

OTDK-dolgozat

Polipropilén nanokompozitok fejlesztése

Név: Gáli Dávid

Konzulens: Dr. Hargitai Hajnalka

Szak: Gépészmérnöki (BSc)

Szakirány: Gépgyártás technológia

Évfolyam: 9. félév

Kézirat lezárása: 2014.11.05

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	4
2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS	5
2.1 Műanyagok	5
2.1.1 Hőre nem lágyuló műanyagok.....	5
2.1.2 Hőre lágyuló (termoplasztikus) műanyagok	6
2.1.3 A műanyagok előnyei	6
2.1.4 A műanyagok hátrányai	7
2.2 Műanyag nanokompozitok	7
2.2.1 Montmorillonit (MMT)	8
2.2.2 Kémiai kapcsolóanyag.....	10
2.2.3 A nanokompozitok előállítása.....	11
2.2.4 A nanokompozit szerkezete	12
2.2.5 Nanokompozitok szerkezetének vizsgálata	13
2.2.6 Korábbi eredmények.....	13
3. ALAPANYAGOK, KOMPOZIT ELŐÁLLÍTÁS.....	15
3.1 Anyagok.....	15
3.2 Mechanikai őrlés.....	16
3.3 Extrudálás	17
3.4 Fröccsöntés	20
4. VIZSGÁLATOK.....	21
4.1 MFI (Melt Flow Index/ Folyási mutató szám) mérés.....	21
4.2 Szakítóvizsgálat.....	22
4.3 Hárompontos hajlító vizsgálat.....	23
4.4 Ütővizsgálat.....	24
5. KIÉRTÉKEELÉS	25
5.1 MFI Folyási mutatószám.....	25
5.1.1 Montmorillonit hatása a polipropilénre	25
5.1.2 Kapcsolóanyag hatása a nanokompozitra.....	26
5.1.3 MMT 20A és MMT 93A és őrlésének hatása a polipropilénre	27
5.2 Hárompontos hajlító vizsgálat.....	28
5.2.1 Montmorillonit hatása a polipropilén jellemzőire	28
5.2.2 Kapcsolóanyag hatása a nanokompozitra.....	30
5.2.3 MMT 20A és MMT 93A és őrlésének hatása a polipropilénre	31

5.3 Szakítóvizsgálat.....	33
5.3.1 Montmorillonit hatása a polipropilénre	33
5.3.2 Kapcsolóanyag hatása a nanokompozitra.....	34
5.3.3 MMT 20A és MMT 93A és őrlésének hatása a polipropilénre	35
5.4. Ütve-hajlító vizsgálat.....	37
6. ÖSSZEGZÉS.....	39
7. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	40
8. IRODALOMJEGYZÉK:	41

ÁBRAJEGYZÉK

1. ábra. Hőre nem lágyuló polimer termékek	5
2. ábra. Hőre lágyuló polimer termékek	6
3. ábra. Montmorillonit agyagszerű megjelenése és görbület pikkelyes kristályai [10]	7
4. ábra. Montmorillonit szerkezete	8
5. ábra. Montmorillonitról készült elektronmikroszkópos felvételek. [5]	9
6. ábra. Az in situ polimerizációs folyamat [9]	11
7. ábra. Az oldószeres előállítás (a fekete pontok az oldószer molekulák) [9]	11
8. ábra. Az ömledékes előállítás [9]	12
9. ábra. Lehetséges polimer/réteges szilikát szerkezetek [9]	13
10. ábra. Szegvari Attrior 01HD/01HDDM	16
11. ábra. Montmorillonit ásvány az őrlés után	16
12. ábra. LAB-Tech LHFS 1 Scientific típusú extruder	17
13. ábra. Extruder kezelőfelülete	17
14. ábra Extruder fűtőzónák hőmérséklete	18
15. ábra. Hűtő-, szárítóegység és az őrlő egység	18
16. ábra. Extrudálással előállított kompozit granulátum	19
17. ábra. Fröccsöntőgép részegységei	20
18. ábra. Fröccsöntő gép és a szerszám	20
19. ábra. CEAST Kapilláris plasztométer	21
20. ábra. Szakító próbatest geometriája [17]	22
21. ábra. Oszlopos szakítógép	22
22. ábra. Hárompontos hajlító gép	23
23. ábra Charpy-féle vizsgálat és a próbatest [17]	24
24. ábra. Montmorillonit hatása (MVR)	26
25. ábra Kapcsolóanyag hatása (MVR)	26
26. ábra. C20A és 93A MVR diagramja	27
27. ábra. 1% MMT 15A polimer nanokompozit hajlító diagramja	28
28. ábra. Hajlító rugalmassági modulus diagram (MMT-15A)	29
29. ábra. Határhajlító feszültség diagram (MMT-15A)	29
30. ábra. Hajlító rugalmassági modulus (PPgMA)	30
31. ábra. Határhajlító feszültség (PPgMA)	30
32. ábra. Hajlító rugalmassági modulus (20A, 93A)	31
33. ábra. Határhajlító feszültség (20A, 93A)	32

34. ábra. 1% MMT 15A polimer nanokompozit próbatestek szakító görbéi	33
35. ábra. Húzó modulus diagram (MMT15A).....	33
35. ábra. Szakító diagram (PPgMA)	34
36. ábra. Húzó modulus diagram (PPgMA).....	34
37. ábra. Szakítószilárdság diagram (PPgMA)	35
38. ábra. Húzó modulus diagram (C20A, C93A)	35
39. ábra. Szakítószilárdság diagram (C20A, C93A)	36
40. ábra. Ütve hajlító szilárdság 1/2 (a_{cN}).....	37
41. ábra. Ütve hajlító szilárdság eredmények az őrlés hatására (a_{cN}).....	38

TÁBLÁZATJEGYZÉK

1. Táblázat. Kapcsolóanyagok és gyártók	10
2. Táblázat. Anyagösszetételek	15
3. Táblázat. MMT 15A hatása a polipropilénre (MVR).....	25
4. Táblázat. Kapcsolóanyag hatása a nanokompozitra (MVR).....	26
5. Táblázat. MMT 20A, MMT 93A tisztán és őrlve (MVR)	27
6. Táblázat. Montmorillonit(15A) hatása a polipropilénre (Hajlító)	28
7. Táblázat. Kapcsolóanyag hatása a nanokompozitra (Hajlító).....	30
8. Táblázat. MMT 20A, MMT 93A tisztán és őrlve (Hajlító)	31
9. Táblázat. MMT 15A hatása a polipropilénre (Szakító)	33
10. Táblázat. PPgMA hatása a nanokompozitra (Szakító).....	34
11. Táblázat. MMT 20A, MMT 93A tisztán és őrlve (Szakító)	35
12. Táblázat. Ütve-hajlító vizsgálat eredményei (C15A).....	37
13. Táblázat. Ütve-hajlító vizsgálat eredményei (C20A, C93A)	38

1. BEVEZETÉS

Az elmúlt évtizedekben hatalmas fejlődésen ment keresztül a műanyagipar. Nem csak Európában, Magyarországon is számos intézmény foglalkozik ezeknek az anyagoknak a kutatásával, fejlesztésével. Rendkívül fontos szerepet töltenek be a műszaki életben, és ennek a nagymértékű térhódításának oka elsősorban a költséghatékony előállíthatóság, a jó anyagtulajdonságok és a nagymértékű újrahasznosíthatóság. Gyakorlatilag nem lehet olyan területet találni, ahol ne fordulna elő műanyag valamilyen formában és az idő előrehaladtával ez a kör tovább bővül [1]. A legelterjedtebb műanyagok a hőre lágyuló, termoplasztikus műanyagok, amelyeket a vegyipar állít elő. Széles körben használják a csomagoló-, autó- és textiliparban [2]. A műanyagokkal szemben támasztott magas szintű elvárások újabb és újabb kompozitok (társított anyagok) kifejlesztését teszik szükségessé, mivel az igényeket sokszor nem lehet egyetlen anyagfajtaival (pl. polimerrel) kielégíteni. A társított anyagok fejlesztésének célja az egyes tulajdonságok javítása, pl. a hőállóság, gázzáró képesség, optikai- és mechanikai tulajdonságok. A legújabb társított műanyagtípusok a szerkezeti anyagok következő generációja, a nano anyagokkal erősített kompozitok [1]. A nanoszerkezetű anyagok tudománya és a nanotechnológia fejlesztésének jelentősége az utóbbi évtizedekben igen csak megnőtt, nem csak a műszaki, fizikai, hanem a biológiai és orvostudományi területeken is. A nanoméretű, illetve nanoszerkezetű anyagokat ma egyre szélesebb körben alkalmazzák a műanyagok erősítésére [2]. Felhasználási területük a hagyományosan erősített műanyagokéra jellemző, mint például az autóipar számára gyártott gépkatrészek, a sporteszközök, építőipar, szórakoztató elektronikai cikkek gyártása, vagy például az hadi- és repülőipar. Annak ellenére, hogy néhány nanokompozit esetében valóban kimagasló tulajdonságokat sikerült elérni, alkalmazásuk mégis korlátozott, és a nagy ipari áttörés még mindig várat magára [1].

Pályamunkámban azt vizsgáltam, hogy a H145F PP polipropilén tulajdonságait milyen mértékben befolyásolták a réteges szerkezetű agyagásványok, és a komponensek közötti kémiai kötés kialakulását elősegítő kapcsolóanyagok. Végül elemeztem, hogy a mechanikai őrléssel finomított agyagásványok eredményezhetnek-e további javulást az anyag tulajdonságait illetően. A kutatás célja az volt, hogy olyan kompozitot állítsunk elő, amelynek a mechanikai tulajdonságai javulnak a mátrix anyagként alkalmazott polipropilénhez képest.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

A szakirodalmi áttekintés meghatározó része volt a kutatások előkészítésének. A vizsgálatok megkezdése előtt törekedtem a lehető legmélyebben belemerülni a témához fűződő tanulmányokba, hogy tisztább rálátással, hiteles méréseket készíthessek. Az így szerzett ismeretek alapján végeztem el az alapanyagok előállítását, a vizsgálatokat és a kiértékelést.

2.1. Műanyagok

A műanyagok olyan polimerek, amiket kis moltömegű anyagokból, mesterséges úton állítanak elő. Szerves vegyületek, általában propénből (szerves vegyület: C_3H_6), nagy nyomáson és hőmérsékleten katalizátorok (például $TiCl_4$) segítségével [12,21]. Az iparban való felhasználhatóság szempontjából egyik legfontosabb jellemző, a hővel szembeni viselkedésük. Ezek alapján 2 csoportot különböztetünk meg: hőre lágyuló és hőre nem lágyuló műanyagok osztályát.

2.1.1 Hőre nem lágyuló műanyagok

A hőre nem lágyuló műanyagok feldolgozásuk során csak egyszer alakíthatók plasztikusan. A térháló sűrűségtől függően megkülönböztetünk duromereket és elasztomereket. Az elasztomerek ritka térhálós molekula elrendezéssel jellemezhetők, ennek köszönhetően rugalmasak. Ha a hőbevitel során közölt hő eléri a műanyagok bomlási hőjét, a láncszerkezetek közötti kötések sérülnek, a műanyag bomlik (elszenesedik). Ilyen anyagok például a PUR, szilikon vagy a sztirolbutadien gumi [12] (1. ábra).



1. ábra. Hőre nem lágyuló polimer termékek

2.1.2. Hőre lágyuló (termoplasztikus) műanyagok

Olyan láncmolekulákból épülnek fel, amelyek között gyenge másodlagos kémiai (Van der Waals, dipólus erő) van [6]. Ennek köszönhetően könnyen alakíthatók, hőbevitellel lágyíthatók, megolvasztásuk és szilárdításuk reverzibilis, többszörösen megismételhető. Ilyen anyagok pl. a polipropilén (PP), a polietilén (PE) vagy a PVC. Az ipari műanyagok közel 85-90%-át teszik ki. Ezek az anyagok részben kristályos, nem elágazó szerkezetűek, kétfázisúak: amorf + kristályos, amelyek propilén monomer egységekből épülnek fel [13]. A műszaki gyakorlatban előnyösen kihasználható a jó víz-, vegyszer-, és korrózióálló képességük (2. ábra). Kompozitjaikkal a járműiparban is találkozhatunk: gépkocsi alkatrészek: ütköző, műszerfal, ventilátorlapát [12].



