

Titán-dioxid hatása az in-situ polimerizációval előállított poliamid 6 minták tulajdonságaira

Semperger O. V., Suplicz A.

Accepted for publication in Polimerek

Published in 2019

DOI:

TITÁN-DIOXID HATÁSA AZ IN-SITU POLIMERIZÁCIÓVAL ELŐÁLLÍTOTT POLIAMID 6 MINTÁK TULAJDONSÁGAIRA

EFFECT OF THE TITANIUM DIOXIDE ON THE PROPERTIES OF POLYAMIDE 6 SAMPLES PREPARED BY IN-SITU POLYMERIZATION

SEMPERGER ORSOLYA VIKTÓRIA^{1,2}
SUPLICZ ANDRÁS²

Munkánkban az in-situ polimerizációs eljárás során kaprolaktámból létrehozott, titán-dioxiddal adalékolt poliamid 6 minták előállítását, illetve azok vizsgálatát mutatjuk be. A próbatestek készítéséhez egy T-TRM technológia elvén működő, gravitációs öntő berendezést alkalmaztunk. A mintákat különböző mennyiségű titán-dioxiddal társítottuk és ezek hatását tanulmányoztuk a létrejött minta kristályossági, hajlító, illetve keménységi jellemzőire vonatkoztatva.

In this paper, the preparation method and testing of titanium dioxide filled polyamide 6 is presented. The samples were produced from caprolactam by in-situ polymerization with gravity molding equipment. The process works on the principle of the T-TRM technology. The samples were combined with different quantities of titanium dioxide. The crystalline, bending and hardness characteristics of the specimens were studied as a function of titanium dioxide concentration.

1. BEVEZETÉS

A poliamidok a kitűnő műszaki tulajdonságaiknak köszönhetően napjaink széleskörűen alkalmazott műszaki polimerjei, amelyek a részben kristályos polimerek közé tartoznak [1]. 2016-ban az Európai Unióban a poliamidok utáni igény megközelítette az 1 millió tonnát [2]. Ezen anyagok legfőbb felhasználási területe a járműipar, főként jó mechanikai tulajdonságaiknak köszönhetően. Az autóiiparra vonatkozó egyre szigorodó előírások közé sorolható a szén-dioxid kibocsátás szabályozása és az újrahasznosítási rendelet, amelyek következtében számos fejlesztésen dolgoznak különböző kutató-fejlesztő csoportok. Minden évben kb. 8-9 millió tonna autóhulladék keletkezik, aminek 80-85%-át kellene újrahasznosítani [3]. Továbbá, az Európai Bizottság rendelete alapján, 2021-re minden új autó átlagos szén-dioxid kibocsátását 95 g/km-re kell csökkenteni, ami 4,1 l/100 km benzin- vagy 3,6 l/100 km dízel-fogyasztásnak felel meg [4]. Ebből fakadóan a kutatások nagy hangsúlyt helyeznek a járművek tömegcsökkentésére. Az autóiiparban általános törekvés az eddig fémből, valamint hagyományos RTM (Resin Transfer Molding) technológiával gyártott elemek kiváltása hőre lágyuló mátrixú kompozitokkal, ezzel is elősegítve az újrahasznosítási folyamatot. Azonban a hőre lágyuló mátrixanyagok nem alkalmasak erősítőszövetek átítatására a nagy viszkozitásuk miatt.

