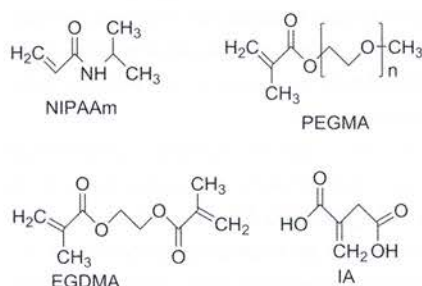


Bepillantás a polimerek világába

A cikkek szerzői azon szerencsések között voltak, akik a MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADEMIA TERMÉSZETTUDOMÁNYI KUTATÓKÖZPONTNAK (MTA TTK) köszönhetően részt vehettek a hatodik alkalommal megszervezett „AKI Kíváncsi Kémikus” kutatótáborban. Pár nap erejéig betekintheztek egy zárt rendszerbe, ahol „kis tudósokként” kezelték őket. A munkára a kutatóközpontban és a BME FIZIKAI KÉMIAI ÉS ANYAGTUDOMÁNYI TANSZÉK MŰANYAG- ÉS GUMIIPARI LABORATÓRIUMÁBAN került sor. A résztvevők megtapasztalták, hogy a kémiai problémák megoldásánál jelentős szerep jut a fizikának, mivel nem választhatók el egymástól, szorosan összefüggenek. Megismerték a különböző műanyag-feldolgozó eljárásokat, készülékeket és a projekt munka alapjait.

ŐRIÁSMOLEKULÁK – SZÉLESKÖRŰ LEHETŐSÉGEK VILÁGA

Perényi Domonkos*, Szigetvári Barnabás**



1. ábra. A felhasznált monomerek képlete

A munka során lineáris és térhálós anyagokat készítettünk. Mind-egyikhez szükség volt iniciátorra (olyan vegyület, ami elindítja a polimerizációt), monomerekre és oldószerre. Iniciátorként azo-bisz-izobutiro-nitrilt (AIBN) használtunk. Az alkalmazott monomerek (1. ábra) poli(etilén-glikol)-metil-étermetakrilát (PEGMA), itakonsav (IA), izopropil-akrilamid (NIPAAm) és etilén-glikol-dimetakrilát (EGDMA) voltak.

Első lépésben a PEGMA-ból és a NIPAAm-ból lineáris homopolimert hoztunk létre, majd a PEGMA-t itakonsavval együtt is polimerizáltuk. Oldószerként abszolút etanolt használtunk. Az itakonsavat és a (szilárd) NIPAAm-ot előzetes tisztítás nélkül analitikai mérlegben mértük be, a (folyékony) PEGMA-t alumínium-oxidon engedték át, hogy megtisztítsuk a polimerizációt esetleg gátló szennyezőktől, majd fecskendővel adagoltuk. Az oldatot mintatartóban, szeptummal lezárva, inert gáztérben egy éjszakán át hagytuk polimerizálódni. Nyúlós állagú anyagok keletkeztek, melyek vízben és szerves oldószerekben jól oldódtak.

Az előzetesen vákuumdesztillációval tisztított EGDMA-ból és a szilárd itakonsavból térhálós makromolekulát is létrehoztunk, a lineáris polimerhez hasonló körülmények között. Ez az EGDMA bifunkcionalitása miatt valósult meg, ugyanis a molekulában lévő két kettős kötés két különböző láncba is be tud épülni, összekapcsolva a két

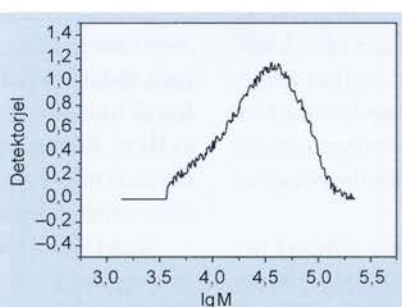
láncot, ami háromdimenziós térbeli szerkezet kialakulásához vezet. A gélekből szárítás után porózus szerkezetű szilárd anyagokat kaptunk, amelyek nem oldódtak sem vízben, sem más oldószerben, ellenben különböző pH-jú pufferoldatokban megduzzadtak. Legnagyobb mértékben – a keletkező negatív töltések közötti taszítás miatt – lúgos közegben duzzadtak.