2. ábra. Hőre lágyuló polimer termékek

2.1.3. A műanyagok előnyei

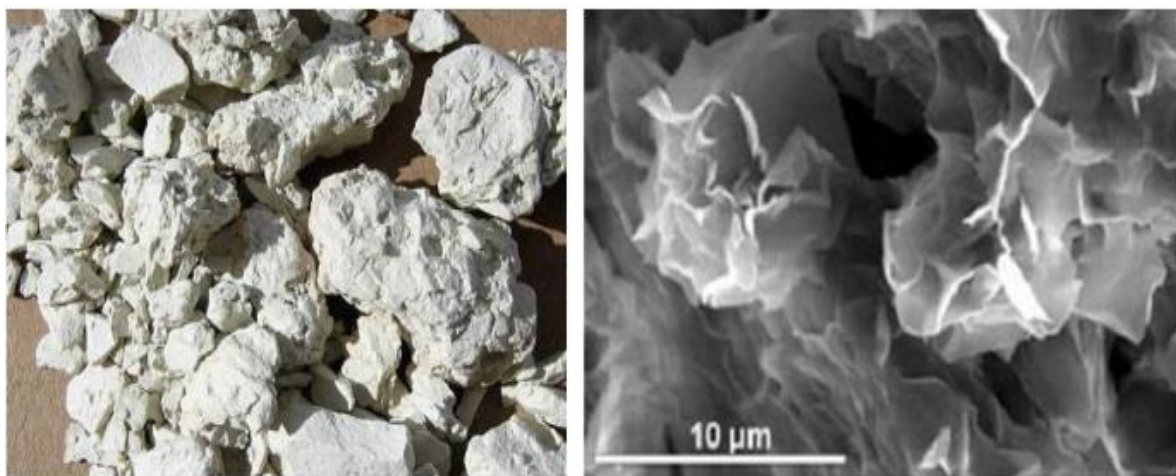
- Jellemzően kis sűrűség ($\sim 1200\text{-}1400\text{kg/m}^3$), ami súlycsökkentés szempontjából lényeges tulajdonság
- Változatosak a mechanikai tulajdonságaik, léteznek kemény, nagyszilárdságú, illetve nagy nyúlással rendelkező műanyagok (Pl.: LDPE, HDPE)
- Jó elektromos szigetelők
- Kiváló a vegyszerálló képességük, ebből kifolyólag kedvelt alapanyaga a vegyszertartályoknak
- Szigetelőképességük szerint lehetnek zárt/nyílt pórusú műanyagok. Mindkét fajta jó hőszigetelő
- Színezhetőek
- Könnyen megmunkálható és újrahasznosítható [18].

2.1.4. A műanyagok hátrányai

- Hővel szembeni ellenállásuk kedvezőtlen
- Gyors az öregedési hajlamuk, az időjárásnak és az UV sugárzásnak kitett termékek rövid élettartamúak
- Kicsi a hajlító merevségük (szokványos műanyagok rugalmassági modulusa az acélbetéteknek kb. 70%-a)
- Nyomásérzékenyek, ezért a kis felületen történő erőátadást kerülni kell
- Környezetszennyezés szempontjából károsak, mivel nagyon lassan bomlanak le [18].

2.2. Műanyag nanokompozitok

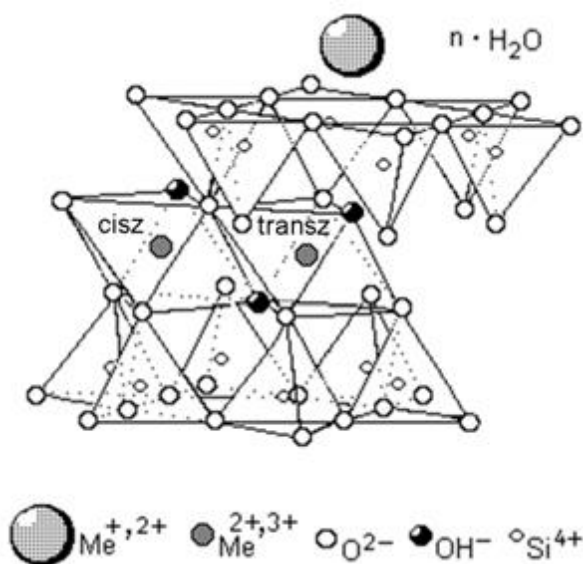
A polimer nanokompozit egy olyan erősített műanyag rendszer, amelyben a folytonos polimer fázisban legalább egy dimenzióban nanoméretű (1-100nm) töltőanyag található. Ez a töltőanyag általában szintetikus vagy természetes alapú agyagásvány, leggyakrabban montmorillonit, (3. ábra) ritkább esetben grafén, nanoméretű szál, cellulózból, szénből vagy fém-dioxidból. A nanoásványoknak a jellegzetessége a réteges szerkezeti felépítésük. A nanokompozit előállítása során ezeket a lemezeket megpróbálják a lehető legnagyobb mértékben fellazítani (eltávolítani egymástól), hogy a polimermátrix minél nagyobb mértékben a rétegek közé juthasson. Ha a „beépülés” tökéletlen, vagy nem alakul ki a megfelelő kötés a két anyag között, akkor a várt erősítő hatás elmarad [4]. Ennek elkerülése érdekében alkalmaznak különböző kémiai kapcsolóanyagokat. A műanyagok viszonylag alacsony szakítószilárdságát az erősítőanyag nagymértékben növelheti, emellett túlzott ridegédést eredményezhet [5].



3. ábra. Montmorillonit agyagszerű megjelenése és görbület pikkelyes kristályai [10]

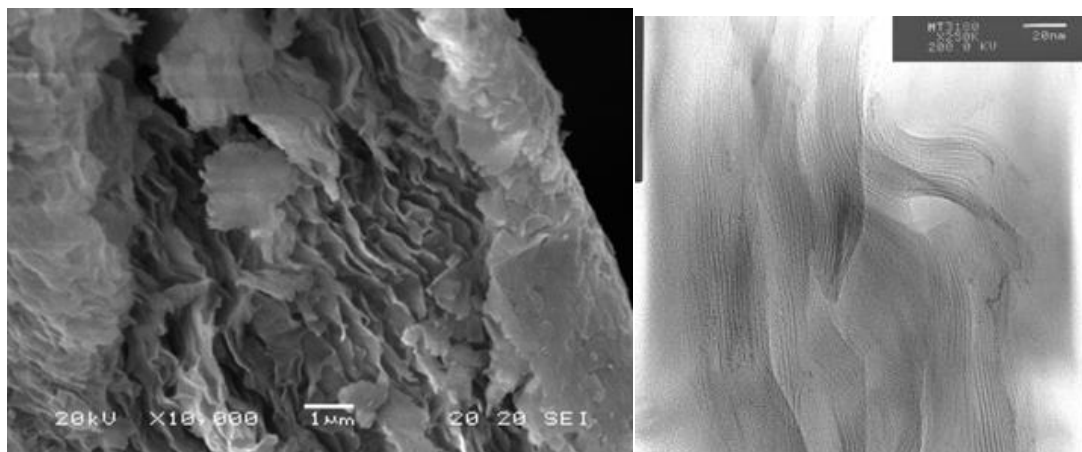
2.2.1. Montmorillonit (MMT)

Polimer kompozitok esetén az egyik legszélesebb körben alkalmazott nanoméretű erősítőanyag, amely monoklin kristályrendszerű, kőzetalkotó rétegszilikát agyagásvány. Ezek az agyagok többnyire finomszemcsések [14] a földkéreg 5%-át felépítő magmás, metamorf kőzetalkotói [10]. Lemezes szerkezetű, melyek vastagsága körülbelül 1nm, míg a másik két dimenziója 1000-1500nm körül van [5]. (4. ábra) Szerkezetének köszönhetően egy igen nagy felület biztosítja a mátrix és az erősítőanyag közötti kapcsolódást, a terhelés átadását, ami nagymértékben javíthatja a mechanikai tulajdonságait, csekély 1-2%-os jelenléte az anyagban már jelentős javulást eredményez, illetve kis töltési fok mellett is nő a termikus stabilitás és csökken az éghetőség [9]. Ráadásul igen nagy mennyiségben, egyre kedvezőbb áron kaphatók.



4. ábra. Montmorillonit szerkezete

További lényeges tulajdonsága, hogy a lemezek közötti távolsága nagynak számít (~1nm) a többi rétegszilikáthoz képest, így sokkal könnyebben tud a rétegek közé víz, vagy más anyag adszorbeálódni. [11] A lemezek alumínium, oxigén, hidrogén és szilícium atomokat tartalmaznak, hármas rétegződésű rácsot képezve. Az MMT lemezei ionos kötással kapcsolódnak egymáshoz, amit nehéz felbontani. [5] Az 5. ábrán a MMT elektronmikroszkópos felvételei láthatók.



5. ábra. Montmorillonitról készült elektronmikroszkópos felvételek. [5]

Megjegyzés:

Magyarország számos területén nagy mennyiségben fordulnak elő ezek az anyagok, többek között a Dunántúlon és az Alföldön is [14].

2.2.2. Kémiai kapcsolóanyag

A kémiai kapcsolóanyagok elsődleges feladata a polimermátrix és a töltő-, erősítőanyag közötti határfelületi adhéziós kötés javítása. A kompozithoz való adagolás következtében számos jellemzőjére hatással van. Többek között javítja a kompozit végtermék ütő-, húzó-, és szakítószilárdságát, rugalmasságát, nyúlási képességét. Kisebb vízfelvételt eredményez, valamint megtartja a polimermátrix mechanikai jellemzőit, illetve elősegíti annak minél kisebb mértékű csökkenését. Az iparban legáltalánosabban használt kapcsolóanyagok a maleinsav anhidriddel módosított poliolefinok, például PEgMA vagy a PPgMA. Ezeket a kapcsolóanyagokat az 1. táblázatban mutatom be [20].

PP mátrixú WPC-hez ajánlott kapcsolóanyagok	Gyártók
Liconene PP MA 7452 TP	Clariant
Liconene PP MA 6452 TP	Clariant
Licomont	Clariant
Oravec AR 504	Arkema
Polybond PB 3200	Chemtura (Crompton)
Epolene E-43	Westlake Chemical Corporation
Eastman G 3003	Eastman
Eastman G 3015	Eastman
Doverbond DB 4300	Dover
Bondyram 1001	Polyram
Bondyram 1004	Polyram
Scona TPPP 8112 FA	BYK-Chemie GmbH (Kometra)
Scona TPPP 8112 GA	BYK-Chemie GmbH (Kometra)
Fusabond MD-353D	DuPont

1. Táblázat. Kapcsolóanyagok és gyártók

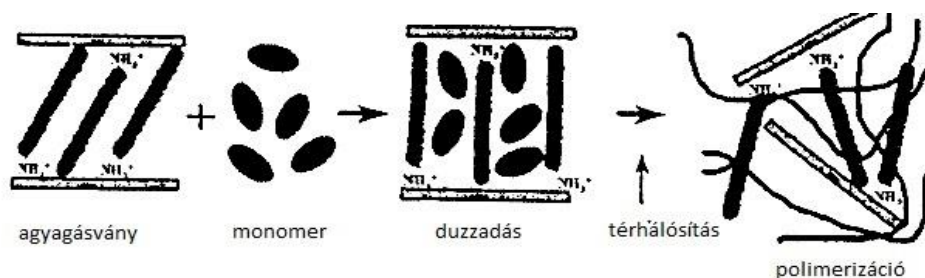
A modern technológiai fejlesztéseknek köszönhetően már metallocén katalizátorral előállított viaszokkal is értek el jó eredményeket [20]. Vizsgálataink során az elsődleges célunk a polimer kompozit mechanikai tulajdonságainak javítása, ennek fényében néhány összetétel esetén Polybond 3200 típusú kapcsolóanyagot alkalmaztunk.

2.2.3. A nanokompozitok előállítása

A nanokompozitok előállításának számos módja létezik, amelyet a nanorészecskék típusa mellett leginkább az befolyásol, hogy a mátrixanyag monomer, oligomer vagy polimer formában van jelen [5].

1) In Situ polimerizáció:

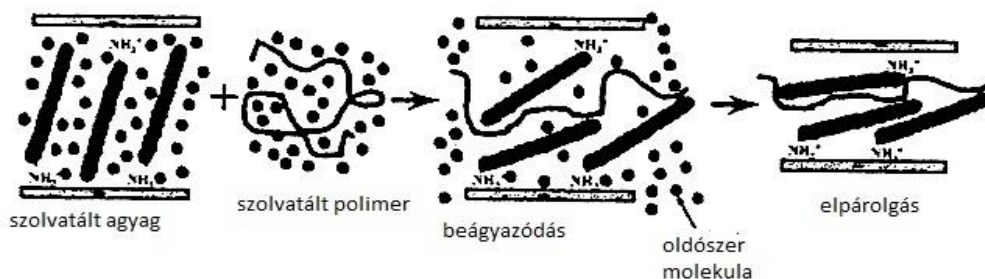
A módosított szilikátok a folyékony monomerben, vagy a monomer oldatban duzzadnak. Ez a monomer a szilikát rétegek közé beépül, és itt megy végbe a polimerizációs hő, iniciátor (kémiai reakciót kiváltó anyag, mint például a ciklohexanon-peroxid [8]) vagy sugárzás hatására. Az iniciátor a rétegek között helyezkedik el, ami a 6. ábrán látható [9].



