termék tömege,
- sima felületek jönnek létre,
- jobb hőállóság, szilárdság és merevség érhető el,
- záróképeség gőzökkel, gázokkal és folyadékokkal szemben,
- csökkentett éghetőség,
- jobb villamos jellemzők,
- kisebb hőtágulás

Ahhoz, hogy a felsorolt előnyök jelentkezzenek, a polimerláncoknak be kell hatolniuk a szilikátlemezkek közé (interkaláció) és végül a lemezeknek egymástól elkülönülten kell diszpergálódniuk a polimerben (exfoliáció).



Forrás: <http://www.matsci.uni-miskolc.hu/nanotech/letoltes/HargitaiHPolimerNano.pdf>

9. ábra: A réteges szilikátok beépülése a polimerekbe

A kulcskérdés az agglomeráció elkerülése, melyet elsősorban azzal lehet elérni, ha a rétegeket szerves kationtartalmú vegyületekkel kezelik, organofilizálják. A kezelés célja a rétegek közötti távolság növelése, melyet ioncserével, általában alkil ammónium sókkal (Na ion cseréje alkil-ammónium ionokra) végzik. A feldolgozás során ezáltal a rétegek könnyebben elnyírhatók, eltávolíthatóak egymástól (Hargitai [2008]).

A rétegszilikátokat egyaránt alkalmazzák hőre lágyuló és hőre nem lágyuló polimer mátrixban is (Hargitai H. [2011]).

A nanokompozitoknak számos előállítási módja létezik, amelyet a nanorészecskék típusa mellett leginkább az befolyásol, hogy a mátrixanyag monomer, oligomer, vagy polimer formában van-e jelen. Amennyiben a mátrixanyag polimer formában van jelen, akkor a legáltalánosabb, legtöbbször alkalmazott megoldás az úgynevezett *ömledékes eljárás*. Ebben az esetben a nanorészecskéket a polimer ömledékben létrehozott nagy nyíróerő választja szét egymástól. Ezt rendszerint ikercsigás, nyíró-, illetve homogenizáló elemeket is tartalmazó extruderekkel, vagy belső keverőkkel érik el. A szétválasztás hatékonyságában polimer oldalról a legmeghatározóbb annak ömledékviszkozitása. Megfelelő nagyságú nyíróerő nélkül az előállított kompozit csak részben tekinthető nanokompozitnak a megmaradó mikroméretű részecskék miatt (Lehoczki L. [2002]).

A másik gyakran alkalmazott eljárás az úgynevezett *in situ polimerizáció*. Ezt a módszert rendszerint a rétegszilikátokkal erősített rendszereknél használják, és mind hőre lágyuló, mind hőre nem lágyuló nanokompozitok is előállíthatóak. Nagy előnye az egyszerű ömledékes eljáráshoz képest, hogy a monomerek, vagy oligomerek méretüknél fogva könnyebben jutnak az egyes nanorészecskék közé, és ott helyben (*in situ*) polimerizálódva alakulhat ki a nanokompozit. Ahhoz azonban, hogy a monomerek gyorsabban a részecskék közé diffundáljanak, szintén energiát kell befektetni (Mészáros [2010]).

2.4. Polimer nanokompozitok alkalmazási lehetőségei

A nanotechnológia divatkifejezéssé vált az elmúlt években, és olyan területeken is alkalmazzák, amelyek már igen régen ismert és kutatott területeknek számítottak. A polimer-mátrixba kevert legalább egyik dimenziójukban nanométerű (<100nm) szálak és töltőanyagok alkalmazása révén a közelmúltban még elérhetetlennek tűnő mértékben növelhető a polimerek szívóssága és szilárdsága. A nanokompozitokkal többek között jobb mechanikai tulajdonságok, nagyobb hőállóság, fokozottabb égésgátló hatás, nagyfokú gázzáró képesség, esztétikus felületi minőség és a merevség/ütésállóság arány javulása is elérhető. A 2–8%-ban alkalmazott nanotöltőanyag a mechanikai és a termikus tulajdonságokat is jelentősen javítja anélkül, hogy érzékelhetően növelné a sűrűséget. Például az égésgátló polimer nanokompozitok nagyon figyelemreméltók, mivel a

kompozitoknak szimultán javulhatnak mechanikai és egyéb tulajdonságai is, és így egy valódi multifunkcionális anyag előállításának lehetőségét hordozzák. A multifunkcionális anyagok alkalmazása könnyebb és olcsóbb termékek létrehozását ígéri, hiszen, ha egyetlen anyaggal oldhatók meg az összes kívánatos tulajdonságok ez rendkívüli előnyökkel járhat.

A műanyag nanokompozit termékek előállításához a már meglévő gyártási technológiákat lehet alkalmazni, így ez újabb költségnövekedést nem eredményez. A 2003-ban még viszonylag jelentéktelen csupán 100 millió eurót kitevő nanokompozitok piaca a belátható jövőben évente átlagosan 18-20%-kal bővíthet (Szabó F. [2005]). A polimer nanokompozitok technikája az anyagtudomány nagyon szerteágazó, és ezért sok lehetőséget magában rejtő ága. Valószínűsíthető, hogy ez a kompozitcsalád a XXI. század kiemelkedően fontos műszaki anyagává válik.

A műanyag nanokompozitokat ma már az ipar számos területén alkalmazzák (Hargitai H. [2011]):

- autóipar (üzemanyag tartály, ütközők, külső és belső elemek)
- építőipar (szerkezeti elemek)
- repülőipar (égésgátolt elemek és nagyteljesítményű szerkezeti elemek)
- elektromos és elektronikai alkalmazás (elektromos alkatrészek és nyomtatott áramkör hordozó)
- élelmiszer csomagolás (ételtároló doboz, film borítás).

A járműiparban számos terület létezik, ahol az alkatrészek nagyfokú súrlódásából adódó kopás mértéke különböző nanoadalékok alkalmazásával jelentősen csökkenthető, és ezáltal az élettartam növelhető. Ezeknek a kompozitoknak a mátrix anyaga hőre lágyuló (PTFE, UHMWPE, PA1010, PU, PEEK) és hőre nem lágyuló (fenol gyanta, epoxi gyanta, stb.) polimer egyaránt lehet. Nano erősítőanyagként alkalmazhatók az alábbiak: ZnO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiC, ZrO₂, Si₃N₄, SiO₂, TiO₂, g-Al₂O₃, CuO, CaCO₃, stb.

Az eredmény nagyon látványos:

- A kopási sebesség jelentősen csökkenhet, pl. epoxi+nano Al₂O₃ (10,4nm) esetében akár ezred részére is a mátrix anyagéhoz képest, <1vol% töltőanyagtartalom mellett.

- TiO_2 (44nm) esetében például NEM, míg nano TiO_2 (10nm) alkalmazásával epoxi gyanta mátrixban jelentősen csökken a kopási sebesség, és a súrlódási együttható is kisebb lesz.

Nano CaCO_3 alkalmazásával pedig javulnak például a mechanikai (merevség, szívósság) és a feldolgozási tulajdonságok is. Számos területen alkalmazzák, többek között autó alváz festékekben is.

Ma már több cégnek is van kereskedelmi forgalomban kapható nanokompozit anyaga, kifejezetten autóiipari alkatrészgyártáshoz. A DuPont cég 1,5–3% nanoagyag töltőanyagot tartalmazó, új hőre lágyuló műanyagokat forgalmaz. Ezzel a töltőanyaggal pl. az üvegszálalás PET terhelés alatti behajlási hőmérséklete 10–15 °C-kal emelkedik. Arra is lehetőséget teremt, hogy változatlan tulajdonságok mellett csökkentsék a kompozitban az üvegszál mennyiségét. Hasonló mennyiségű töltőanyag hatására a magas hőmérsékleten mért kúszásállóság kb. 30%-kal javul, és jobb lesz a merevség/ütésállósági arány is.

