

A CSILLÁM TÖLTŐANYAG HATÁSA A POLIETILÉN ÜTÉSÁLLÓSÁGÁRA

THE EFFECT OF MICA FILLER ON THE IMPACT RESISTANCE OF POLYETHYLENE

Muszka Ernő⁰⁰⁰⁹⁻⁰⁰⁰¹⁻⁷⁶⁵⁹⁻¹³⁵⁹¹, Varga Erika⁰⁰⁰⁹⁻⁰⁰⁰¹⁻⁰²⁵⁷⁻⁴⁸¹²^{1*}

¹ Innovatív Anyagok és Járművek Tanszék, Neumann János Egyetem, Magyarország
<https://doi.org/10.47833/2024.3.ENG.012>

Kulcsszavak:

lamellás töltőanyag
polietilén
kompozit
ütésállóság

Keywords:

lamellar filler
polyethylene
composite
impact resistance

Cikktörténet:

Beérkezett 2024. október 31.
Átdolgozva 2024. november 10.
Elfogadva 2024. november 20.

Összefoglalás

A lamellás töltőanyagok termoplasztok ütésállóságára gyakorolt hatását tanulmányoztunk munkánk során a csillám nagy- és közepes sűrűségű polietilénnel képzett kompozitjain keresztül. A Charpy-féle ütéstesztek által igazolt gyengítő hatást sűrűség- és DSC vizsgálatokkal kísérletük meg értelmezni, mely utóbbiak a mátrix csökkent kristályosságát igazolták. Kísérleteink alapján az ütésállóságot a töltőanyag jelenléte dominálja, míg a kristályossági fokra a polimer mátrix szerkezete is hatással van, a kettő között ezért nem feltételezünk szoros összefüggést. Szemcseméret-hatás egyik esetben sem volt kimutatható.

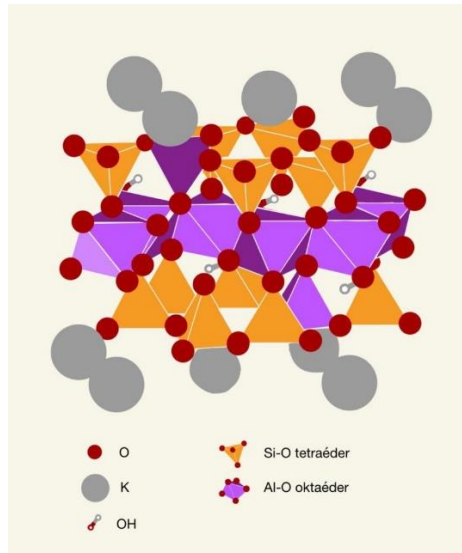
Abstract

The effect of lamellar fillers on the impact resistance of thermoplastics has been studied through the composites of mica with high- and medium-density polyethylene. We attempted to interpret the weakening effect confirmed by Charpy impact tests by density and DSC studies; the later showed reduced crystallinity of the matrix. Based on our experiments, the impact resistance is dominated by the presence of the filler, while the degree of crystallinity is also affected by the structure of the polymer matrix, and therefore no close correlation between them is assumed. No grain size effect was detected in either case.

1. Bevezetés

A termoplasztok tulajdonságainak módosítására széles körben használnak különféle szervesetlen töltőanyagokat, elsősorban mészkövet és talkumot, de más rétegszilikátok, mint a kaolin, a csillám és a montmorillonit szintén ígéretes jelöltek erre a célra [1]. A muszkovit csillám ún. TOT-c struktúrával rendelkezik, ahol az Al és Si ionok köré rendre tetraéder-oktaéder-tetraéder szerkezetben helyezkednek el az oxigénionok, és ezen rétegek erős elsőrendű kötéssel kapcsolódnak egymáshoz. A TOT rétegek kölcsönhatása egymással gyengébb, melyben kationok (muszkovit csillámnál K⁺) összekötő és a töltéssemlegesítő szerepet játszanak (1. ábra). A csillám különlegessége, hogy atomosan sík rétegekre hasítható [2].

* Kapcsolattartó szerző.
E-mail cím: varga.erika@nje.hu



1. ábra. A csillám szerkezeti felépítése.