6. ábra. Az in situ polimerizációs folyamat [9]

2) Oldószeres módszer:

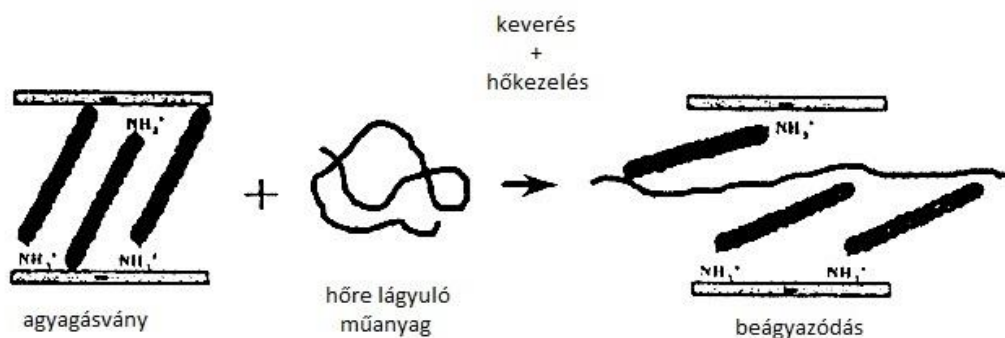
Az eljárás lényege, hogy poláris oldószert használnak. Maga az eljárás nagyon hasonlít az előző polimerizációhoz. A poláris oldószerben az agyagrészecskék megduzzadnak, és ehhez az oldalhoz adják az oldott polimert, amely beékelődik az agyagrétegek közé. Utolsó lépésben elpárologtatják az oldószert. Az eljárás előnye, hogy kis polaritású, vagy egyáltalán nem poláris polimer alapú nanokompozitokat lehet előállítani. Hátránya, hogy előállítása során sok oldószert kell felhasználni [9] (7. ábra).



7. ábra. Az oldószeres előállítás (a fekete pontok az oldószer molekulák) [9]

3) Ömledékes eljárás:

Ebben az eljárásban hőre lágyuló polimereket alkalmaznak. Első lépésben ömledék állapotba hozzák a polimert, majd agyagásványt kevernek hozzá. Ennek következtében jön létre az optimális polimer-agyagrészecske kapcsolat (8. ábra). A beágyazódás (interkaláció) során a polimerlánc entrópiája jelentősen lecsökken. Az eljárás egyre elterjedtebb az iparban, mivel a gyártás extrudálással sikeresen megvalósítható, és a mátrixanyagként használható polimerek skálája igen széles [9].



8. ábra. Az ömledékes előállítás [9]

Polimer nanokompozitok előállításánál az egyik legnagyobb veszély, a nanorészecskék aggregálódási hajlama. Ez azt jelenti, hogy nanorészecskék nem keverednek el homogén diszperz módon, aggregátumok maradhatnak a kompozitban, így nem tudják kifejteni várt hatásukat, sőt a mechanikai tulajdonságokat is előnytelenül befolyásolhatják [5].

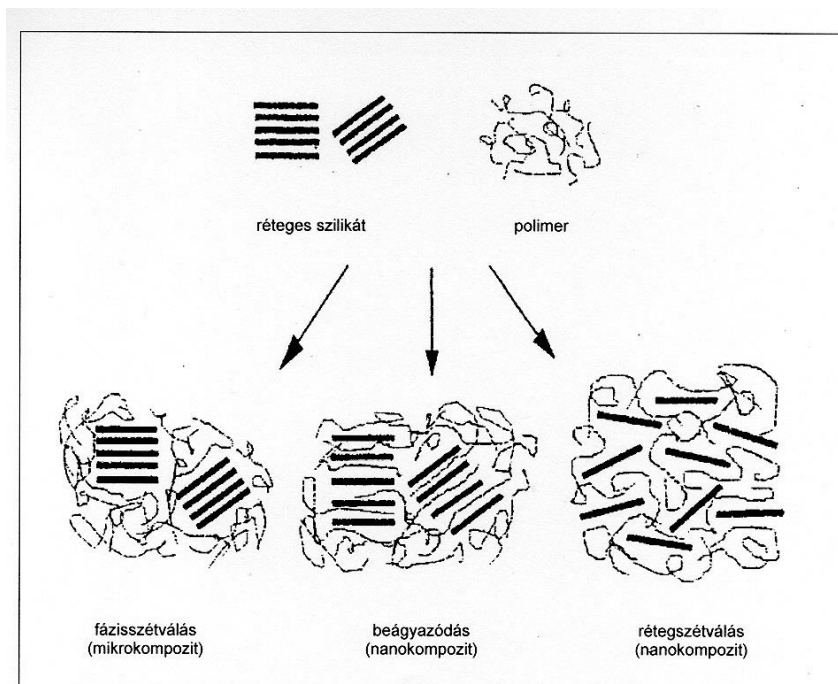
2.2.4. A nanokompozit szerkezete

Ha réteges nanoanyagokat polimerben diszpergálnak (elkevernek) a komponensek természetétől függően a kompozitoknak három fő típusa alakulhat ki, amit az 9. ábra szemléltet: [9]

1. Mikrokompozit szerkezet abban az esetben jön létre, ha a polimer nem tud beágyazódni a rétegszilikátok lemezei közé. Ez a kompozit a mikrokompozitokhoz hasonló tulajdonságokkal rendelkezik, de kevésbé hatékony a kis erősítőanyag tartalom miatt. [9]

2. Beágyazódás, azaz interkaláció esetében a polimerláncok beágyazódnak a rétegszilikátok közé („szendvicsszerkezet”) és azokat eltávolítják bizonyos mértékben egymástól. [9]

3. Rétegszétváláskor (exfoliáció) a szilikátlemezek eltávolodnak egymástól és egyenletesen elkeverednek a polimer mátrixban (diszpergálódnak), ezáltal a lemezek a teljes felületükkel érintkeznek a polimer anyaggal és jelentősen növekedhet az erősítő hatás. [9]



9. ábra. Lehetséges polimer/réteges szilikát szerkezetek [9]

2.2.5. Nanokompozitok szerkezetének vizsgálata

A vizsgálatokat alapvetően kétféle eljárással végezhetik. Az XRD (röntgendiffrakció) a rétegek közötti távolság alapján minősíti meg az interkalált szerkezetet. A polimerek beágyazódása növeli a rétegek közötti távolságot. A kialakult szerkezetet, a rétegsztválás mértékét TEM (transzmissziós elektronmikroszkóp) vizsgálattal ellenőrzik. [9]

2.2.6. Korábbi eredmények

A korábbi években számos kutatóintézet végzett hasonló, speciális szerkezetű nanoméretű töltőanyagokkal polimer kompozit fejlesztési kísérleteket.

A kanadai Montell cég a PP 6100SM típusú polipropilént alkalmazta mátrixanyagként, amelyhez két kapcsolóanyagot, a mailsav-anhidriddel ojtott polipropilént (PPgMA) azaz Polybond 3150-t, valamint Epolene 43-t (MA9K) adagoltak. Az általuk felhasznált nanoanyag Cloisite 15A, illetve 30B típusú agyagásvány volt. Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal igazolták, hogy a Cloisite 15A egyenletesebben oszlott el a kapcsolóanyag jelenlétében és az agyag agglomerátumok mérete csökkent. A húzó-, és hajlító tulajdonságait a kapcsolóanyag nem befolyásolta, a hajlító tulajdonságokban kismértékű növekedést tapasztaltak. Megállapították, hogy az ütőszilárdság erősen függ a kapcsolóanyag típusától és a feldolgozás módjától [4].

A shanghai egyetemen hasonló kutatásokat végeztek azzal a különbséggel, hogy a polipropilén mátrixként Kínában gyártott kopolimert (J340, 10% etiléntartalommal) alkalmaztak, kapcsolóanyagként ugyan úgy PPgMA-t, nanoagyag esetében pedig alkilammóniummal kezelt montmorillonitot. További újítás, hogy mindezen anyagok mellé ütésállóságot növelő metallocén katalizátorral előállított poliolefin elasztomert (POE – Engage 8150) is adagoltak. Megállapították, hogy az exfoliáció sikeres volt, és így az agglomerátum mérete 100nm alá csökkent. [4]

A kopolimer hatására ugyan csökkent a szilárdság és a modulus, de növekedett az ütésállóság. A nanoagyag alkalmazása kis mértékben növelte a szilárdság és a modulus értékeit, míg a PP eredeti ütésállósága 11-szeresére nőtt, ha 3% montmorillonitot, 1% maleinsavval ojtott polipropilént és 15% etilén/oktén kopolimert keverték hozzá. [4]

Dr. Hargitai Hajnalka és Ibriksz Tamás a kutatásaikban HDPE/PA6 polimer blendeket állítottak elő és vizsgálták montmorillonit és szepiolit agyagásványok, valamint PEGMA tulajdonságmódosító hatását. Megállapították, hogy a montmorillonit hatékonyabb a mechanikai tulajdonságok javításában és 1% kapcsolóanyag csak kis mértékben eredményezett további tulajdonság növekedést a statikus jellemzőkben, míg az ütve hajlító szilárdság nagymértékben csökkent a mátrix anyaghoz képest [23] Mivel polimer nanokompozitokban a kulcskérdés a megfelelő rétegszétválás és elkeveredés biztosítása, ezért nemcsak kémiai, de fizikai módszerekkel is igyekeznek ennek kedvezőbb feltételeit megteremteni.

Az elmúlt évtizedben számos kutató foglalkozott a montmorillonit rétegtávolságának növelésével nagy energiájú mechanikai őrléssel [25-30]. Frost et al. azt találta, hogy az interkaláció foka csökkent az őrlési idő növelésével kaolinit esetében [25], míg egy másik kísérletnél az agyagásvány részecskék agglomerálódását tapasztalták [26]. Ramadan et-al. vizsgálatai során megállapította, hogy az őrlés hatékony eszköze lehet az exfoliációnak [30]. Hargitai és Ibriksz kompaundálás előtt a montmorillonit mechanikai őrlésével további növekedést értek el a szakító és hajlító jellemzőknél, míg az ütve-hajlító szilárdság kis mértékben csökkent [24].

3. ALAPANYAGOK, KOMPOZIT ELŐÁLLÍTÁS

A szakirodalmi áttekintés után ismertetem a kísérlet során alkalmazott anyagokat, az előkészítés módszereit, az ezekhez szükséges berendezéseket és a hozzájuk tartozó technológiai paramétereket, illetve a vizsgálathoz szükséges próbatestek tulajdonságait, geometriai méreteit.

3.1 Anyagok

A kísérletek során vizsgált nanokompozitok mátrixanyagként a H145F típusú, polipropilént használtunk granulátum formájában. Nanoszerkezetű töltőanyagként különböző kémiai kezelést kapott (organofilizált) lemezes szerkezetű rétegszilikátot, montmorillonitot alkalmaztunk:

- MMT Cloisite 15A,
- MMT Cloisite 20A és
- MMT Cloisite 93A

Az kémiai kezelés célja ezeknél az anyagoknál a rétegtávolság növelése: C15A: 31,5 Å, C20A: 24,2 Å, C93A: 23,6 Å. (Ångström)

C20A és C93A anyagok esetében mechanikai őrlést is alkalmaztam kompaundálás előtt, melynek részleteit a következő fejezetben mutatom be.

A mátrix, és a töltőanyag elkeveredésének javulása érdekében maleinsav anhidriddel ojtott polipropilént (PPgMA), kereskedelmi nevén Polybond 3200-es kémiai kapcsolóanyagot adagoltam 1, 3 és 5 tömeg%-os arányban. Bekeverésnél 1,3 és 1,5kg mátrixanyagot használtam fel az egyes kompozitokhoz, ehhez kevertem be az adalékokat az fentebb említett arányokban. Az előállított anyagok összetételét a 2. táblázat tartalmazza.

Adag	PP (%)	MMT (%)			PPgMA (%)	Őrlési idő (min)
		15A	20A	93A		
1	100					
2		1				
3		3				
4		5				
5		3			1	
6		3			3	
7		3			5	
8			3		1	
9				3	1	
10			3		1	3x5
11				3	1	3x5

2.Táblázat. Anyagösszetételek

3.2 Mechanikai őrlés

A montmorillonit őrléséhez egy Szegvari Attrior 01HD/01HDDM típusú (10. ábra) berendezést használtunk. Célja a rétegtávolság növelése, ezáltal az interkaláció és az exfoliáció elősegítése volt. A technológiai paramétereket a szakirodalom áttekintése alapján határoztam meg. A gépre rögzíthető rozsdamentes acél őrlőtégely mérete 1400cm^3 , melyben szintén rozsdamentes, $3/16''$ átmérőjű acél őrlőgolyókat kell behelyezni. A kísérlet közben vízhűtéssel igyekeztem mérsékelni a Cloisite 20A és a Cloisite 93A típusú töltőanyagok túlmelegedését, továbbá a negyed órás őrlési időt 5 perces időközönként megszakítottuk. Ekkor az anyagot átszűrtük, hogy az őrlőtégely aljára történő letapadás a lehető legkisebb mértékű legyen, és a várt szemcsefinomítás jól látható eredményt produkáljon a mérések során. (11. ábra) Az őrléshez 42g töltőanyagot, és nagyjából 1380g tömegű acél golyót használtam, a keverőszár fordulatszáma 420 1/min volt.



10. ábra. Szegvari Attrior 01HD/01HDDM



11. ábra. Montmorillonit ásvány az őrlés után

3.3. Extrudálás

Az alapanyagok összemérése után extruder segítségével ömledék keveréssel állítottuk elő a vizsgálni kívánt összetételű kompozitokat (kompaundálás). Ennek végrehajtására egy LAB-Tech LHFS 1 Scientific típusú, kétszigás berendezést használtam, ami a 12. ábrán látható.