Az RTP kompaundáló cég poliamidalapú nanokompozitját a gépkocsik üzemanyagrendszerében használhatják a kisebb gázáteresztő képessége miatt. Ezzel az anyaggal egy rétegben is teljesíteni lehet a szigorú kibocsátási normákat. A szerves anyagokkal módosított nanoagyag töltőanyag hatására a gázáteresztés 50–75%-kal is csökkenthető. A nanorészecskék gázáteresztést csökkentő hatását használják ki élelmiszersomagolási célú poliamidkompozitokban, ahol a töltetlen poliamidhoz képest 75–80%-kal csökkenteni lehet az oxigénáteresztő képességet. Hasonló eltarthatósági idejű élelmiszerekhez így lényegesen könnyebb és vékonyabb falú csomagolások készíthetők. (Bánhegyi Gy. [2007])

SMC karosszéria elemeknél karbon nanoszálakat adagolva kiküszöbölhető az elektrosztatikus feltöltődés az elektrosztatikus festésnél. Az „A” osztályú felületi minőség fenntartása is indokolja a nano adalék alkalmazását. Többet lehetőséget hordoz a karbon nanoszálak adagolása a kalcium karbonát tartalom csökkentésével, megnövekedett szívósságot és vékonyabb elemeket eredményezve (tömegcsökkenés).

A nanorészecskéknek igen sok típusa létezik. Alkalmaznak különböző fém-oxidokat, amelyek közül a legjellegzetesebbek a TiO_2 , illetve az Al_2O_3 . Ezeken kívül ide tartoznak az úgynevezett fullerének, illetve a rétegszilikátoknak nevezett lemezes szerkezetű

agyagásványok is. Ez utóbbiakat már több mint 50 éve alkalmazzák a polimertechnikában, az oldószerállóság, vagy például a mechanikai jellemzők módosítása céljából. Mindezek ellenére csak 1976-ban írták le a rétegszilikátokkal erősített polimer rendszerek szerkezetét, amihez egy úgynevezett in situ polimerizációval előállított poliamid 6 (PA6) mátrixú nanokompozit szolgált alapul. Egy évtized múlva a Toyota hasonló módon előállított nanokompozitokkal jelentkezett, így ezek az anyagok már autóiipari alkalmazásban is felhasználásra kerültek. Azóta már számos műszaki területen (pl.: elektronika, gépészeti alkalmazások, orvostechika) használják ezeket a társított rendszereket, amelyeknek szinte megszámlálhatatlan fajtája létezik. Csaknem az összes ismert polimer mátrixot kipróbálták, és ehhez a rétegszilikátok típusainak széles körét alkalmazták. A rendszer összetettségének köszönhetően a nanokompozitok szinte kimeríthetetlen forrásként szolgálhatnak a kutatók és az ipar számára (Mallick-Khatua [2011]).

2.5. Összegzés és célkitűzés

A szakirodalomban megfogalmazott eredmények egyértelműen azt mutatják, hogy a műanyagok nanoszerkezetű anyagokkal történő társítása különleges lehetőséget kínál a tulajdonságok módosítására. Különböző műanyagok társításával, ötvöztetésével létrehozott polimer blendek is lehetőséget nyújtanak az egyes mechanikai, hőtani, optikai és egyéb jellemzők módosítására, de a kialakuló gyenge felületi kölcsönhatás a hatékonyságot erősen befolyásolja.

A PA6 (poliamid 6) és a HDPE (nagyűrűségű polietilén) elterjedt műszaki alapanyagok a csomagoló- és autóiiparban. Ezt számos előnyös tulajdonsággal magyarázhatjuk: jó feldolgozhatóság, nagyfokú gázzáró képesség, kedvező mechanikai tulajdonságok. A két műanyag összekeverésével, *polimer blend* előállításával ötvöztethetjük az anyagok jellemzőit, a komponensek és az összetétel megfelelő megválasztásával a rendszer tulajdonságai széles határok között változtathatók. Így kémiai szintézis nélkül, költségkímélő módon állíthatunk elő igényre szabott tulajdonságokkal rendelkező új anyagot. PA6 - polietilén blendek gyártásánál a PA6 kiváló termo-mechanikai tulajdonságait kombinálhatjuk a polietilén könnyebb feldolgozhatóságával, a dinamikus hatásokkal szembeni jó ellenálló képességével és alacsonyabb árával. Ahogy azonban a legtöbb polimer blend esetében, ennél az anyagkombinációnál is számolnunk kell a kémiai inkompatibilitással.

Nanoszerkezetű erősítőanyagok alkalmazásának kedvező hatásáról már számos szakirodalom beszámolt. Montmorillonit agyagásvány alkalmazásával például a *barrier* hatás következtében javulhat a gázzáró képesség és a hőállóság, de a mechanikai tulajdonságokat is javíthatja.

A TDK munkánk során célunk PA6/HDPE blendek tulajdonságainak, elsősorban a mechanikai jellemzők, javítása volt, kémiai kapcsolóanyag, illetve nanokompozitáló részecskék alkalmazásával, kombinálásával.

Kísérleteink során ezért PA6 / HDPE blendeket állítottunk elő különböző arányban alkalmazva a mátrix komponenseket. A mátrix komponensek közötti kölcsönhatás növelésére kompatibilizálószerként, azaz kémiai kapcsolóanyagként a szakirodalomban elterjedten használt és hivatkozott maleinsav anhidriddel ojtott polietilént használtunk. A tulajdonságok további javítására és a mikroszerkezet finomítására a blendeket különböző nanoméretű erősítőanyagokkal kompozitáltuk. Réteges szerkezetű agyagásványt, montmorillonitot és tűs szilikátot, szepiolitot alkalmaztunk különböző koncentrációban és vizsgáltuk hatásukat a mechanikai tulajdonságokra és a feldolgozhatóságra.

3. ALKALMAZOTT ANYAGOK ÉS ELŐÁLLÍTÁSUK

Ebben a fejezetben a kísérletek során alkalmazott anyagokat, a (kompozit) blendék előállítási-feldolgozási technológiát, a vizsgálati módszereket, körülményeket és eszközöket ismertetjük. A kísérleti módszereknél bemutatásra kerülnek a próbatest geometriai méretei, a mérési paraméterek, és az egyes jellemzők számításánál használt összefüggések.

3.1. Anyagok

A kísérletekhez két különböző hőre lágyuló polimert alkalmaztunk *mátrixanyagként*. Az egyik nagysűrűségű polietilén (HDPE, TIPELIN 6000B (TVK), MFR: 1,30 g/10 perc (5 kg 190°C), a másik pedig poliamid 6 (PA6, HVF (A. Schulman).

A polimer keverékekhez (blendék) 0,5, 1 illetve 3%-os arányban *kémiai kapcsolóanyagot* kevertünk (PEgMA, Polybond 3009 (Chemtura Corp.) – 1 tömeg% PEGMA (Mw=186000)).

Nanoszerkezetű kompozitáló anyagként lemezes szerkezetű rétegszilikátot, montmorillonitot (MMT, Cloisite 20 A, Southern Clay Products), és tűs szerkezetű szepiolitot (SEP, Pangel S9, Tolsa SA) alkalmaztunk, előbbi esetben 1 és 3 tömegszázalékban, illetve utóbbi anyagnál 0,5 és 1 tömegszázalékban.

Az általunk előállított blendék két nagy csoportra oszthatók:

- a 75% HDPE és 25% PA6 tartalmú, valamint
- a 75% PA6 és 25% HDPE tartalmú blendék.

3.2. Előállítási technológiák

A PA6 és a HDPE polimerek eltérő százalékban való összekeverését (kompaundálását) ikercsigás extruderben végeztük, majd fröccsöntéssel állítottunk elő próbatesteket. Az így kapott mintákat szakító-, ütő- és hajlítóvizsgálatnak vetettük alá, valamint megvizsgáltuk az anyagok folyóképességét is.

A próbatesteket a vonatkozó szabvány előírásainak megfelelően vizsgálatok előtt minimum 24 órán keresztül 23C-on 50% relatív páratartalom mellett kondicionáltuk.

3.2.1. Ikercsigás Extruder

A polimer blendeket és a blend nanokompozitokat ömledékkeveréssel állítottuk elő laboratóriumi kétcsigás extruderben (LAb-Tech Scientific ikercsigás extruder). Az extrudercsiga lényegében egy menetes orsó, nagy menetemelkedéssel. A menetemelkedés egy fordulatra általában megegyezik a csiga külső átmérőjével. Ez a csiga laza illesztéssel forog az extruder hengerben, amelyet több szakaszra osztva villamos fűtéssel fűtenek, és amelynek temperálásához szükséges hűtést rendszerint levegőhűtés adja (Czvikovszky et al. [2007]).



10. ábra: Az extruder sor

Ez az ún. extrúziós gyártósor magába foglalja az előkészítő (szárító, mérő, keverő, adagoló,) berendezéseket, magát az extrudert, a szerszámot, a kalibráló és hűtőegységet, valamint az egyéb követő berendezéseket, kiegészítő berendezéseket, célgépeket.



