



Polimer nanokompozitok

Hári József és Pukánszky Béla

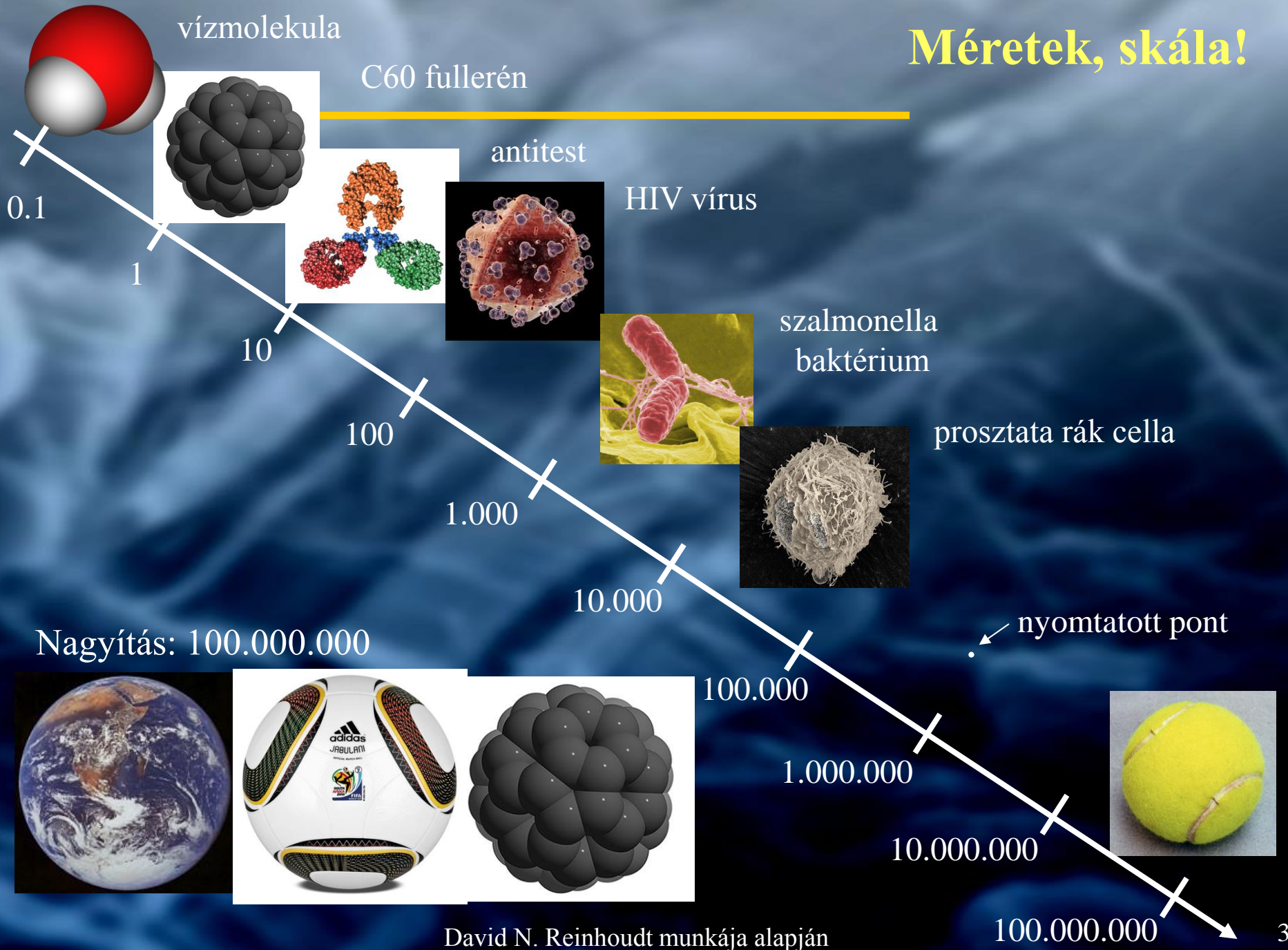


*BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék
Műanyag- és Gumiipari Laboratórium
MTA TTK Anyag- és Környezetkémiai Intézet
2013. november 6.*

Tartalom

- Bevezetés – méretek, hajtóerő
- Kompozitok, nanokompozitok
 - ❖ definíció
 - ❖ típusok
- Rétegszilikát nanokompozitok
 - ❖ várakozások
 - ❖ szerkezet
 - ❖ tulajdonságok
- Funkcionális kompozitok
 - ❖ vezetőképesség
 - ❖ hatóanyag leadás
 - ❖ égésgátlás
- Összefoglalás
- Köszönetnyilvánítás

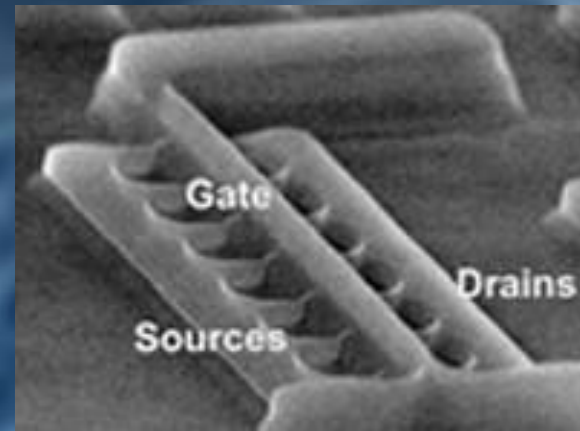
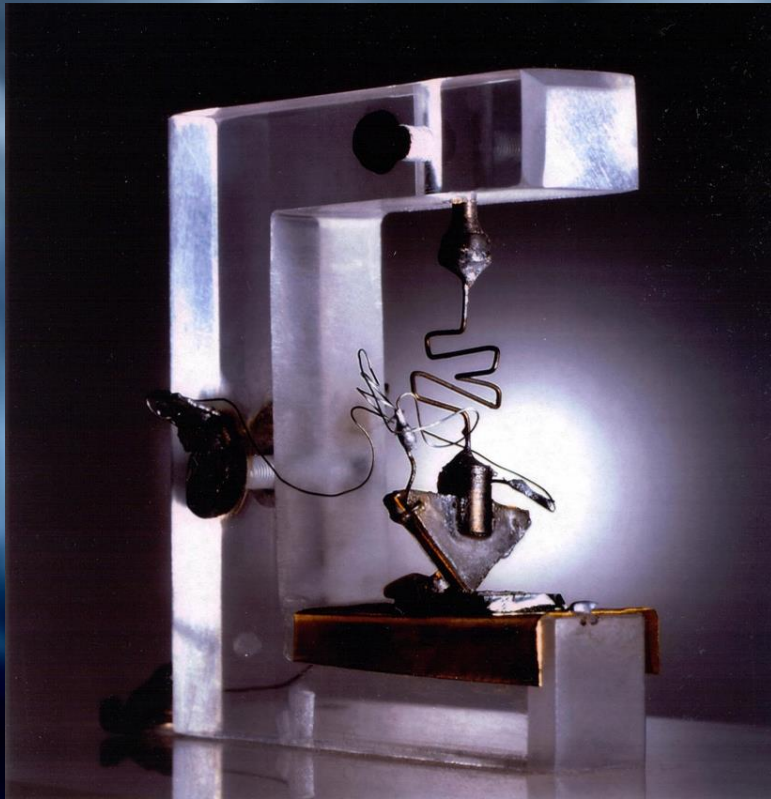
Méretetek, skála!



David N. Reinhoudt munkája alapján

Bevezetés – hajtóerő a tranzisztor

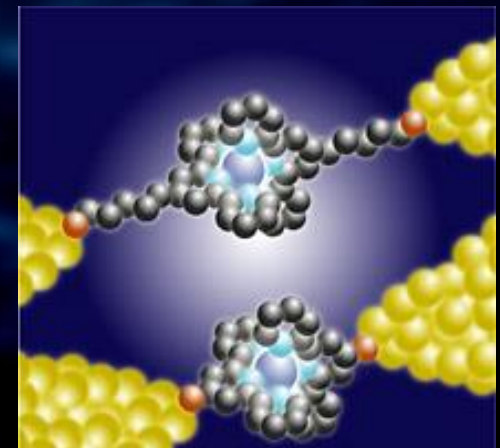
Méretcsökkentés: 10 cm → 30 nm,
>> 1,000,000



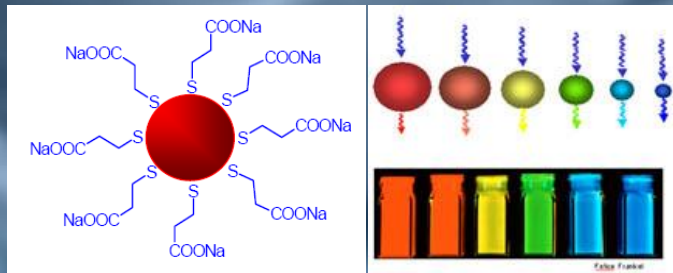
Intel 3-kapus tranzisztor 32 nm – 22 nm

1947 a tranzisztor felfedezése (Bardeen, Brattain, Schockley; Bell Labs). Pont kontaktus tranzisztor két PN csatlakozással. Nobel Díj 1956.

