

## 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<sup>1,2</sup>, MSc, doktorandusz; SUPLICZ András<sup>1</sup>, PhD, adjunktus

1, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék,  
H-1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3., +36-1-463-1459, suplicz@pt.bme.hu, www.pt.bme.hu

2, evopro systems engineering Kft.

H-1116 Budapest, Hauszmann Alajos utca 2., sempergero@pt.bme.hu; www.evopro.hu

#### ABSTRACT

*We analyzed the effect of titanium-dioxide on the mechanical and surface properties of polyamide 6. The samples were prepared by in-situ polymerization of caprolactam. We proved that titanium-dioxide does not block the polymerization of caprolactam. We also demonstrated that even small amounts of the filler has a positive effect on the mechanical and surface properties of polyamide 6.*

#### KIVONAT

*Munkánk során a titán-dioxid töltőanyag hatását vizsgáltuk a poliamid 6 mechanikai és felületi tulajdonságaira. A vizsgálati mintákat egy kísérleti berendezés segítségével állítottuk elő kaprolaktám in-situ polimerizációjával. Méréseinkkel bebizonyítottuk, hogy a titán-dioxid nem gátolja a kaprolaktám polimerizációs folyamatát, valamint kimutattuk, hogy a töltőanyag már kis mennyiségben is előnyösen hat a poliamid 6 mechanikai és felületi tulajdonságaira.*

**Kulcsszavak:** in-situ polimerizáció, kaprolaktám, poliamid 6, titán-dioxid, mechanikai tulajdonság

#### 1. BEVEZETÉS

Napjainkban a járműgyártás és az autóipar rendkívül gyorsan fejlődő ágazat. Évente közel 100 millió autó gördül le a gyártósorokról világszinten. Ebből kifolyólag egyre nagyobb igény mutatkozik az alapanyagok fejlesztésére is. Az alkatrészek mechanikai tulajdonságainak javítása, teherbíró képességének növelése és tömegcsökkentése mellett fontos az automatizálhatóság, a sorozatgyárthatóság és a rövid ciklusidő, illetve az újrahasznosíthatóság [1]. A polimer kompozitok jelentős szerepet kapnak a műszaki rendeltetésű alkatrészek gyártása során. Egyik nagy előnyük, hogy a kis sűrűségük által elért tömegcsökkenés mellett kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek. A járművek tömegcsökkentésének egyik nagy hajtóereje, hogy az Európai Bizottság az új autók CO<sub>2</sub> kibocsátására vonatkozóan 2020-ra 95 g/km, 2030-ra 75 g/km-es értéket irányozott elő [2].

Az újrahasznosíthatósági szempontot figyelembe véve, hőre lágyuló mátrixú polimer kompozitokat alkalmaznak, mivel azok kitűnő hőállósággal, merevséggel és nagy szilárdsággal rendelkezhetnek. További nagy előnyük a rövid gyártási ciklusidő, azonban az alapanyagoknak ömledék állapotban túl nagy a viszkozitásuk (10-100 Pas), a folytonos erősítőanyag átítatásához nem megfelelő, így csak rövid szaklatokat alkalmazhatunk. Ennek kiküszöbölésére az egyik legmegfelelőbb alapanyag a kaprolaktám, amely ömledék állapotban vízhez hasonló viszkozitással rendelkezik (3-5 mPas), továbbá in-situ polimerizáció során az alakadó szerszámban poliamid 6 állítható elő belőle iniciáló rendszer (iniciátor és aktivátor) társításával. Ehhez a folyamathoz nagy hatékonysággal alkalmazható automatizált feldolgozás technológia a T-RTM, amely egy olyan hőre lágyuló injektálási eljárás, amely során a gyűrű felnyitások in-situ polimerizáció temperált szerszámban, kis nyomáson, kellően rövid ciklusidő mellett megy végbe. A poliamidok a műszakilag jelentős polimerek közé tartoznak. Széleskörű alkalmazásuk a kedvező műszaki jellemzőiknek köszönhető, mint például kiváló ütésállóság, nagy kopásállóság és jó szilárdsági jellemzők. A termékekkel szemben támasztott egyre nagyobb követelmény miatt azok módosítása elengedhetetlen, amelyhez erősítőszálak mellett adalékanyagok is szükségesek [3, 4].