A reaktív gyártás erre a problémára kínál megoldást, a folyamat során használt kis viszkozitású monomerek köszönhetően. Ez a kis viszkozitású monomer a kaprolaktám, amely ömledék állapotban 3-5 mPas viszkozitással rendelkezik [5]. Ezen eljáráshoz az egyik legmegfelelőbb feldolgozási technológia a hőre lágyuló injektálás, más néven T-RTM (Thermoplastic Resin Transfer Molding), amely során olyan kémiai állapotváltozás zajlik le, ahol keresztkötéseket nem tartalmazó hőre lágyuló polimert kapunk. Az előformázott erősítőanyagot egy zárható szerszámba helyezük, majd a hőre lágyuló alapanyagot, monomert vagy oligomert a megfelelő katalizátor, illetve aktivátor hozzáadásával befecskendezzük a temperált szerszámba, ahol az polimerizálódik. A hőre nem lágyuló gyanták időigényes térhálósodási folyamatával szemben a hőre lágyuló kompozitok reaktív gyártása során a szerszámban végbemenő in-situ polimerizáció és az azt követő megszilárdulás néhány perc alatt végbemegy. Az alkalmazott alacsony hőmérséklettel és nyomással akár nagyméretű, vastag és bonyolult geometriájú termékek is előállíthatók. Jelenleg olyan neves vállalatok, mint például a Volkswagen és a KraussMaffei kutatásai haladnak ebbe az irányba [6].

A jobb ütésállóság, kifáradással szembeni ellenállóság, nagyobb szívósság, hegeszthetőség előnyként említhetők a térhálós kompozitokhoz képest. Az erősítőanyagok mellett jelentős szerepe van a különféle töltőanyagoknak is, amelyek nagy előnye, hogy képesek kis töltőanyag tartalom esetén is jelentős változásokat létrehozni a polimerek adott tulajdonságaiban. A termoplasztikus polimerekre jellemző, anyagában történő és energetikai újrahasznosítás mellett a PA 6 lehetőséget ad kémiai újrahasznosításra is, ugyanis költséghatékony módon depolimerizálható a kiindulási monomerré [7], [8].

Kutatásunk fő célja az in-situ polimerizációval (anionos gyűrűfelnyílásos polimerizáció) előállított poliamid 6 mátrixú kompozitokra injektált felületi bevonat (úgynevezett „A” minőségű felület, class „A” surface) kifejlesztése és létrehozása, ezzel javítva a termék minőségét. Mivel ez egy autóiipari minősítés, így különböző követelményeknek, előírásoknak kell megfelelnie. Ilyen kritérium például a karc- és kopásállóság, illetve az UV állóság, mindamelllett, hogy a komplex termék mechanikai tulajdonságai nem romlanak. Ennek elérése érdekében a felületi réteghez a megfelelő töltőanyagokat kell hozzáadni. A műanyagiparban az egyik széles körben alkalmazott adalékanyag a TiO₂, amelyel módosíthatók a termék mechanikai tulajdonságai, növelhető az UV állóság és a felületi keménység is [9]. A TiO₂-t főleg fehér

¹ Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

² HD Composite Zrt., 1165 Budapest, Újszász utca 45.

porfestékként alkalmazzák világossága és nagyon magas törésmutatója miatt. Viszonylag kis mennyiségű pigment szükséges a fehér, átlátszatlan bevonat eléréséhez.

Kutatásunkban TiO_2 -dal adalékolt, in-situ polimerizációval előállított PA 6 mintákat hoztunk létre, és arra kerestük a választ, hogy a hozzáadott töltőanyag mennyisége hogyan befolyásolja az adalékolt poliamid 6 minták kristályos részarányát, illetve mechanikai tulajdonságait.

2. FELHASZNÁLT ANYAGOK

A vizsgálati minták előállítására ϵ -kapolaktám/nátrium-kapolaktám/dikarbamoil-kapolaktám rendszert alkalmaztunk, amely rövid ciklusidejű, olvadáspont alatti (130-170 °C) anionos gyűrűfelnitások in-situ polimerizációval előállított, öntött PA 6 gyártására alkalmazható. Alapanyagként AP-Nylon ϵ -kapolaktámot (L. Brüggemann GmbH & Co. KG, Németország) alkalmaztunk, amelynek olvadáspontja 68 °C, sűrűsége 1,01 g/cm³ és folyékony halmazállapotban a vízéhez hasonló viszkozitással rendelkezik (3-5 mPas). Feldolgozás előtt jó nedvszívó képessége miatt vákuum alatt tároltuk. Iniciátorként nátrium-kapolaktámot alkalmaztunk (Brüggolen C10, L. Brüggemann GmbH & Co. KG, Németország). Sűrűsége 0,45-0,55 g/cm³, olvadáspontja 68 °C. Az ϵ -kapolaktámhoz hasonlóan nedvességre érzékeny, víz jelenlétében könnyen deaktiválódik, ezért a felhasználásig szintén vákuum alatt tároltuk. Aktivátorként hexametilén-1,6-karbamoil kapolaktámot használtunk fel (Brüggolen C20P, L. Brüggemann GmbH & Co. KG, Németország). Az aktivátor sűrűsége 0,8 g/cm³, olvadáspontja 60 °C. A töltőanyagként felhasznált titán-dioxid a KOLTEX COLOR s.r.o. Titan Dioxide KTR 600 néven forgalmazott anyaga volt. Finom szemcsés, fehér por szerkezetű, maximális nedvességtartalma 0,5%. A termék minimum 94% titán-dioxidot tartalmaz.