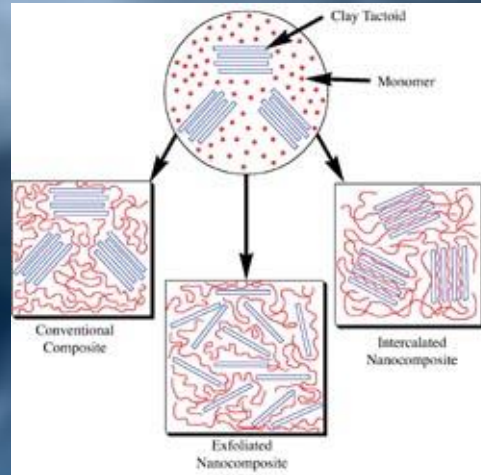
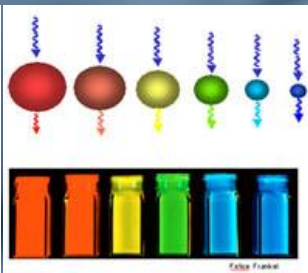
Egyatomos
tranzisztor



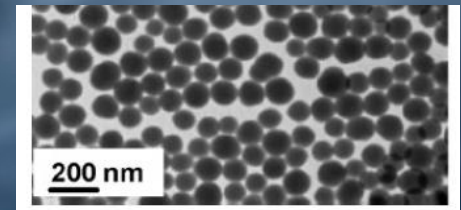
Bevezetés – nanoméretű anyagok



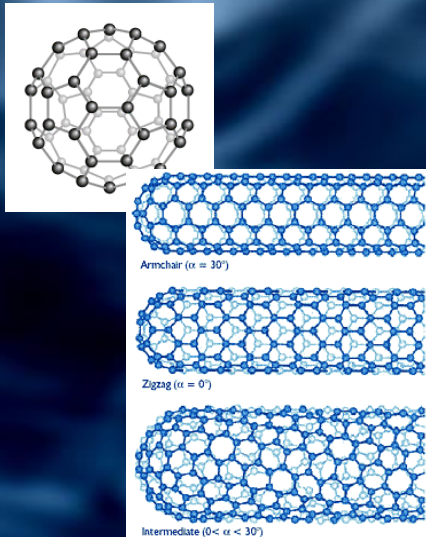
vízoldható CdTe kvantum pont
(American Dye Source)



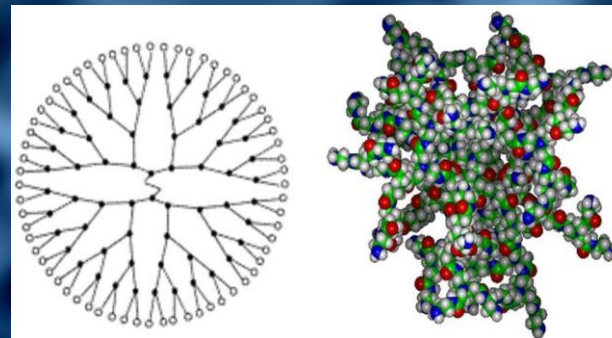
polimer/szilikát nanokompozitok



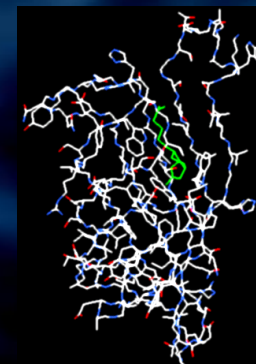
Stöber szilika nanorészecskék



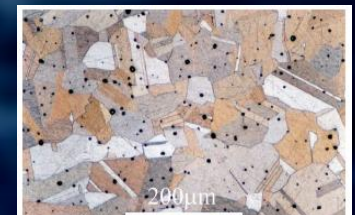
szén nanoszerkezetek



dendrimerek



Biotin-streptavidin



fém kristályszerkezet

Kompozitok – definíciók

Kompozit: töltő- vagy erősítőanyagot tartalmazó polimer mátrix; a módosítás gyakran a merevség és szilárdság egyidejű növekedését eredményezi.

Elv: a nagy szilárdságú és merevségű erősítőanyag viseli a terhelést, a mátrix pedig átadja azt az egyik részecskéről vagy szálról a másikkra.



Feltételek:

- az erősítőanyag a terhelés irányába álljon
- tökéletes adhézió a komponensek között
- méretkövetelmények (alaki tényező, fajlagos felület)

Nanokompozitok – definíciók, típusok

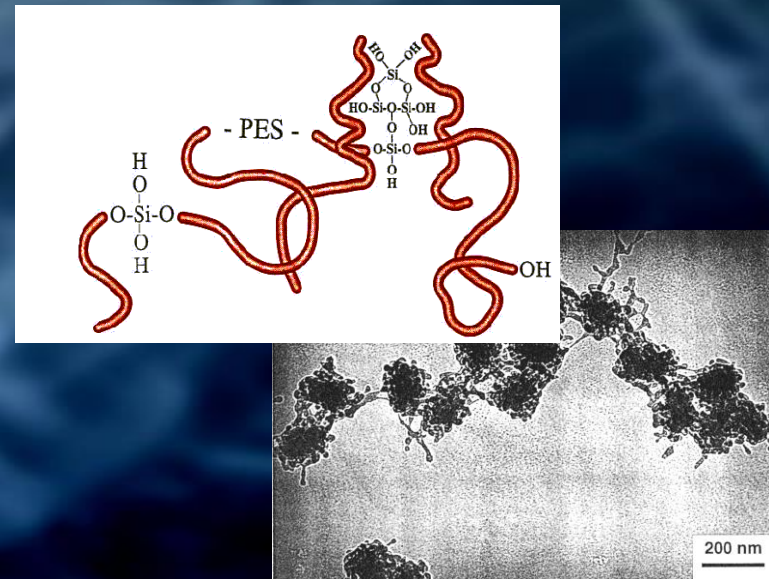
Definíció: polimer kompozit, amelyben a társító komponens (töltőanyag, szál, más erősítőanyag) legalább egyik mérete a nanométeres tartományba esik.

Osztályozás típusok szerint

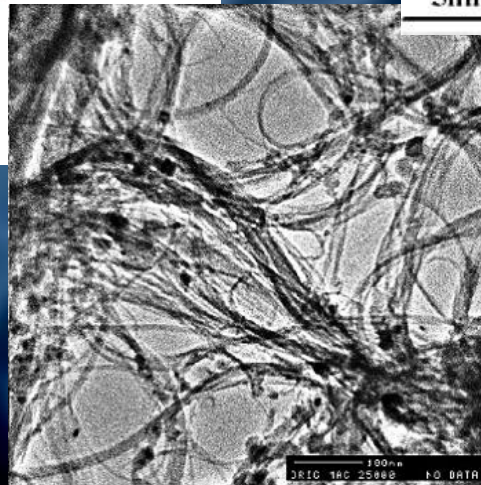
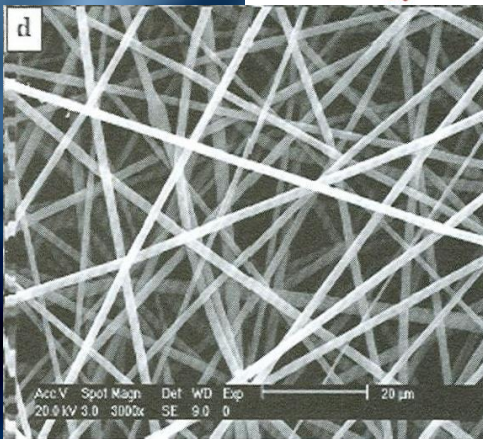
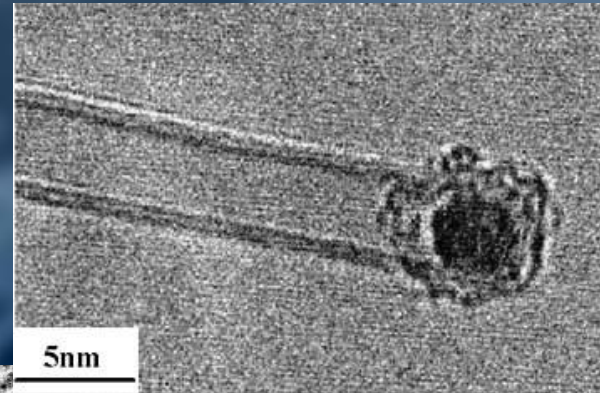
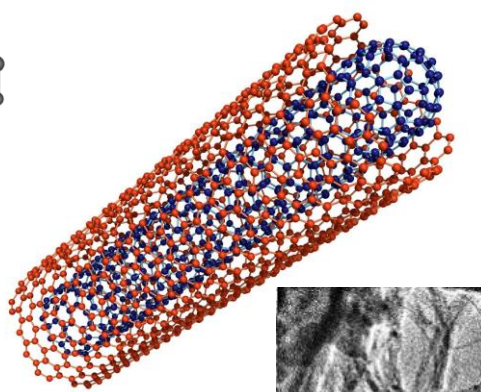
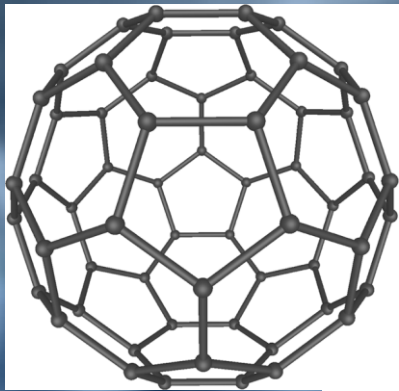
- molekuláris kompozitok
- kolloidális kompozitok
- **rétegszilikát nanokompozitok**

