

ÖNTÖTT POLIAMID 6 KOMPOZITOK VIZSGÁLATA ÉS ANYAGFEJLESZTÉSE

DEVELOPMENT AND TESTING OF CAST POLYAMIDE 6

Andó Mátyás

SZIE-GÉK, Gépipari Technológiai Intézet (GÉTI), 2100 Gödöllő, Páter K. út 1.
Tel: 06-28-522-949; E-mail: Ando.Matyas@gek.szie.hu

Kalácska Gábor

SZIE-GÉK, Gépipari Technológiai Intézet (GÉTI), 2100 Gödöllő, Páter K. út 1.
Tel: 06-28-522-949; E-mail: Kalacska.Gabor@gek.szie.hu

Czigány Tibor

BME-GÉK, Polimertechnika Tanszék (PT), 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.
Tel: 06-1-463-2003; E-mail: czigany@pt.bme.hu

ÖSSZEFOGLALÓ

A széleskörűen használt műszaki műanyag – a poliamid 6 – egyik fejlesztési irányvonala a különböző mikro- és nanokompozitok előállítása. Ez egy új fejlesztési terület a magnéziumos katalizálású öntött poliamid 6 alapon, így vizsgálni kell a különböző adalékanyagok hatásait majd a későbbiekben ezen eredményeket felhasználva lehet piacképes új anyagot létrehozni. A program jelenlegi fázisában megtörténik az adalékanyagok hatásának elemzése, mechanikai-, tribológiai-, mikroszkópos- és elektromos vizsgálatok segítségével. (OTKA NI 62729)

SUMMARY

Basic grade polyamide 6 can be improved with different composite additives flexibly. There are micro- and nano-composite developing possibilities. Regarding the base matrix magnesium catalytic cast polyamide 6, this project is considered to be new initiative. Main task is the evaluation of the effects of different filling additives. The accordance of experienced material properties with production technologies can ensure the basis of the further industrial production of new polyamide composites. (GVOP 3.3 INNOCSEKK)

1. BEVEZETÉS

Műanyagok mezőgazdasági használatának elterjedését nagyban segíti, hogy a különböző helyekre speciális műanyagokat tud ajánlani a piac. Jellemző kihívás az anyagokkal szemben a jobb kopásállóság, mely hosszabb élettartamot jelent, vagyis egyik fejlesztési terület a javított tribológiai tulajdonságokkal rendelkező műanyagok létrehozása. A különböző gabonák mozgatása, tárolása során por keletkezhet, mely robbanásveszélyes közeget hozhat létre, így az antisztatikus tulajdonságú műanyagokra is igény van. Az égésgátolt műanyagok a mezőgazdaság azon területén használhatóak, melyeknél a tűzveszélyesség miatt követelmény a fokozottan tűzálló anyagok használata. Az általános használatot a mechanikai tulajdonságok javításával lehet elérni, például az egyik új irányzattal, a szén nanocsövek felhasználásával. A következőkben áttekintést adunk a kiválasztott alapmátrixról és arról, hogy a korábban említett tulajdonságok milyen adalékanyagokkal érhetőek el.

2. MAGNÉZIUM KATALIZÁLÁSÚ POLIAMID 6

A poliamid 6 (PA6) olyan műszaki műanyag, melynek igen jó mechanikai és tribológiai tulajdonságaik vannak, és már széles körben használják a műszaki élet több területén is. A termék alapanyaga kaprolaktám ($C_6H_{11}NO$), mely kereskedelmi forgalomban kapható.

Németországban 1938 körül készítettek először kaprolaktámból PA6-ot. Ez polikondenzációs folyamatot jelent, mely során víz keletkezik melléktermékként [6]. Nátrium katalizálású PA6-ot csak később állítottak elő, ráadásul nem váltotta be a hozzá fűzött reményeket, mert szálgyártásra alkalmatlan volt. Ennek ellenére öntött tömbök gyártására kiválóan alkalmas [Macskási 1996]. Magnézium katalizálású PA6 gyártástechnológiáját magyar kutatók dolgozták ki az 1990-es években. Az ilyen jellegű katalizátoros eljárásoknál a gyűrűfelnnyílásos polimerizáció vízmentes közegben percek alatt végbemegy, jelentősen gyorsítva a gyártási folyamatot a hagyományos polikondenzációs technológiához képest. Az 1. táblázat tartalmazza a magnézium katalizálású gyártástechnológiával készült, Magyarországon kereskedelmi forgalomban kapható PA6 tulajdonságát.