A nagy aspect ratioval (hossz/térfogat aránnyal) rendelkező anyagok, mint például a csillám, hatékonyabban alkalmazhatók a polimerek hőtágulásának vagy gázáteresztő képességének testre szabásában, mint a nem lemezes vagy szálas szerkezetű szemcsék. Ezek a töltőanyagok számos lehetőséget kínálnak a műanyagok tulajdonságainak hangolására; a méret, a koncentráció és a felületmódosítás hatása mellett fontos szerepet kap az alak, az orientáció és a rétegek szétcsúszásának, az ún. delaminációnak a mértéke is [3,4].

A kedvező tulajdonságok mellett gyakran megfigyelhető, hogy a mikrométer nagyságú szerves töltőanyagok használata esetén a kompozit veszít az ütésállóságából, míg a nanoméretű töltőanyagokkal akár javulás is elérhető [5]. Ismeretes, hogy a töltőanyag felületkezelése is kulcsszerepet játszik ebben. A bizonyos körülmények között jelentkező, ridegséget növelő hatása ellenére a csillám az érdeklődés középpontjában áll, nem csupán a klasszikus mechanikai tulajdonságokra való hatása miatt, hanem hangszigetelő és elektromos sajátosságait is igyekeznek kiaknázni [6,7].

Jelen tanulmányunkban a lamellás szerkezetű csillám ütésállóságra gyakorolt hatására fókuszálunk a mindennapi életben nagymennyiségben felhasznált polimerek, a közepes- és nagysűrűségű polietilén, az MDPE és HDPE esetében. Az ásványi töltőanyag kompozitokról szóló tanulmányok nagy többségével ellentétben felületkezelés nélküli csillámot választottunk, hogy élesen elkülönítsük egymásról a fizikai és a kémiai kölcsönhatásokat; az utóbbival a soron következő kísérleteink során fogunk foglalkozni, miután a pusztán töltőanyag-morfológiából adódó hatásokat felmértük. A jelen tanulmányunkban két töltőanyag szemcseméretet tanulmányoztunk, és a Charpy-féle ütésteszt eredményeit DSC mérésekkel egészítettük ki, hogy átfogóbb képet kapjunk a csillám hatásmechanizmusáról.

2. Módszer

A KMI Industrial Minerals MICA HLM 15 (aspect ratio: 20:1) és MICA HLM 3 (aspect ratio: 7:1) csillám mintáit (*csillám15* és *csillám3* a továbbiakban), valamint a Moharamplast MDPE MP 3450 U (MFR_{190°C/2.16 kg} = 5 g/10 min), valamint a MOL Group HDPE Tipplen 7111S (MFR_{190°C/2.16 kg} = 0.12 g/10 min) polimerjeit használtuk a minták előállítására. A töltőanyag átlagos szemcsemérete rendre 15, illetve 3 μm volt, melyekből 10 tömeg%-nyit tartalmaztak a kompozitok.

A kompozitképzéshez Labtech 26-44 (Labtech Engineering, Thailand) ikercsigás extrudert használtunk 10 rpm forgási sebességgel, 180-210 °C hőmérsékleti tartományokkal. Az extrudált anyagból szabványos ISO 527-2 A1 próbatesteket fröccsöntöttünk Wittmann-Battenfeld Ecopower 55-130 típusú fröccsöntőgéppel, 210-180 °C zónahőmérséklettel, 30 °C-os szerszámhőmérséklettel, 15 s hűtési idővel, 250 baron 3 perces utónyomással, 25 s ciklusidővel.

A Charpy vizsgálatokhoz a fröccsöntött próbatestekből kivágott darabokat bemetszettük, és -20 °C-on, Ceast Impactor II készülék segítségével elvégeztük a ISO 148-1 szabvány szerinti teszteket legalább 5-5 próbatesten mintatípusonként.

A minták sűrűségét folyadékbenmerítéssel módszerrel határoztuk meg ISO 1183-1 szerint metanol tesztfolyadékot használva, 25°C-on.

Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) méréseket TA Q200 DSC készülékkel végeztünk, kb. 5 mg-os, alumíniumtégelyekbe helyezett mintákon. A fűtési és hűtési sebességet 20 °C/perc értékre állítottuk be, hogy a 30 és 200 °C között keletkező hőáramot regisztráljunk. A termikus előzmények eliminálás után a második ciklus eredményeit értékeltük ki.