11. Az extruder követő berendezései: vízűtés és granuláló

Feladatunk az volt, hogy a granulátum formában rendelkezésre álló HDPE (nagy sűrűségű polietilén) ill. PA6 (poliamid) alapanyagokat különböző arányokban összekeverve, és különböző mennyiségű adalékanyagokat belekeverve kompozit anyagokat állítsunk elő, granulátum formájában. Az adalékanyagok a kémiai kapcsolóanyagként alkalmazott maleinsav-anhidriddel ojtott polietilén (PEgMA), és kétféle nanokompozitáló agyagásvány, a lemezes montmorillonit (MMT), és a tűs szerkezetű sepiolite (SEP) voltak.

Az extrudálás (feldolgozás) megkezdése előtt a poliamidot (PA6) minimum 4 órán keresztül 80 °C-on kellett szárítani, mivel kifejezetten nedvszívó anyag.

A kompaundálás során az extrudercsiga különböző szakaszaiban be kellett állítanunk a megfelelő hőmérsékletet illetve össze kellett hangolnunk az extruder csiga, a granulátumot adagoló csiga, valamint a darálás sebességét.



12. ábra: Granulátumok

A nagyobb HDPE arányú anyagok

extrudálásakor beállított zónahőmérsékletei (garattól kezdve):

180°C–190°C–200°C–205°C–210°C–220°C–220°C–230°C–230°C–240°C–240°C

A 75% PA6-ot tartalmazó blendeknél pedig az alábbi zónahőmérsékleteket állítottuk be:

200°C–202°C–209°C–210°C–225°C–225°C–230°C–230°C–235°C–245°C–245°C

A zónahőmérsékletek megválasztásánál, beállításánál a szakirodalmi adatokat vettük alapul, és módosítottuk olyan mértékben, hogy a folyamatos gyártás biztosítható legyen, azaz optimalizálnunk kellett a technológiát.

A következő táblázat az ömledékkeveréssel előállított anyagok összetételét mutatja, tömegszázalékos arányban. Az adalékanyagok tömegét a HDPE és PA6 együttes tömegére vonatkoztatva számítottuk ki.

Extrudálással előállított anyagok összetétele

1. táblázat

Mátrix		Kapcsolóanyag	Nanoanyagok	
HDPE [t%]	PA6 [t%]	PEgMA* [t%]	MMT* [t%]	SEP* [t%]
75	25	0	0	0
75	25	0,5	0	0
75	25	1	0	0
75	25	3	0	0
75	25	0	1	0
75	25	0	3	0
75	25	1	1	0
75	25	1	3	0
75	25	0	0	1
75	25	1	0	0,5
75	25	1	0	1
75	25	0	0,5	0,5
75	25	1	0,5	0,5
25	75	0	0	0
25	75	0,5	0	0
25	75	1	0	0
25	75	3	0	0
25	75	0	1	0
25	75	0	3	0
25	75	1	1	0
25	75	1	3	0
25	75	0	0	1
25	75	1	0	0,5
25	75	0	0,5	0,5
25	75	1	0	0,5
25	75	1	0,5	0,5

* HDPE és PA6 együttes tömegére vonatkoztatva értendő tömeg%-os arány

3.2.2. Fröccsöntés

Az extrudálással előállított (nanokompozit) blend granulátum egy részéből fröccsöntéssel állítottunk elő szabványos szakító próbatesteket a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közalapítvány Anyagtudományi és Technológiai Intézetében (BAYATI). A szabványos hajlító- illetve ütővizsgálatra alkalmas próbatesteket a szakítópróbatestek két végének csonkolásával állítottuk elő.



13. ábra: A Tanszék laboratóriumában található fröccsöntő berendezés

A fröccsöntés során a polimer ömledéket, - amelyet az olvadáspont fölé melegítve kis viszkozitású folyadékállapotba vittünk - nagy sebességgel, szűk beömlő nyíláson át zárt szerszámba „fecskendezzük”, és ebben a zárt szerszámban a nagy nyomás alatt kihűlő polimerből alakul ki a tetszőlegesen bonyolult formájú (3D) alkatrész, gyakorlatilag hulladékmentes, képlékeny alakítással, nagy méretpontossággal.



14. ábra: A fröccsöntéssel előállított próbatestek

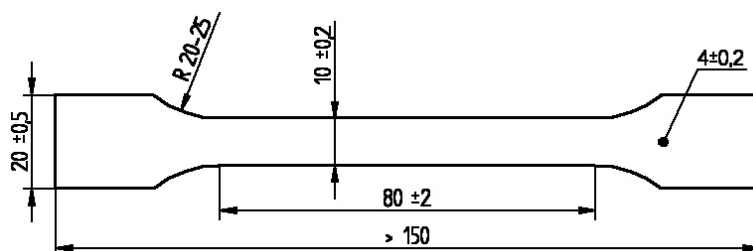
Az általunk előállított blendekezt a poliamid6 tartalom miatt minden esetben fröccsöntés előtt legalább 4 órán keresztül 80°C-on szárítottuk.

A fröccsöntéssel előállított 4x10 mm-es keresztmetszetű próbatestek megfelelnek az MSZ EN ISO 527-2 szabványnak.

3.3. Vizsgálatok

3.3.1. Szakítóvizsgálat

A szakítóvizsgálat során a próbatest alakú munkadarabot szakítógépen, állandó sebességű húzó igénybevétellel terhelik, egészen addig, amíg a mintadarab el nem szakad. Az alábbi ábrán egy szabványos szakító próbatest méretei láthatók.

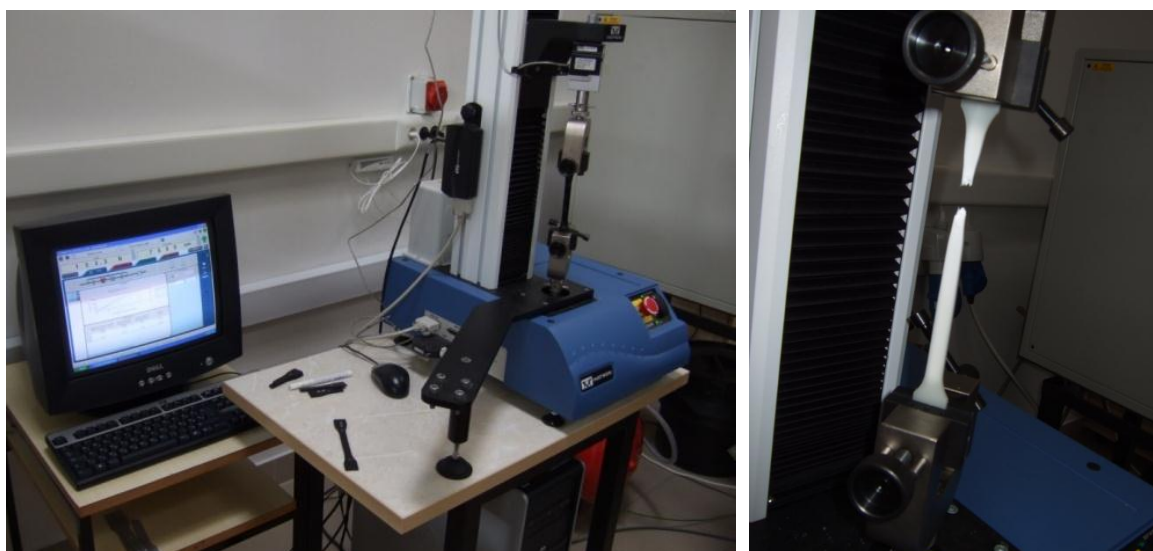


Forrás: Andó [2010]

15. ábra. MSZ EN ISO 527/1A típusú szakító próbatest

A fröccsöntéssel előállított szakító próbatesteket Instron 3344 típusú egyoszlopos szakítógéppel vizsgáltuk az MSZ EN ISO 527- 2 szabvány szerint.

A vizsgálatot két lépcsőben végeztük, az első szakaszban 1mm/perc sebességet, majd 50mm/perces húzósebességet alkalmaztunk.