12. ábra. LAB-Tech LHFS 1 Scientific típusú extruder

Ez egy kompakt gyártósor, amely tartalmaz egy önálló hajtással rendelkező adagoló egységet, az ún. garatot. Itt kellett az alapanyagot betáplálni, majd egy számítógéppel vezérelt panelen beállítani az adagolás sebességét. Ezt követően a bekevert anyag (még szilárd halmazállapotban) tovább haladt az extruder csigákhoz. A csigák szintén önálló hajtással rendelkeznek, melyek paramétereit is az imént említett panelen kellett beállítani, amely a 13. ábrán látható.



13. ábra. Extruder kezelőfelülete

A dupla hajtású csiga, valójában két nagy menetemelkedésű orsó, ami átvezette a megmunkálandó anyagot 11 hevítő zónán keresztül, amelyek szintén külön vezérléssel rendelkeznek. A zónák hőmérsékletét úgy állítottuk be, hogy azok fokozatosan melegítették fel a bekevert anyagot 195°C-tól 220°C-ig. Az egyes zónák beállított hőmérsékleteit a 14. ábra szemlélteti.



14. ábra Extruder fűtőzónák hőmérséklete

A kompozit képlékeny formában hagyja el a fűtőzónát a nyitott szerszámon keresztül. Ezt követően a kompozit a hűtőegységbe érkezik, ez gyakorlatilag csapvízzel történt. A vízzel telt hűtőkádban feszítőgörgők segítségével vezettem végig a kompozit anyagot egy kisebb szárító egységen keresztül. (15. ábra)



15. ábra. Hűtő-, szárítóegység és az őrlő egység

Utolsó lépés a kompozit granulálása. Ez a berendezés a többi egységhez hasonlóan önálló vezérléssel rendelkezik, külön biztonsági kapcsolóval ellátva.

A kompozit szálát egy meghajtott görgőpár húzza be, az őrlőkészhez. Fontos szempont, hogy az egységeken beállított megmunkáló sebességek összehangoltak legyen, különben a kompozit szál elszakadhat, vagy összetapadhat, esetleg beragadhat a gyártás valamelyik szakaszán.



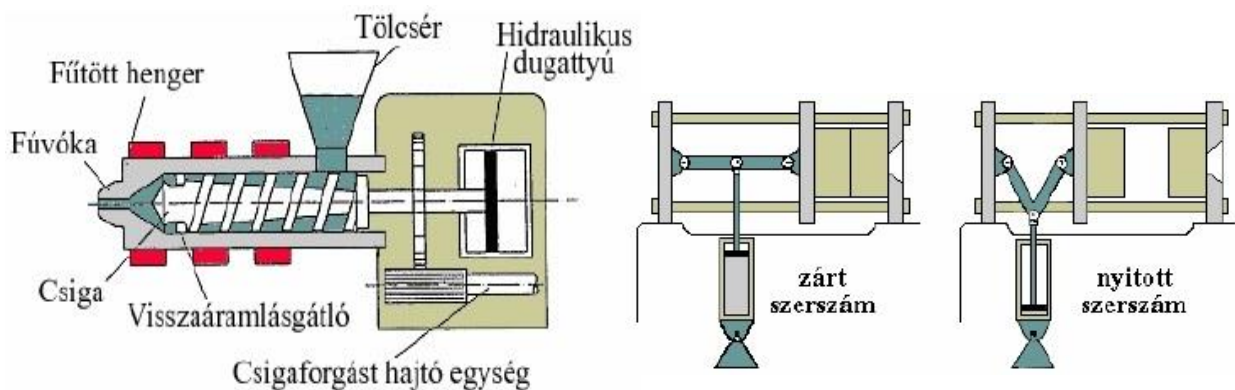
16. ábra. Extrudálással előállított kompozit granulátum

A kész granulátumot (16. ábra) pár napig szárítottuk, hogy a műveletek során a felületre került és ott megmaradt víz elpárologjon.

Az extrudálási technológiához szükséges paramétereket kezdetben a szakirodalmi ismeretek és tapasztalati értékek alapján állítottuk be, majd a kísérlet során szükség szerint változtattuk.

3.4. Fröccsöntés

A vizsgálatokhoz szükséges próbatestek előállításához a Széchenyi István Egyetem ARBURG Allrounder 420C típusú fröccsöntő berendezését használtuk, ez a 18. ábrán látható. A fröccsöntés egy plasztikálási folyamat, amely során a granulátumot a tölcseren keresztül adagoltuk a gépbe, ahonnan a háromzónás csiga behúzó zónájába került. A csiga középső (kompressziós) szakaszában a granulátum megolvadt a hevítésnek és a súrlódásnak köszönhetően, onnan már ömledék formájában a zárt fúvókához (dúzni) kerül [16].



17. ábra. Fröccsöntőgép részegységei

A szerszámba történő befroccsöntést egy hidraulikus dugattyú biztosítja. [16]



18. ábra. Fröccsöntő gép és a szerszám

4. VIZSGÁLATOK

4.1. MFI (Melt Flow Index/ Folyási mutató szám) mérés

Az MFI (folyóképesség) érték tulajdonképpen a polimer ömledék tömegárama. A vizsgálatot egy CEASt gyártmányú moduláris folyásindex-mérőberendezésen, ún. kapilláris plasztométeren végeztem (19. ábra). Működési elve alapján a mérőkészülékből adott hőmérsékleten és adott terhelőerő mellett a 10 perc alatt kifolyt anyagmennyiség tömegét határoztam meg. A szükséges paramétereket a készülékhez tartozó katalógusban, a vizsgálati szabvány alapján választottam.

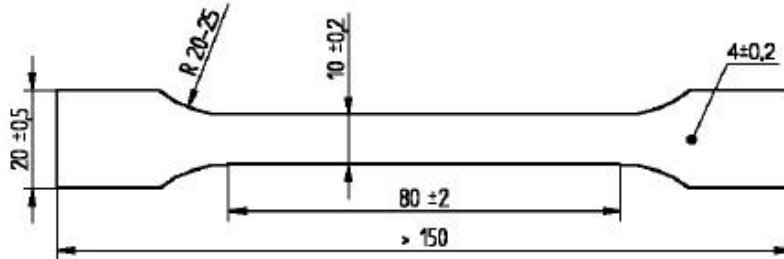


19. ábra. CEASt Kapilláris plasztométer

A polipropilénhez tartozó vizsgálati hőmérséklet $T=230^{\circ}\text{C}$, az ehhez tartozó terhelő erőt egy 2,16kg tömegű súly biztosította $F= 21,6\text{N}$. A kapilláris átmérője $d= 2,095\text{mm}$, hossza pedig $l=8\text{mm}$. A granulátumot 5 grammos adagokban töltöttem a dugattyúba, indítás után pedig a berendezés fél perces előmelegítést követően megkezdte a kompozit kisajtolását a kapillárison. A vizsgált anyagmennyiségeket egy digitális mérleg segítségével mértem meg.

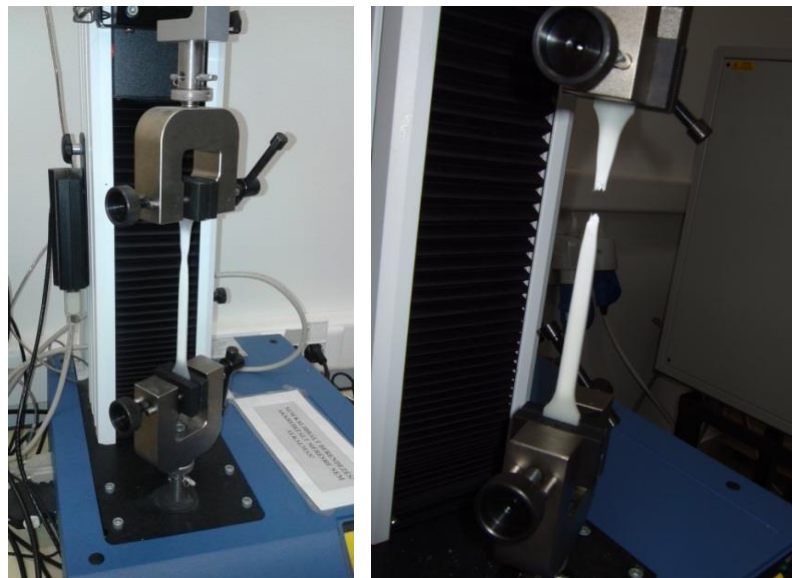
4.2 Szakítóvizsgálat

A szakítóvizsgálat paramétereinek meghatározásához az MSZ EN ISO 527-2:2012 szabványt alkalmaztuk [19]. A mérés során a fröccsöntött próbatesteket (20. ábra) egytengelyű húzó igénybevétellel terheltük, adott vizsgálati sebesség mellett szakadásig [3].



20. ábra. Szakító próbatest geometriája [17]

A mérést egy Instron 3344 típusú oszlopos szakító berendezésen végeztük el (21. ábra) 2 fázisban, kezdetben 1mm/perc-es sebességgel, melyet 1 perc elteltével 20mm/perc-re növeltük. Erre azért volt szükség, mert a kezdeti szakaszban az anyag húzó modulusát, míg a második szakaszban a szakítószilárdságát igyekeztünk meghatározni. Eközben folyamatosan mértük az erőváltozást a próbatest nyúlásának függvényében. Minden összetétel esetén öt mérést végeztünk, majd a számítógéppel regisztrált erő-lehajlás diagramokból kiszámítottuk az anyagok húzó rugalmassági modulusát és szakítószilárdságát.



21. ábra. Oszlopos szakító gép

4.3 Hárompontos hajlító vizsgálat

A hajlítási tulajdonságok meghatározására az MSZ EN ISO 178:2010 szabvány által előírt paramétereket alkalmaztuk.

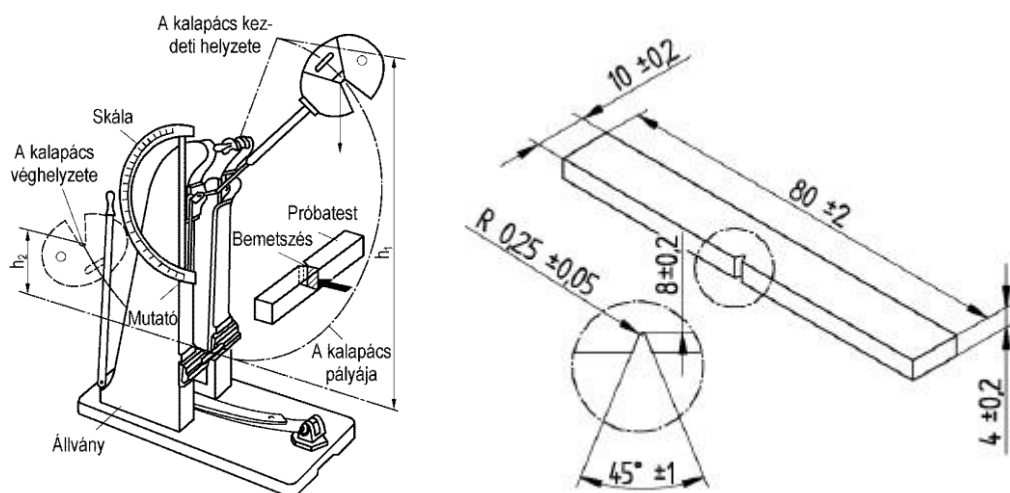


22. ábra. Hárompontos hajlító gép

Fűrészgép segítségével a fröccsöntött próbatestekből előállítottuk a hajlító vizsgálatához előírt geometriájú próbatesteket, majd elvégeztük a méréseket egy Instron 5582 típusú univerzális számítógéppel vezérelt terhelőgép segítségével (22. ábra). A próbatestek alátámasztásának távolsága 64mm, a hajlítási sebesség pedig 2mm/perc volt. A próbatesteket 6,4 mm-es lehajlásig vizsgáltuk. Minden esetben meghatároztam a kompozitok határhajlító feszültségét a 3,5%-os deformáció értéknél, és a rugalmassági modulust. A szakítóvizsgálathoz hasonlóan, ötsorozatos mérést végeztünk mind a 11 összetételű kompozit esetében.

4.4 Ütővizsgálat

A Charpy-féle ütővizsgálat (23. ábra) célja az anyagok dinamikus igénybevétellel szembeni ellenállásának meghatározása [21].



23. ábra Charpy-féle vizsgálat és a próbatest [17]

A műanyag termékek Charpy-féle ütési jellemzőinek meghatározására vonatkozó előírásokat az MSZ EN ISO 179-1 szabvány tartalmazza [22]. Ezek ismeretében végeztük el a méréseket minden összetételnél 6 próbatesten egy CEAST Resil típusú berendezésen 2J-os kalapáccsal. Az alkalmazott próbatest mérete 80x10x4mm (hossz(l), szélesség(b), vastagság(h)) (23. ábra), melyeket a fröccsöntött szakító próbatestekből munkáltam ki.