A kristályosságát az (1) összefüggés alapján számoltuk ki:

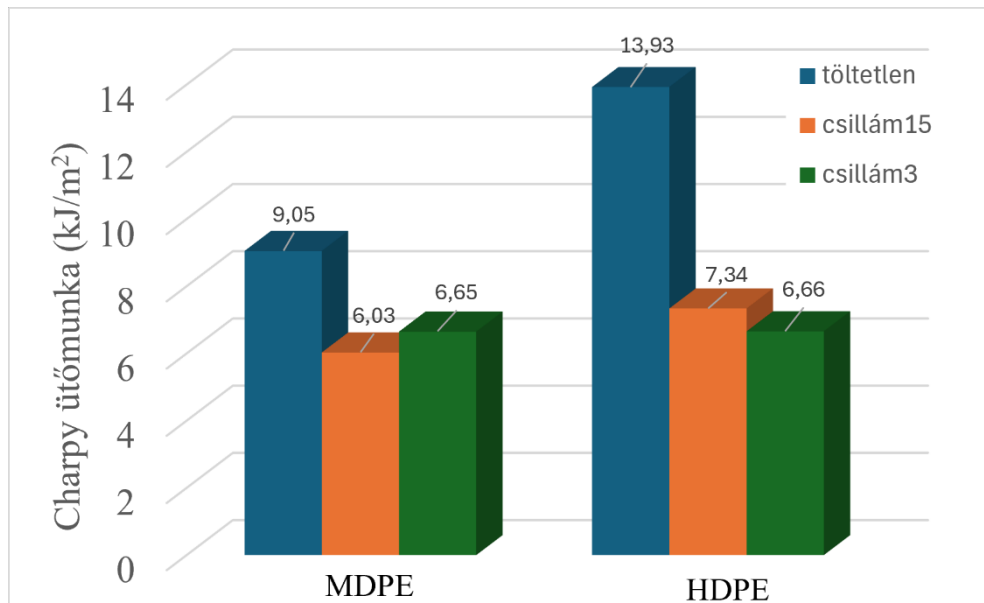
$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100}} * 100\% \quad (1)$$

ahol ΔH_m az olvadási entalpia, ΔH_{100} a 100%-ban kristályos anyag olvadási entalpiája, esetünkben 293 J/g [8].

3. Eredmények

3.1. Charpy-féle ütőmunka

A bemetszett Charpy ütésállósági tesztek eredményeit a 2. ábra szemlélteti.



2. ábra. A töltetlen és csillámmal töltött MDPE és HDPE minták bemetszett Charpy-féle fajlagos ütőmunka értékei.

A kiindulási állapotban a HDPE fajlagos ütőmunkája 13.93 J/m²-es értékével jelentősen nagyobb, mint az MDPE 9.05-ös eredménye. Megfigyelhető azonban, hogy csillám hozzáadásával az ütésállóság csökken, mindkét polimer esetében 6-7 kJ/m² értékre. Ez a visszaesés nem mutat összefüggést a töltőanyag szemcseméretével, jól látható viszont, hogy az arányokat tekintve a HDPE esetében jelentősebb a változás; közel 50%-os, míg az MDPE esetén csupán 30% körüli.

Az ütésteszték után megfigyeltük, hogy a törési felületek simák, és a teljes törés kisebb arányban fordult elő a 15 μm-es csillámot tartalmazó mintáknál, mint a 3 μm-essel adalékoltaknál, ami nem tükrözi az ütőmunkában tapasztalt csekély, nem trendszerű különbségeket (3. ábra). Ez

arra utal, hogy a nagy aspect ratioval rendelkező töltőanyagok a fröccsöntés irányába rendeződtek, és akár gyenge kölcsönhatás esetén is rendelkeznek másodlagos összetartó erővel.



3. ábra. Minták a Charpy-féle ütéstesztet követően.