A lineáris polimereket gélpermeációs kromatográfiával (GPC) vizsgáltuk, a 2. ábrán látható az egyik létrehozott lineáris polimer molekulatömeg-eloszlása. A detektorjelet a molekulatömeg logaritmusának függvényében ábrázoltuk. A számátlag molekulatömeg ebben az esetben kb. 20 300 g/mol-nak adódott.

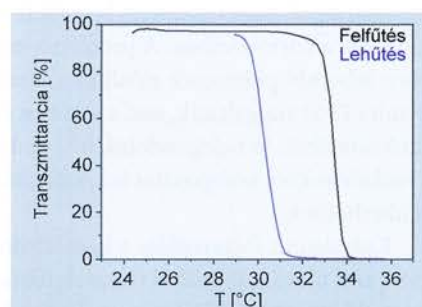
A PNIPAAm és a PEGMA polimereknek van egy különleges tulajdonsága, a polimerek csak bizonyos csoportjára jellemző hőmérsékletérzékeny oldhatósági viselkedés, amit UV-látható spektrofotométerrel vizsgáltunk. Ezek az ún. „intelligens polimerek” a hőmérséklet növelésére, adott hőmérsékleten, nagymértékben megváltoztatják oldhatóságukat (opálosodási hőmérséklet). A folyamat gyors, reverzibilis és nem lineáris.

A 3. ábrán az UV-látható spektroszkóppal mért adatokat mutatjuk be. Felfűtés és lehűtés hatására opálosodnak, illetve kitisztulnak az oldatok, azaz a folyamat reverzibilis (4. ábra).

A térhálós anyagok nem oldódnak, hanem duzzadnak vízben és egyéb oldószerekben, ezért részletesebben is megvizsgáltuk e tulajdonságukat. A beépített itakonsav azt sejteti, hogy különböző pH-jú pufferoldatokban különböző lesz a térhálók duzzadása (5. ábra). A sárga és lila oszlopok mutatják a

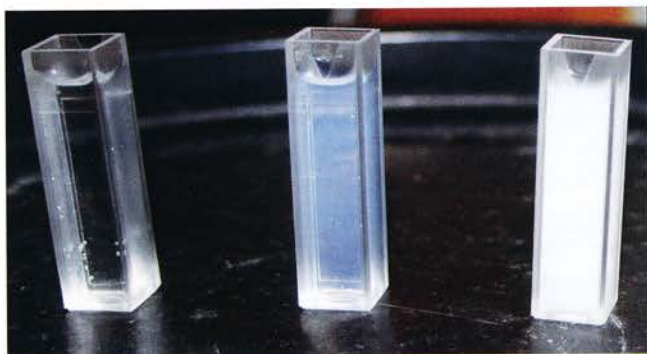


2. ábra. A NIPAAm polimerizálásával létrejött polimer molekulatömeg-eloszlása

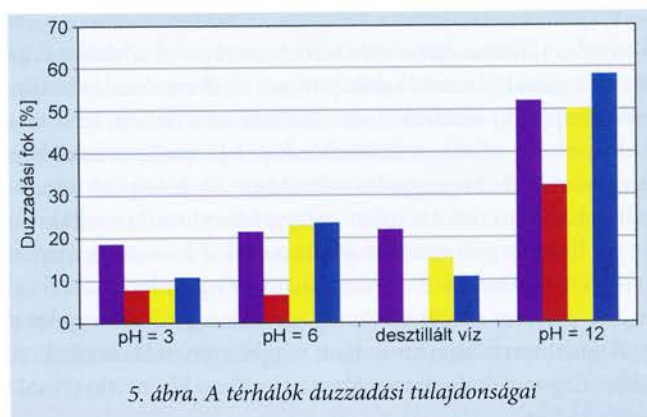


3. ábra. A lineáris PNIPAAm polimer oldat fényáteresztő képessége a hőmérséklet függvényében

*Berzsenyi Dániel Gimnázium, Budapest, **Ipari Szakközépiskola és Gimnázium, Veszprém



4. ábra. Lineáris polimer oldat (középen) lehűtve (balra) és felmelegítve (jobbra)



5. ábra. A térhálóok duzzadási tulajdonságai

10% itakonsav tartalmú polimerok duzzadási fokát. Kevesebb keresztkötő (EGDMA) tartalom esetében a lila oszlopot, míg több keresztkötőnél a sárgát kaptuk. A bordó és a kék oszlopok 25% itakonsav tartalomhoz rendelhetők. A kék oszlopok esetén kevés, míg a bordó esetén sok keresztkötőt használtunk. A keresztkötő mennyiségének növelésével csökken a duzzadási fok, a magasabb itakonsav tartalom miatt pedig főleg lúgos pH-n értünk el nagy duzzadási fokokat.