Osztályozás dimenziók szerint

- háromdimenziós – szemcsék (SiO_2 , CaCO_3 , POSS)
- kétdimenziós – nanocsövek (CNT), szálak
- **egydimenziós – lemezek (rétegszilikátok)**



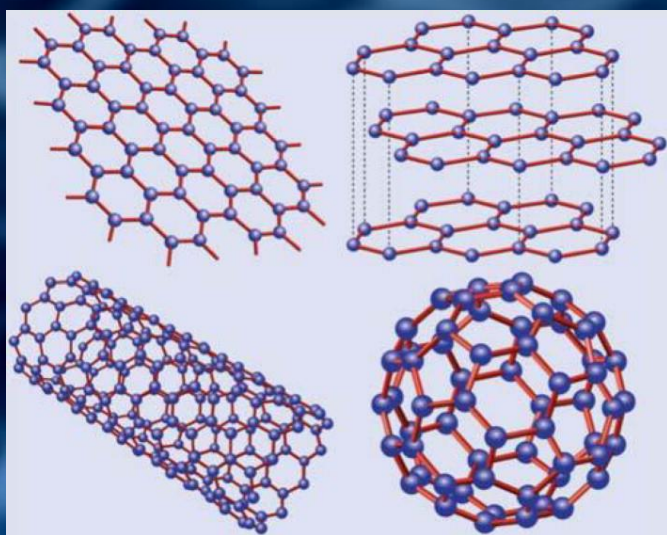
Csoportosítás – nanocsövek, szálak



Az egy és többfalú nanocsövekhez sok reményt fűztek, az eredmények még váratnak magukra.

Csoportosítás – szén szerkezetek, szálak, lemezek

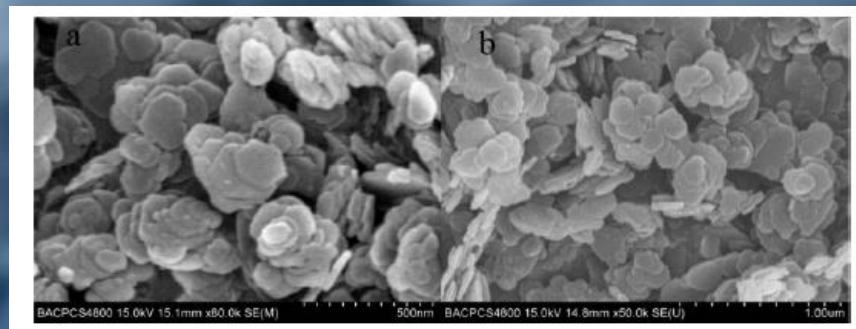
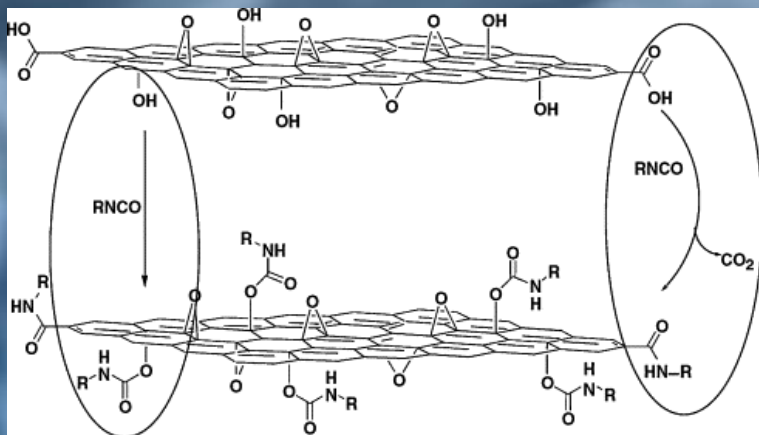
Anyag	Szakítószilárdság	Hővezető képesség (W/m ² K)	Elektromos vezetés (S/m)
Grafén	130 ± 10 GPa	4.84-5.30 × 10 ³	7200
Szén nanocső	60–150 GPa	3500	3000–4000
Kevlár szál	3.6 GPa	0.04	szigetelő
Nanoméretű acél	1.8 GPa	5–6	1.35 × 10 ⁶
Nagy sűrűségű PE	0.03 GPa	0.46–0.52	szigetelő



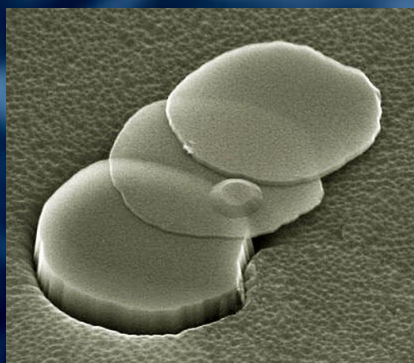
A fullerén a szén nanocsövek és a grafén rokon szerkezetek. Jelenleg a grafén a sláger. Nagy szilárdság, vezetőképeség.

Csoportosítás – lemezek

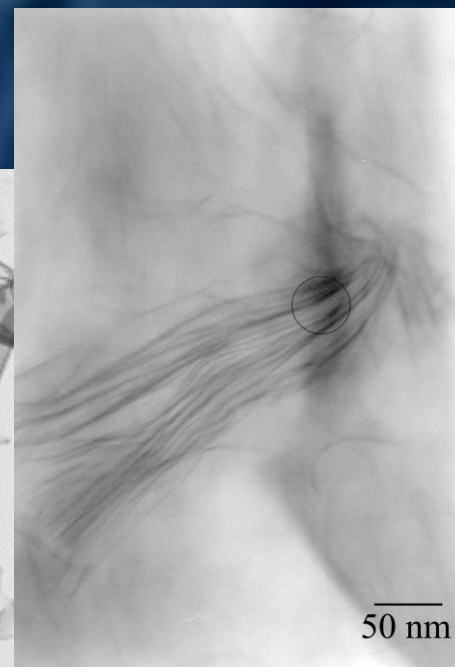
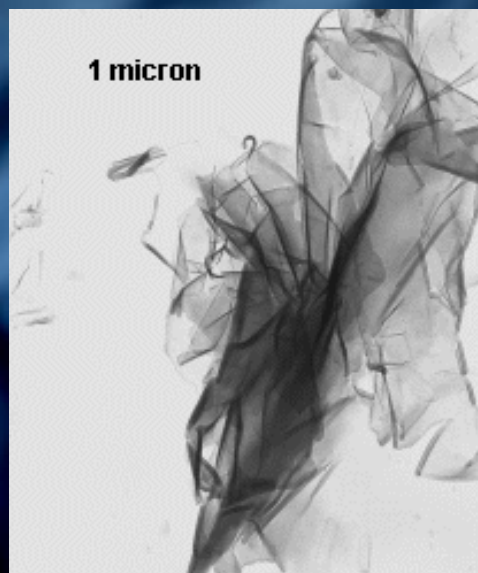
kettőshidroxid