3. MINTÁK ELŐÁLLÍTÁSA

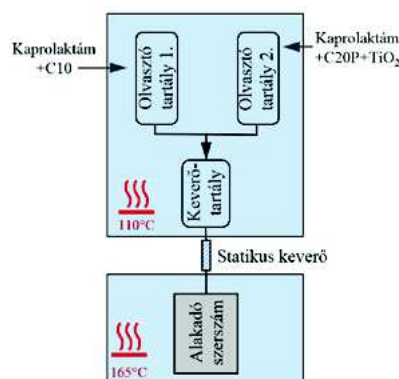
A T-RTM gyártási technológia során a megfelelő mennyiségű alapanyagok kimérése után azok megolvasztása következik inert, nitrogén atmoszféra alatt. A CL+C10-t, illetve a CL+C20P-t külön-külön tartályba helyezve hozzuk ömledék állapotba az idő előtti polimerizáció beindulásának elkerülése végett. Miután a komponensek olvadék állapotba kerültek, különálló fűthető csöveken keresztül jutnak el a présgépre felszerelt alakadó szerzőig, amely kitöltése egy 110 °C-ra felfűtött keverőfej segítségével történt. Ugyancsak a keverőfej segítségével történik a két tartályból érkező anyagáramok keverése. A légmentesen szigetelt szerszám vákuum alatt van a lehető legjobb kitöltés biztosítása érdekében. A szerszám kitöltése és a polimerizációs idő letelte után eltávolíthatjuk a kész mintadarabot.

A T-RTM eljárás mintájára, a próbatetek gyártásához létrehoztunk egy kísérleti berendezést (1. ábra), amely szintén két külön tartályból és ezzel egy rendszerbe foglalt alakadó szerzőből áll. Ennek megfelelően a mintákat gravitációs öntéssel (2. ábra), in-situ polimerizációs eljárással állítottuk elő, amelyhez ebben az esetben is első lépésként a megfelelő mennyiségű alapanyagok kimérésére volt szükség. CL-ből 94 m%-ot, C10-ből 3 m%-ot és C20P-ből is 3 m%-ot adtunk a rendszerhez. Adalékanyagként titán-dioxidot alkalmaztunk, 1-3-5 m% mennyiségben.



1. ábra. Kísérleti berendezés PA 6 minták gyártásához

A három üvegtartályt tartalmazó állvány felső két tartályába helyeztük külön a CL+C10, illetve CL+C20P+ TiO_2 keverékeket. Az inert közeg biztosítása érdekében ezeket nitrogénnel átöblítettük a megolvasztásuk előtt. Ezután az üvegtartályokat behelyeztük egy 110 °C-ra felfűtött kemencébe az alapanyagok megolvasztásához. A berendezéshez egy 165 °C-ra felfűtött szerszámot csatlakoztattunk. Miután a komponensek megolvadtak, a keverés biztosítása után a két felső tartályból az alsóba engedték azokat, majd újra megkevertük a megfelelő homogenitás elérése érdekében. Következő lépésben ezzel a keverékkel kitöltöttük a formaadó szerszámot. 5 perces tartózkodási idő után a szerszám bontása, illetve a minta eltávolítása következett.