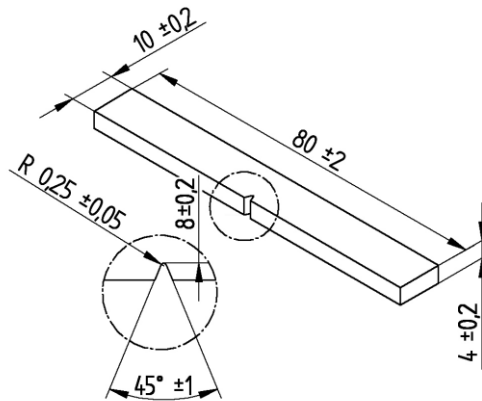


16. ábra: Instron 3344 típusú egyoszlopos szakító gép

A szakítóvizsgálat során regisztrált erő-lehajlás diagramokból meghatározhatók az anyagok szakítószilárdsága (maximális erőértékből), kezdeti rugalmassági modulusza és a szakadási nyúlás értékek. Minden anyagtípusnál 5 párhuzamos mérést végeztünk.

3.3.2. Ütővizsgálat

A műanyagok ütőszilárdságának mérését egy CEAST 8545/000 típusú Charpy-féle ingás ütőművel végeztük. (MSZ EN ISO 179-1:2000/A1:2005)



Forrás: Andó [2010]

17. ábra. MSZ EN ISO 179-1/1eA típusú próbatest

Az ütővizsgálat előtt a műanyag hasábokon szabványos V alakú bemetszést készítettünk. A hornyolt próbatesteket 15 J-os kalapáccsal törtük el.

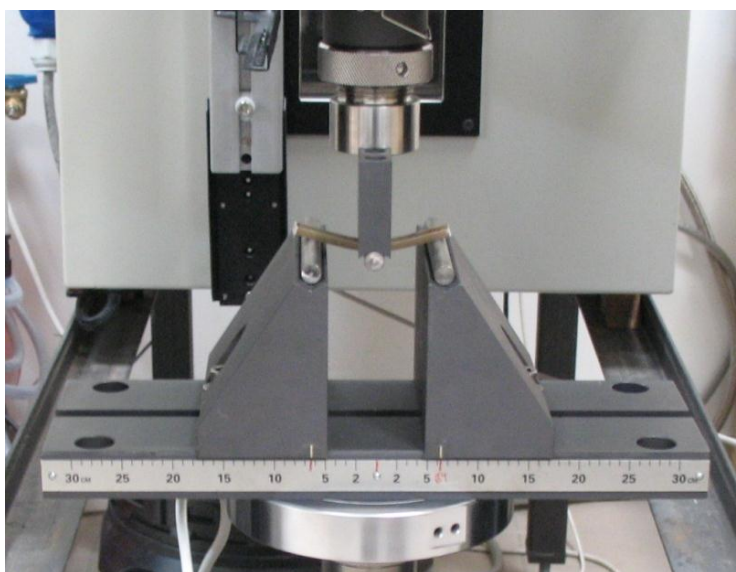


18. ábra: CEAST bemetsző készülék

A próbatestben elnyelt energia értékéből ütve-hajlító szilárdságot határoztunk meg. Az eredmények korrigálása során a legnagyobb és legkisebb értékeket elhagytuk, majd a maradék 4 mérés eredményéből átlagot számítottunk.

3.3.3. Hárompontos hajlító vizsgálat

A hárompontos hajlító vizsgálatot Instron 5582 típusú univerzális számítógép-vezérlésű terhelőgépen végeztük, az MSZ EN ISO 178 szabványnak megfelelően. A próbatest alátámasztási távolsága 64 mm, a hajlítás sebessége 2 mm/perc volt. Mivel a hajlítás során a próbatestek nem törtek el a szabványban megadott határlehajlásig (ez 4 mm vastag próbatest esetén 6 mm), ezért a határlehajláshoz tartozó feszültségértékeket, azaz a határhajlító feszültséget számoltuk ki minden esetben. A hajlító rugalmassági modulus meghatározása a hajlító görbe kezdeti szakaszának alapján történt.



19. ábra: Hárompontos hajlítás az Instron 5582 típusú berendezésen

Anyagonként öt próbatestet vizsgáltunk. Minden próbatest keresztmetszetét lemértük és az adatokat betápláltuk a számítógépes programba (BlueHill 2) a vizsgálat lépéseinek megfelelően. A megadott és a gép által mért adatok alapján a szoftver meghatározta a hajlító rugalmassági moduluszt és a határhajlító feszültséget.

3.3.4. Folyásindex-mérés

Az extruderrel előállított HDPE és PA6 különböző arányú keverék (blend) granulátumokat vizsgáltunk CEAST gyártmányú folyásindex-mérő berendezésen. A folyásindex-mérő berendezés a műanyag granulátum szabványos folyási mutatószámainak (*MFI*, *MVR*), és közvetve viszkozitásának meghatározására alkalmas.



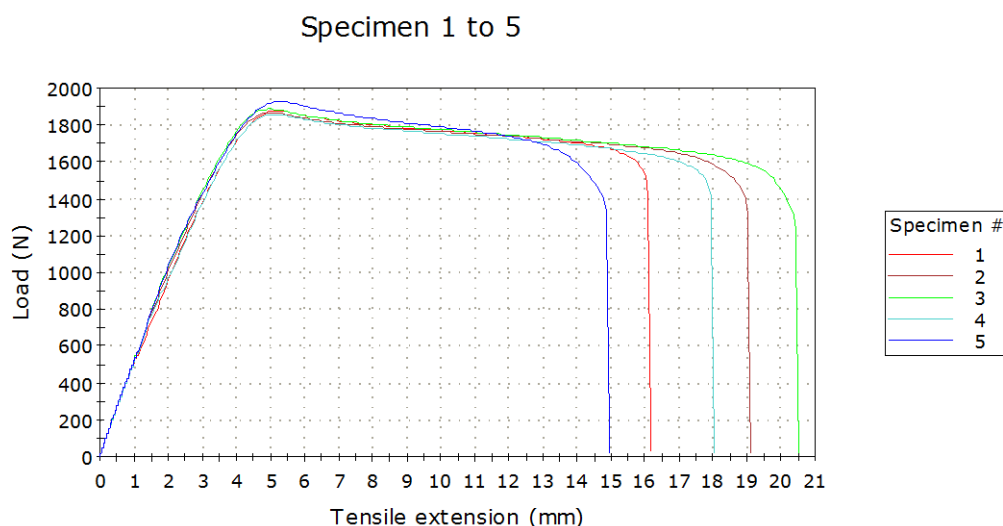
20. ábra: CEAST folyásindex-mérő berendezés

A mérést 240°C hőmérsékleten és 10 kg terhelés mellett végeztük. Az 5g mennyiségű granulátum betöltése után 3 perc előmelegítést alkalmaztunk a különböző olvadáspontú keverékek teljes megolvadása érdekében. A berendezés tíz köztes mérés alapján számítja a folyóképességi mutatószámok (*MVR*) átlagát és szórását. Az *MFI* érték kiszámításához lemértük a mérés során kifolyt anyagmennyiség tömegét.

4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

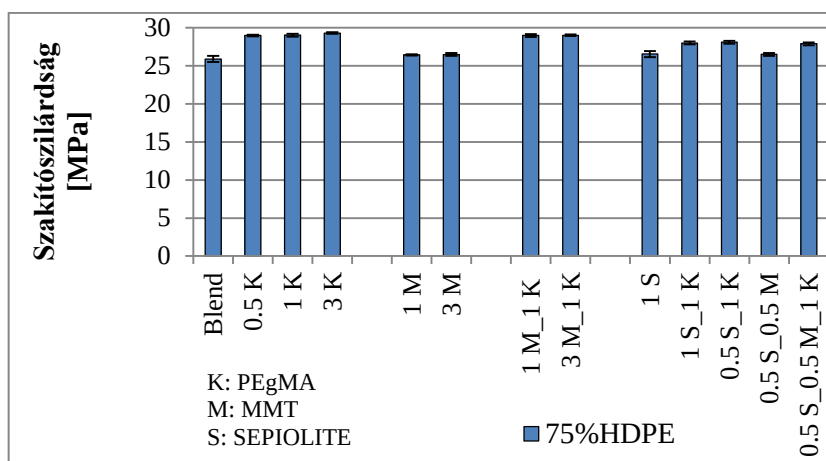
4.1. Szakítóvizsgálat

A szakítógép által mért értékeket a számítógépes szoftver (Bluehill 2) folyamatosan rögzítette és az adatokat egy dokumentum fájlban összegezte (mérési átlagok, szórás) valamint a mért pontok alapján grafikont készített. A mérések során, az ábrán látható görbékhez hasonló jellegű diagramokat kaptunk.