MMT

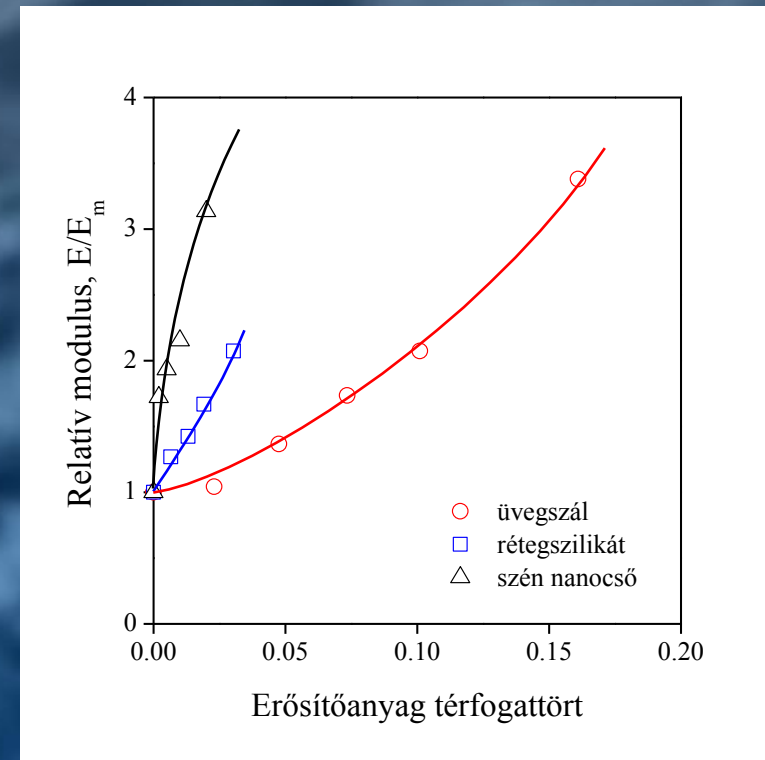


grafén



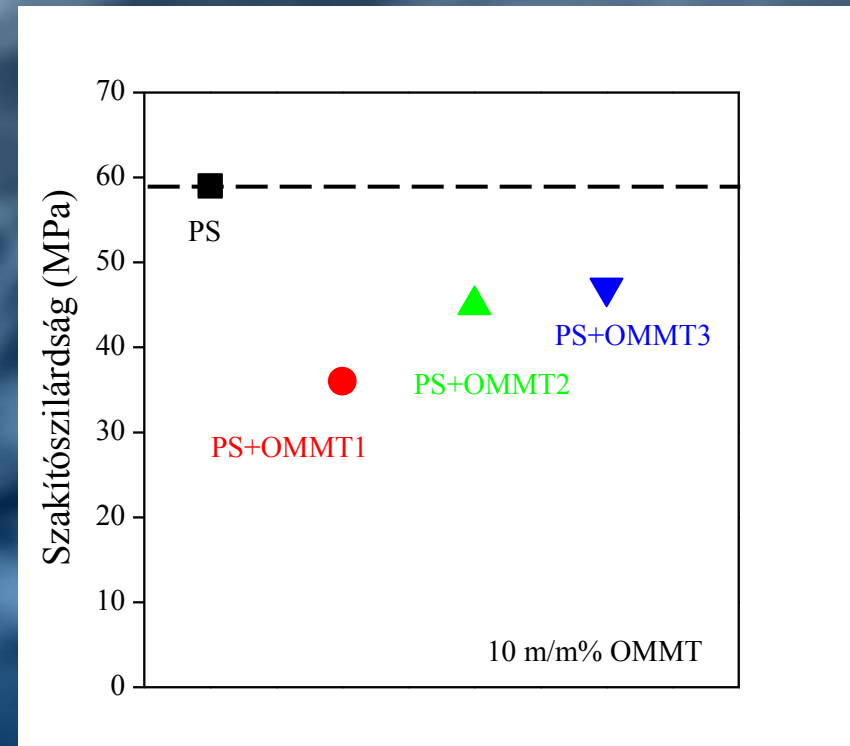
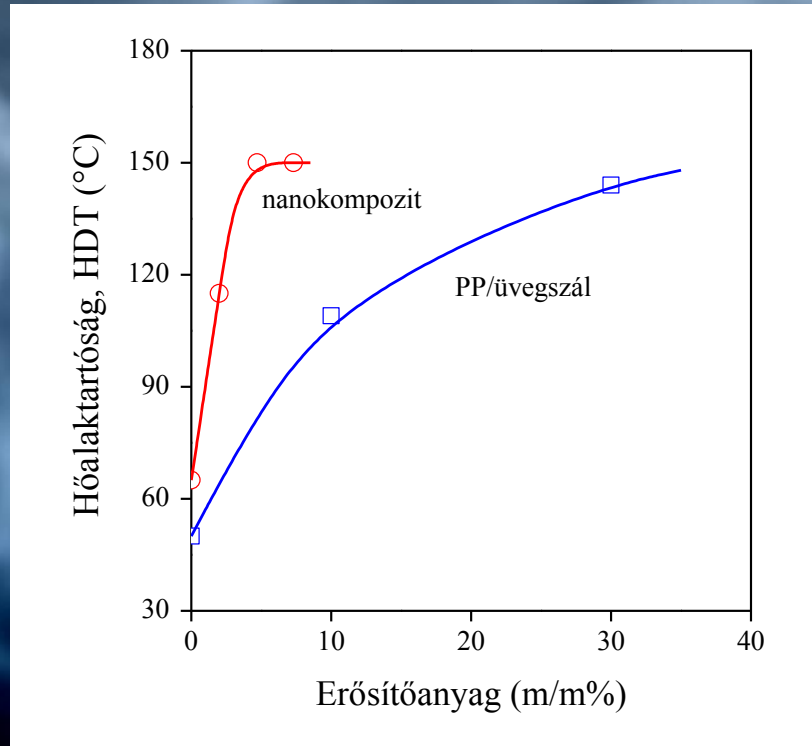
Rétegszilikát kompozitok – állítólagos előnyök

- nagy merevség
- nagy szilárdság
- nagy hőalaktartóság (HDT)
- csökkent éghetőség
- korlátozott gázáteresztés, jó záróképeség
- erősítés kis szilikát tartalomnál



Az erősítés feltétele a nagymértékű exfoliáció, az orientáció és az erős határfelületi adhézió.

Rétegszilikát kompozitok – valóság



Ellentmondásos eredmények, a várt tulajdonságjavulás sok esetben elmarad.

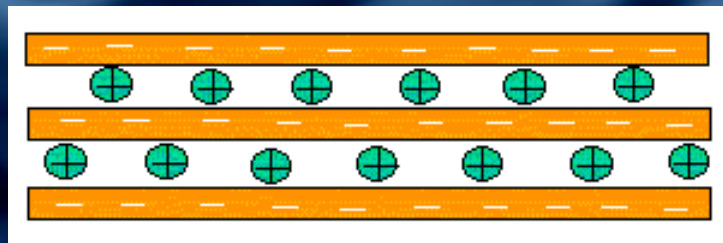
Kojima, Y. et al. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **A31**, 983 (1993)

Wang, H. et al. *Polym Eng Sci* **41**, 2036 (2001)

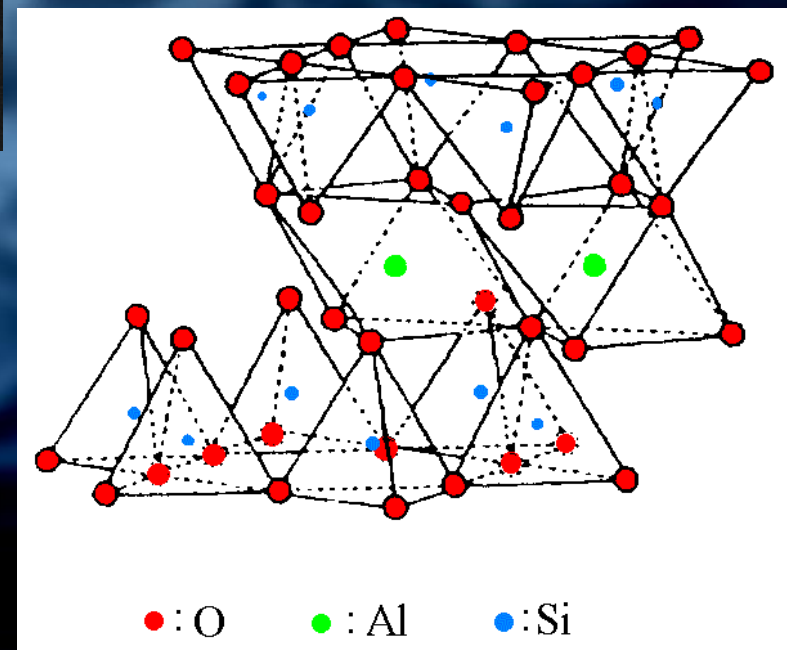
Rétegszilikátok – rétegszerkezet



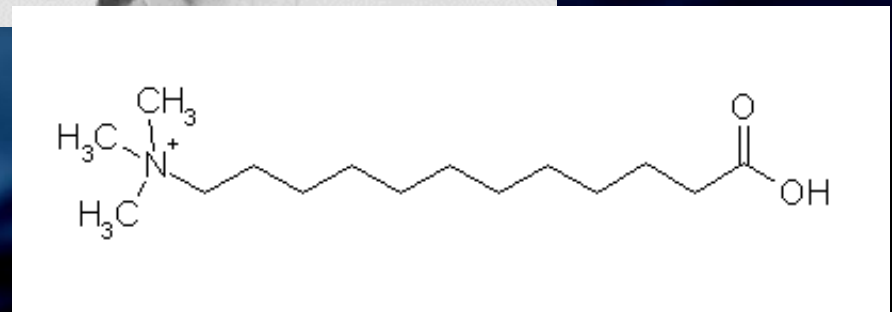
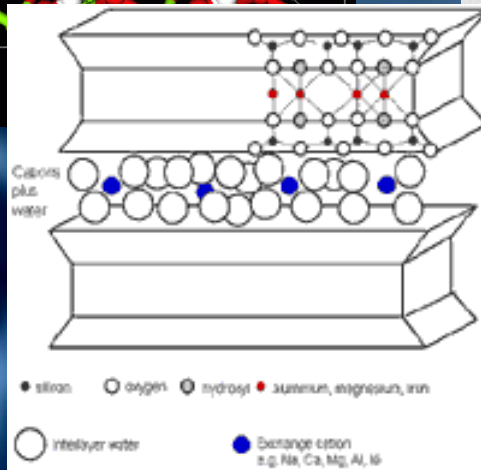
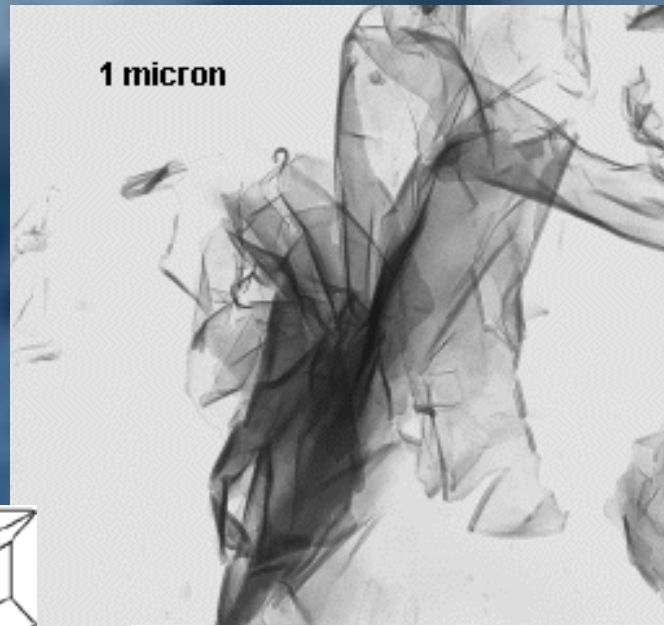
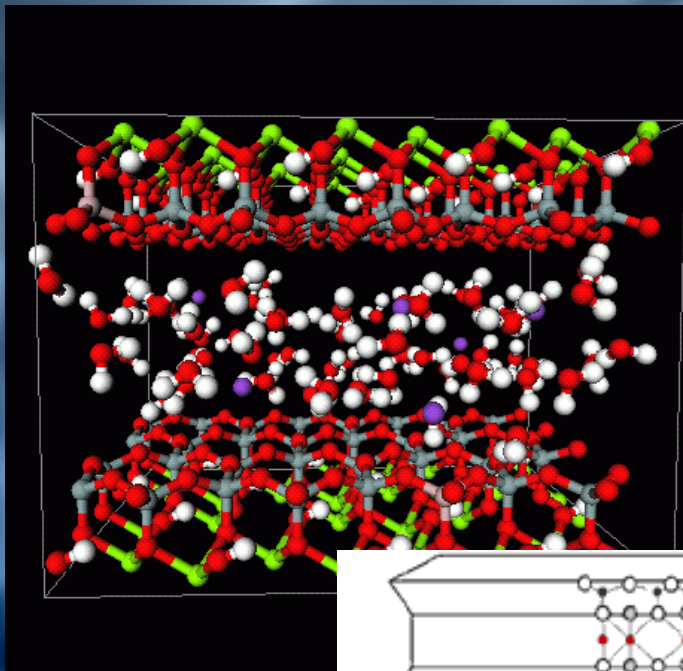
rétegszerkezet