2. ábra. Mintakészítés folyamatábrája

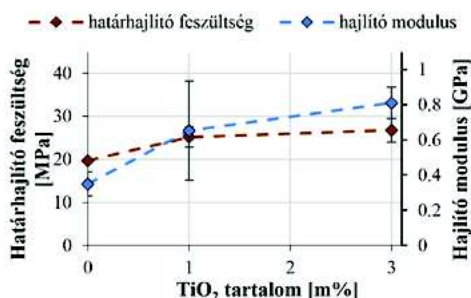
A gravitációs öntési eljárással 200x260x7 mm névleges méretű TiO_2 -dal töltött próbateteket hoztunk létre. Ezen próbatetek közül az 1, illetve a 3 m% TiO_2 -dal töltött mintákat értékeltük ki, mert az 5 m%-os minta esetén számottevő ülepedés volt megfigyelhető a minta szélén, így ez nem adott valós mérési eredményt. Ezek alapján a kapolaktámhoz adalékolható maximális TiO_2 tartalmat 3 m%-ban határoztuk meg.

4. MECHANIKAI TESZTEK KIÉRTÉKELÉSE

4.1. MECHANIKAI VIZSGÁLATOK

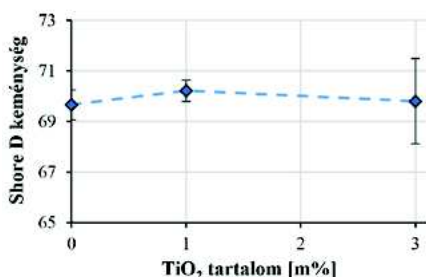
A hajlítóvizsgálatokat az MSZ EN ISO 178-2003 szabvány előírásait figyelembe véve végeztük el Zwick Z020 univerzális szakítógépen. Az in-situ polimerizációval előállított poliamid 6 lemezekből 40x25 mm méretű, 2 mm vastag, téglalap alapú hasábokat vágunk ki és vizsgáltunk. A hajlítóvizsgálat során egyik próbatest sem tört el, azokat a határlehlátságig terheltük, ami 3,2 mm volt. Ennek a mérésnek az eredményei a 3. ábrán láthatók.

A töltött minták esetén a lehajláshoz szükséges nyomóerő növekedését figyeltük meg. A töltetlen próbatestek határhajlító feszültsége 20 MPa volt, míg a 3 m%-kal töltött mintáké 35 MPa-ra adódott. Ez 75% növekedést jelent. A töltőanyag tartalom növekedésével a hajlító modulusz is javult, 3 m% TiO₂ társításával 0,35-ről 0,92 GPa-ra nőtt. Megállapítható, hogy a töltőanyag tartalom növelésével a határhajlító szilárdság és a hajlító modulusz is növekszik. Tehát a titán-dioxid poliamidhoz való hozzáadása előnyösen befolyásolja a szilárdságot és a merevséget. Hajlítóvizsgálatokat végeztünk a folyási út elejéről és végéről vett mintákon is, amelyek között nem tapasztaltunk szignifikáns különbséget a mechanikai tulajdonságban. Ez is azt bizonyítja, hogy ilyen kis mennyiségű TiO₂ tartalom esetén a töltőanyag ülepedését a polimerizáció során figyelmen kívül lehet hagyni.



3. ábra. Titán-dioxiddal töltött minták hajlító szilárdsága és modulusza

Mindezen mérések mellett az elkészített poliamid 6 alapú próbatesteken keménységi vizsgálatokat is elvégeztünk, ezzel tanulmányozva a titán-dioxid hatását a felület fizikai tulajdonságaira. A keménység jelentősen befolyásolja a termék funkcionális viselkedését, kopásállóságát és annak élettartamát. A méréshez Zwick Roell H04.3150.00 típusú Shore keménységmérőt alkalmaztunk. A különböző töltőanyag mennyiséggel rendelkező minták előlapján 27-27 pontban végeztünk méréseket, pontonként 5 ismétléssel. Az előlap felületi keménységének eredménye a 4. ábrán látható a titán-dioxid tartalom függvényében. Megállapítható, hogy a töltetlen poliamid 6 minták felületi keménysége 69,67 Shore D-ről 1 m% titán-dioxid hozzáadásával 70,22 Shore D-re növekedett, majd a titán-dioxid tartalom további 3 m%-ra növelésével a töltetlen poliamid 6 minta keménységéhez közeli értékre csökkent vissza. Valószínűsíthető, hogy a titán-dioxid mennyiségének további növelésével a keménység még tovább csökken.



