

---

# Az attritoros őrlés poliéter-éter-keton porra gyakorolt hatása

## THE EFFECT OF ATTRITION MILLING ON POLY(ETHER-ETHER-KETONE) POWDER

VARGA Viktor Sándor, egyetemi hallgató<sup>1</sup>  
LENDVAI László, doktorandusz<sup>1</sup>  
MÉSZÁROS László, PhD, egyetemi docens<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Polimertechnika Tanszék, 1111, Budapest, Műegyetem rkp. 3., T épület III. emelet, tel: 06-1-463-1056, fax: 06-1-463-1527, e-mail: meszaros@pt.bme.hu, www.pt.bme.hu

<sup>2</sup>MTA–BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3., T épület III. emelet, tel: 06-1-463-1056, fax: 06-1-463-1527, e-mail: meszaros@pt.bme.hu, www.pt.bme.hu/kutato

### ABSTRACT

*In this study poly(ether-ether-ketone) (PEEK) powder was attritor grinded in order to examine the effect caused by this type of milling. From the materials specimens were produced by compression molding. Tensile test and thermogravimetric analysis were executed. The tensile test showed enhanced tensile strength and the thermogravimetric analysis suggested better thermal stability for the attritor grinded material. Crosslinking between the PEEK molecules may have occurred, caused by mechanical and thermal stress created by the attritor mill.*

### ÖSSZEFOGLALÓ

*A kutatás során poliéter-éter-keton (PEEK) port őrltünk attritor malomban, hogy vizsgáljuk a keverési eljárás tulajdonság módosító hatásait. A szakítóvizsgálat eredményéből kiderült, hogy az őrlés javított a húzószilárdságon, és a termogravimetriai analízis során fény derült annak hőstabilitást fokozó hatására is. A változások azzal magyarázhatóak, hogy a nagy energiájú attritoros őrlés jelentős mechanikai és termikus feszültséget hozott létre az anyagban, így keresztkötések jöhettek létre a molekulaláncok között.*

**Kulcsszavak:** attritor, őrlés, PEEK, polimer

### 1. BEVEZETÉS

A malmok hagyományosan a szilárd anyagok őrlésére használatos berendezések. Napjainkban a malmok közül a golyós malmok nyernek egyre nagyobb teret. A porkohászati ipar elsősorattal használja ezeket a berendezéseket a részecskék méretcsökkentése, alakváltoztatás, amorfizáció, szilárd állapotú keverés stb. céljából. A nanotechnológiában is egyre nagyobb teret nyernek, hiszen nagy energiájú mivoltuknak köszönhetően nanoszintű változásokat tudnak létrehozni az anyagban. Az attritor malom jellegzetessége, hogy az őrlés egy golyókkal teli tartályban történik, az őrlőgolyókat pedig egy többkarú forgószár mozgatja, így a többi típusnál intenzívebb a golyók mozgása, azaz az őrlés hatékonysága is nagyobb [1, 2, 3].

Az attritor malom a fémek esetében akár mechanikai ötvözésre is alkalmas lehet. Mechanikai ötvözést már 1970 környékén alkalmazták nikkal alapú szuperötvözetek fémoxid diszperzióval és intermetallikus vegyületekkel való erősítésére [1]. Az eljárás során a fémport és az erősítőfázist attritor malomban őrljük, tulajdonképp fém mátrixú kompozitot hozunk létre. A keveredés során az aprózódott részecskék egyesülnek, és összeheged a két különböző őrlt fázis immár egymásban eloszlott módon. Ezzel a módszerrel akár nanométeres nagyságrendű erősítőanyag tartalmú anyagokat hozhatunk létre [4].

Attritor malmos mechanikai ötvözést alkalmaztak Rodríguez és társai [5] akik 150 µm-nél kisebb szemcseméretű alumínium poron 1,5 m% viasz jelenlétében végezték az őrlést. Céljuk az volt, hogy pormetallurgiában felhasználható anyagot állítsanak elő. Első sorban a részecskék méretének eloszlását vizsgálták az őrlési idő függvényében, és figyelték, hogy a részecskék összehegedésének és az aprózódásának milyen a viszonya. Az első 10 órában folyamatosan változik a szemcsedurulás (hegedés) és méretcsökkenés aránya, de leginkább az előbbi jellemző. Ezután egy relatív egyensúlyi szakasz következik, ahol csak a finomabb részecskék mérete növekszik kismértékben. Összességében a huszadik óra végére a kiinduláshoz képest mindegyik görbe részecskeméret növekedést mutatott.