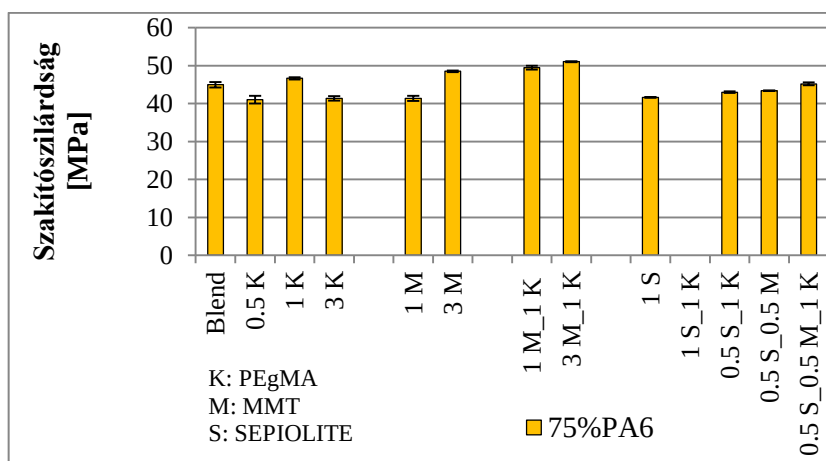
21 ábra: Szakítóvizsgálat jelleggörbéi

A szakítóvizsgálat eredményeit diagramokban ábrázoltuk. A jobb áttekinthetőség érdekében a különböző mátrixú kompozit blendek eredményeit külön diagramban jelenítettük meg.



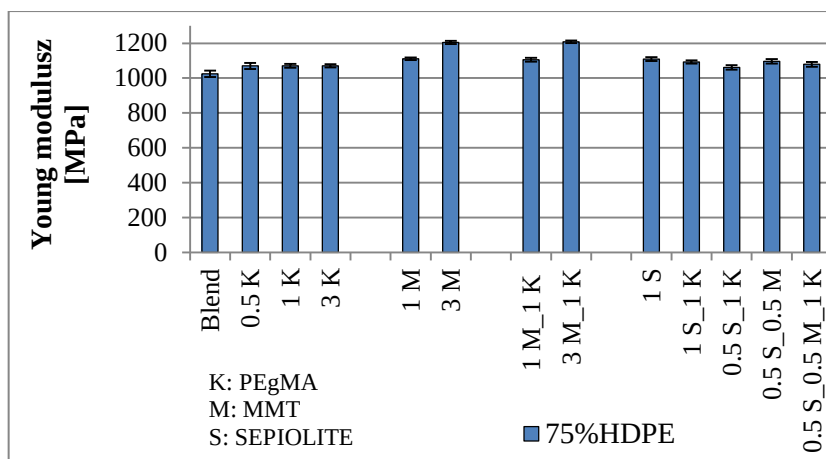
22. ábra: Szakítószilárdság (Mátrixanyag: 75HDPE/25PA6) [MPa]

A 75% HDPE tartalmú blendek esetén a kapcsolóanyag (PEgMA) egyértelműen növelte a szakítószilárdságot a kiinduló blendhez képest és hasonló hatást tapasztaltunk az MMT és PEGMA együttes alkalmazásánál is. A PEGMA és az MMT koncentrációnak nem mutatkozott számottevő hatása, 3% PEGMA adalékolásával értük el a maximális javulást: 13%-ot. A tús szilikát mutatkozott a legkevésbé hatékonynak.



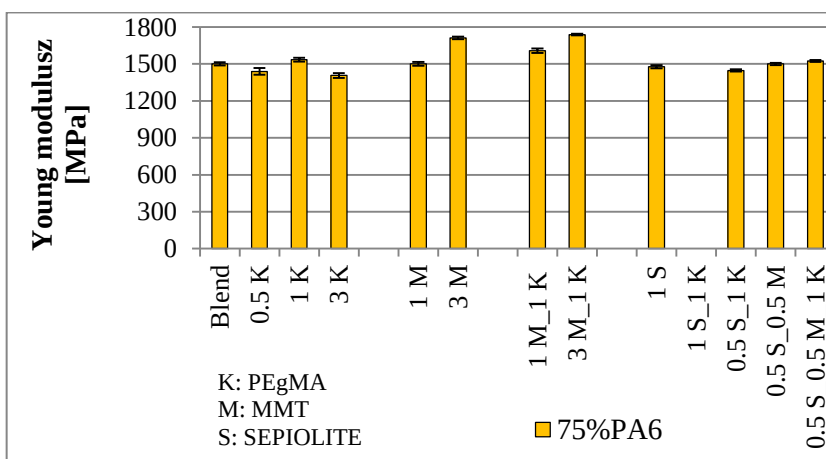
23. ábra: Szakítószilárdság (Mátrixanyag: 25HDPE/75PA6) [MPa]

A 75% PA6-ot tartalmazó blendeknél az előzőekhez képest jóval magasabb szilárdság értékeket kaptunk, köszönhetően a nagyobb szilárdságú és nagyobb mértékben jelenlévő PA6-nak. Ellentétben az előző mátrix összetételénél tapasztalttal, a kapcsolóanyag rontotta, illetve csak kis mértékben javította a szakítószilárdság értékét. Ez feltételezhetően amiatt történt, mert a mátrixban kisebb arányú a polietilén és a kémiai kapcsolóanyag emiatt kevésbé tudta kifejteni hatását, illetve lágyító hatást is kifejthetett. A nagyobb mennyiségű montmorillonit növeli a szilárdságot, de a legjobb eredményt, 14%-os javulást a MMT és a PEGMA együttes alkalmazásával értük el. A MMT / PA6 nanokompozitokat ma már az ipar több területén, a járműgyártásban is alkalmazzák, tehát az MMT tulajdonságjavító hatása már ismert és köztudott. A szálak szepiolit sem önmagában, sem más anyagokkal kombinálva nem eredményezett tulajdonság növekedést. Ennek oka lehet akár a nem megfelelő mértékű diszpergálás is, ennek tanulmányozására a későbbiekben pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek készítését tervezzük.



24. ábra: Young modulusz (Mátrixanyag: 75HDPE/25PA6) [MPa]

A 75%HDPE mátrixú kompozitok adalékolása minden esetben növekedést eredményezett a húzó rugalmassági modulusz értékekben a kiinduló blendhez képest. Szemben a szilárdság értékekkel, itt az erőteljesebb hatást a montmorillonit bekeverése eredményezte, 3% montmorillonit hozzáadásával önmagában és kapcsolóanyaggal kombinálva is közel 20%-os javulást értünk el. A nanoanyagokat, beleértve a kétféle szilikátot és ezek kombinációját 1%-os arányban kapcsolóanyaggal és anélkül alkalmazva a modulusz egyaránt 8%-kal növekedett.

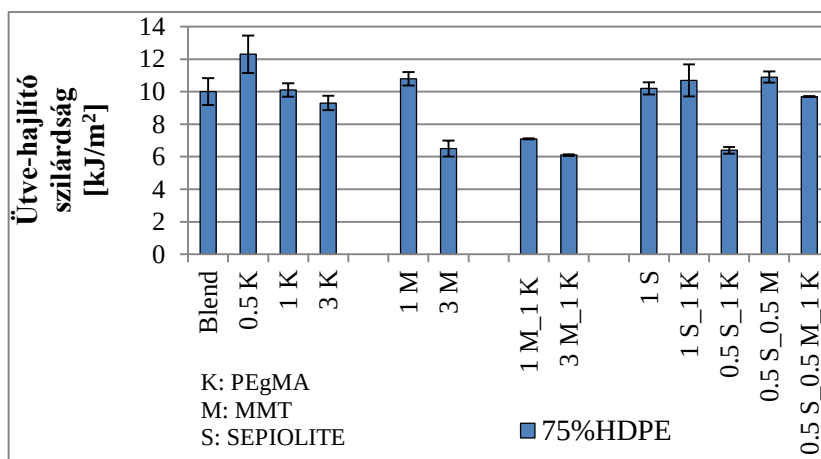


25. ábra: Young modulusz (Mátrixanyag: 25HDPE/75PA6) [MPa]

A 75% PA6 tartalmú blendek esetén a 0,5%-os és 3%-os kapcsolóanyag tartalom csökkenést eredményezett, feltételezhetően a lágyító hatás következtében. 1% MMT tartalomnak nem volt észlelhető hatása, de 3% hozzáadásával 15%-os növekedés jelentkezett. A 3% MMT és 1% PEGMA tartalmú blend esetén a kapcsolóanyag kis