A kísérlet során a próbatestben elnyelt energiát mértük, ebből határozható meg az ütve-hajlító szilárdság. A vizsgálat során leolvasott energiaértéknek valójában csak egy része a próbatest által elnyelt energia, ezért ki kellett vonni a szabadlengésből adódó energiát, a mért értékből és az így kapott korrigált értékkel kellett számolni [J].

A Charpy-féle ütve-hajlító szilárdság a következő képlettel számítható ki:

$$a_c = \frac{E_c}{h * b_N} * 10^3 \left[\frac{kJ}{m^2} \right]$$

ahol: E_c a korrigált energia, h a próbatest vastagsága, b_N a bemetszésnél próbatest szélessége.

5. KIÉRTÉKELÉS

A vizsgálatok után összegeztem a mérések eredményeit, melyeket igyekeztem minél átláthatóbb formában, táblázatok és diagramok segítségével szemléltetni. Továbbiakban a töltőanyagot 'M', a kapcsolóanyagot pedig 'K' betűvel jelöltem, közvetlenül előtte a koncentrációt, zárójelben pedig a MMT típusát jelöltem.

$$\text{Minta: } 3M(15A)\text{--}1K \quad \longrightarrow \quad 3\% \text{ MMT } 15A + 1\% \text{ PPgMA}$$

5.1. MFI Folyási mutatószám

Mivel a berendezés közvetlenül csak az MVR (Melt Volume Rate) [cm³/10perc] azaz a térfogatáram mérésére alkalmas, a folyási mutatószám meghatározásához szükséges a kifolyt polimer ömledék tömege. Az MFI értéket az alábbi képlet segítségével tudom meghatározni:

$$\text{MFI}_{(T,F)} = \frac{m \cdot s}{t} \quad \text{ahol}$$

T [°C] - hőmérséklet

F [N] - terhelő erő (súly)

s [-] - szabványos időnek megfelelő szorzótényező (10 perc)

t [s] - idő, amely alatt az „m” anyagmennyiséget a dugattyú a készülékből kisajtol

m [g] - anyagmennyiség, amelyet a dugattyú a készülékből „t” idő alatt kisajtott [15]

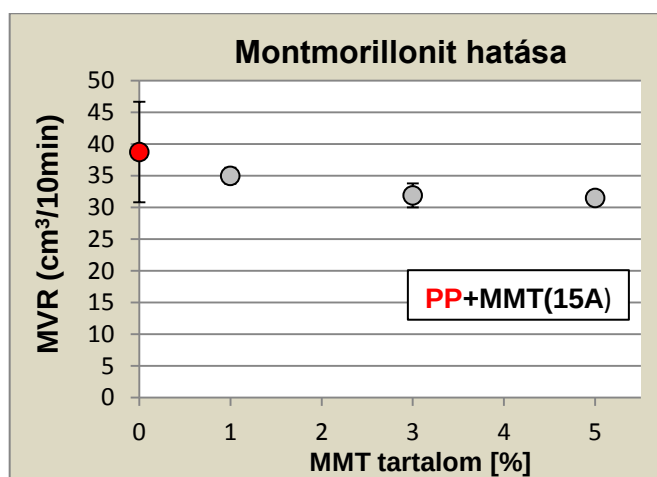
A jobb áttekinthetőség érdekében külön elemeztem a töltő-, és külön a kapcsolóanyag polipropilénre gyakorolt hatását, ezeket diagramban ábrázoltam. Minden esetben a polipropilént vettem alapul, (piros színnel emeltem ki) ehhez viszonyítva a többi összetételt. A pontos mérési eredményeket táblázatban is összefoglaltam.

5.1.1. Monmorillonit hatása a polipropilénre

A 3. táblázatban a PP+MMT(15A) összetételű anyagok mérési eredményei találhatók, amelyeket a 24. ábrán lévő diagramon ábrázoltam.

Tömeg% (MMT)	Anyag összetétel	MVR [cm ³ /10min]	m [g]	Szórás [cm ³ /10min]
0	PP	38,752	0,522	7,922
1	1M(15)	34,995	0,517	1,262
3	3M(15)	31,897	0,507	1,907
5	5M(15)	31,468	0,53	0,478

3. Táblázat. MMT 15A hatása a polipropilénre (MVR)



24. ábra. Montmorillonit hatása (MVR)

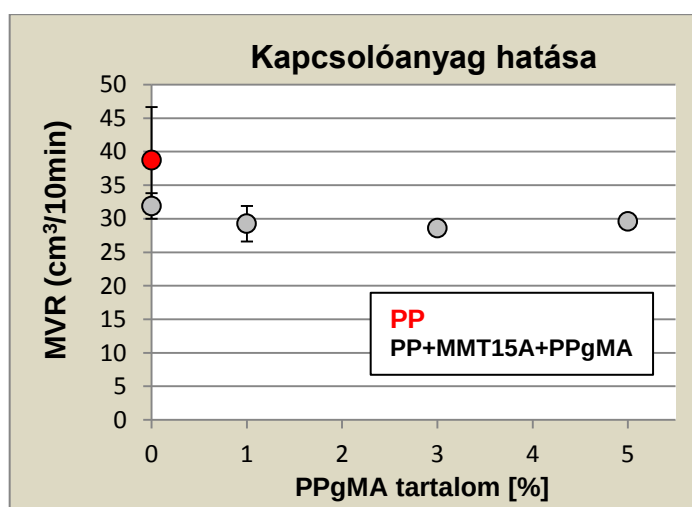
A diagram jól szemlélteti, hogy a polipropilénben lévő montmorillonit hatására az anyag folyóképesége csökkent, azaz nőtt a viszkozitása. Mértéke már a töltőanyag 1%-os jelenlétében is jelentős 10,7%. A legnagyobb változást az 5%-os összetétel mutatta, ami több mint 23%.

5.1.2 Kapcsolóanyag hatása a nanokompozitra

A 4. táblázatban a PP, és a PPgMA hatásának a mérési eredményei láthatók. Ezt a 25. diagramon szemléltettem.

Tömeg% (PPgMA)	Anyag összetétel	MVR [cm³/10min]	m [g]	Szórás [cm³/10min]
0	PP	38,752	0,524	7,922
0	3M(15)	31,897	0,507	1,907
1	3M(15)_1K	29,257	0,545	2,654
3	3M(15)_3K	28,571	0,535	0,518
5	3M(15)_5K	29,592	0,520	0,200

4.Táblázat. Kapcsolóanyag hatása a nanokompozitra (MVR)



25. ábra Kapcsolóanyag hatása (MVR)

Megfigyelhetjük, hogy a kémiai kapcsolóanyag már kis mértékben is jelentősen csökkentette a mátrix folyóképességét, ~ 35%-al.

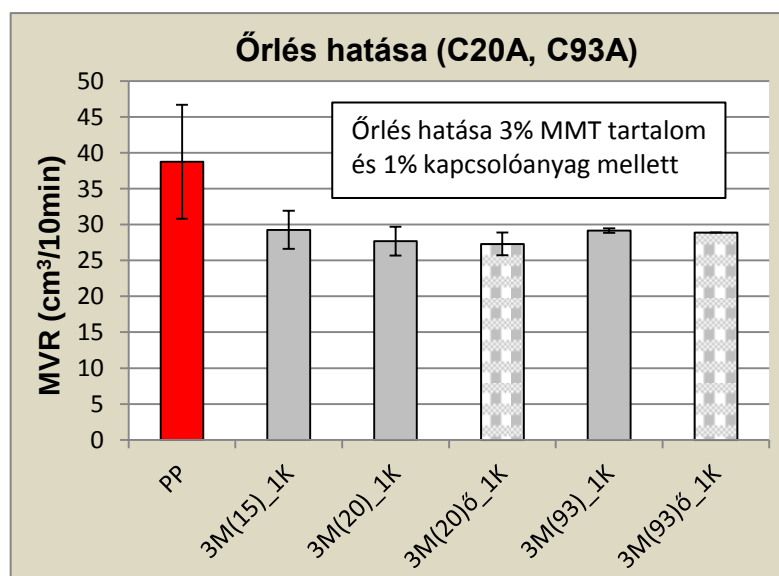
Ez jelentősen nagymértékű viszkozitás növekedést eredményezett, amely elsősorban a nanokompozit előállítására van hatással.

5.1.3 . MMT 20A és MMT 93A és őrlésének hatása a polipropilénre

Az 5. táblázatban a C20A, C93A tartalmú kompozitok mérési eredményei láthatók, figyelembe véve az őrlés hatásait (26. ábra).

Tömeg% (MMT)	Anyag összetétel	MVR [cm ³ /10min]	m [g]	Szórás [cm ³ /10min]
0	PP	38,752	0,524	7,922
3	3M(15)_1K	29,257	0,545	2,654
3	3M(20)_1K	27,680	0,517	2,015
3	3M(20)ő_1K	27,302	0,530	1,567
3	3M(93)_1K	29,156	0,530	0,331
3	3M(93)ő_1K	28,897	0,530	0,008

5.Táblázat. MMT 20A, MMT 93A tisztán és őrlve (MVR)



26. ábra. C20A és 93A MVR diagramja

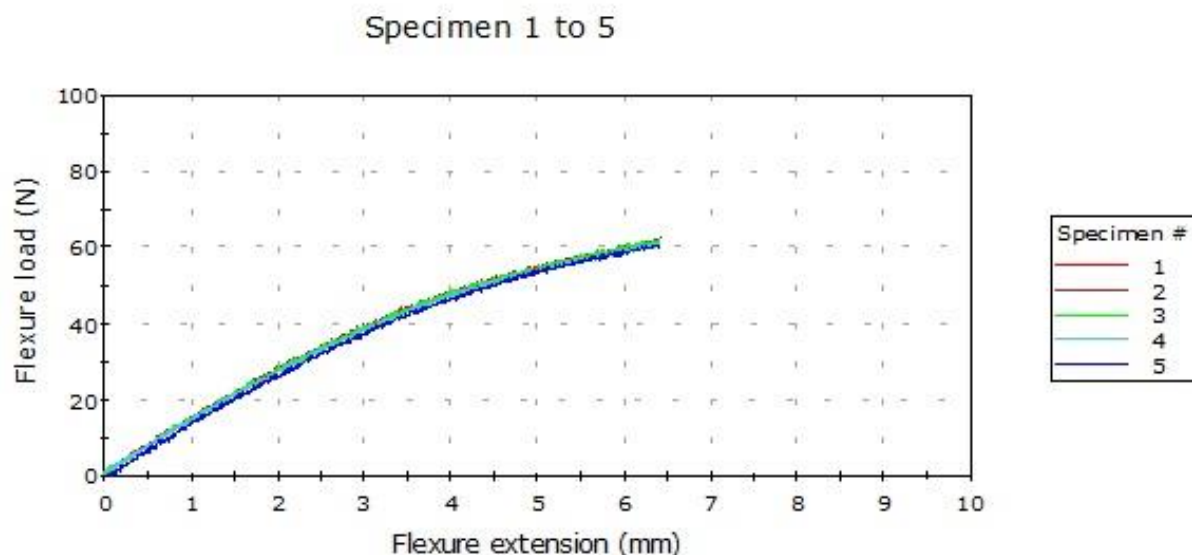
Mindhárom töltőanyag nagyjából hasonló mértékben csökkentette a folyóképességet. 1% kapcsolóanyag jelenlétében a következő eredményeket tapasztaltuk (csökkenés mértéke %-ban):

- 3M(15A)_1K: 32,5%
- 3M(20A)_1K: 40%
- 3M(93A)_1K: 33%

Őrlés után gyakorlatilag elhanyagolható mértékű változást mértünk: a 3M(20A)_1K-nál további 1,4%, 3M(93A)_1K estén pedig 0,9% mértékű csökkenést.

5.2. Hárompontos hajlító vizsgálat

Hárompontos hajlító vizsgálat során a számítógép által regisztrált adatokat erő-elmozdulás diagramon jelenítette meg a szoftver. Egy mérési sorozat görbéi láthatók 27. ábrán.



27. ábra. 1% MMT 15A polimer nanokompozit hajlító diagramja

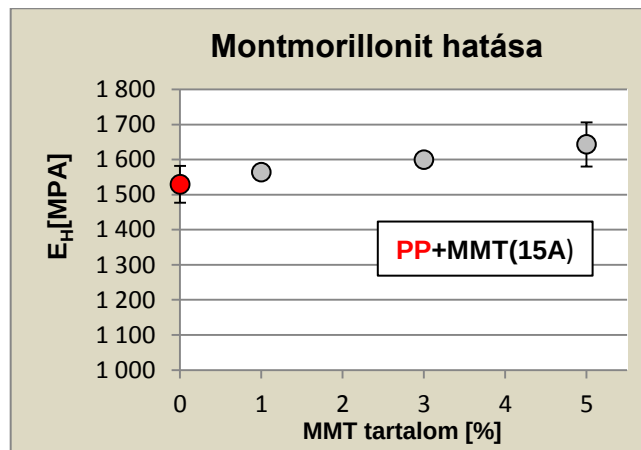
A vizsgálati eredmények az egyes anyagoknál kis szórást mutattak. Ennél a vizsgálatnál arra voltunk kíváncsiak, hogy a különböző adalékanyagok milyen hatást gyakoroltak a hajlító igénybevétellel szembeni ellenálló képességükre, a hajlító modulusra és a határhajlító feszültségre. Az előző kiértékeléshez hasonlóan a különböző összetételű kompozitokat csoportosítottam a töltő- és kapcsolóanyag, valamint az eltérő típusú montmorillonit és örlési hatásaik alapján. Minden esetben itt is a polipropilént tekintetem referencia anyagnak, (ezt piros színnel emeltem ki) ehhez viszonyítva értékeltem az eredményeket.