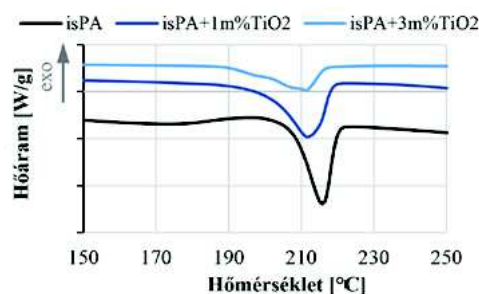
4. ábra. Titán-dioxiddal töltött minták felületi keménysége

4.2. DSC VIZSGÁLATOK

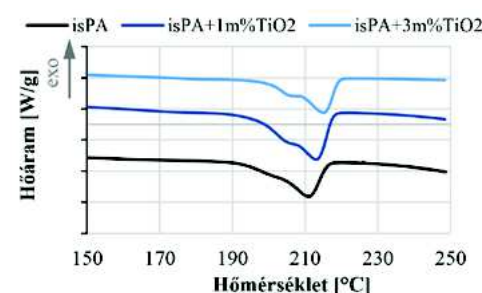
Kutatásunk során kísérleteket végeztünk a töltetlen, kaprolaktám és iniciáló rendszerrel előállított poliamid 6 (isPA) és a különböző mennyiségű TiO₂-dal adalékolt próbatestek (isPA+1m%TiO₂,

isPA+3m%TiO₂) kristályos részarányára vonatkozóan. Ehhez a méréshez TA DSC Q2000 (TA Instruments) berendezést alkalmaztunk. Ennek a tulajdonságnak a vizsgálatára azért volt szükség, mert a kristályos részarány nagyban befolyásolja a mechanikai tulajdonságokat, mint például a keménységet, illetve a hajlító szilárdságot és moduluszt. Ennek mértéke szabályozható különböző töltőanyagok társításával.

Három különböző mintán határoztuk meg az eredményeket, töltetlen PA 6, 1 m%, illetve 3 m% TiO₂-dal töltött próbatesteken. A vizsgálatokhoz 5 mg körüli mintadarabokat alkalmaztunk. A vizsgálati ciklus egy felfűtési, egy hűtési, majd egy ismételt felfűtési szakaszból állt. A mérést 10 °C/perc fűtési/hűtési sebességgel végeztük 20-260 °C-os hőmérsékleti tartományban. A DSC vizsgálatok eredményeként kapott első és második felfűtési görbéi az 5. és 6. ábrán láthatók.



5. ábra. DSC mérés 1. felfűtésének eredménye



6. ábra. DSC mérés 2. felfűtésének eredménye

A diagramok alapján elsősorban a TiO₂ kristályos részarányra gyakorolt hatását tudjuk elemezni. Az első felfűtési görbéi az in-situ polimerizáció eljárással előállított PA 6 jellemzőire utalnak, amíg a második felfűtési görbék az újra feldolgozott, ömledékből előállított poliamid termékek morfológiai tulajdonságait mutatják.