A fémek és ötvözeteiken kívül megjelent már néhány publikáció, ahol polimer mátrixú nanokompozitok golyós malommal történő létrehozásával foglalkoznak. A kutatók bemutatják, hogy az attritoros őrlés a nanorészecskék elosztatásán kívül szerkezeti változásokat is okoz [6], [7].

Napjainkban a nagyteljesítményű hőre lágyuló polimerek közül a PEEK az egyik legintenzívebben kutatott anyag. Húzó és hajlító szilárdsági értéke kiváló, ütésálló, bírja a ciklikus igénybevételt is. Magas az üveges átmeneti hőmérséklettartománya, mechanikai tulajdonságai, valamint vegyszerállósága kiemelkedő, és megőrzi tulajdonságát nagyobb hőmérséklettartományokban is. Széleskörű alkalmazási területtel rendelkezik, sokféleképpen feldolgozható polimer. High-tech polimer lévén előszeretettel használja a repülőgép ipar, hadi ipar, de az űrkutatásban és orvostechnológiában is alkalmazzák [8].

Mivel a nagyteljesítményű őrlés polimerek szerkezetére gyakorolt hatása az irodalomban nem kellő részletességgel feltárt, így kutatásunk célja az volt, hogy különböző vizsgálatokkal feltárjuk az attritor malom PEEK porra gyakorolt hatását.

## 2. FELHASZNÁLT ANYAG ÉS BERENDEZÉSEK

A kísérletekhez Victrex cég által forgalmazott Vicote 702 PEEK típusú,  $\sim 50 \mu\text{m}$  szemcsenagyságú poli(éter-éter-keton) port alkalmaztunk, amelynek sűrűsége  $1,32 \text{ g/cm}^3$ , üvegesedési hőmérséklete  $143^\circ\text{C}$ , olvadáspontja  $343^\circ\text{C}$  és felső alkalmazási hőmérséklete  $260^\circ\text{C}$ . Az őrléshez alkalmazott golyósmalom típusa Union Process Szegvari Attritor Grinding System 01HD/01HDDM volt. Az őrlés során a töltet mennyisége minden kísérletnél állandó volt. Rozsdamentes acél őrlőtégelybe  $1750 \text{ g}$  tömegű  $d=3 \text{ mm}$  átmérőjű rozsdamentes acélgolyót töltöttünk. A betöltött őrlendő anyag mennyisége  $70 \text{ g}$  volt. Az attritor malom  $600$  fordulat/perces őrlési sebességen működött.

A PEEK port két különböző módon dolgoztuk fel. Az egyikben attritoros őrlést, a másikban pedig semmilyen őrlő eljárást nem alkalmaztunk, hogy a minták összehasonlíthatóak legyenek. A kísérleti anyagok feldolgozását egy  $50 \text{ cm}^3$ -es Brabender Plastic-Corder típusú belső keverővel végeztük. A keverés  $370^\circ\text{C}$ -on,  $40$  fordulat/perces keverési sebesség mellett történt. A zárt térben történő keverés a polimer ömledék állapotba kerülésétől számítva  $10$  percen keresztül zajlott. Ez után következett a préselés, amely egy Dr. Collin GmbH által gyártott Teach-Line Platen Press 200E típusú géppel történt. A préselés  $150 \text{ bar}$  nyomáson és  $350^\circ\text{C}$  hőmérsékleten zajlott, és  $140 \times 140 \times 1 \text{ mm}$ -es lemezeket állítottunk elő.

A szakítóvizsgálatot egy Zwick Z020 univerzális szakítógépen végeztük. A befogási hossz  $30 \text{ mm}$  és a keresztfej elmozdulási sebessége  $5 \text{ mm/min}$  volt. A termogravimetriai mérés elvégzéséhez a TA Instruments Q500 jelű gépet alkalmaztunk. Felfűtés sebessége  $10^\circ\text{C}/\text{perc}$  volt a  $22$ - $800^\circ\text{C}$  közötti hőmérséklet tartományon nitrogén atmoszférában, aminek áramlási sebessége  $50 \text{ ml}/\text{perc}$  volt. A pásztázó elektronmikroszkóp típusa JEOL JSM 6380LA a Jeol Ltd. nevű gyártótól.