5.2.1. Montmorillonit hatása a polipropilén jellemzőire

A 6. táblázatban a PP+MMT(15A) összetételű anyagok mérési eredményei láthatók, amiket a 28, illetve 29. ábrán lévő diagramokon ábrázoltam.

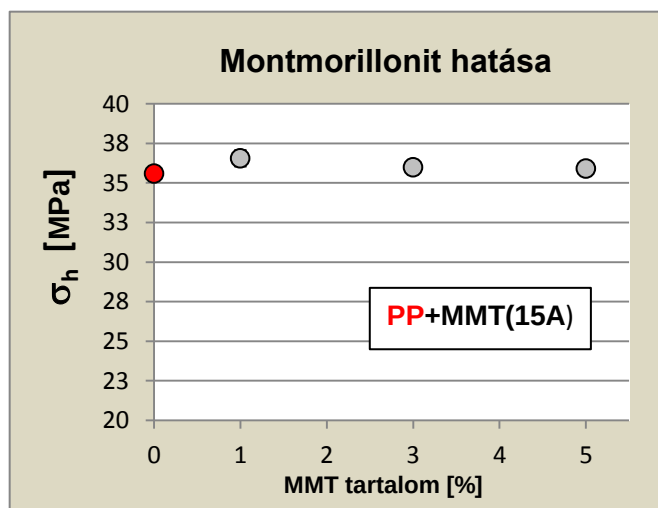
Tömeg% (MMT)	Anyag összetétel	Modulus (MPa)	Szórás (MPa)	Feszültség (MPa)	Szórás (MPa)
0	PP	1 529,4	52,8	35,6	0,3
1	1M(15)	1 563,8	17,2	36,6	0,5
3	3M(15)	1 599,5	11,0	36,0	0,1
5	5M(15)	1 643,1	62,8	35,9	0,2

6.Táblázat. Montmorillonit(15A) hatása a polipropilénre (Hajlító)



28. ábra. Hajlító rugalmassági modulus diagram (MMT-15A)

A diagramon jól látszik, hogy a montmorillonit bekeverésének köszönhetően a kompozit tulajdonságai ugyan kis mértékben, de javultak a polipropilénhez képest. 5% MMT több mint 7%-al növelte a kompozit merevségét a mátrix anyaghoz képest.



29. ábra. Határhajlító feszültség diagram (MMT-15A)

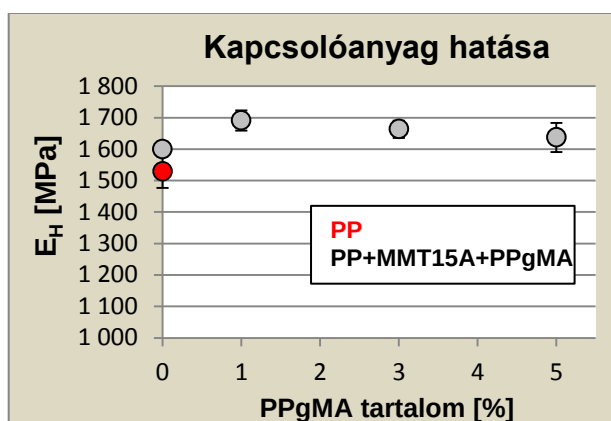
A hajlítófeszültség esetében a diagramon növekvő tendencia látszik, de a különbségek nagyon kicsik. A „legnagyobb változást” az 1%-os MMT tartalom eredményezte, amely kb. 2,8%. Megállapíthatjuk, hogy a töltőanyagnak nem volt számottevő hatása a hajlítófeszültség tekintetében.

5.2.2. Kapcsolóanyag hatása a nanokompozitra

A 7. táblázaton a PP, és a PPgMA hatásának a mérési eredményei láthatók. Ezt a 30, illetve a 31. diagramon szemléltettem.

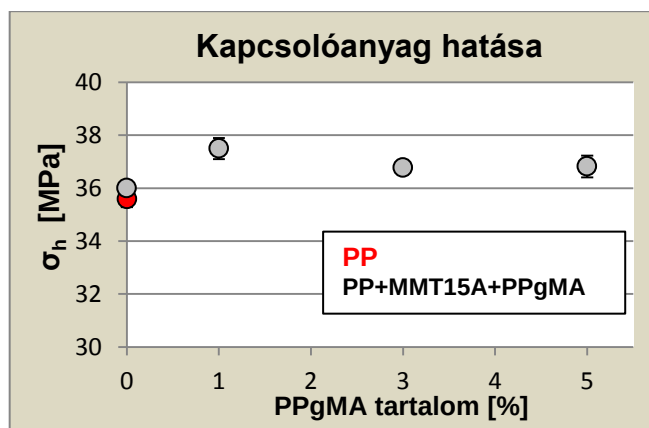
Tömeg% (PPgMA)	Anyag összetétel	Modulus (MPa)	Szórás (MPa)	Feszültség (MPa)	Szórás (MPa)
0	PP	1 529,4	52,8	35,6	0,3
0	3M(15)	1 599,5	11,0	36,0	0,1
1	3M(15)_1K	1 690,9	32,2	37,5	0,4
3	3M(15)_3K	1 663,3	27,5	36,8	0,2
5	3M(15)_5K	1 636,8	46,2	36,8	0,4

7.Táblázat. Kapcsolóanyag hatása a nanokompozitra (Hajlító)



30. ábra. Hajlító rugalmassági modulus (PPgMA)

A kapcsolóanyag jelenlétének köszönhetően tovább nőtt a nanokompozitok hajlító modulusa, azaz a merevsége. Különös módon az 1%-os PPgMA tartalmú próbatesteknél, itt mértük a legnagyobb, 10,6%-os növekedést. A 3% és 5% kapcsolóanyag tartalmú nanokompozitok estében az eredmények enyhe lágyító hatásra utalnak, tehát nem a komponensek közötti kötések kialakításában vett részt a többletadagolás.



31. ábra. Határhajlító feszültség (PPgMA)

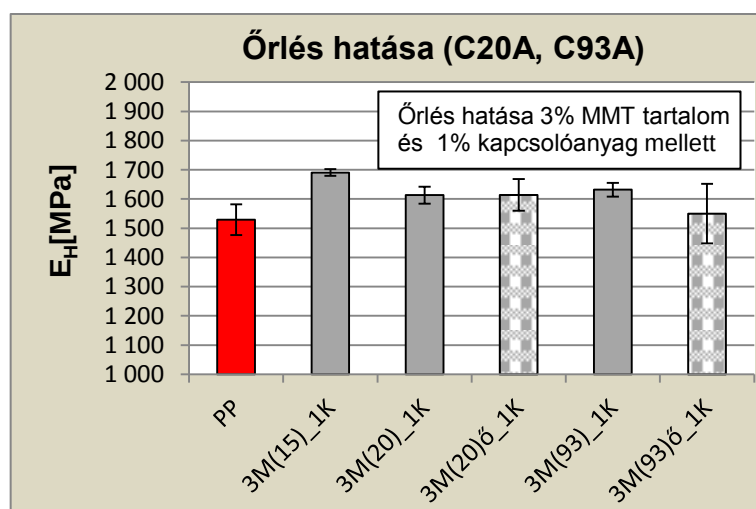
A hajlító feszültség diagramjának készítésénél hasonló eredményt kaptuk, mint a rugalmassági modulus esetében. Az 1%-os kapcsolóanyag javította a legnagyobb mértékben, több mint 5%-al az anyag teherviselő képességét.

5.2.3. MMT 20A és MMT 93A és őrlésének hatása a polipropilénre

A kapcsolóanyagot 1% PPgMA, a töltőanyagokat 3%-os koncentrációban adalékoltuk. A vizsgálati eredményeket a 8. táblázatban tüntettem fel és a 32, 33. diagramokon ábrázoltam.

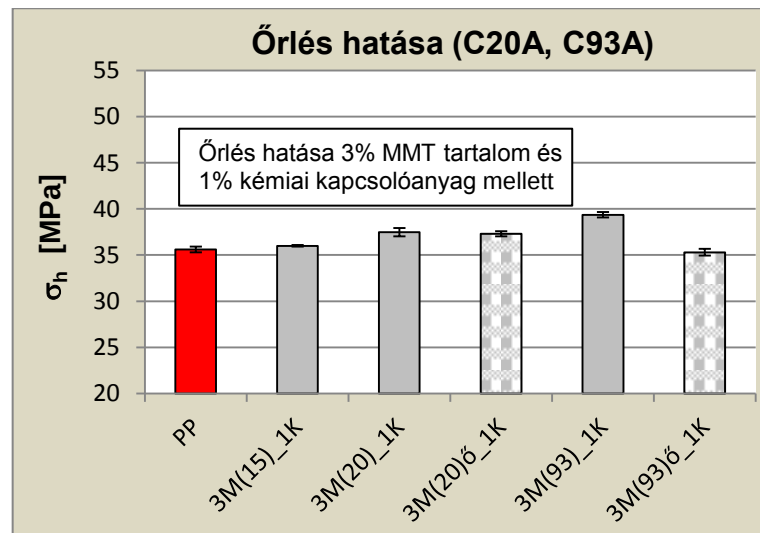
Tömeg% (MMT)	Anyag összetétel	Modulus (MPa)	Szórás (MPa)	Feszültség (MPa)	Szórás (MPa)
0	PP	1 529,4	52,8	35,6	0,3
3	3M(15)_1K	1 690,9	11,0	36,0	0,1
3	3M(20)_1K	1 613,2	29,5	37,5	0,4
3	3M(20)ő_1K	1 614,2	54,3	37,3	0,3
3	3M(93)_1K	1 631,9	23,6	39,4	0,3
3	3M(93)ő_1K	1 550,2	101,6	35,3	0,4

8. Táblázat. MMT 20A, MMT 93A tisztán és őrlve (Hajlító)



32. ábra. Hajlító rugalmassági modulus (20A, 93A)

Ahogy az várható volt, a C20A és C93A kisebb mértékben növelte a polipropilén merevségét, ahogy az MMT15A esetében is tapasztaltuk. A C15A típusú MMT erőteljesebb hatásának vélhetően az a magyarázata, hogy az organofilizálás eredményeként a szilikátrétegek közötti távolság a másik két típusnak a másfélszerese, ami elősegítette a polimer ömledék könnyebb behatolását a rétegek közé kompaundálás során. A C20A estén 5,5%-kal javult a nanokompozit merevsége, amit az őrlés gyakorlatilag nem befolyásolt. C93A esetén valamivel nagyobb, 6,7%-os javulást produkált, mely az őrlés hatására viszont nagyobb mértékű csökkenést jelentett a kompaundálás után. A többi anyagnál mért nagyobb szórás aggregációra utalhat.

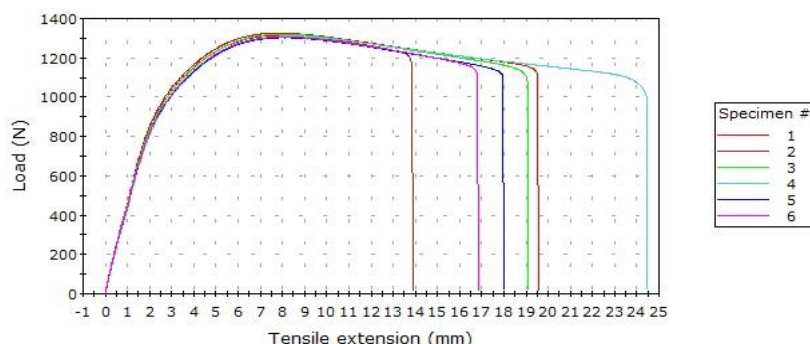


33. ábra. Határhajlító feszültség (20A, 93A)

A határhajlító feszültség minden összetétel mellett, még ha kis mértékben is, de javulást mutatott. A C20A montmorillonit több mint 5%-al növelte a polipropilén teherviselő képességét, amely őrlés után gyakorlatilag nem változott. A C93A szintén növelte az anyagnak ezt a tulajdonságát közel 10,7%-al. Ennél az agyagásványnál viszont az őrlés jelentős mértékben ronthatta az elkeveredést és csökkentette, ezáltal az anyag teherviselő képességét.

5.3. Szakítóvizsgálat

A szakítóvizsgálat során mért adatokat számítógépen rögzítettük a BlueHill 2 szoftver segítségével. Szemléltetés céljából egy mérési sorozatot erő-megnyúlás görbéi a 40. ábrán láthatók.