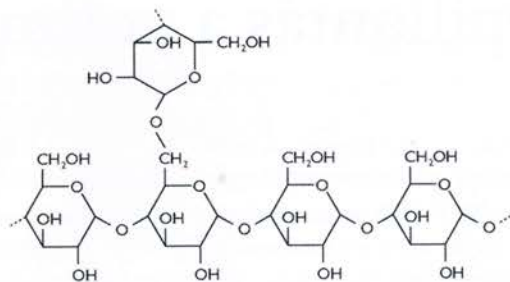
KEMÉNYÍTŐ ALAPÚ POLIMEREK

Romsics Imre*

A mai világban elképzelhetetlen az élet műanyagok nélkül. Nagyon sok hulladék származik viszont a műanyag csomagolások miatt, hisz manapság szinte mindent becsomagolunk. A műanyagok nagy része nem bomlik le és szemétként felhalmozódik a környezetben. A probléma megoldása lehet könnyen lebomló polimerok előállítása. Termoplasztikus keményítőt (TPS) vizsgáltunk, ami a jövőben csomagolóanyagként funkcionálhat. Jó belegondolni, hogy a közeljövőben ezekből a hulladékokból kompozitot is készíthetünk, amibe virágokat is ültethetünk.

Kutatásunk főszereplője a keményítő, olyan növényi termék, ami olcsó, gabonából (búza, kukorica, burgonya) könnyen előállítható. Glükóz egységekből α -D-(1-4) és α -D-(1-6) kötések segítségével felépülő makromolekula (6. ábra).

A keményítőtől előállítható műanyag természetes úton lebomlik, hasonlóan az elterjedten használt politejsavhoz. To-

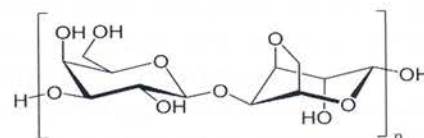


6. ábra. Keményítő molekularészlet

vábbi előnyös tulajdonsága, hogy gazdaságosan előállítható. A keményítő eleve egy hosszú glükóz egységekből álló polimer, így még polimerizálni sem kell, csak a növényből kinyerni és tisztítani, ezzel megtakarítunk egy termelési fázist. A filmek formájában előállított polimerkeverék a keményítő mellett társító szereket is tartalmaz. Miért kellene társító szereket? Ha csak egyszerűen keményítőtől készítenénk a polimert, az rideg és törékeny lenne. Viszont, ha csomagolóanyagként szeretnénk felhasználni, akkor ezek a tulajdonságok nem felelnek meg az elvárásainknak, így a társító szerekek hozzáadásával próbálunk meg javítani rajta.

A keményítő sok hidroxil-csoportot tartalmaz, amelyeken keresztül hidrogén hidak alakulnak ki a hosszú szénláncok között, ezért az anyag rideggé válik. Mivel csomagolóanyagként akarjuk használni, lágyító szerre van szükségünk. A glicerin is tartalmaz hidroxil-csoportokat, ami szintén kialakítja a hidrogén hidat a keményítővel, tehát csökken a keményítő molekulák közötti intermolekuláris kölcsönhatások (hidrogén hidak) száma, és ezzel javul a deformálhatóság és a feldolgozhatóság. Ráadásul kis molekulájú anyag, ezért könnyen a keményítő molekulák közé fér, így hatékony a lágyítás. A glicerin kívül számos egyéb lágyítószer lehet még használni, ilyenek pl. a citromsav, a karbamid, a glikolok stb.

Az agar-agar vörösmoszat kivonat D-galaktóz cukormolekulákból felépülő poliszacharid (7. ábra).



7. ábra. Agar molekularészlet

Élelmiszer adalékanyag, sűrítő- és gélesítő szer, jele E406. Azért használjuk, mert gélesítő képessége miatt hálószerkezetet alakít ki a polimerben, a keményítővel erős kölcsönhatást létesít hasonló szerkezete miatt, és rögzítheti a glicerinmolekulákat. Erre azért van szükség, mert a glicerin képes kivándorolni (migrálni) az anyag felületére, csökken a lágyító hatása, ezért ismét rideg lesz a polimer.