3.2. Sűrűség

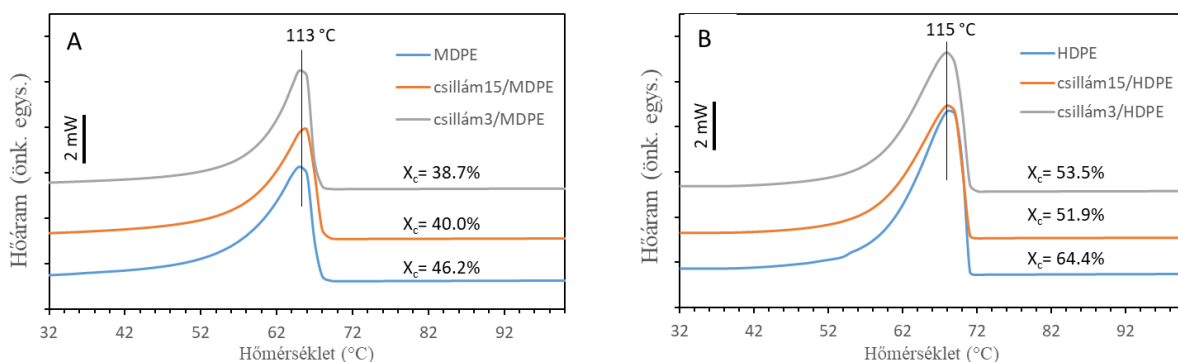
Az 1. táblázatban feltüntetett eredményekből látható, hogy a csillám töltőanyag hozzáadásával az MDPE minták sűrűsége körülbelül 6.5, míg a HDPE mintáké 7%-kal emelkedett. A két polimersorozat közötti elenyésző különbség a változás mértékében a mérési bizonytalanságnak tulajdonítható; a töltőanyag típusával összefüggő trend sem látható. Mindezekből arra következtetünk, hogy a két töltőanyag hasonló diszpergálhatósági és hasonló, elenyésző mértékű üregképző tulajdonságokkal bír a két polimer finomszerkezetében, így ebben a tekintetben azonos mértékben járulnak hozzá a mechanikai tulajdonságok változásához [9].

1. táblázat. Sűrűségmérési eredmények (g/cm^3).

MDPE	csillám15/MDPE	csillám15/MDPE	HDPE	csillám15/HDPE	csillám3/HDPE
0.931	0.993	0.989	0.944	1.012	1.012

3.3. DSC vizsgálatok

A 4. ábrán szemléltetett kristályosodási görbéken jól látható, hogy a csillám nem befolyásolta a fázisátalakulás hőmérsékletét, mely $113\text{ }^\circ\text{C}$ volt az MDPE, és $115\text{ }^\circ\text{C}$ a HDPE mintánál.



4. ábra. Az MDPE (A) és a HDPE (B) kompozitok kristályosodási csúcsa a DSC termogramon.

A csúcs alatti terület mind az olvadásnál, mind a kristályosodásnál csökkent, mely előjelzi, hogy a kristályossági fok mindkét esetben kisebb volt a kompozitok esetében: az MDPE mintáknál

46.2%-ról 40, illetve 38.7%-ra, míg a HDPE mintáknál 64.4%-ról 51.9 és 53.5%-ra változott a 15 és a 3 μm -es átlagos szemcseméret esetében. Hasonló megfigyelések tehetőek a nem prezentált oladási görbék alapján, ahol az MDPE és HDPE minták oladási hőmérséklete rendre 128 °C és 130 °C volt.

A DSC görbék sem mutattak a töltőanyag méretétől való függést, a kristályosság jelentős csökkenése viszont egyértelműen a jelenlétükből adódik.

5. Következtetések

Különböző méretű, nem felületkezelt csillámmal töltött MDPE és HDPE kompozitjaink esetében a töltőanyag homogén, üregekben szegény eloszlását feltételezhetjük a hasonló fokú sűrűsénövekedés alapján, így az agglomerátumok képződése nem okolható az ütőmunka csökkenéséért, amit a sima törési felületek is igazolnak. A csillám jelenléte körülbelül azonos értékre változtatta a Charpy ütőmunkát, mely a töltőanyag és mátrix gyenge kölcsönhatására utal. Eredményeink alapján a kompozitot alkotók határfelületén jelentkező gyengébb feszültségelvezető képesség, mintsem a töltőanyag alakja vagy a mátrix kristályszerkezete dominálja az ütésállóságot [10]. Az anyag folytonosságának végleges elvesztésében azonban szerepet játszhat a töltőanyag aspect ratioja.

A DSC mérések szintén igazolták a gyenge kölcsönhatást a mátrixszal azáltal, hogy nem változott a fázisátalakulások hőmérséklete, valamint a kristályossági fok körülbelül azonos mértékben csökkent. A HDPE eredetileg nagyobb kristályossági foka az MDPE-hez képest azonban megmaradt a kompozitok esetében is, így itt érvényesül a mátrix eredeti tulajdonsága is, melyből arra következtethetünk, hogy az ütőmunka körülbelül azonos értékre való csökkenése elsősorban nem a kristályosság visszaesésének eredménye. A DSC termogramon tapasztalt jelenségeket csillám morfológiájától független kristályosodást gátló szerepével magyarázhatjuk.