cserélhető kationok, változó rétegtávolság



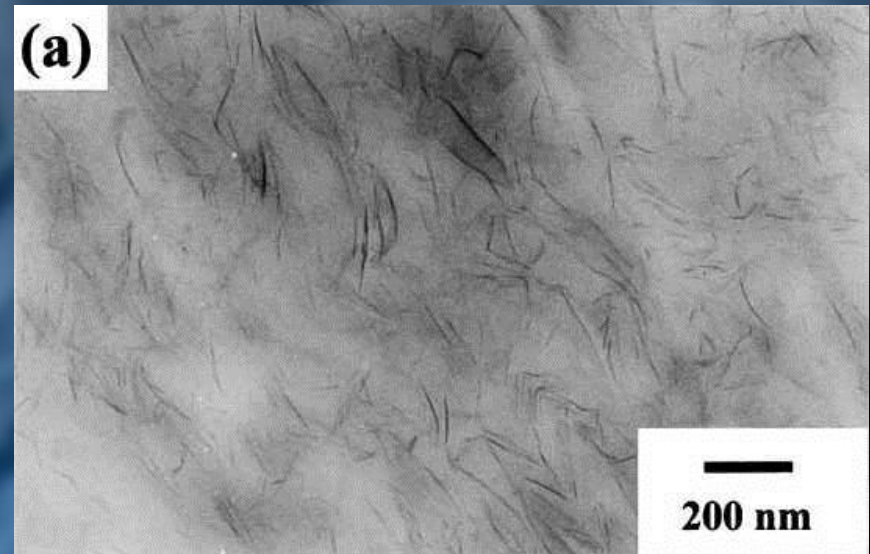
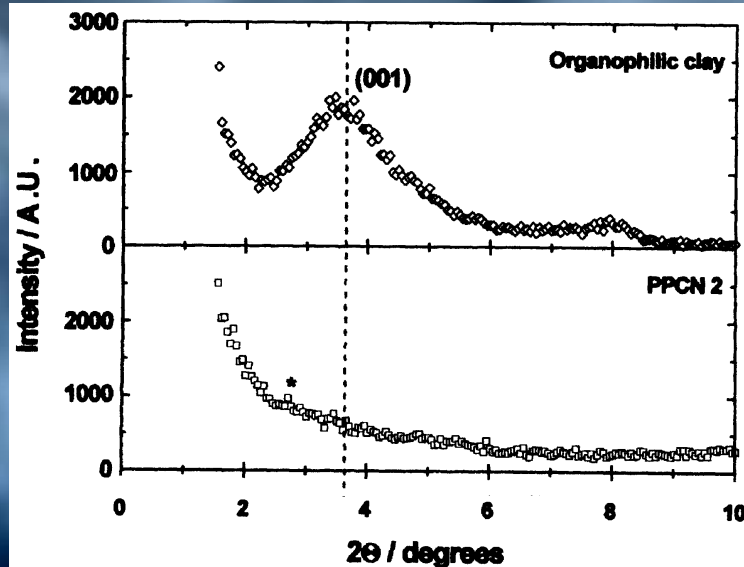
Rétegszilikátok – rétegszerkezet, módosítás



ioncsere, kvaterner ammónium ion

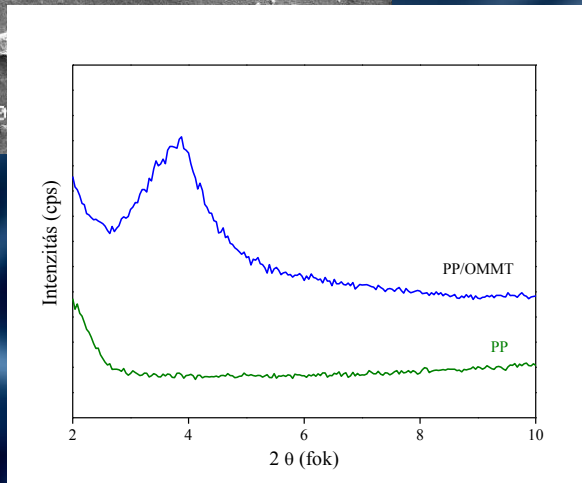
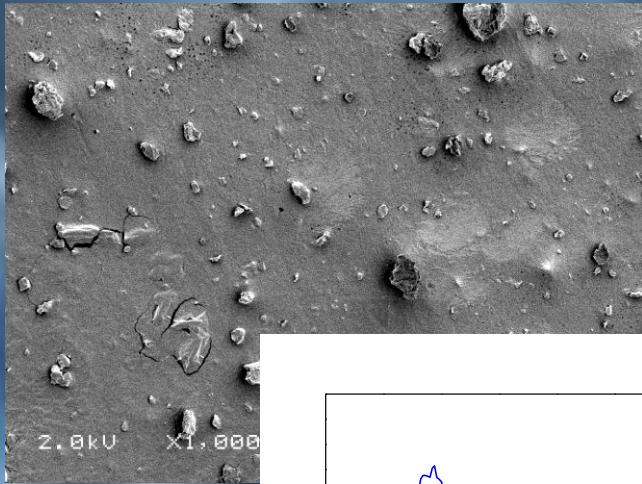
hidratált MMT, G. Sposito et al.

Rétegszilikát kompozitok – szerkezet



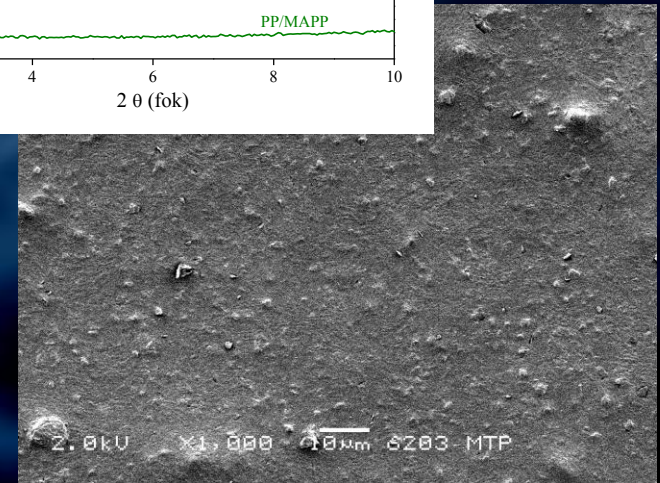
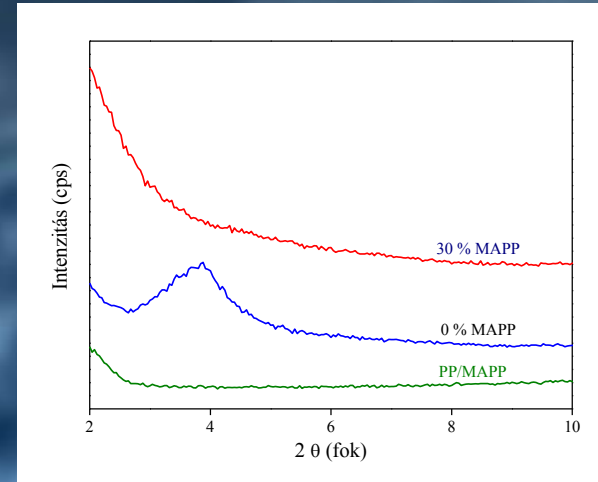
WAXS és TEM mérésekre alapozva jelentős vagy teljes exfoliációt állítanak, a valóságban mértéke nem ismert; **a lemezek orientációja véletlenszerű.**