Kutatásunk során TPS/agar-agar keverékeket készítettünk és megvizsgáltuk azok mechanikai, vízgőz áteresztési tulajdonságait és a felvett víz/pára mennyiségét.

Kétnyakú lombikban 80°C-ra melegítettünk fel 40 ml desztillált vizet, majd ebben oldottuk fel a megfelelő mennyiségű keményítőt. Beadagoltuk a szükséges glicerint (40 tömeg%), majd folyamatos keverés mellett 30 percig 80°C-on

*Szent István Gimnázium, Kalocsa



8. ábra. A kiöntött film szárítás után

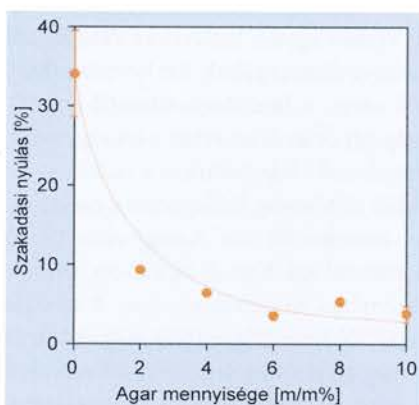
tartottuk az oldatot. Ezután hozzáadtuk a kellő mennyiségű agar-agar, majd további 10 percig kevertük 80°C-on az oldatot. Az anyagot teflonnal bélelt Petri csészébe öntöttük, vékony filmet kaptunk, melyet szárítókamencében 35°C-on tárolva 24 órán át szárítottunk (8. ábra). A vékony műanyag filmréteg több napig pihentetni kellett, ezért a munkát előre elkészített mintákkal folytattuk.

A kiöntött filmekben a glicerinnel mennyisége megegyezett, az agar-agar mennyiségét viszont változtattuk (0–10 tömeg%). Különböző fizikai jellemzőkön figyeltük meg, hogyan befolyásolja anyagunk bizonyos tulajdonságait az agar-agar mennyisége.

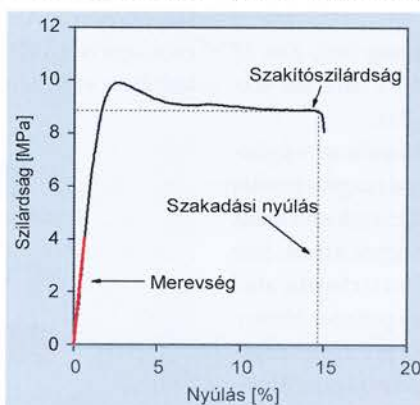
A szakítószilárdságot Instron 5560 típusú szakítógépen 10 mm/perc sebességgel határoztuk meg, miközben mértük a megnyújtáshoz szükséges erőt. A számítógép rögzítette az adatokat, és a keresztmetszet ismeretében az erőből szilárdságot számolt.

Három párhuzamos mintát használtunk minden egyes koncentráció esetén (0, 2, 4, 6, 8 és 10% agar-agar tartalommal), felrajzoltuk a mintákhoz tartozó szilárdságokat a megnyúlás függvényében. A szakítógörbék kezdeti szakaszáról az anyag merevségét, a szakadás pillanatában pedig a szilárdságot és a megnyúlást olvastuk le (9. ábra).

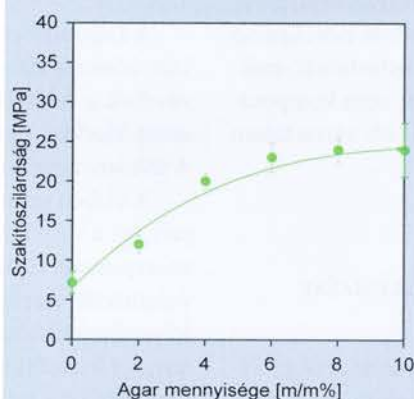
Megállapítottuk, hogy az agar-agar



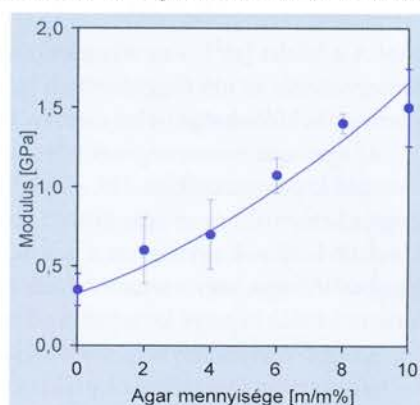
11. ábra. A csökkenő deformálhatóság görbéje