Kutatómunkánk során egy kísérleti berendezés segítségével állítottuk elő kaprolaktám, valamint a megfelelő iniciátor és aktivátor felhasználásával töltetlen, és titán-dioxiddal töltött poliamid 6 mintákat. A titán-dioxid a műanyagiparban előszeretettel alkalmazott adalékanyag, amellyel a polimerek színét és



mechanikai tulajdonságait is módosíthatjuk. Célunk az volt, hogy elemezzük a töltőanyag hatását a kaprolaktám in-situ polimerizációs folyamatára, valamint a kialakult poliamid 6 optikai és mechanikai tulajdonságaira.

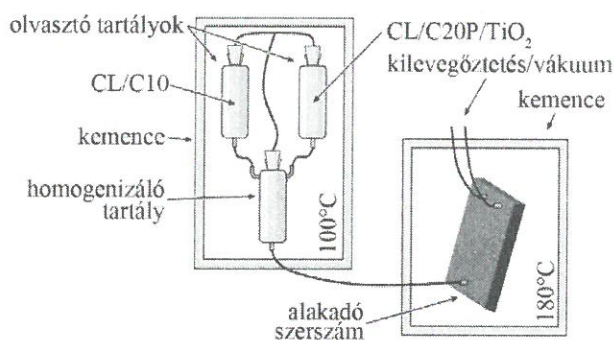
## 2. FELHASZNÁLT ANYAGOK, MINTAKÉSZÍTÉSI MÓDSZEREK

### Felhasznált alapanyagok

A poliamid 6 minták előállításához  $\epsilon$ -kaprolaktámot használtunk fel. Az  $\epsilon$ -kaprolaktám (CL) a laktámok közé tartozó szerves vegyület. A laktámok az aminosavak gyűrűs, belső amidjai. A kaprolaktám kristályos, nedvszívó anyag, amelynek olvadáspontja  $68^\circ\text{C}$ . Folyékony halmazállapotban a vízhez hasonló viszkozitással rendelkezik (3-5 mPas). A kaprolaktám gyűrűfelnýtásos (ROP) reakciója során többnyire bázikus iniciátorokat használnak. Az iniciátor (Brüggemann Chemical, Brüggolen C10) és az aktivátor (Brüggemann Chemical, Brüggolen C20P) feladata a monomer láncszem kötéseinek felnyitása, növekedési göcök létrehozása és a folyamat gyorsaságának beállítása. Az alapanyagok tárolására nedvességmentes környezet biztosítása szükséges. Adalékanyagként rutilos titán-dioxidot (Koltex, KTR 600) alkalmaztunk. A töltőanyag gyártó szerinti CIE Lab színekoordinátái:  $L^*$ : 97,78;  $a^*$ : -0,34;  $b^*$ : 2,62;  $\Delta E$ : 0,7.

### Mintakészítési eljárás

A próbatesteket gravitációs öntéssel (1. ábra), in-situ polimerizációs eljárással állítottuk elő, amelyhez első lépésként a megfelelő mennyiségű alapanyagok kimérésére volt szükség. A CL/C10/C20P aránya rendre 94 m%/3 m%/3 m% volt. A  $\text{TiO}_2$  mennyiségét 1-3-5 m%-nak vettük. Ezután egy három üvegtartályt tartalmazó állvány felső két tartályába behelyeztük a CL/C10, illetve a CL/C20P/ $\text{TiO}_2$  anyagpárokat, majd a lezárásuk előtt nitrogénnel átmostuk a rendszert az inert közeg elérése érdekében.



1. ábra

Berendezés in-situ polimerizációs eljáráshoz (elvi ábra)

Az iniciátor és aktivátor komponenseket azért kezeltük külön, hogy a polimerizációs folyamat idő előtti beindulását megakadályozzuk. Következő lépésként az öntőberendezést behelyeztük egy  $100^\circ\text{C}$  hőmérsékletű kemencébe, hogy megolvassuk a kaprolaktámot. A berendezéshez szilikon csövek segítségével csatlakoztattuk a  $180^\circ\text{C}$  hőmérsékletű kemencébe helyezett alakadó szerszámot, amelyet függőleges helyzetbe állítottunk. Amikor a komponensek megolvadtak, a megfelelő keverés után a két felső tartályból a harmadikba (alsóba) engedjük őket, majd újra megkevertük a megfelelő homogenitás elérése érdekében. Miután homogén elegyet kaptunk, gravitáció segítségével kitöltöttük a formaadó szerszámot. 5 perces polimerizációs idő után szerszám-bontás következett. Az öntési eljárással  $200 \times 260 \times 2$  mm névleges méretű töltött és töltetlen próbatesteket hoztunk létre.