Rétegszilikát kompozitok – szerkezet



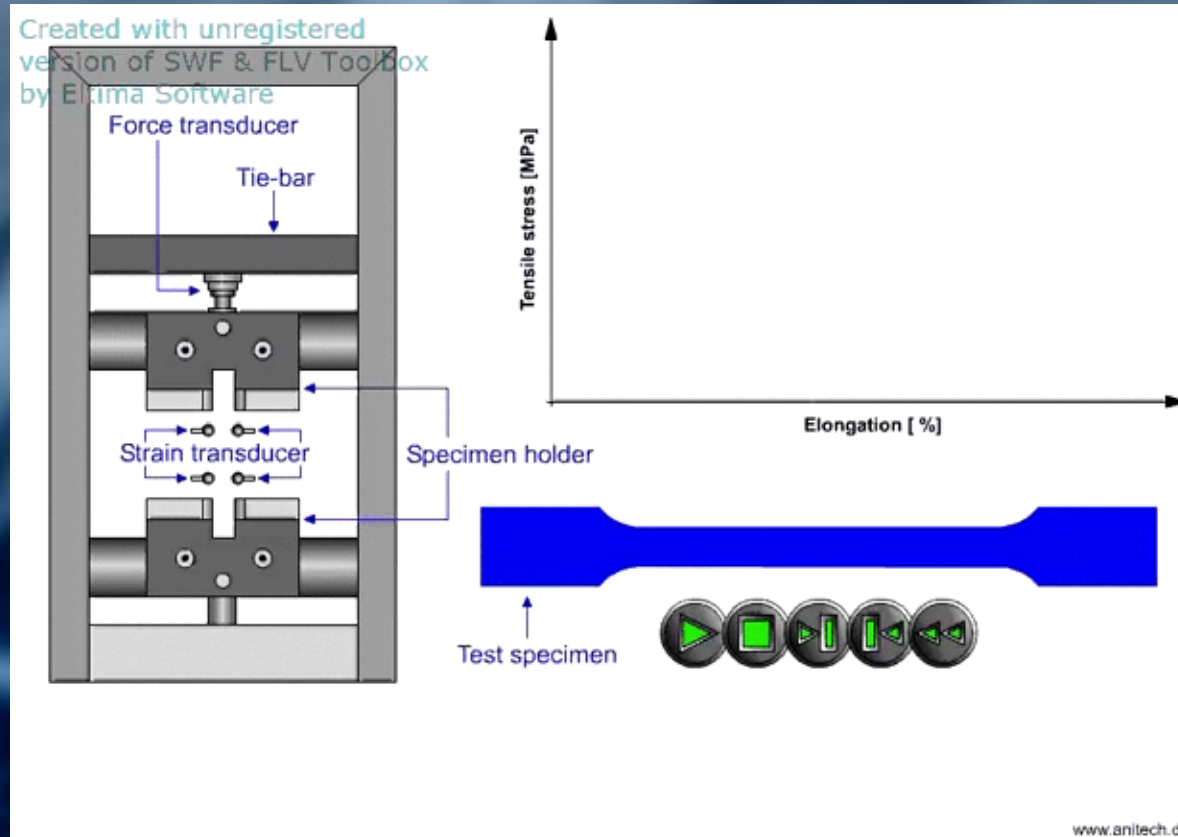
kapcsolóanyag nélkül

kapcsolóanyaggal



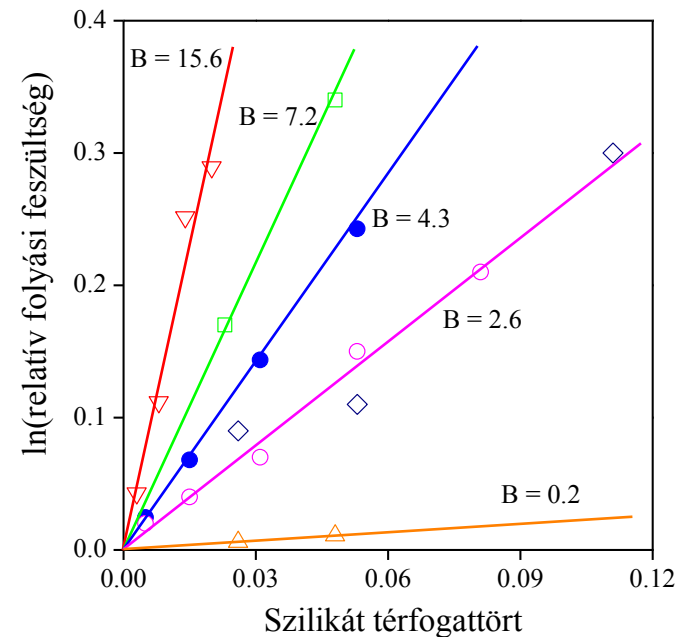
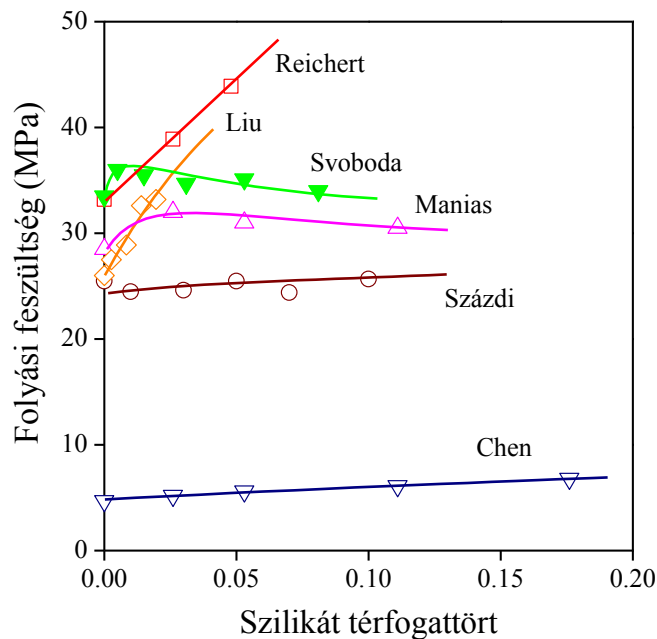
A legnagyobb probléma a homogenitás. Kapcsolóanyaggal javítják, de a megoldás nem tökéletes.

Rétegszilikát kompozitok – tulajdonságok



A szakítóvizsgálat sok értékes információt szolgáltat a szerkezetről és a kölcsönhatásokról.

Rétegszilikát kompozitok – tulajdonságok



A tulajdonságok és az erősítés mértéke széles tartományban változik annak ellenére, hogy a szerkezet a legtöbb esetben állítólag hasonló.

Rétegszilikát kompozitok – az exfoliáció mértéke

Töltőanyag	<i>B</i> paraméter	Fajlagos felület (m ² /g)	Exfoliáció mértéke (%)
CaCO ₃	1.5	3.3	0
MMT	1.8	26.0	0
MMT	195.0 ^a	750.0	100
OMMT	15.6	55.1^b	7.5

^ateljes exfoliáció feltételezésével publikált fajlagos felületből számítva

^ba legnagyobb irodalomban közölt *B* értékből számolva

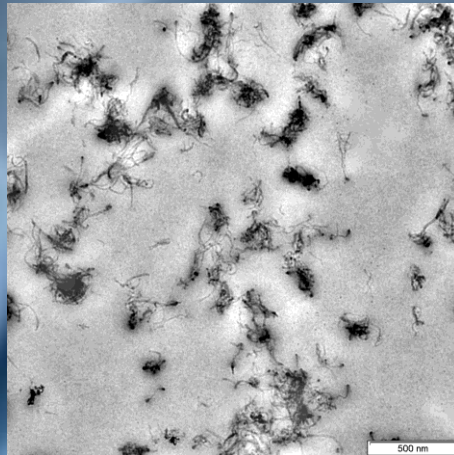
A gyakorlatilag elért erősítés és az exfoliáció mértéke kicsi, utóbbi **kisebb mint 10 %** az elméleti maximumhoz viszonyítva.

Nanokompozitok – alkalmazás

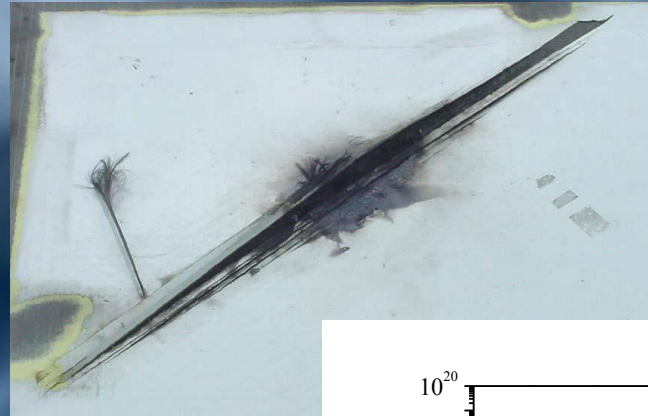


A nanokompozitok szerkezeti anyagként igen ritkán alkalmazhatók költséghatékonyan. Megoldás: funkcionális anyagok.