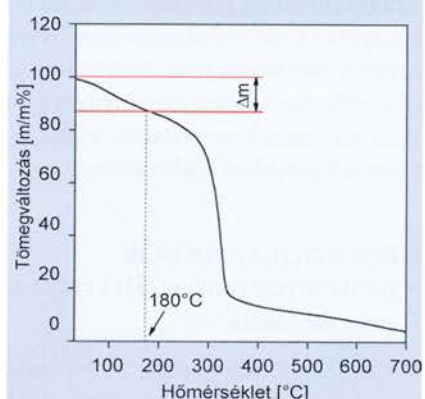
9. ábra. A szakítógörbe és a leolvasható adatok



12. ábra. A növekvő szilárdság görbéje



10. ábra. A növekvő merevség görbéje



13. ábra. A minta tömegváltozása a hőmérséklet függvényében

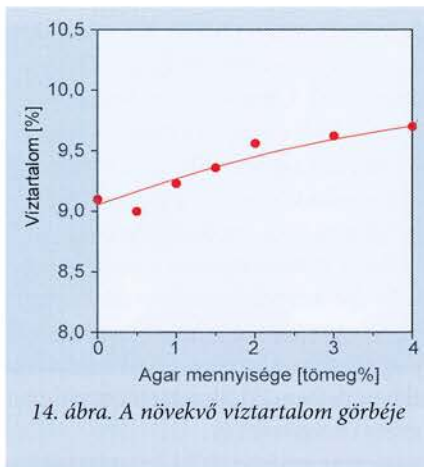
mennyiségének növelésével nő a merevség (10. ábra), csökken a deformálhatóság (11. ábra) és nő a szilárdság (12. ábra).

Az agar-agar, struktúrájának köszönhetően, képes rögzíteni a glicerinnel molekulákat. Minél nagyobb a mennyisége, annál jobban rögzíti a glicerint és a keményítőt, így a molekulák egyre kevésbé képesek elmozdulni, ezért nő a polimer merevsége és szilárdsága. A nyújthatóság és a deformálhatóság csökkenése is ezzel magyarázható. A keményítő és a hasonló szerkezetű agar-agar között fellépő kölcsönhatások miatt nagyobb erőre van szükség ahhoz, hogy a molekulák elmozduljanak egymáshoz képest, így ugyanakkora vagy nagyobb erő befektetésével kisebb mértékben deformálódik a társított polimer rendszerünk.

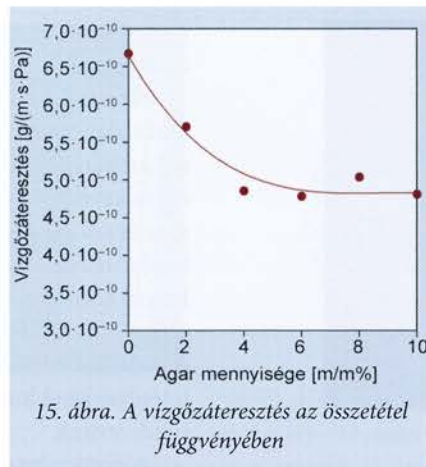
A víztartalmat termogravimetriásan, TGA készülékkel határoztuk meg. Nagyon érzékeny mérleggel megmértük a műanyag film egy kis darabját, ami pár milligramm volt. 30-ról 250°C-ra növeltük a hőmérsékletet 10°C/perc fűtési sebességgel. Az idő függvényében nőtt a minta hőmérséklete, ezalatt a műszer folyamatosan mérte a tömeget. A tömegváltozás-hőmérséklet görbéről leolvastuk a minta víztartalmát. A víz tömegének a 180°C-ig történő tömegváltozást mutatjuk a 13. ábrán.

Az agar-agar mennyiség növelésével a minták víztartalma is növekszik (14. ábra). Ez a gélesítő szer köztudottan megkötöti a vizet, így a polimer keverék is rendelkezni fog ezzel a tulajdonsággal.