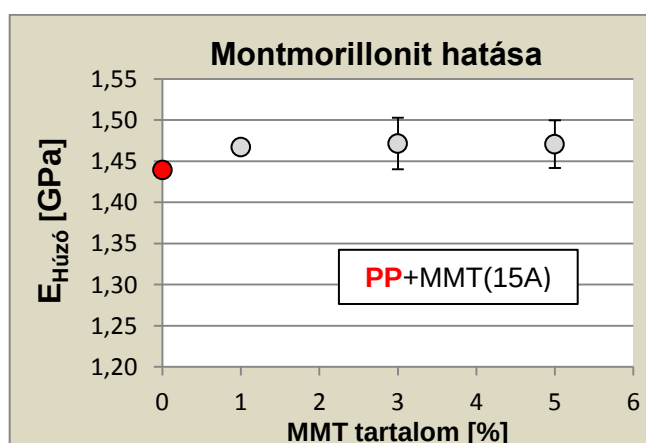
34. ábra. 1% MMT 15A polimer nanokompozit próbatestek szakító görbéi

5.3.1. Montmorillonit hatása a polipropilénre

A 9. táblázatban a PP+MMT(15A) összetételű anyagok mérési eredményei láthatók, amiket a 35, 36. ábrán lévő diagramokon ábrázoltam.

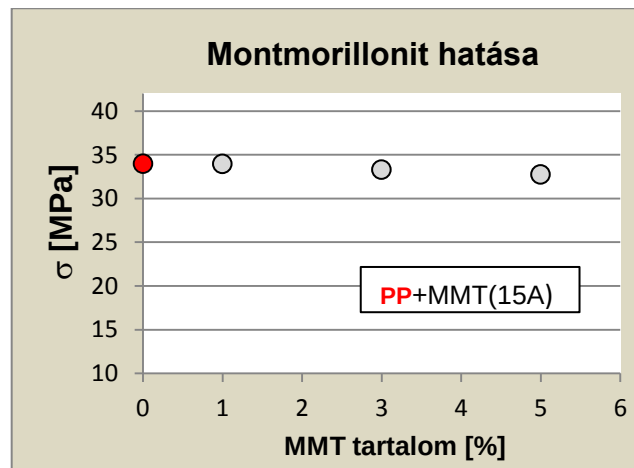
Tömeg% [MMT]	Anyag összetétel	Modulus [GPa]	Szórás [MPa]	Feszültség [MPa]	Szórás [MPa]
0	PP	1,4395	0,0086	33,975	0,329
1	1M(15)	1,4671	0,0081	33,960	0,147
3	3M(15)	1,4715	0,0313	33,308	0,220
5	5M(15)	1,4707	0,0290	32,761	0,487

9. Táblázat. MMT 15A hatása a polipropilénre (Szakító)



35. ábra. Húzó modulus diagram (MMT15A)

A vizsgálat eredményekből megállapíthatjuk, hogy a C15A kedvező hatással volt a polipropilén mechanikai tulajdonságaira (merevségére), bár a töltőanyag koncentrációjának növelése jelentős javulást nem eredményezett.



35. ábra. Szakító diagram (PPgMA)

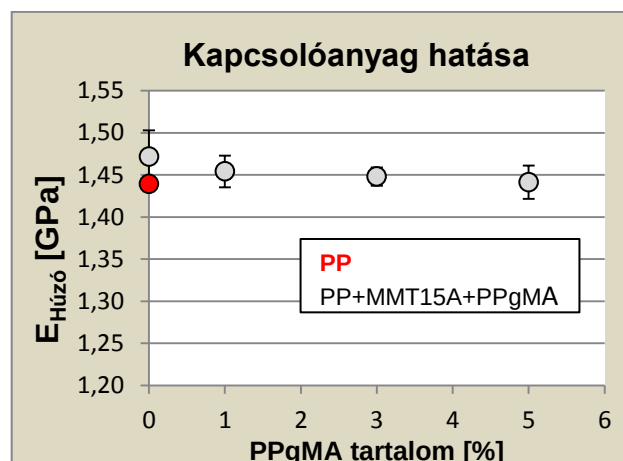
A diagramon jól látszik, hogy a montmorillonit gyakorlatilag nem befolyásolta a mátrix szakítószilárdságát.

5.3.2. Kapcsolóanyag hatása a nanokompozitra

A 10. táblázatban a PP, és a PPgMA hatásának a mérési eredményei láthatók. Ezt a 36, és a 37. diagramon szemléltettem.

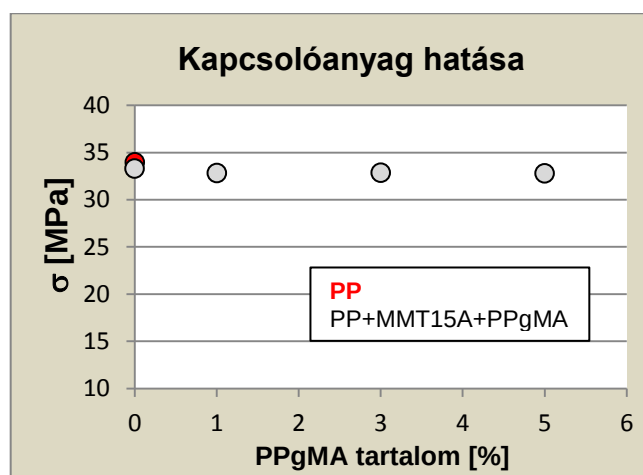
Tömeg% [PPgMA]	Anyag összetétel	Modulus [GPa]	Szórás [MPa]	Feszültség [MPa]	Szórás [MPa]
0	PP	1,4395	0,0086	33,975	0,329
0	3M(15)	1,4715	0,0313	33,308	0,220
1	3M(15)_1K	1,4541	0,0189	32,837	0,275
3	3M(15)_3K	1,4481	0,0108	32,851	0,249
5	3M(15)_5K	1,4413	0,0199	32,802	0,303

10. Táblázat. PPgMA hatása a nanokompozitra (Szakító)



36. ábra. Húzó modulus diagram (PPgMA)

Meglepő eredmény, hogy a kompozit merevsége a kapcsolóanyag hozzáadásával nem növekedett.



37. ábra. Szakítószilárdság diagram (PPgMA)

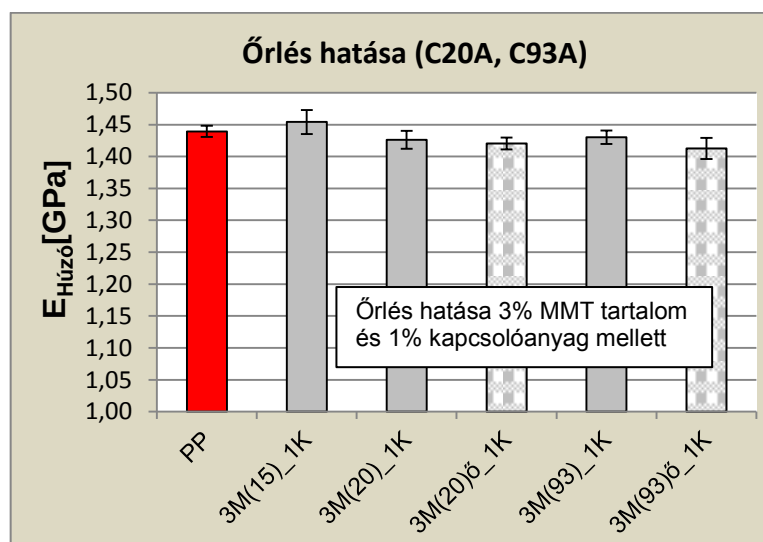
A kapcsolóanyag a merevséghez hasonlóan a kompozit szakítószilárdságában sem eredményezett növekedést.

5.3.3. MMT 20A és MMT 93A és őrlésének hatása a polipropilénre

Az 11. táblázatban a C20A, C93A tartalmú kompozitok mérési eredményei láthatók, figyelembe véve az őrlés hatásait. A 38, 39. diagramon is ábrázoltam.

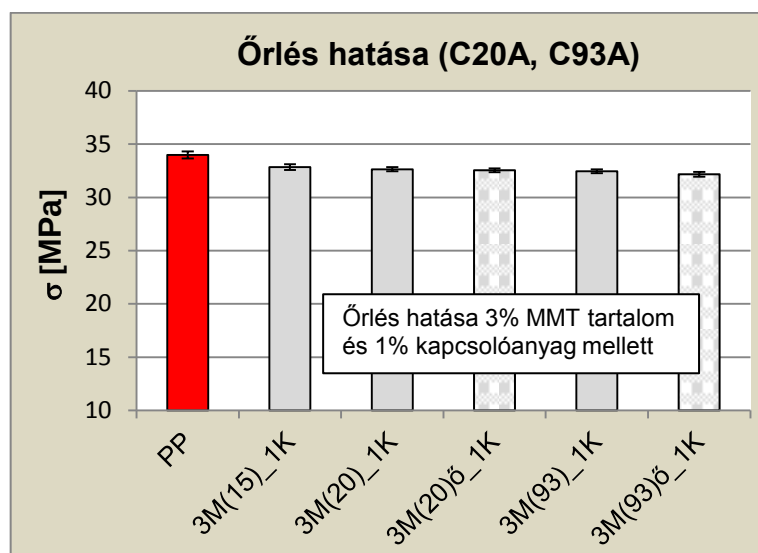
Tömeg% [MMT]	Anyag összetétel	Modulus [GPa]	Szórás [MPa]	Feszültség [MPa]	Szórás [MPa]
0	PP	1,4395	0,0086	33,975	0,329
3	3M(15)_1K	1,4541	0,0189	32,837	0,275
3	3M(20)_1K	1,4263	0,0139	32,638	0,199
3	3M(20)ő_1K	1,4205	0,0092	32,543	0,183
3	3M(93)_1K	1,4303	0,0106	32,447	0,172
3	3M(93)ő_1K	1,4127	0,0164	32,165	0,227

11. Táblázat. MMT 20A, MMT 93A tisztán és őrlve (Szakító)



38. ábra. Húzó modulus diagram (C20A, C93A)

Az 38. ábrán láthatjuk az eltérő típusú agyagásványok polipropilénre kifejtett hatását egytengelyű húzó igénybevételénél esetén. Azt tapasztaltuk, hogy azok a töltőanyagok, amelyek szerkezetében kisebb a lemezek közötti távolság, (C20A, C93A) kisebb mértékű, jelen esetben gyengítő hatást produkáltak. Ennek értéke csekély, nagyjából 2%. Ugyan ez a jelenség tapasztalható őrlés során. A diagramon jól látszik, hogy az őrlés hatására a töltőanyag további csökkenést eredményezett.



39. ábra. Szakítószilárdság diagram (C20A, C93A)

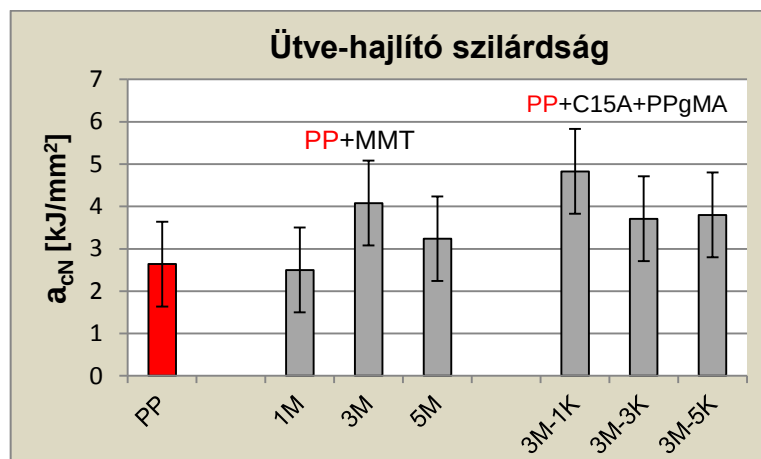
Szakítószilárdság tekintetében elmondhatjuk, hogy a PPgMA nem fejtette ki a várt hatását. Az ideálisnak vélt határfelületi kapcsolódás létrehozása helyett inkább lágyító hatással volt a próbatestekre. Mértéke az őrlött C93A estében volt a legnagyobb, 5,6%

5.4. Ütve-hajlító vizsgálat

Az ütve-hajlító vizsgálat során 2 csoportra, ezáltal 2 diagramra osztottam fel a kiértékelést. A 12. táblázatban az MMT15A alapú kompozitok mérési eredményei gyűjtöttem ki, amiket a 40. diagramban rajzoltam ki.