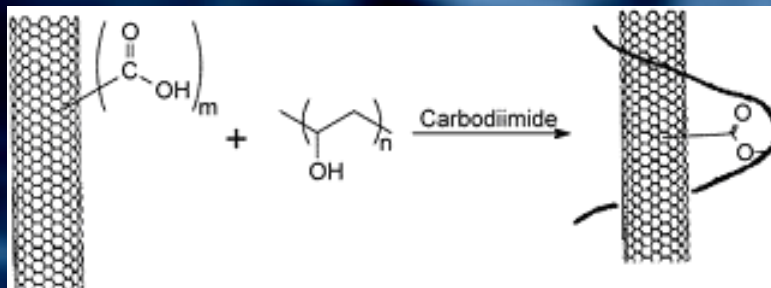
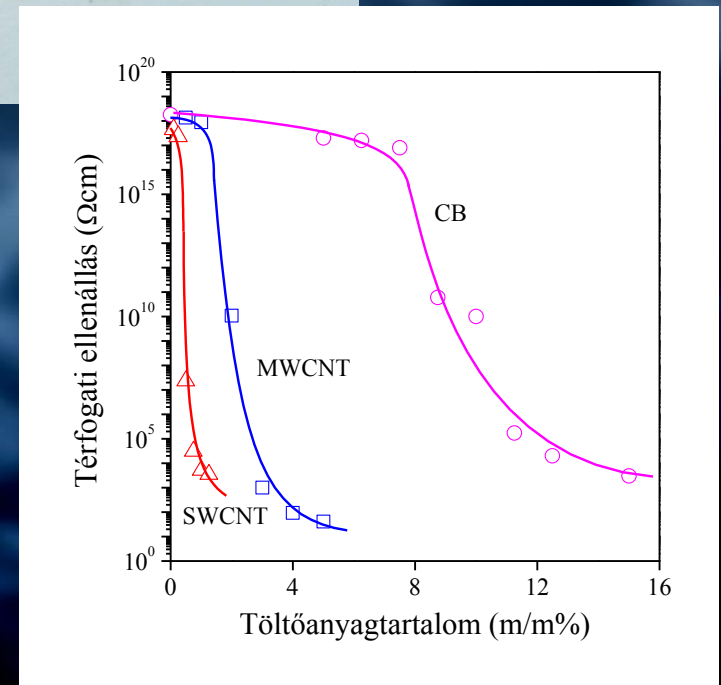
Alkalmazás – vezetőképesség



A mechanikai jellemzők eddig elkeserítők (E. Thostenson et al.).



villám által okozott károsodás



A diszpergálhatóságot funkcionalizálással javítják.

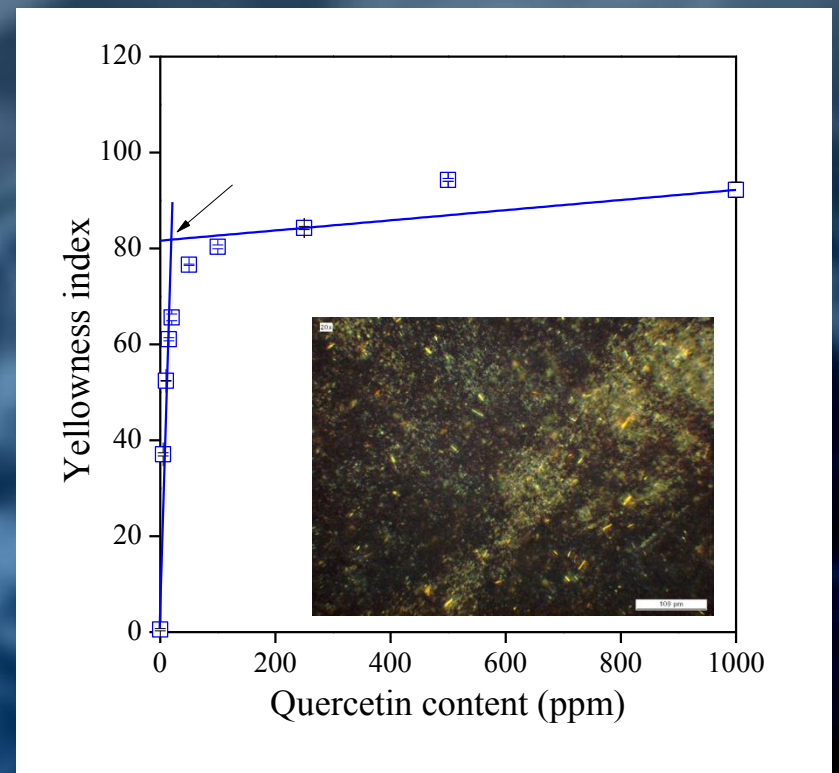
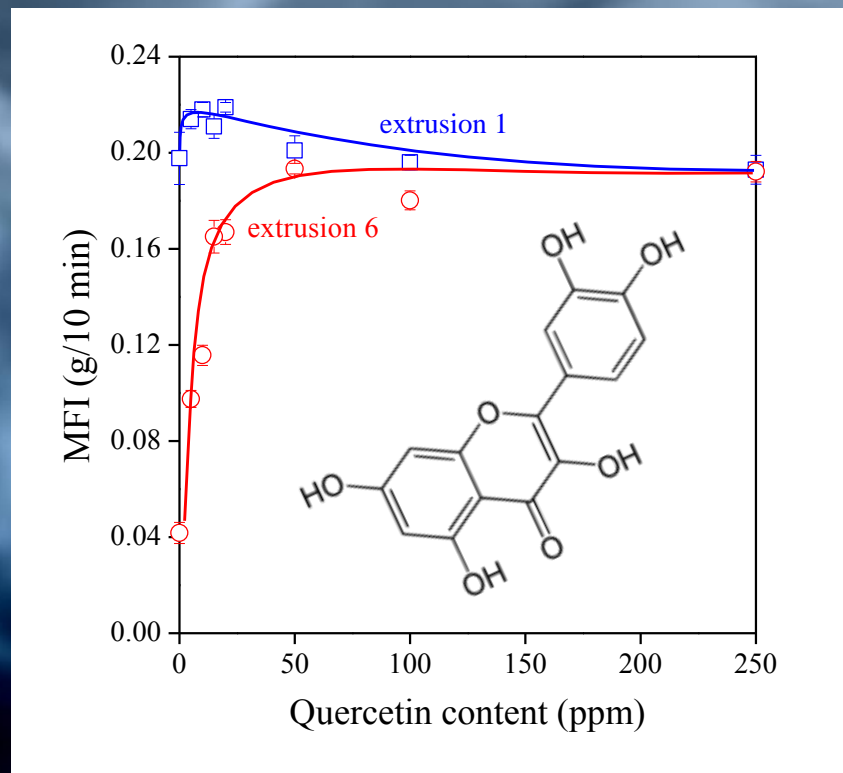
elektromos vezetés

Alkalmazás – vezetőképesség



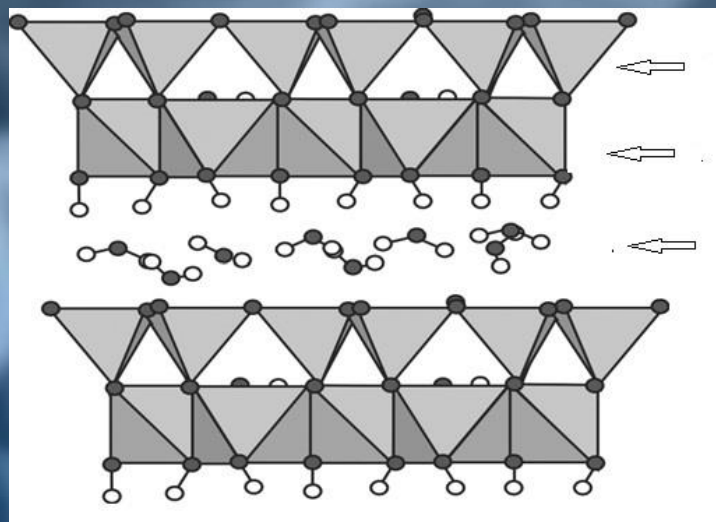
Nyomtatott grafén festék lopás vagy babrálás ellen. Minden csomagolás egyedileg riaszt sérülés vagy lopási kísérlet esetén.

Alkalmazás – hatóanyag leadás



A természetes antioxidáns olvadási hőmérséklete magas és rosszul oldódik. Halloysite hordozó.