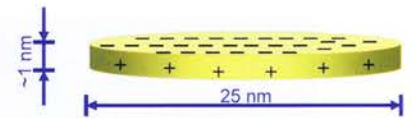
A vízgőzáteresztés meghatározása volt az egyik legnagyobb szakmai gyakorlatot és legmodernebb felszerelést



14. ábra. A növekvő víztartalom görbéje



15. ábra. A vízgőzáteresztés az összetétel függvényében



16. ábra. A Laponite arányai

kompozit, amelyben a töltőanyag legálább az egyik dimenziója a nanométeres mérettartományba esik. A rétegszilikát nanokompozitok, pl. a Laponite-polimer rendszer, esetében a töltőanyag egy dimenziója esik ebbe a tartományba, a többi mérete ennél sokkal nagyobb (16. ábra). Mivel a Laponite

igénylő feladat. A filmből kör alakú darabokat vágunk ki, a mintákat befőttes üvegek tetején lévő nyílásra erősítettük, majd az üvegre rögzítettük.

Az üvegekbe előzetesen azonos mennyiségű desztillált vizet töltöttünk. Az üveg belsejében a páratartalom 100%, míg a klimatizált laborban 50%. Ebben az esetben a vízgőz polimer filmen történő átdiffundálásának hajtóereje az 50%-nyi páratartalom különbség, ami parciális nyomások különbségével kifejezve 1405 Pa. Az így előkészített minták tömegét két napig mértük. A mérés végeztével az adatokból az (1) egyenlettel kiszámítottuk az egyes minták vízgőzáteresztő képességét.

$$\text{Vízgőzáteresztés} = \frac{\Delta m \cdot x}{\Delta t \cdot A \cdot \Delta p} \quad (1)$$

ahol A a felület [m^2], x az átlagos filmvastagság [m], $\Delta m/\Delta t$ tömegváltozás az idő függvényében [g/s], Δp a parciális vízgőznyomás különbsége (jelen esetben 1405 Pa).

Az agar-agar mennyiségének növelésével a polimer vízgőzáteresztő képessége csökken (15. ábra). Ez azzal magyarázható, hogy a keményítő és az agar közötti erős kölcsönhatás miatt közelebb kerülnek egymáshoz a láncok, így egyre kisebb lesz a szabad térfogat, vagyis azon térrészek együttes térfogata, ahol a vízmolekulák képesek keresztülvándorolni a polimer filmen.

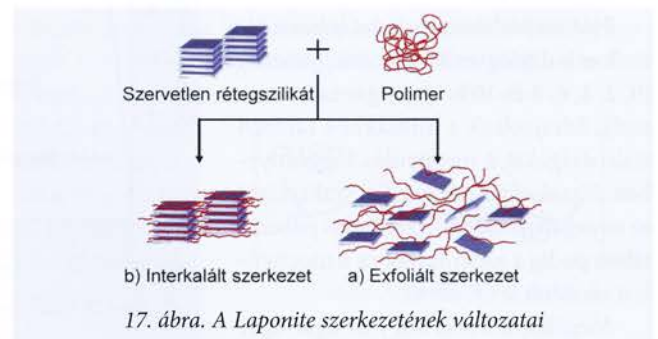
Az agar-agar mennyiségének növekedése pozitív és negatív irányban is változtathatja a polimer tulajdonságait. A vízgőzáteresztés csökkenése hasznos lehet, ha jól záró fóliaként szeretnénk alkalmazni, viszont a merevség növekedése és a deformálhatóság csökkenése nehezíti a termék csomagolóanyagként történő felhasználását. A víztartalom növekedése egyrészt hátrányos, mert csökkenti a film élettartamát, másrészt előnyös is lehet, amennyiben használat után komposztálni szeretnénk az anyagot, mivel a nagyobb víztartalom miatt felgyorsulhat a lebomlása.

RÉTEGSZILIKÁT POLIMER NANOKOMPOZITOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS JELLEMZÉSE Csorba Benjámint*

Mit is jelent a nanokompozit? A kompozit polimerből és töltőanyagból felépülő társított rendszer. A nanokompozit olyan

alaki tényezője, azaz az anyag legnagyobb és legkisebb méretének hányadosa igen nagy, ezért arra számítottunk, hogy a töltőanyag hatására javulnak a PMMA mechanikai tulajdonságai.

A nanokompozitok szerkezete kétféle lehet (17. ábra): interkalált szerkezet esetén a szabályosan elhelyezkedő lemezek közé egy-egy polimerlánc ékelődik be, míg exfoliált szerkezet esetén a rétegszilikát lemezei rendezetlenül, egyedi lemezekként vannak jelen. A mechanikai tulajdonságok ugrásszerű javulása utóbbi szerkezet kialakulása esetén várható. A kiindulási anyagként rendelkezésünkre álló Laponite egymásra rétegzett lemezekből áll, amelyeket el kell választani egymástól. Ez azonban nem egyszerű feladat, mivel a szeretlen rétegszilikát lemezeknek nagy a felületi feszültsége, közöttük nagy a kohéziós erő. Amennyiben a rétegszilikátot felületkezeljük, csökkentve a szilikát felületi feszültségét és a lemezek közötti kohéziós erőt, növelni tudjuk a lemezek közötti távolságot.