1. táblázat: DOCAMID 6G-H alapmátrix tulajdonságai [11].

Sűrűség	1,15 g/cm ³	Ütésállóság (Charpy)	>8 kJ/m ²
Húzószilárdság	85 MPa	Shore D keménység	83
Szakadási nyúlás	60%	Felületi ellenállás	10 ¹³ Ω
Rugalmassági modulus	3300 MPa	Hőalaktartósság (HDT)	95°C

3. ADALÉKANYAGOK

3.1 Tribológiai tulajdonságot javító adalékok

A grafitot és a molibdén-diszulfidot (MoS₂) régóta használják kenőanyagként. Ezek az anyagok a szilárd kenőanyagok körébe tartoznak és használatuk a járműtechnikában és a műanyagipar területén is elfogadottak. Xu [at al. 2007] kísérletei során MoS₂-ot és grafitot kevert poliamidba, és megállapította, hogy a MoS₂ jobban csökkentette a kopást, mint a grafit. Mérései rávilágítottak arra is, hogy a túl sok ilyen jellegű adalékanyag ellentétes hatást is kiválthat, vagyis nőhet a kopás mértéke. Grafit adalékolásánál azonban figyelembe kell venni azt is, hogy növeli a PA6 kristályossági fokát [12]. Azonban ezeknek a szilárd kenőanyagoknak a használata a mechanikai tulajdonságokban negatívan jelentkeznek, vagyis csökkentik a szívósságot, és a szilárdságot is [4].

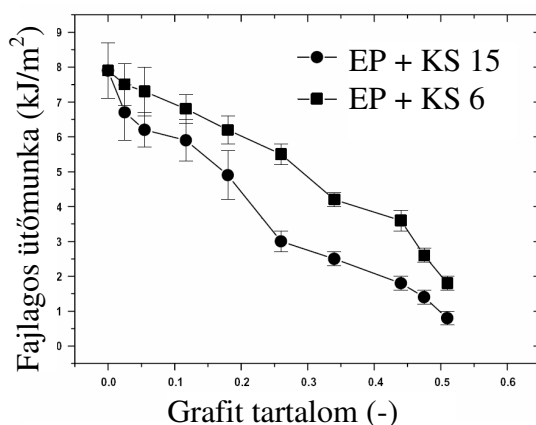
A PTFE-t (teflon) szintén sokszor használják, amikor tribológiai tulajdonságok javításáról van szó. A PTFE már önmagában számtalan jó tulajdonsággal rendelkezik [3]. Kitűnő a hőállósága, mert kristályossága eléri a 95%-ot és nagy a molekulatömege. Vegyszerállósága, siklási és tapadásgátló tulajdonsága miatt előszeretettel alkalmazzák csapágybetét anyagnak is. A PTFE és acél között fellépő súrlódási tényező 0,06-0,1 között van száraz körülmények között is. Ezen előnyös tulajdonságok miatt a kereskedelmi forgalomban számtalan olyan termék van, amelyben a PTFE, mint adalékanyag van jelen.

3.2 Antisztatikus tulajdonságot fokozó adalékok

A műanyagiparban számtalan adalékanyagot használnak arra a célra, hogy az alapmátrix vezetőképességét növeljék, ilyen anyagok [6]: korom, grafit, szénszál, porok, pelyhek, lemezkék, szálak, fémbevonatú grafit, üvegszálak, fémbevonatú üvegyöngyök. Az ilyen anyagok használata esetén azonban csak akkor érünk el tulajdonságváltozást, ha egy bizonyos koncentrációnál több adalékanyagot használunk, mert ekkor folytonos szerkezetet tudnak kialakítani az anyagban. A feltöltődés elkerülésének másik módja, hogy a felületre (külső) antisztatikumokat visznek fel, de ekkor csak időszakos védelemről beszélhetünk. Belső antisztatikum használata esetén az alapmátrixhoz keverik az adalékot, ez azonban sokkal tartósabb védelmet nyújt a feltöltődés ellen.