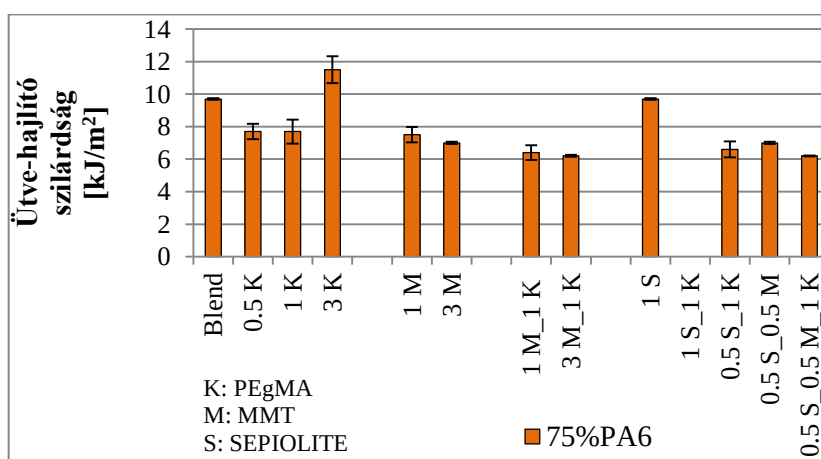
mértékben ugyan, de tovább növelte a moduluszt. A szepiolit hasonlóan a kis koncentrációban alkalmazott MMT-hez nem fejtett ki érdemleges hatást.

4.2. Charpy-féle ütővizsgálat



26. ábra: Ütve-hajlító szilárdság (Mátrixanyag: 75HDPE/25PA6) [kJ/m²]

Köztudott, hogy a merevség, mely arányos a rugalmassági modulusszal a szívóssággal ellentétes kapcsolatban áll. A blendek ütve-hajlító szilárdság értékei a korábban ismertetett eredményekkel összevetve jól tükrözik ezt a tendenciát. Így ahogy az előre várható volt, a 75% HDPE tartalmú blendek dinamikus igénybevétellel szembeni ellenállását legnagyobb mértékben a 0,5% kapcsolóanyag hozzákeverése növelte (23%). Ezzel szemben a montmorillonit és a kapcsolóanyag együttes alkalmazása jelentősen csökkentette a dinamikus hatásokkal szembeni ellenállóképességet.

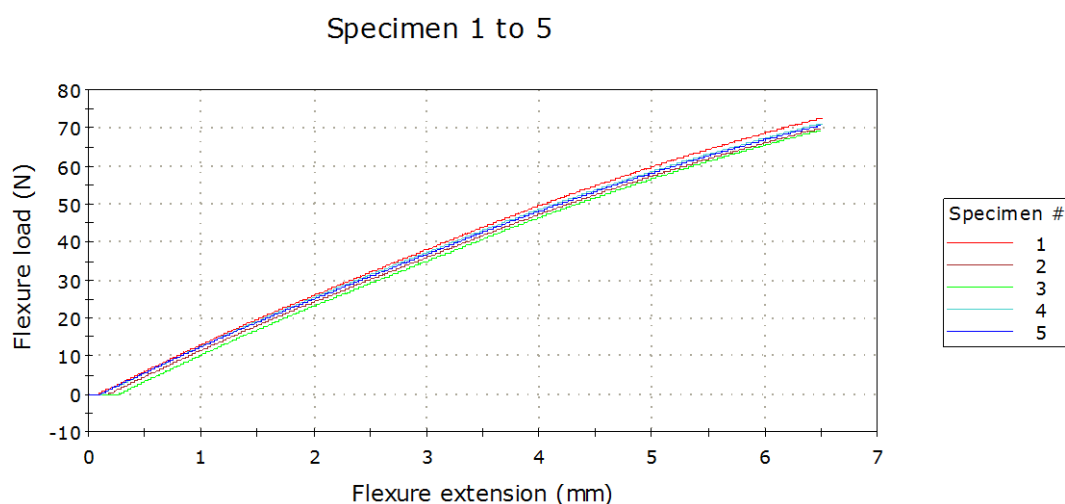


27. ábra: Ütve-hajlító szilárdság (Mátrixanyag: 25HDPE/75PA6) [kJ/m²]

A magasabb poliamid tartalmú kompozitok közül egyedül a 3% PEGMA tartalom növelte az ütőszilárdságot, 19%-kal. 1% szepiolit tartalom mellett nem csökkent, míg az összes többi blend esetén kisebb ütve-hajlító szilárdságot mértünk.

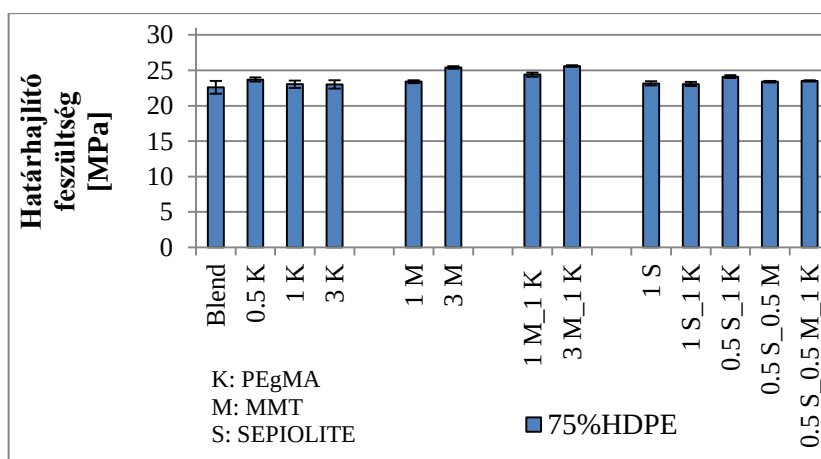
4.3. Hárompontos hajlítóvizsgálat

A hárompontos hajlítóvizsgálat során az erő és lehajlás értékekből szerkesztett jellegzetes görbék láthatók a következő diagramon.



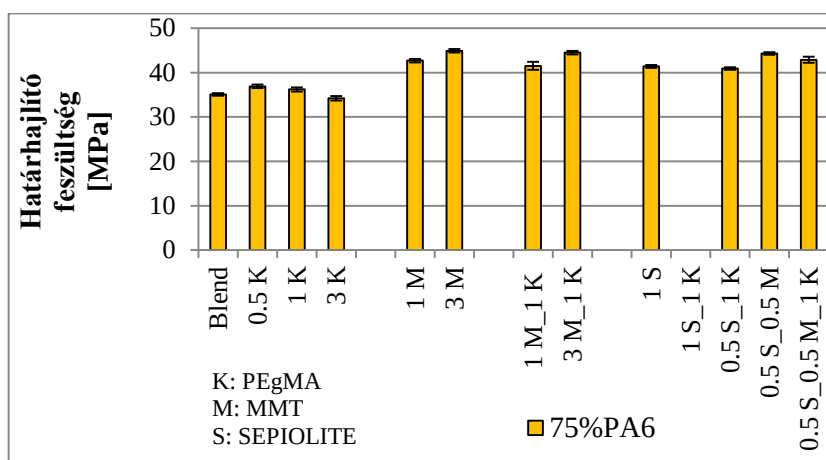
28. ábra: Hajlítóvizsgálat jelleggörbéi

A jobb áttekinthetőség érdekében a különböző mátrixú kompozit blendek eredményeit itt is külön diagramban ábrázoltuk.



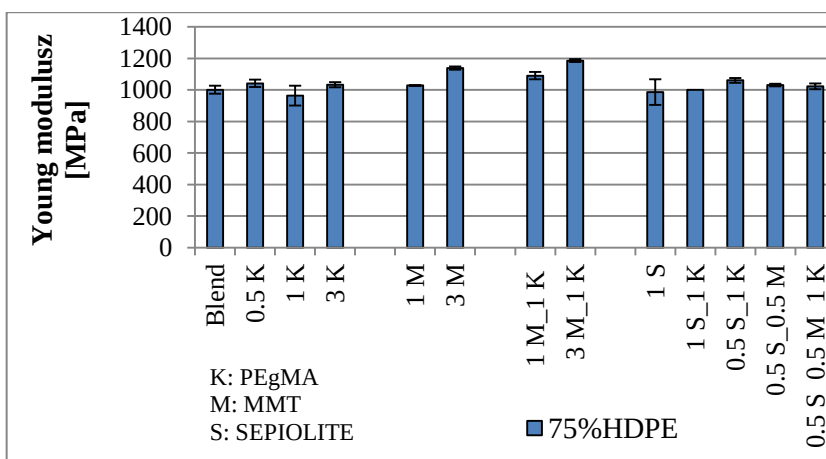
29. ábra: Határhajlító feszültség (Mátrixanyag: 75HDPE/25PA6) [MPa]

A 75% HDPE blendeknél a kapcsolóanyag csak kismértékben javította a hajlító tulajdonságokat, és az agyagásványok bekeverésével egyedül a 3%-os montmorillonit tartalom mellett volt tapasztalható javulás.