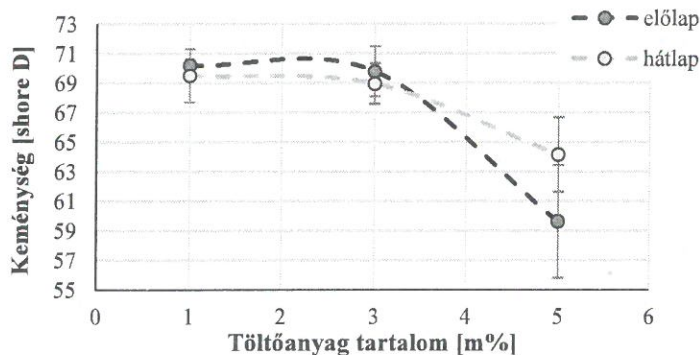
## 3. EREDMÉNYEK

### Felületi keménység mérése

Az elkészített poliamid 6 alapú próbatesteken elsőként keménység vizsgálatokat végeztünk, hogy megismerjük a titán-dioxid hatását a felület fizikai tulajdonságaira. A keménység jelentősen befolyásolja a termék funkcionális viselkedését, kopásállóságát, és annak élettartamát. A különböző töltőanyag mennyiséggel rendelkező próbatestek elő-, illetve hátlapján 27-27 pontban végeztünk méréseket, pontonként 5 ismétléssel. A méréshez Zwick Roell H04.3150.00 típusú Shore keménységmérőt alkalmaztunk. Az elő és a hátlap felületi keménységét a 2. ábra mutatja a titán-dioxid tartalom függvényében. Megállapítható, hogy a titán-dioxid



mennyiségének növelésével nagymértékben csökken az alkatrész keménysége. 5 m% titán-dioxid mellett az előlapi oldalon 70-ről 60-ra, míg a hátoldalon 70-ről 64-re csökkent a Shore D keménység.

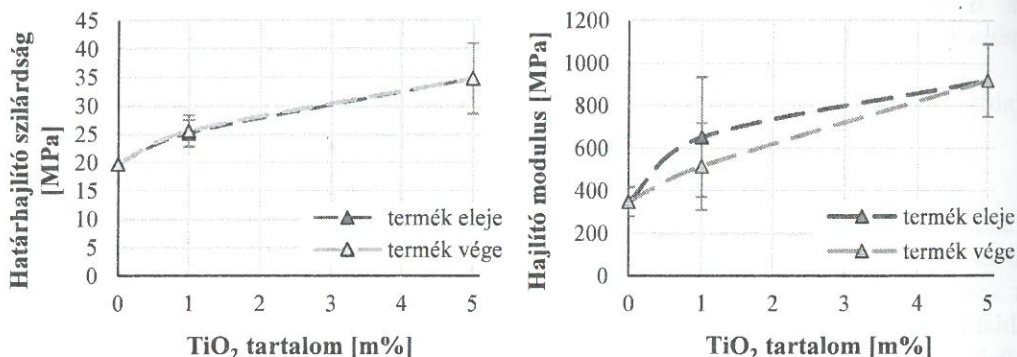


2. ábra

*Titán-dioxid mennyiségének hatása a keménységre*

### Hajlító vizsgálatok

A hajlítóvizsgálatokat az MSZ EN ISO 178-2003 szabvány ajánlásait figyelembe véve végeztük el, Zwick Z020 univerzális szakítógépen. Az öntött PA6 lemezekből a próbatesteket a folyási út elején és végén vágtuk ki. Minden pontban 5-5 mérést végeztünk. A hajlítóvizsgálat során egyik próbatest sem tört el, azokat a határhajlításig (3,2 mm lehajlás) terheltük (3. ábra). Mérési hiba miatt kiértékeléskor a 3 m% titán-dioxidot tartalmazó próbatestek eredményeit figyelmen kívül hagytuk.