Novák [9] különböző fajtájú grafitport kevert epoxi gyantába és poliuretánba. Mérései alapján megállapította hogy a grafit és az alapmátrix fajtájától függetlenül a jobb vezetőképesség és

ezzel az antisztatikusság is 22%-nál nagyobb grafit tartalom esetén lehetséges. A közölt eredményeiből látszik, hogy a 22%-os határ egy durván kijelölt határ, de kijelenthető, hogy a vizsgált tulajdonság 20-30%-os grafit tartalom esetében változik meg jelentősen, és 30% felett már biztosan antisztatikus anyagot kapunk. A finomabb grafitpor használatával minden esetben jobb eredmény született, tehát ennek használata előnyösebb. A grafitpor bekeverésével folyamatosan csökken az ütőmunka értéke, ezért is érdekesebb a finomabb fajta grafitport használni, mert kevesebbet kell adagolnunk ugyanazon hatás elérése érdekében. (A KS 15 és a KS 6 grafitpor csak szemcsefinomságban különböztek, a jelekben a számok a jellemző szemcsenagyságra utalnak μm -ben.) Ráadásul a KS 6 típusú grafitpor eleve kevésbé csökkenti az ütőmunkaértéket (1. ábra).



1. ábra: Fajlagos ütőmunka értékének alakulása a grafit tartalom függvényében [9]

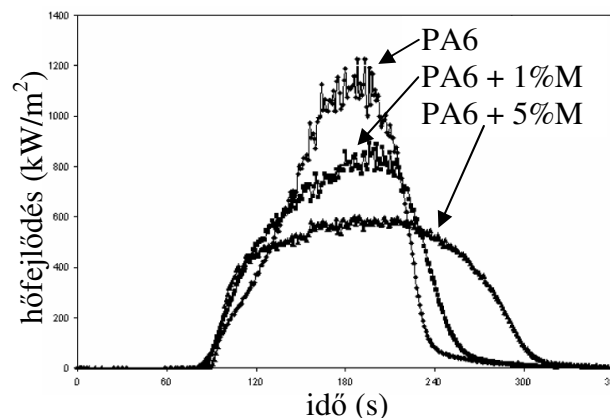
A habosított (expandált) grafit gyártástechnológiájának kidolgozása és fejlesztése a közelmúltban megtörtént, akkor is antisztatikus és elektromos tulajdonság befolyásolására ajánlották [8]. Ez a fajta grafit jobb tulajdonságokat biztosít a nagy sűrűségű polietilénnek, mint a kezeletlen grafit [Zheng at al. 2004]. A habosított grafit a bekeverés során a viszkozitást is növeli, ami segíti az öntés során az elosztatást. Antisztatikus tulajdonság elérése érdekében a kormot is felhasználják. A korom használata kevésbé csökkenti például az EP fólia szakítószilárdságát, mint a grafit [10]. Egyes kutatók szerint [Wang at al. 2003] a korom jobb hatással van az antisztatikus tulajdonságokra, mint a grafit. Akár 1% korommal is el lehet érni antisztatikus tulajdonságot poliészterek esetén. Ez azonban a hasonlítás alapját képező grafit fajtájától is függ. További próbálkozások irányulnak arra, hogy egyéb, nem régen felfedezett szénszármazékokat is felhasználják. A szén nanocsövek adalékolása esetén kevesebb, mint 1% is elég a tulajdonságok megváltoztatásához [Potschke at al. 2007].