17. ábra. A Laponite szerkezetének változatai

A Laponite-ot, ami vízben egyedi lemezekké választható szét, 6 órán át vízben keverve diszpergáltuk. Ezt követően hozzáadtuk a felületkezelő szert, a hexadecil-trimetil-ammónium-kloridot, majd még egy órán át kevertük a szuszpenziót. A töltőanyagot centrifugálással választottuk el a víztől.

A vízben szuszpendált töltőanyag leülepedett a csésze aljára, így a vizet könnyen leönthettük róla. A nagy víztartalmú szuszpenziót 16 órán keresztül szárítottuk 105°C-on, először ventilációs szárítószekrényben, majd vákuumban. A szárítás folyamán jelentős térfogatcsökkenést figyeltünk meg. A száraz anyagot ledaráltuk, így megfelelő szemcseméretű, felületkezelt Laponite-ot kaptunk, amit a továbbiakban töltőanyagként használtunk.

*Szilágyi Erzsébet Gimnázium és Kollégium, Eger

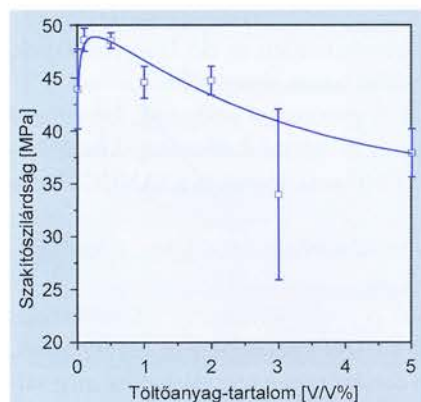
Az általunk előállított töltőanyagból és PMMA-ból gyúrókamrában 200°C-on kompozitokat készítettünk. A felmelegített gyúrókamrába először a PMMA granulátumot adagoltuk be, a polimer megömlött (magas hőmérsékleten a műanyag meglágyult és feldolgozható vált), amit az jelzett, hogy a nyomaték állandósult. Ezután hozzáadtuk a felületkezelt Laponite-ot, és 0, 0,1, 0,5, 1, 2, 3 és 5 térfogat% töltőanyagot tartalmazó mintákat készítettünk. A gyúrókamrában 10 percig kevertük a polimert a töltőanyaggal.

A gyúrókamrából szabálytalan darabokban szedtük ki a műanyagot, a vizsgálatokhoz azonban szabályos geometriájú testekre volt szükségünk. Ehhez először lepréseltük a kompozitokat, a darabokat két fémlemez közé szorítottuk, amit a fűthető prés elkezdett lassan melegíteni, egyre szorosabbra állítottuk a prést, míg végül a 200°C-os kompozitokat 190 kN erő nyomta össze. Miután megfelelő vékonyságúra préseltük a kompozitokat, következett a hűtés. A kész műanyaglapokból stanckéssel vágunk ki 3–3 próbatestet.

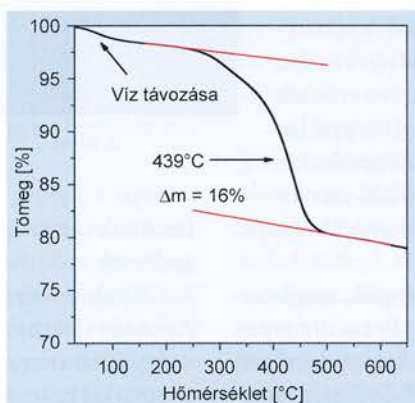
Mivel a kompozitok feldolgozása magas hőmérsékleten történik, ezért elengedhetetlen a kezelt töltőanyag bomlási hőmérsékletének ismerete. A 18. ábrán látható termogravimetriás mérés szerint, a felületkezelt töltőanyag 300°C felett bomlik, míg a műanyag feldolgozási hőmérséklete 200°C, ebből következik, hogy a felületkezelő-szer a töltőanyagról nem fog eltávozni a feldolgozás során.