Anyag	a_{cN} (kJ/mm ²)	szórás (kJ/mm ²)
PP	2,64	0,58
1M(15A)	2,50	0,24
3M(15A)	4,08	0,90
5M(15A)	3,24	1,03
3M(15A)_1K	4,83	0,67
3M(15A)_3K	3,71	0,94
3M(15A)_5K	3,80	1,08

12. Táblázat. Ütve-hajlító vizsgálat eredményei (C15A)



40. ábra. Ütve hajlító szilárdság 1/2 (a_{cN})

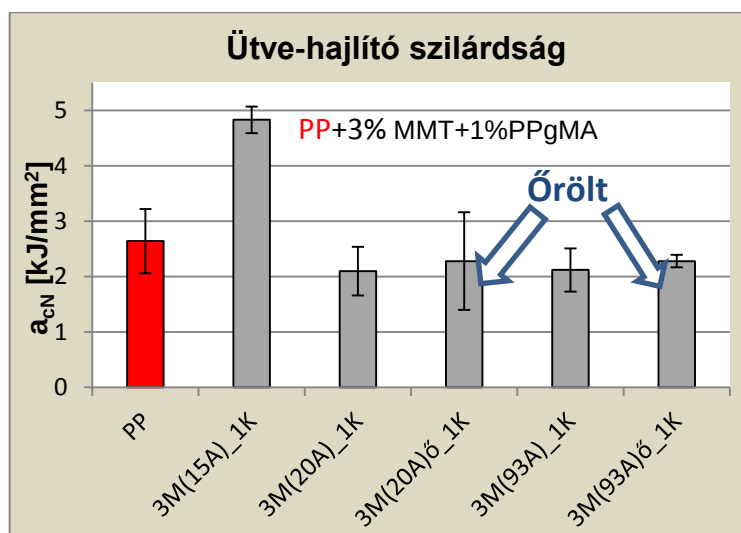
Mérés során azt tapasztaltuk, hogy a C15A töltőanyag a koncentrációjától függően eltérő módon befolyásolta a nanokompozit dinamikus igénybevétellel szembeni ellenállását. Itt a legjobb hatást a 3%-ban bekevert koncentrációnál mértük, közel 55%-ot, tehát jelentős mértékben növelte az anyag szívósságát. A diagramon jól látszik, hogy az 1%-ban adagolva, az MMT nem fejtette ki a várt hatást, míg az 5% MMT esetében kisebb mértékű közel 23%-os javulást tapasztaltunk.

A kapcsolóanyagok, ahogy a többi mérés során is láthattuk, a dinamikus igénybevétellel szembeni ellenállás során is jelentős mértékű javulást eredményezett. Az 1%-os koncentrációban bekevert PPgMA-nak köszönhetően majdnem a duplájára, 83%-al növelte a nanokompozit szívósságát, ami nagyon jó eredménynek számít.

A következő 13-as táblázat a PP és a C15A mellett a C20A, C93A valamint ezek őrlési eljárással előállított komponenseinek mérési eredményeit tartalmazza, amit a 41. diagramon ábrázoltam.

Anyag	a_{cN} (kJ/mm ²)	szórás (kJ/mm ²)
PP	2,64	0,58
3M(15A)_1K	4,83	0,24
3M(20A)_1K	2,12	0,39
3M(20A)ő_1K	2,28	0,11
3M(93A)_1K	2,10	0,44
3M(93A)ő_1K	2,28	0,88

13. Táblázat. Ütve-hajlító vizsgálat eredményei (C20A, C93A)



41. ábra. Ütve hajlító szilárdság eredmények az őrlés hatására (a_{cN})

A diagram jól szemlélteti, hogy a C20A és a C93A töltőanyagok lényegesen gyengébb hatást fejtettek ki a polipropilénnel való kompaundálás eredményeként. A mérés érdekessége, hogy a polimermátrix tulajdonságaihoz képest is 24-25%-kal csökkentette a kompozit dinamikus igénybevétellel szembeni ellenállását. Az őrlés ezt a hatást kb. 7-8%-al javította.

6. ÖSSZEGZÉS

A kutatómunka célja a polipropilén mechanikai tulajdonságainak javítása volt. Ennek érdekében egy, az iparban is kedvelt töltőanyagot, a montmorillonit (C15A, C20A, C93A) rétegszilikát agyagásványt, valamint kémiai kapcsolóanyagot, maleinsav anhidriddel ojtott polipropilént (PPgMA) (Polybond 3200) alkalmaztunk. A gyártás során először extrudálással kompaundáltuk az összetevőket, majd fröccsöntéssel a szabványban leírt paraméterek alapján próbatesteket gyártottunk. A mérések során megvizsgáltuk a kompozitok folyóképességét, az egytengelyű húzó-, hajlító-, illetve dinamikus terhelésekkel szembeni ellenálló képességét. A kiértékelés alapján az alábbiakban felsorolt következtetéseket vontam le:

- az MMT önmagában egyértelműen kedvező hatással volt a polipropilén mechanikai tulajdonságaira. A koncentráció függvényében kismértékű, átlagosan 2-6%-os javulást eredményezett. A legjobb eredményeket az 5%-os töltőanyag esetén mértük.
- a PPgMA adagolásával további javulást értünk el, átlagosan 6,5-10%-ot. A vizsgálat érdekessége, hogy a kémiai kapcsolóanyag ugyan javította a kompozit rendszer mechanikai tulajdonságait, de 1%-os koncentráció felett ez a hatás részben gyengült. A jelenség oka feltehetően az, hogy nagyobb mennyiségben már többletanyagként volt jelen a kompozitban, amely nem teljes egészében a határfelületi tapadás növelésében vett részt, ezáltal lágyító hatást eredményezett.
- a C20A, illetve a C93A montmorillonit típusokkal erősített kompozitok még a kapcsolóanyag segítségével sem érték el azt a hatást, amit a PP+5%MMT(15A) produkált. Átlagosan 4,5-5,5%-os javulást eredményeztek. Ez azzal magyarázható, hogy ezeknek a töltőanyagoknak a szerkezetében a szilikát lemezek kisebb távolságban helyezkednek el egymástól, mint a pl. C15A esetében, így ugyan azon technológiai paraméterek mellett a polimer ömledék beágyazódása a lemezek közé kevésbé lehetett hatékony.
- az örlésről elmondhatjuk, hogy összességében nem mutatott számottevő változást a kompozitok mechanikai jellemzőiben. A C93A típusú MMT erősítőanyag esetében csökkenés mutatkozott az örlés hatására, átlagosan 5,2%-al, bár a polipropilénhez képest még így is jobb eredményeket mértünk.

Konklúzió: A vizsgálatok alapján kijelenthetjük, hogy a mechanikai igénybevételekkel szembeni ellenállás tekintetében a **PP + 3%MMT 15A + 1%PPgMA** bizonyult a leghatásosabb összetételnek az általam előállított és megvizsgált anyagok közül, annak ellenére, hogy nem ezek a próbadarabok tartalmazták legnagyobb koncentrációban a mechanikai tulajdonságok javításáért felelős töltőanyagot.

7. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani azoknak, akik valamilyen módon segítséget nyújtottak az OTDK dolgozatom elkészüléséhez.

Köszönöm az Anyagtudományi és Technológia Tanszék dolgozóinak, konzulensemnek Dr. Hargitai Hajnalkának a szakmai koordinációt, Ibriksz Tamásnak, Domonkosné Böröcz Adélnak és Nagy Viktornak a vizsgálatok lebonyolításában és az anyagok gyártásában nyújtott segítséget.

Az OTDK dolgozatban ismertetett kutató munka a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0029 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

8. IRODALOMJEGYZÉK:

- [1] Huszár Zoltán, Nanokompozitok most és a jövőben, 2014.09.28.
<http://www.muanyagipariszemle.hu/2004/06/nanokompozitok-most-es-a-jovoben-02.pdf>,
- [2] **Hargitai Hajnalka, Dogossy Gábor, Sági Erika, Ibriksz Tamás, Stifter János: Műanyag Nanokompozitok előállítása és vizsgálata, MAGYAR TUDOMÁNY 173:(Klsz 7) pp. 4-14. (2012)**
- [3] Dr. Lovas Jenő, Dr. Krállics György: Mechanikai anyagvizsgálat, oktatási anyag, BME Anyagtudomány és Technológia Tanszék, 2007
- [4] Pál Károlyné, Műanyagfajták és kompozitok, 2014.09.08.
<http://www.muanyagipariszemle.hu/2006/01/polipropilen-nanokompozitok-01.pdf>
- [5] Mészáros László, Polimer mátrixú nanokompozitok fejlesztése, PhD értekezés, BME, Budapest, Magyarország, 2010
- [6] Dr. Hargitai Hajnalka: Mérnöki anyagok, oktatási anyag, Széchenyi István, Győr, Magyarország, 2014
- [7] Dr. habil. Kalácska Gábor: Műszaki Műanyag Félkész Termékek, Ismertető sorozat 8. rész, Szent István Egyetem, Gödöllő, Magyarország, 2006,
<http://www.muanyagipariszemle.hu/2006/05/ismerteto-sorozat-8-resz-polipropilen-pp-17.pdf>
- [8] Czvikovszky T., Nagy P., Gaál J.: A polimertechnika alapjai, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2006.
- [9] Dr. Lehoczki László: Nanokompozitok előállítása, szerkezete, éghetősége és alkalmazása, A műanyagok alkalmazása, 2002, 1-9,
<http://www.muanyagipariszemle.hu/2002/05/nanokompozitok-elallitasa-szerkezete-eghetosege-es-alkalmazasa-04.pdf>
- [10] Dr. Halib Csóka Levente: Montmorillonit nanolemez, valamint cellulóz mikro- és nanokristály erősítőanyagok hatása a politejsav-matrix tulajdonságaira, PhD értekezés, NYME, Sopron, Magyarország, 2014
- [11] Mauritz B., Vendl A.: Ásványtan II. kötet, Királyi Magyar Egyetemi Nyomda, Budapest, 1942.
- [12] Dr. Hargitai Hajnalka, Polimertechnika, Polimerek szerkezete, gyártása és típusa, oktatási anyag, Széchenyi István Egyetem, 2014
- [13] dr. Borbély Endréné, Vágó Katalin: Szakmai Kémia III – Műanyagok fizikája és kémiája, műanyagok feldolgozása, 98-102 Budapest, KMF Sokszorosító, 1992
- [14] Koch Sándor: Magyarország ásványai. Akadémiai Kiadó. 1985.

- [15] Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Hőre lágyuló műanyagok folyóképességének vizsgálata, BME, Budapest, Magyarország, 2007
- [16] Dr Bánhegyi György: Hőre lágyuló polimerek fröccsöntése, 2014.10.23.
http://shp.hu/hpc/web.php?a=tomitesgyar&o=amit_tudni_lehet_a_muanyagokrol_DcDr,
- [17] Andó Mátyás, Műszaki műanyag kompozitok fejlesztése mezőgazdasági gépészeti alkalmazásokhoz, PhD értékelés, Szent István Egyetem, Gödöllő, Magyarország, 2010
- [18] Balázs Gy.: Építőanyagok és kémia, Tankönyv, Műegyetemi Kiadó 1994.
- [19] Merev és félmerev műanyagok hajlítási tulajdonságainak meghatározása, 2014.10.26.
<http://www.instron.co.hu/wa/solutions/ISO-178-Rigid-Semi-Rigid-Plastics.aspx>,
- [20] Garas Sándor, Fa töltőanyagú műanyag kompozitok és termékek gyártása I., Műanyag és Gumi, 50. évfolyam 6. szám, 2013, 212-218, http://emir.hu/~garassandor/wp-content/uploads/2014/02/M416_2013-1-Fa-m%C5%B1a-I.pdf
- [21] Merev és félmerev műanyagok hajlítási tulajdonságainak meghatározása, 2014.11.01.
<http://www.instron.co.hu/wa/glossary/Charpy.aspx>
- [22] Charpy-féle ütési jellemzők meghatározása nem műszeres ütésvizsgálattal, 2014.11.01.
<http://www.instron.co.hu/wa/solutions/ISO-179-1-Determination-of-Charpy-Impact-.aspx>,
- [23] Hargitai H, Ibriksz T, Stifter J, Andersen E: Development of PA6/HDPE Nanocomposite, *Materials Science Forum*, vol.729,pp. 216-221.(2013)
- [24] H Hargitai, T Ibriksz: Reinforcing and Compatibilizing Effect Of Nano Size Montmorillonite on High Density Polyethylene - Polyamide 6 Composites, 19th International Conference on Composite Materials. Montreal, Kanada, 2013.07.28-2013.08.02. Montreal, pp. 8162-8169pp. 233-244, 2005.
- [25] F. Dellisanti, V. Minguzzi, G. Valdrè. „Thermal and structural properties of Ca-rich montmorillonite mechanically deformed by compaction and shear.” *Applied Clay Science*, Vol. 31., pp. 282–289, 2006.
- [26] Jana Hrachová, Jana Madejová, Peter Billik, Peter Komadel, Vladimír Štefan Fajnor. “Dry grinding of Ca and octadecyltrimethyl ammonium montmorillonite.” *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 316, No. 2, pp. 589-595, 2007.
- [27] G.E. Christidis, P. Makri, V. Perdikatsis “Influence of grinding on the structure and colour properties of talc, bentonite and calcite white fillers” *Clay Minerals*, Vol. 39., pp. 163–175, 2004.
- [28] Karla Čech Barabaszová, Marta Valášková “Characterization of vermiculite particles after different milling techniques.” *Powder Technology*, Vol. 239, pp. 277-283, 2013.

- [29] Neda Vdović, Irena Jurina, Srečo D. Škapin, Ivan Sondi “The surface properties of clay minerals modified by intensive dry milling” *Applied Clay Science*, Vol. 48. No 4., pp. 575-580, 2010.
- [30] Adham R. Ramadan, Amal M.K. Esawi, Ahmed Abdel Gawad “Effect of ball milling on the structure of Na⁺-montmorillonite and organo-montmorillonite (Cloisite 30B)” *Applied Clay Science*, Vol. 47, No. 3–4, pp. 196-202, 2010.