3.3 Égésgátló adalékok

A műanyagok égésállóságának növelése alapvető cél, mert az esetlegesen bekövetkező károk mértékét csökkenti, még azzal is, ha a tűz terjedését lassítja. Korábban sok fajta halogén tartalmú adalékkal javították a műanyagok égésállóságát. A jelenlegi társadalmi viszonyokban a halogén adalékokkal szemben ellenérzés van, ezért a különböző termékek közül versenyhátrányban van az, melyben ilyen anyagok találhatóak. A következő adalékokat elterjedten használják égésállóság javítására [Pál 2006]: krómozott vegyületek, brómozott vegyületek, kristályvizet tartalmazó anyagok, alumínium-hidroxid, magnézium-hidroxid, kocsos felhabosodó védőréteget képező anyagok.

Az égésgátlás egyik új anyaga a montmorillonit. A montmorillonit egy agyagásvány, melyet úgy módosítanak, hogy az agyagrétegek közötti távolságot megnövelik annyira, hogy a polimer már be tud hatolni az egyes rétegek közé is. Ha tovább növeljük a távolságot, akkor megszűnik az egyes rétegek közötti kapcsolat, és a rétegek homogén módon eloszlanak az alapmátrixban.

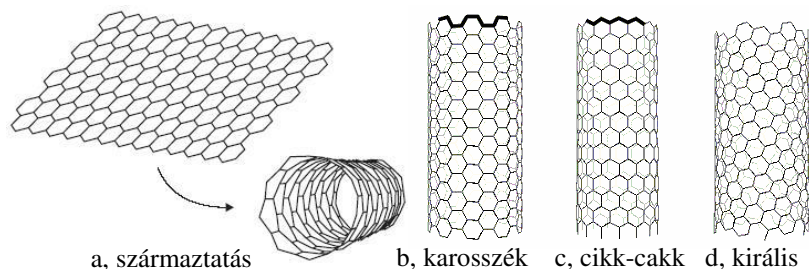
A montmorillonit hatására az égés során tapasztalható hőfejlődés jelentősen megváltozik. A natúr PA6 esetében a hőfejlődés meredeken emelkedik egy viszonylag magas értékre. Akár egy százalék montmorillonit hatására a csúcserték jelentősen csökken, ennek köszönhetően az égés időben elhúzódik. Tehát több idő marad az oltásra, de ennél lényegesebb, hogy az intenzitás csökkentésével a terjedés sebessége csökkenten. Montmorillonit másik hatása, hogy a felfutó szakaszt egy kicsivel előrébb tolja, vagyis a kezdeti szakasz meredekebb, mint a natúr anyagnál. További adalékolás esetében a korábban említett két hatás fokozódik, vagyis az intenzitás tovább csökken jelentős mértékben, a korai felfutás meredeksége kicsivel tovább növekszik 2. ábra. Ezen hatások mellett a montmorillonit jelentősen csökkenti a kompozit nyúlását, az alapanyagéhoz képest akár több mint egy nagyságrenddel [2].



2. ábra: Montmorillonit hatására bekövetkező hőfejlődés-változás [5]

3.4 Szén nanocsövek

A XX. század második felére jellemző volt, hogy egyre kisebb dolgok vizsgálata vált lehetővé. Ennek is köszönhetően 1991-ben felfedezték a szén nanocsöveket. Felfedezésüket követően igen hamar a tudományos élet középpontjába kerültek, hiszen rendkívüli tulajdonságokat mutattak. A szén nanocsövek szerkezete igen jellegzetes, gyakorlatilag egy tökéletes hengerré tekert, egyetlen atomvastagságú grafitréteg. A 3. a ábrán az egyfalú szén nanocső származtatása látható. A gyakorlatban sokszor ezek a hengerek egymásba ágyazódnak így alakítva ki a többfalú szén nanocsöveket. A nanocsöveknek feltekeredésüktől függően három fajtájuk van (karosszék, cikk-cakk, királis; 3. b, c, d ábra), és ettől a



3. ábra: Egyfalú szén nanocső származtatása [1] és fajtái [7]

feltekeredésüktől függően az elektromos tulajdonságaik is változóak. A rácshibáktól függően a szén nanocsövek elágazhatnak, elhajolhatnak (Dunlap-könyök) vagy spirált alkothatnak. A kutatások egyik irányvonala ezekkel az alakzatokkal foglalkozik, céljuk, hogy ezeket a geometriai módosulásokat pontosan szabályozni tudják.