Alkalmazás – hatóanyag leadás



szilikát

aluminium oxid

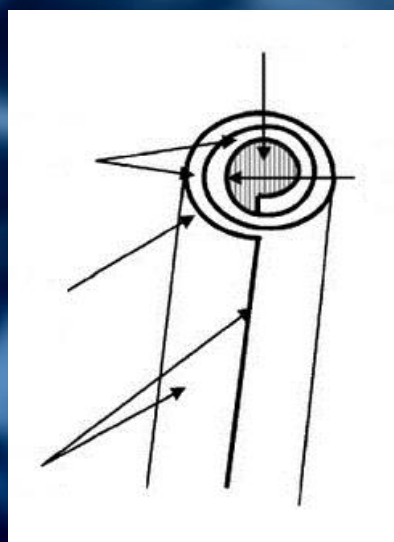
víz molekulák

üreg

réteg OH

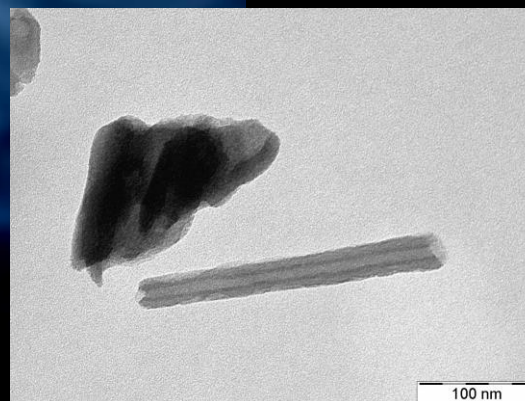
él OH

külső SiO

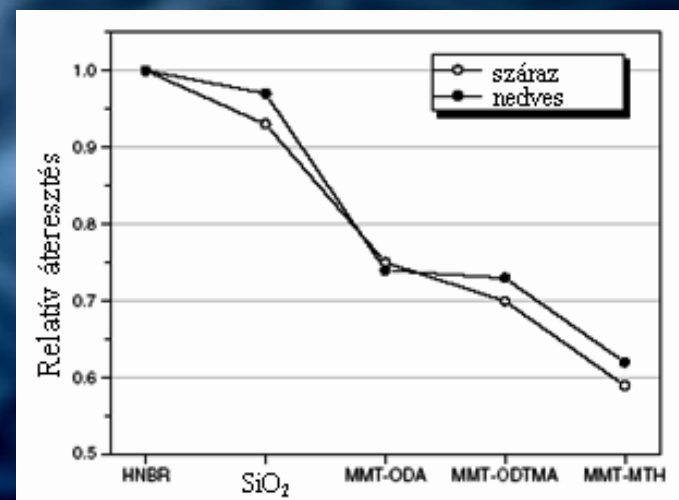
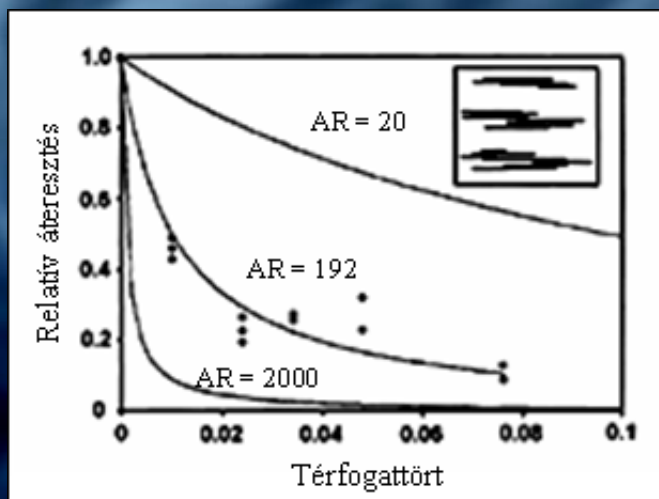


belső OH

Halloysite

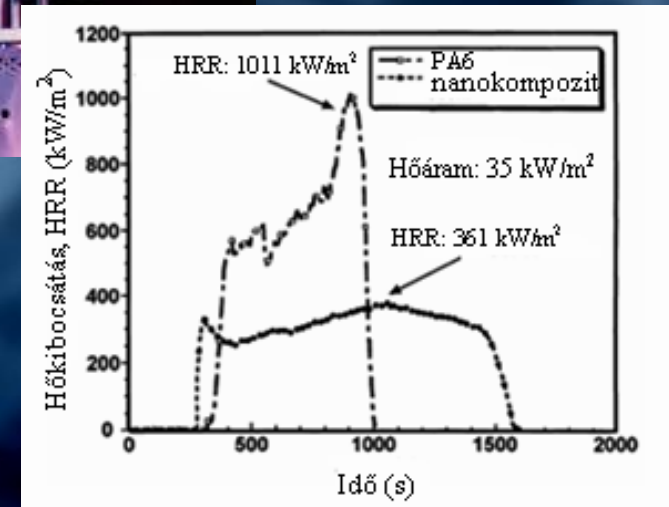
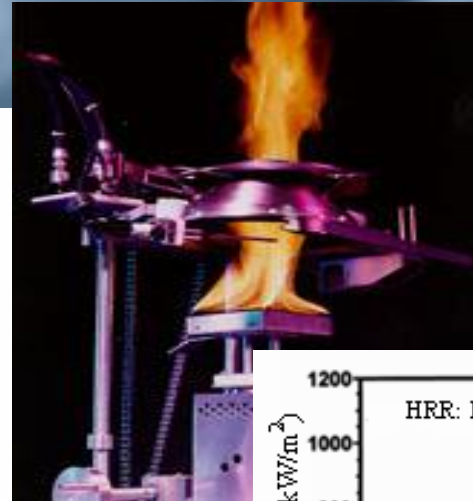
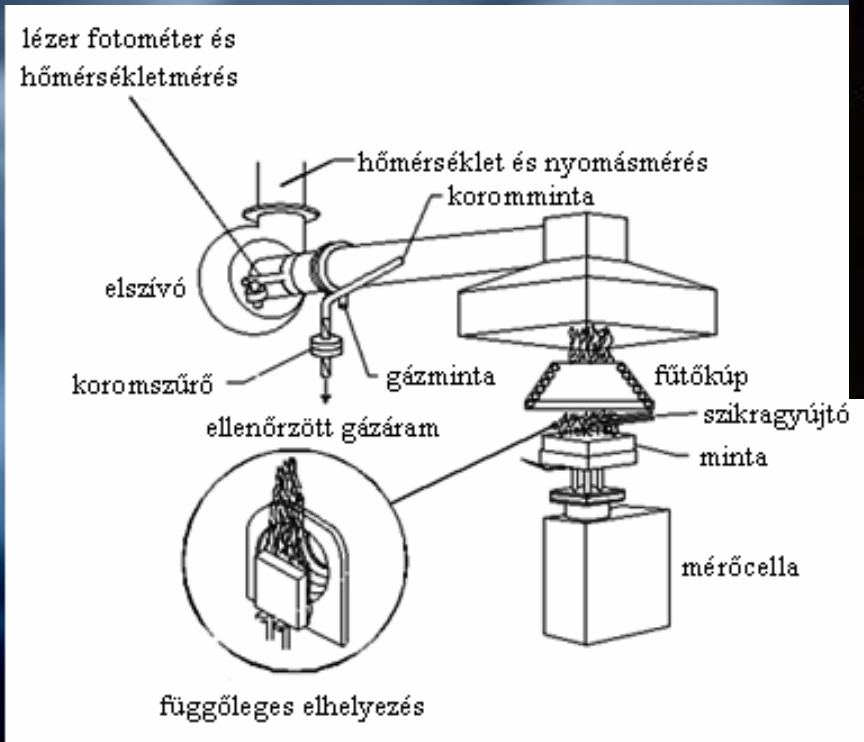


Alkalmazás – gázzárás



Elv: megnövekedett diffúziós út. Kevés megbízható eredmény, ellentmondások. A szerkezet (exfoliáció) nagyon fontos.

Alkalmazás – égésgátlás



Elv: elszenesedett kéreg képződése, ami megakadályozza a transzport-folyamatokat (tömegveszteség, gázok). Hagyományos égésgátlók használata szükséges.

Következtetések

- Az érdeklődés a nanotechnológia iránt nagy a tudomány és az ipar részéről is.
- A polimer nanokompozitokkal kapcsolatos ismereteink korlátozottak.
- Szerkezetük lényegesen bonyolultabb a feltételezettnél.
- A kulcs a homogenitás és az exfoliáció mértéke (rétegszilikát), amit termodinamikai és kinetikai tényezők határoznak meg.
- Csak a kölcsönhatások módosítása és kontrollálása eredményez a jelenleginél jobb tulajdonságú nanokompozitokat.
- A szerkezet mennyiségi jellemzése elengedhetetlen a tulajdonságok előrejelzése érdekében, a jelenleg használt módszerek nem kielégítőek.
- Alkalmazásuk szerkezeti anyagként korlátozott, funkcionális jellemzőkkel kell rendelkezniük.
- Az ellentmondások, nehézségek és az általános hisztéria ellenére a nanotechnológia számos lehetőséget rejt magában. Az áttöréshez azonban sok területen további munka szükséges.

Köszönetnyilvánítás, résztvevők

- Sajó István
 - Grósz Tamás
 - Rácz Lajos
 - Varga Katalin
 - Csapó Ibolya
 - Laurence Daheron
 - Fráter Tünde
 - Pozsgay András
 - Százdi László
 - Dominkovics Zita
 - Papp László
 - ifj. Pukánszky Béla
 - Renner Károly
 - Kovács János
 - Ábrányi Ágnes
 - Móczó János
 - TVK Rt.
 - Zoltek Rt.
 - OTKA T 043517, K1, K2
- WAXS mérések
WAXS mérések
PA kompozitok
PVC kompozitok
PVC kompozitok
PVC kompozitok
PP kompozitok
PA, PVC, PP kompozitok
modellszámítások
PP kompozitok
PP kompozitok
SEM, TEM felvételek
SEM analízis
reológia
reológia
CaCO₃ kompozit adatok
PP minták
PA minták, támogatás
anyagi támogatás