A kompozitok előállításánál nagy jelentőségű a töltőanyag szemcsemérete. Az általunk előállított töltőanyag részecskeméret-eloszlását lézeres fényszórással, HORIBA készülékkel határoztuk meg. A mérési eredmények szerint, a legtöbb részecske mérete 100 mikrométer körüli értékre esik (19. ábra).

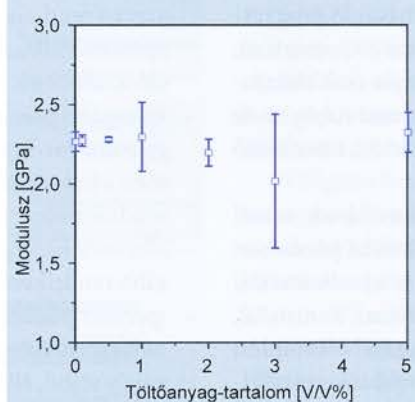
A kompozitok mechanikai tulajdonságait univerzális szakítógéppel vizsgáltuk. Kis töltőanyag tartalomnál a szakítószilárdság kismértékben növekszik, míg nagyobb töltőanyag tartalom esetén a minták szakítószilárdsága csökken. Ez utóbbi tendenciát a szemcsék



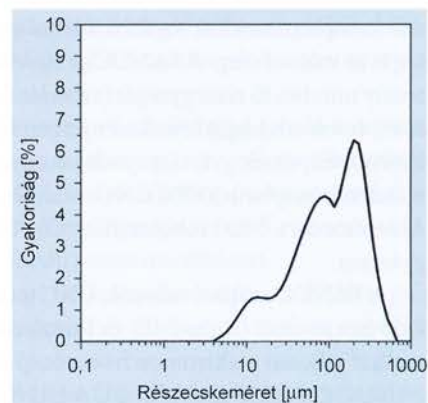
20. ábra. A töltőanyag tartalom hatása a szakítószilárdságra



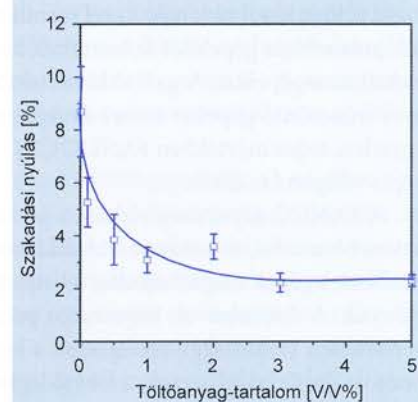
18. ábra. A felületkezelt töltőanyag termogravimetriás mérési diagramja



21. ábra. A töltőanyag tartalom hatása a moduluszra



19. ábra. A részecskeloszlás diagramja



22. ábra. A töltőanyag tartalom hatása a szakadási nyúlásra

aggregációja, valamint a nem megfelelő polimer-töltőanyag kölcsönhatás okozhatja (20. ábra). Az aggregáció eredménye szemmel is jól látható volt: az általunk előállított töltőanyag szemcsemérete kb. 100 μm volt, ugyanakkor a nagyobb töltőanyag tartalmú kompozitok esetén a préselt lapokban 1 mm-es töltőanyag szemcsék is megfigyelhetők voltak. Ezek a nagy szemcsék a műanyagban feszültség koncentrációk kialakulásához vezetnek, mivel gyenge a polimer-töltőanyag részecske kölcsönhatás, nyújtás során a polimer elválk a szemcsétől, a minta elszakadhat.

A merevséget nem befolyásolta jelentős mértékben a töltőanyag tartalom változása (21. ábra), míg a szakadási nyúlás nagymértékben csökkent a töltőanyag tartalom növelésével, ami szintén a nem megfelelő polimer-töltőanyag kölcsönhatásra vezethető vissza (22. ábra).

A kisebb töltőanyag tartalmú minták megfolytak a nyújtás hatására, ezzel szemben nagyobb töltőanyag tartalom esetén csökkent a szakadási nyúlás. Ennek magyarázata, hogy a szemcsék nem képesek megnyúlni, szemben a polimer láncokkal, továbbá a szemcsék maguk a polimerláncok nyúlását is gátolják.

A szerzők ezúton köszönik meg témavezetőiknek, Osváth Zsófiának és Szabó Ákosnak, Bere Józsefnek, valamint Hegyesi Nórának, a labormunkában és a dolgozat elkészítésében nyújtott segítséget.