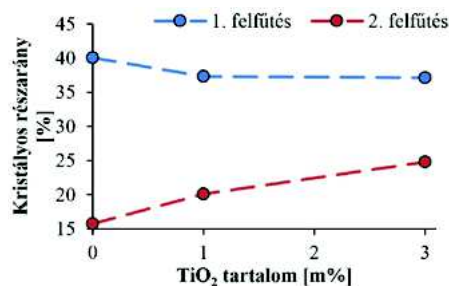
Az eredményekből a következő összefüggéssel határoztuk meg a minták kristályos részarányát:

$$x = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_f \cdot (1 - \phi)} \cdot 100$$

ahol x [%] a vizsgált minta kristályossága; ΔH_m [J/g] az anyag fajlagos olvadáshője; ΔH_{cc} [J/g] a hidegkristályosodás fajlagos olvadáshője; ΔH_{kr} [J/g] a 100%-os kristályos polimer fajlagos olvadáshője (188 J/g); ϕ [-] a töltőanyag/minta tömeghányad.

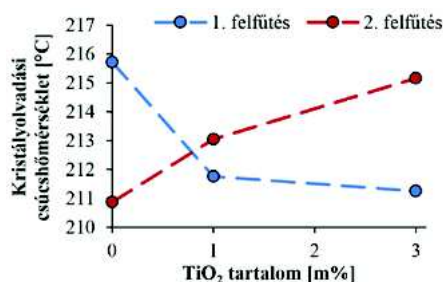
Ezen mérés kiértékelésének eredményeit a 7. ábra mutatja, amelyen jól látható, hogy az in-situ polimerizáció során előállított próbatesthez adalékolt TiO₂ mennyiségének növelése kis mértékben csökkenti (kb. 3%-kal) a kristályos részarányt. Emellett az anionos gyűrűfelníylásos polimerizációval igen magas, 37-40%-os kristályos részarányal rendelkező PA 6 állítható elő. Ezzel szemben az ömledék állapotból előállított minták esetében a TiO₂ mennyiségének növelésével jelentősen

növekszik a kristályos részarány. Ez fontos lehet az in-situ polimerizációval előállított termékek újrahasznosítása során, mivel a felületi bevonathoz adalékolt töltőanyagok növelhetik az újrafeldolgozott alapanyag kristályos részarányát, ezáltal javíthatja a mechanikai tulajdonságait.



7. ábra. Kristályos részarány a TiO₂ tartalom függvényében az 1. és 2. felfűtés során

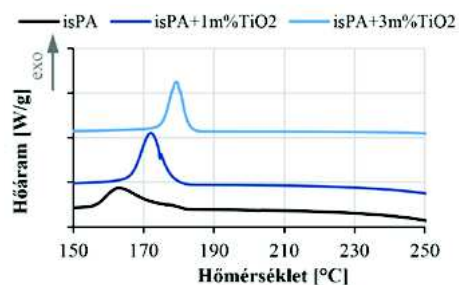
A 8. ábráról leolvashatók a kristályolvadási csúcshőmérsékletek alakulása az első és a második felfűtés során. Jól látható, hogy az in-situ polimerizáció eljárás esetén 4,5 °C-kal csökkent a kristályolvadási csúcshőmérséklet, míg a második felfűtés során megközelítőleg ugyanennyivel növekedett ez az érték.



8. ábra. Kristályosodás csúcshőmérsékletének eltolódása a TiO₂ tartalom függvényében az 1. és 2. felfűtés során

A bemutatott eredményekből jól látható, hogy in-situ polimerizáció esetében a TiO₂ gátolja a kristályok kialakulását, míg az ömledékből előállított próbatest esetében jó göcképzőként viselkedik és növeli a kristályos részarányt. Az első felfűtési szakasz esetében látható, hogy a TiO₂ tartalom növelésével a kristályolvadási tartomány egyre szélesedik és a csúcs az egyre kisebb hőmérsékletek irányába tolódik, 3 m% töltöttség esetén 210 °C körüli hőmérsékletig.

A 9. ábra a DSC vizsgálatok hűtési szakaszait mutatja. Az ömledékből történő termék gyártása során a TiO₂ jó göcképző hatását az is bizonyítja, hogy a TiO₂ mennyiségének növelése szűkebb kristályosodási tartományokat eredményez és a csúcsok jelentős mértékben pozitív irányba tolódnak el.