3. ábra

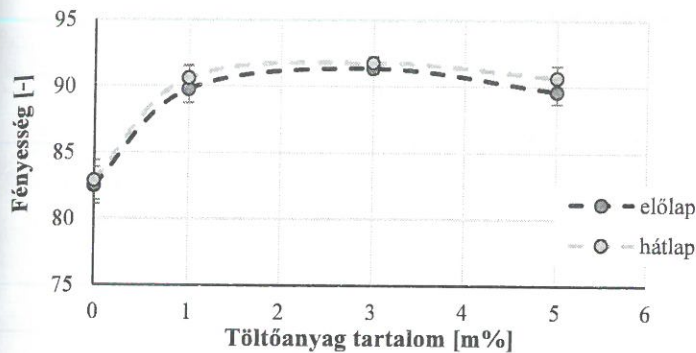
*Titán-dioxid mennyiségének hatása a mechanikai tulajdonságokra*

A töltött minták esetén a lehajláshoz szükséges nyomóerő növekedését figyeltük meg. Amíg a töltetlen próbatestek határhajlító feszültsége 20 MPa volt, addig az 5 m%-kal töltött mintáké 35 MPa-ra adódott. A töltőanyag tartalom növekedésével a hajlító modulusban is növekedést tapasztaltunk, 5 m% TiO<sub>2</sub> alkalmazásával 350-ről 920 MPa-ra nőtt. Megállapítható, hogy a töltőanyag tartalom növelésével a határhajlító feszültség és hajlító modulus növekszik, így a titán-dioxid előnyösen befolyásolja a szilárdságot és a merevséget. Ezen túlmenően a folyási út eleje és vége között kismértékű különbséget figyelhetünk meg a tulajdonságokban, ami a titán-dioxid aggregátumok képződésének és ülepedésének jele lehet.

### Színmérés a próbatesten

A színmérési vizsgálatokat Color-Guide Sphere (BYK-Gardner) berendezéssel végeztük el. A méréseket a minták elő- és hátlapján egyaránt több pontban hajtottuk végre, amely során meghatároztuk a CIE Lab színkoordinátákat (L\*, a\*, b\*, ΔE). A paraméterek közül az L\* értékének (fényesség, fényerő) változását figyeltük a töltőanyag tartalom függvényében (4. ábra). Az eredmények alapján látható, hogy a töltetlen minta fényessége (L\*: 83) jelentősen nőtt, már 1 m% titán-dioxid hozzáadásával 90 fölé emelkedett. Nagyobb TiO<sub>2</sub> tartalom mellett már csak kis változások figyelhetők meg, azonban a minta fényessége még így is elmarad a titán-dioxidtól (L\*: 97,78).





4. ábra

*Titán-dioxid mennyiségének hatása a fényességre*

#### 4. ÖSSZEFOGLALÁS

Munkánk célja a kaprolaktámból in-situ polimerizációval előállított, titán-dioxiddal adalékolt poliamid 6 termékek optikai és mechanikai tulajdonságainak vizsgálata volt. Első lépésként próbatesteket hoztunk létre töltőanyag nélkül, valamint 1, 3 és 5 m% titán-dioxid alkalmazásával. A minták mindkét oldalát több mérési pontban megvizsgálva arra a következtetésre jutottunk, hogy a titán-dioxid mennyiségének növelésével a keménység jelentős mértékben csökkent. A felületi keménység csökkenése mellett a poliamid 6 határhajlító szilárdsága és hajlító modulusa jelentős növekedést mutatott. Továbbá kimutattuk, hogy a fényesség már kis mennyiségű titán-dioxid alkalmazása mellett is nőtt. Méréseink alapján megállapítható, hogy 3 m%  $\text{TiO}_2$  alkalmazása ideális, mivel a felületi keménység csökkenése nélkül a modulus jelentős növekedése várható.

#### KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Az Emberi Erőforrások Minisztériuma ÚNKP-18-4 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának támogatásával készült. Munkánkat a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal támogatta az NKFIH Alapból, az „Polimer kompozit termékek előállítása rövid ciklusidejű, automatizált gyártástechnológia segítségével, gépjárműipari alkalmazásokra, különös tekintettel a kompozit elemek komplexitásúra és újrafeldolgozhatóságára” (NVKP\_16-1-2016-0046) című projekt keretében. Munkánk a Nemzeti Kutatási és Innovációs Hivatal támogatásával az NKFIH Alapból valósult meg, a „Fröccsönthető polipropilén alapú tapadás-közvetítő kompozitok fejlesztése járműtechnológiai alkalmazásokhoz” (NVKP\_16-1-2016-0038) projekt keretében. A cikk a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával 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.

#### IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Hungarian Automotive Supplier Survey 2018. [www.pwc.com](http://www.pwc.com), (2019.01.15).
- [2] Reducing CO2 emissions from passenger cars. [ec.europa.eu](http://ec.europa.eu), (2019.01.15).
- [3] 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).
- [4] Czigány T., Karger-Kocsis J., Hajba S., Balogh G.: Preparation and characterization of in situ polymerized cyclic butylene terephthalate/graphene nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 48(6):2530-2535 (2018).