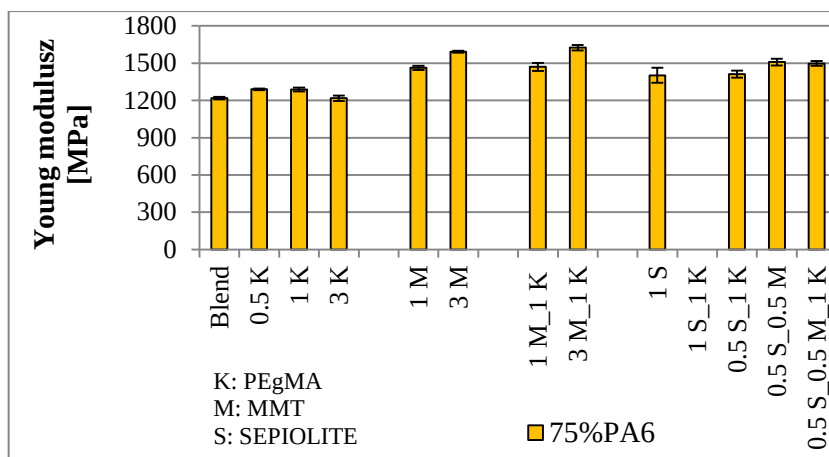
30. ábra: Határhajlító feszültség (Mátrixanyag: 25HDPE/75PA6) [MPa]

A magasabb poliamid tartalmú blendek esetén az agyagásványok számottevő növekedést, közel 30%-ot eredményeztek, önmagukban alkalmazva is. Ki kell emelnünk, hogy itt a tús szilikátok is nagyobb mértékben növelték az alap blend határhajlító feszültségét, SEP és MMT együttes alkalmazásával 26%-kal.



31. ábra: Hajlító rugalmassági modulusz (Mátrixanyag: 75HDPE/25PA6) [MPa]

A hajlító rugalmassági modulusz értékek esetében a 3% montmorillonit adalékolásával értük el a legmagasabb értékeket: 14%-os javulást PEgMA nélkül és közel 20%-os növekedést 1% PEgMA tartalom mellett a kiinduló blendhez képest.

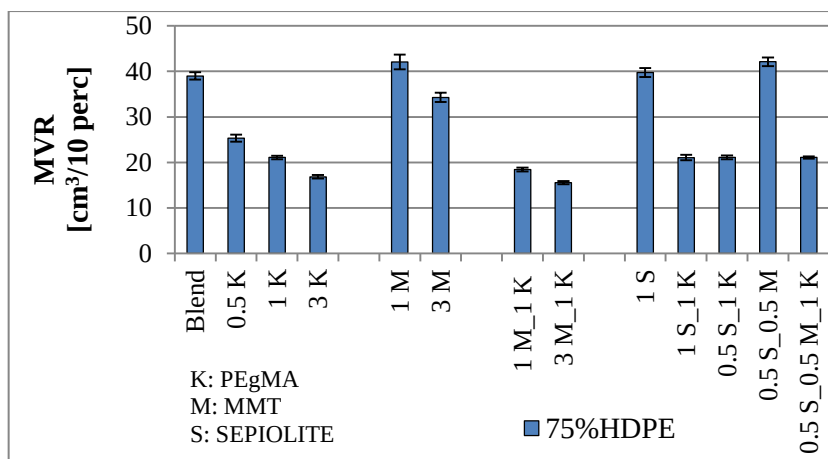


32. ábra: Hajlító rugalmassági modulusz (Mátrixanyag: 25HDPE/75PA6) [MPa]

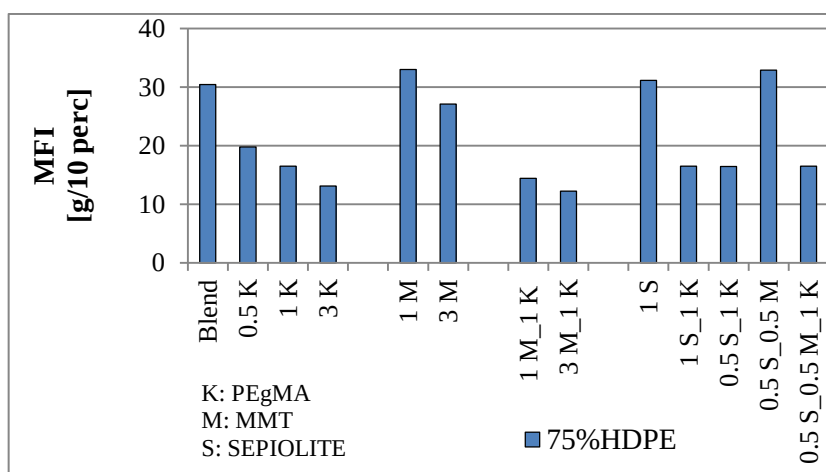
A 75%PA6 blendeknél a 0,5% és 1% PEgMA tartalom csak kismértékű (6%) javulást eredményezett. A montmorillonit adalékolásakor már 1%-nyi mennyiség 20%-os emelkedést, míg 3% MMT már több mint 30% növekedést hozott. A kapcsolóanyag hozzáadása sem befolyásolta jelentősen ezeket az értékeket. 1% SEP tartalom 15%-kal növelte a rugalmassági moduluszt, és a két agyagásvány együttes alkalmazásakor is jelentős (23%-os) javulást tapasztaltunk a kiinduló blendhez képest.

4.4. Folyóképesség vizsgálat

A vizsgálat során a kapilláris plasztométerrel közvetlenül az MVR (Melt Voume Rate) értéket határoztuk meg, ami egyfajta térfogatáram és azt mutatja meg, hogy adott hőmérsékleten, adott terhelőerő hatására a szabványos mérőkészülék (kapilláris plasztométer) kifolyónyílásán 10 perc alatt hány cm^3 polimer ömledék folyik ki. A mérés során az MFI [g/10 perc] folyási mutatószámot is meg tudtuk határozni a vizsgálati idő alatt kifolyt polimer minta tömegéből. A két mutatószámot, melyek hasonló tendenciát mutatnak, egyenként diagramban ábrázoltuk.

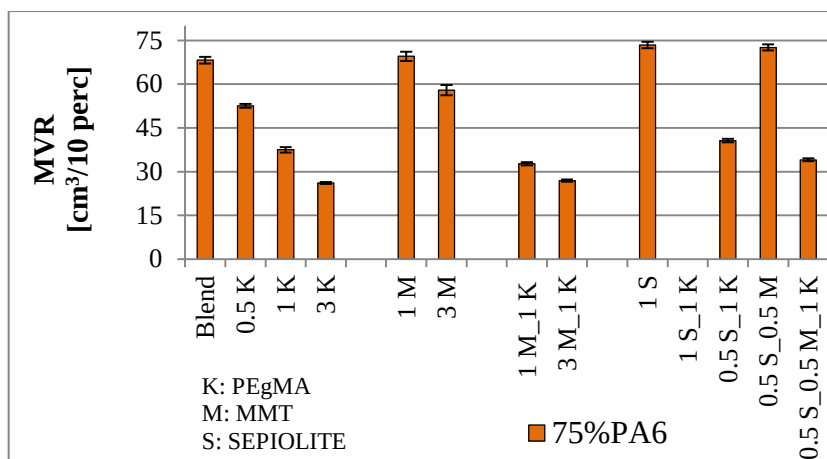


33. ábra: MVR (Mátrixanyag: 75HDPE/25PA6) [cm³/10 perc; 240 °C, 10 kg]