Összességében megállapíthatjuk, hogy a lamellás szerkezetű csillám szemcseméretétől függetlenül csökkenti az MDPE és a HDPE ütésállóságát, valamint visszaszorítja a polimer mátrix kristályossági fokát.

A tapasztalt jelenségek alaposabb megértése érdekében további vizsgálatokat tervezünk felületkezelt csillámmal, és kompozitjainkat elektronmikroszkópos, dinamikus mechanikai- és szakítóvizsgálatoknak is alávetjük.

Köszönetnyilvánítás

A kutatás az RRF-2.3.1-21-2022-00009 Megújuló Energiák Nemzeti Laboratóriuma 2023 projekt keretében valósult meg.

Jelen *A csillám töltőanyag hatása a polietilén ütésállóságára* című dolgozat a 2024-2.1.1-EKÖP-2024-00008 projekt keretében jött létre. A 2024-2.1.1-EKÖP-2024-00008 számú projekt a Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a 2024-2.1.1-EKÖP pályázati program finanszírozásában valósult meg.

Irodalomjegyzék

1. Mekhamer, W.; El-Ala, A.; El-Rafey, E. Clay as a Filler in the Thermoplastic Compounding. *Molecular Crystals and Liquid Crystals - MOL CRYST LIQUID CRYST* **2000**, *354*, 13–21, doi:10.1080/10587250008023597.
2. de Poel, W.; Pintea, S.; Drnec, J.; Carla, F.; Felici, R.; Mulder, P.; Elemans, J.A.A.W.; van Enckevort, W.J.P.; Rowan, A.E.; Vlieg, E. Muscovite Mica: Flatter than a Pancake. *Surface Science* **2014**, *619*, 19–24, doi:10.1016/j.susc.2013.10.008.
3. Choudalakis, G.; Gotsis, A.D. Permeability of Polymer/Clay Nanocomposites: A Review. *European Polymer Journal* **2009**, *45*, 967–984, doi:10.1016/j.eurpolymj.2009.01.027.

4. Guseva, O.; Lusti, H.; Gusev, A. Matching Thermal Expansion of Mica Polymer Nanocomposites and Metals. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering - MODEL SIMUL MATER SCI ENG* **2004**, *12*, doi:10.1088/0965-0393/12/3/S04.
5. Jilkén, L.; Mälhammar, G.; Seldén, R. The Effect of Mineral Fillers on Impact and Tensile Properties of Polypropylene. *Polymer Testing* **1991**, *10*, 329–344, doi:10.1016/0142-9418(91)90011-L.
6. Kaczmarek, H.; Królikowski, B.; Chylińska, M.; Klimiec, E.; Bajer, D. Piezoelectric Films Based on Polyethylene Modified by Aluminosilicate Filler. *Polymers* **2019**, *11*, doi:10.3390/polym11081345.
7. Xia, L.; Wu, H.; Guo, S.; Sun, X.; Liang, W. Enhanced Sound Insulation and Mechanical Properties of LDPE/Mica Composites through Multilayered Distribution and Orientation of the Mica. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2016**, *81*, 225–233, doi:10.1016/j.compositesa.2015.11.023.
8. Deepthi, M.V.; Sharma, M.; Sailaja, R.R.N.; Anantha, P.; Sampathkumaran, P.; Seetharamu, S. Mechanical and Thermal Characteristics of High Density Polyethylene–Fly Ash Cenospheres Composites. *Materials & Design* **2010**, *31*, 2051–2060, doi:10.1016/j.matdes.2009.10.014.
9. Sudar, A. The Mechanism and Kinetics of Void Formation and Growth in Particulate Filled PE Composites. *Express Polymer Letters - EXPRESS POLYM LETT* **2007**, *1*, 763–772, doi:10.3144/expresspolymlett.2007.105.
10. Barczewski, M.; Hejna, A.; Sałasińska, K.; Aniśko, J.; Piasecki, A.; Skórczewska, K.; Andrzejewski, J. Thermomechanical and Fire Properties of Polyethylene-Composite-Filled Ammonium Polyphosphate and Inorganic Fillers: An Evaluation of Their Modification Efficiency. *Polymers* **2022**, *14*, doi:10.3390/polym14122501.