Az anyagfejlesztéseknél a szén nanocsöveket azonban más tulajdonságaik miatt használják. A korai szimulációk alapján kimutatták, hogy ennek a szén módosulatnak igen jó mechanikai tulajdonságaik vannak. Például a rugalmassági (Young) modulusa elérheti az 1 TPa-t, szakítószilárdsága pedig a 60 GPa-t [Cadek et al. 2004]. Yu [et al. 2000] munkatársaival a Washingtoni Egyetemen egyfalú szén nanocső kötegeket vizsgáltak és megállapításuk szerint a szén nanocsövek szakítószilárdsága 30-50 GPa. Ezzel a méréssel bizonyították, hogy a szimulációkkal kapott eredmények megközelítik a valóságot, és így megállják a helyüket.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A mezőgazdasági alkalmazásokhoz jobban illeszthető műanyagfajták fejlesztéséhez a következő irányokban indulhatunk el: javított tribológiai tulajdonság, antisztatikus, égésálló, növelt mechanikai tulajdonságok. Ebben a cikkben összefoglaltuk az egyes anyagfejlesztési irányzatokhoz használható adalékanyagokat. Általánosan megállapítottuk, hogy az első három csoporthoz tartozó adalékanyagok jelentősen csökkenthetik az eredetileg jó mechanikai tulajdonságokat. Szén nanocsövek esetében az aggregációs hajlam csökkenti a felhasználhatóságot. Megállapítottuk, hogy a sikeres anyagfejlesztéshez elengedhetetlen a diszperz rendszer kialakítása.

5. IRODALOM

1. Biró L. (2003), „Újszerű szén nanocső architektúrák”, Magyar Tudomány, Vol. XLVIII (9) 1122-1129.
2. Chow W. S., and Mohd Ishak Z. A. (2007), „Mechanical, morphological and rheological properties of polyamide 6/organo-montmorillonite nanocomposites”, eXPRESS Polymer Letters, Vol.1 (2), 77–83.
3. Czvikovszky T., Nagy P., and Gaál J. (2003), „A polimertechnika alapjai”, Budapest: Műegyetemi Kiadó.
4. Jaklewicz M., Litak A., and Ostoja-Starzewski M. (2004), „Friction and scratch resistance of polyamide 6 modified with ionomeric ethylene/methacrylic acid copolymer”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 91 (6), 3866-3870.
5. Jang B. N., and Wilkie C. A. (2005), „The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6 in polyamide 6/clay nanocomposites”, Polymer, Vol. 46 (10), 3264-3274.
6. Kalácska G. (szerk.) (2007), „Műszaki polimerek és kompozitok a gépészmérnöki gyakorlatban”, Gödöllő: 3C-Grafika Kft.
7. Kürti J. (2007), „Szén nanocsövek”, Fizikai Szemle, Vol. LVII. (3) 106.
8. Li J. H., Feng L. L., and Jia Z. X. (2005), „Preparation of expanded graphite with 160 μm mesh of fine flake graphite”, Materials Letters, Vol. 60 (6), 746-749.
9. Novák I., and Krupa I. (2004), „Electro-conductive resins filled with graphite for casting applications” European Polymer Journal, Vol. 40 (7), 1417-1422.
10. Piddubnyi V. K., Zin' I. M., Lavryshyn B. M., Bilyi L. M., Kolodii Ya. I., and Ratushna M. B. (2005), „Effect of carbon-containing conducting fillers on the properties of epoxy coatings”, Materials Science, Vol. 41 (2), 265-270.
11. Quattroplast Kft. (2008), „Anyagjellemzők”, www.quattroplast.hu/anyagjellemzok.php.
12. Rusu G., and Rusu E. (2007), „In situ nylon 6/graphite composites. Physico-mechanical properties”, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 9 (7), 2102-2109.