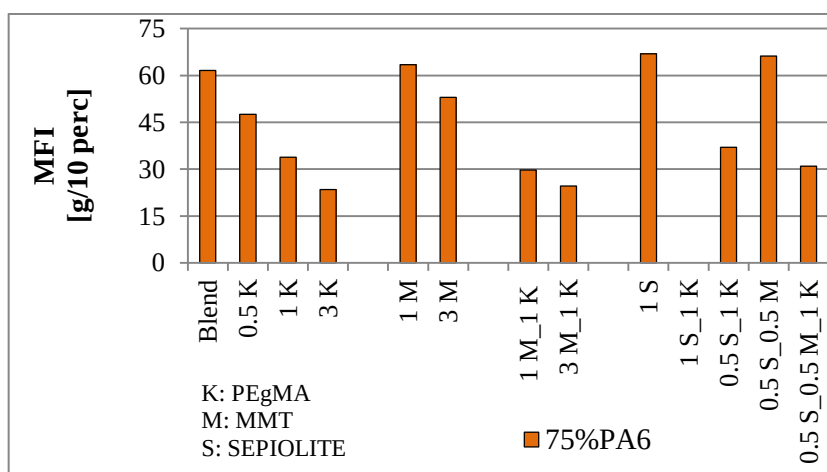


34. ábra: MFI (Mátrixanyag: 75HDPE/25PA6) [g/10 perc, 240 °C, 10 kg]

A diagramban ábrázolt eredmények alapján jól látszik, hogy mindkét mátrixanyag kombináció esetén a kémiai kapcsolóanyag koncentrációjának növekedésével a folyóképesség egyre nagyobb mértékben csökkent. Előbbi tendencia jellemző a nanokompozitokra is, szembevetendő különbség jelentkezett a nanoásványt tartalmazó blendeknél is a kapcsolóanyagot nem tartalmazó kompozitokhoz képest. Ugyanakkor érdekes eredmény, hogy a mindössze 1%-ban bekevert nanoanyagok, illetve nanoanyag kombináció növelte a folyási mutatószámokat, azaz a feldolgozhatóság kis mértékben ugyan, de javult.



35. ábra: MVR (Mátrixanyag: 25HDPE/75PA6) [cm³/10 perc, 240 °C, 10 kg]



36. ábra: MFI (Mátrixanyag: 25HDPE/75PA6) [g/10 perc, 240 °C, 10 kg]

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A TDK munka keretében végzett kísérleteink során PA6/HDPE blendeket állítottunk elő ömledékkeveréssel kétszigás laboratóriumi extruderben a mátrix polimereket kétféle koncentrációban alkalmazva (75/25 és 25/75 t%).

Megvizsgáltuk a folyási és mechanikai tulajdonságokat, kémiai kapcsolóanyag (PEgMA) és nanoszerkezetű agyagásványok (montmorillonit (MMT) és szepiolit (SEP)) hozzáadásával.

A mechanikai vizsgálatokhoz szükséges próbatesteket fröccsöntéssel állítottuk elő. Azt vártuk, hogy a nanoszerkezetű agyagásványok hozzáadásával finomabb mikroszerkezet jön létre, a gömb formájában kiváló egyik polimer fázis finomodik, és ezáltal a mechanikai tulajdonságok javulnak. Az egymással nem elegyedő műanyagok, illetve a mátrix és a nanoanyagok közötti tapadás növekedését kémiai kapcsolóanyag hozzáadásától reméltük. Kíváncsiak voltunk továbbá, hogy különböző szerkezetű agyagásványok együttes hatása eredményez-e valamilyen különleges (szinergetikus) hatást.

A vizsgálatok alapján megfogalmazható legfontosabb eredmények az alábbi pontokban összegezhetők:

- **PA6/HDPE (25/75) blendek** statikus mechanikai tulajdonságai 3t% MMT, valamint 1% PEGMA és 3%MMT hatására növekedtek (húzó és hajlító modulusz egyaránt:18-20%), míg az ütőszilárdság jelentősen csökkent.
- 0,5% PEGMA nem, vagy csak kis mértékben növelte a szakító, ill. hajlító tulajdonságokat, viszont a dinamikus hatással szembeni ellenállás 23%-kal javult. 1% nanoásvány alkalmazása kapcsolóanyag nélkül is kedvezően befolyásolta az ütte-hajlító szilárdságot, míg a statikus mechanikai tulajdonságokat nem, vagy csak kis mértékben javította.
- **PA6/HDPE (75/25) blendeknél** az előzőekhez hasonló tendenciát tapasztaltunk, a folyóképesség azonban a kapcsolóanyag és a nanoanyagok bekeverésével minden esetben csökkent.
- A folyóképességet **mindkét arányú mátrixú blendeknél** az 1%-ban bekevert nanoanyagok külön-külön, illetve egymással kombinálva kis mértékben javították, míg az összes többi esetben kisebb értéket mértünk.

- A PEGMA hatása általában ellentétes volt a kétfajta blend csoportra, alapvetően a húzó vizsgálat hatására, feltételezhetően a kapcsolóanyag polietilén alapjának köszönhetően.

A további kísérletek során szeretnénk megvizsgálni más kémiai kapcsolóanyagok hatását a polimer (nanokompozit) blend tulajdonságaira, illetve a már előállított szén-nanocsővel társított PA6/HDPE blend tulajdonságait fogjuk vizsgálni.

Tervezzük továbbá a blendek mikroszerkezetének tanulmányozását pásztázó elektronmikroszkóppal.

Irodalomjegyzék

- Andó M.* [2010]: Műszaki műanyag kompozitok fejlesztése mezőgazdasági gépészeti alkalmazásokhoz. Doktori értekezés, Gödöllő: Szent István Egyetem
- Bánhegyi Gy.* [2007]: Anyagfejlesztés: hőre lágyuló műanyagok és kompozitok a nemzetközi kiállításokon
<http://www.muanyagipariszemle.hu/2007/01/anyagfejlesztes-hore-lagyulo-muanyagok-es-kompozitok-a-nemzetkozi-kiallitasokon-02.pdf> (letöltve: 2011. október 04.)
- Bocz K.* [2008]: Nanorészecskék alkalmazása tűzgátló bevonatokban, Szakdolgozat, BMGE
- Cong P. –F. Xiang–X. Liu–T. Li* [2008]: Effect of crystalline form on the tribological properties of PA46/HDPE polyblends, *Wear*, Volume 265, Issues 7-8, 20 September 2008, Pages 1106-1113
- Czigány T.* [2007]: Polimer kompozitok - Áttekintés, *Műanyag és gumi*, 2007, 44. évfolyam, 5. szám
- Czvikovszky T.–Nagy P.–Gaál J.* [2007]: A polimertechnika alapjai, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (BME), Polimertechnika Tanszék
- Hargitai H.* [2008]: Polimer Nano-Kompozitok
<http://www.matsci.uni-miskolc.hu/nanotech/letoltes/HargitaiHPolimerNano.pdf> (letöltve: 2011. október 21.)
- Hargitai H* [2011]: Nanotechnológiai anyagok és eljárások járműipari alkalmazási lehetőségeinek elemzése, Kutatási jelentés, SZE
- Keczáné Ü. A.* [2011]: Polimer alapú nanorendszerek előállítása és vizsgálata, Doktori (PhD) értekezés, Debreceni Egyetem, Kémiai Tudományok Doktori Iskola
- Lehoczki L.* [2002]: Nanokompozitok előállítása, szerkezete, éghetősége és alkalmazása, BME-OMIKK- Műanyagok alkalmazása, 2002/5, 25-33.
- Mallick S. –B. B. Khatua* [2011]: Morphology and properties of nylon6 and high density polyethylene blends in absence and presence of nanoclay, *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 121, Issue 1, pages 359-368, 5 July 2011
- Mészáros L.* [2010]: Polimer mátrixú nanokompozitok fejlesztése, Doktori (PhD) értekezés, Budapesti Műszaki Egyetem, Polimertechnika Tanszék
- Szabó F.* [2005]: A kompozitok piaci helyzete, internetes segédanyag

<http://www.muanyagipariszemle.hu/2005/02/a-kompozitok-piaci-helyzete-16.pdf>

(letöltve: 2011. október 21.)

US geological survey open-file report 01-041: <http://pubs.usgs.gov/of/of01-041/html/docs/clays/seppaly.htm> (2011. 10.21.)

Újsághy Zs.–Lukács P. [2010]: Gépjárművek Műszaki Előírásrendszerei: Alkatrészek, anyagok, recycling. Budapesti Műszaki Egyetem, Gépjárművek Tanszék

<http://www.veab.mta.hu/Segedlet/CNT.pdf> (2011.09.29)

<http://www.min.uni-bremen.de/minpetro/beermann/forschung.en.html> (2011.10.01.)

<http://asvanyok.freeblog.hu/archives/2011/05/07/Montmorillonit/> (2011.10.08.)