9. ábra. DSC mérés 1. lehűtésének eredménye

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Munkánkban bemutattuk a kaprolaktámból in-situ polimerizációval előállított, titán-dioxiddal adalékolt poliamid 6 minták gyártási mechanizmusát, illetve a mintákból készült próbatestek kristályos részarányának és mechanikai jellemzőinek vizsgálatát. A vizsgálatokhoz adalékanyag nélküli, töltetlen poliamid 6, továbbá különböző mennyiségű, 1 és 3 m% titán-dioxiddal töltött próbatesteket állítottunk elő. Méréseink alapján kimutattuk, hogy az in-situ polimerizációs eljárással előállított próbatest esetében a hozzáadott TiO₂ csökkenti a kristályok kialakulását, míg az ömledékből előállított próbatest esetében göcképzőként viselkedik és növeli a kristályos részarányt. Ez a megállapítás nagy jelentőséggel bírhat az in-situ polimerizációval előállított termékek újrahasznosítása során, tekintve, hogy a felületi bevonathoz adalékolt töltőanyagok növelhetik az újrafeldolgozott alapanyag kristályos részarányát, ezáltal javítva annak mechanikai tulajdonságait.

Továbbá azt a következtetést vontuk le, hogy a titán-dioxid mennyiségének növelésével a felületi keménység kis mértékben változott, illetve a poliamid 6 határhajlító szilárdsága és hajlító modulusza jelentős növekedést mutatott.

Méréseink alapján megállapítható, hogy a 3 m% TiO₂ alkalmazása ideális, mivel a felületi keménység számottevő csökkenése és inhomogenitások kialakulása nélkül a modulusz jelentős növekedése várható.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS



Az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-19-4 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának szakmai támogatásával készült. A 2018-1.3.1-VKE-2018-00001 számú projekt a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból biztosított támogatással, a 2018-1.3.1-VKE pályázati program finanszírozásában valósult meg. Munkánk a Nemzeti Kutatási és Innovációs Hivatal támogatásával az NKFIH Alapból valósult meg, a „Polimer kompozit termékek előállítása rövid ciklusidejű, automatizált gyártástechnológia segítségével, gépjárműipari alkalmazásokra, különös tekintettel a kompozit elemek komplexitására és újrafeldolgozhatóságára” (NVKP_16-1-2016-0046) projekt keretében. A cikk a Bolyai János Kutatási ösztöndíj támogatásával készült. A kiadvány a Magyar Tudományos Akadémia és Magyarország-Olaszország (NKM-73/2019) kétoldalú mobilitás pályázatának keretein belül készült. A 2017-2.3.7-TÉT-IN-2017-00049. számú projekt a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból biztosított támogatással, a TÉT-IN-2017 pályázati program finanszírozásában valósult meg.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Czvikovszky, T.; Gaál, J.; Nagy, P.: A polimertechnika alapjai, Műegyetemi kiadó, Budapest (2000).
- [2] Plastics—the Facts 2017, Plastics Europe (2018).
- [3] Directive 2000/53/ec of the european parliament and of the council: end-of life vehicles (2000.09.18).
- [4] https://ec.europa.eu/clima/policies/transport/vehicles/cars_en (2018.02.01).
- [5] <https://www.compositesworld.com/news/engel-developing-in-situ-polymerization-to-allow-injection-molding-of-continuous-fiber-forms> (2018.03.12).
- [6] Reducing CO₂ emissions from passenger cars (2018).
- [7] Yan, C.; Li, H.; Zhang, X.; Zhu, Y.; Fan, X.; Yu, L.: Preparation and properties of continuous glass fiber reinforced anionic polyamide-6 thermoplastic composites, Materials and Design, 46, 688-695 (2013).
- [8] Booji, M.: Polyamide-6 recycling to caprolactam - DSM closes the loop, Zürich, Svájc (2000).
- [9] Karger-Kocsis, J.; Ageyeva, T.; Sibikin, I.: Polymers and Related Composites via Anionic Ring-Opening Polymerization of Lactams: Recent Developments and Future Trends, Polymers, 10(4):357 (2018).