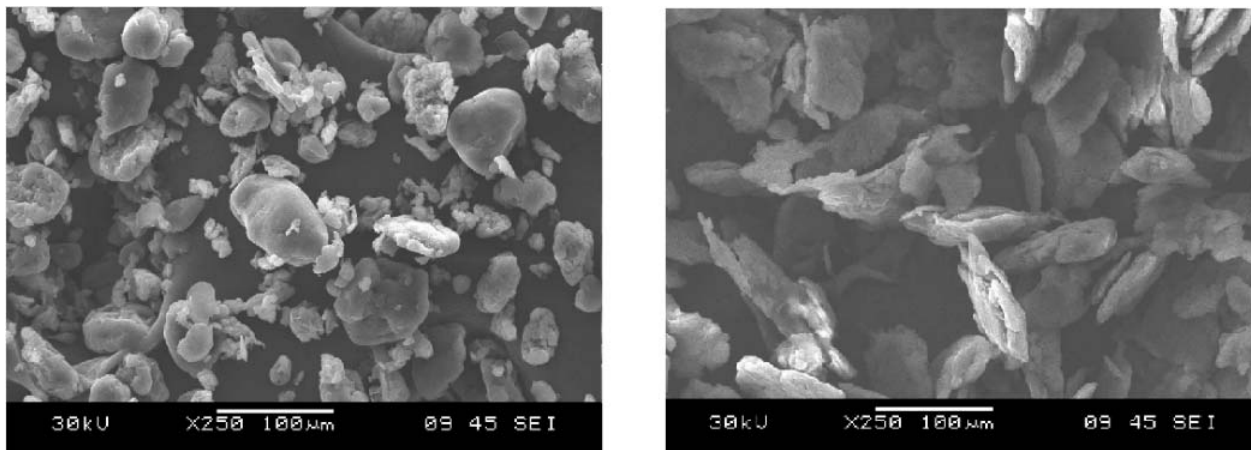
## 3. AZ EREDMÉNYEK KIÉRTÉKELÉSE

Szakítóvizsgálattal meghatároztuk az MSZ EN ISO 527-1 szabvány irányelveinek útmutatásával a húzószilárdságot és a szakadási nyúlást. Az eredeti anyag húzószilárdsága mindössze  $30,0 \pm 4,3 \text{ MPa}$  volt, és az attritoros őrlés hatására ez  $44,1 \pm 2,3 \text{ MPa}$ -ra növekedett, ami több, mint  $46\%$ -os növekedést jelent. A szakadási nyúlás értékek közti különbségek is jelentősek. Az előkeverés nélküli minta  $1,66 \pm 0,18\%$ -os szakadási nyúlása jelentősen elmarad az attritorral előkevert minta  $2,44 \pm 0,12\%$ -os értékétől. Az attritoros feldolgozás tehát viszonylag nagymértékű különbségeket hozott. Ennek oka az lehet, amit Denault és társa [9] is leírt, miszerint az olvadási hőmérséklet fölél hevüléskor könnyen töredezhetsz a molekula lánc és jöhetnek létre kereszt-kötés reakciók. Shao és társai [10] a szilárd állapotú őrléssel kapcsolatban leírták, hogy ha az őrléssel okozott feszültség nagyobb energiájú, mint a kémiai kötés energiája, akkor a kötések megszakadnak, és makromolekuláris szabad gyökök jöhetnek létre. Ezek a szabad gyökök olykor reakcióba léphetnek egymással és kereszt-kötéseket is hozhatnak létre. Feltételezhető, hogy az attritoros őrléskor a nagy mechanikai terhelés és a hőmérséklet által létrehozott mechanikai és termikus energiák hozták létre a kereszt-kötéseket a PEEK molekulában, amik befolyásolhatták mindkét eredményt, mégpedig az attritoros előkeverésű minta javára.

Termogravimetriai analízist (TGA) végeztünk nitrogén atmoszférában a különbözően feldolgozott minták hőstabilitási tulajdonságainak megismerése érdekében. A vizsgált jellemzők a maradék salak mennyisége  $800^\circ\text{C}$ -on és a  $T_{60}$ -as mutató szám volt, ahol a  $T_{60}$  azt a hőmérsékletet jelöli, ahol az anyag tömege a degradáció hatására az eredeti anyag tömegének  $60\%$ -ára csökkent. Az attritoros minta  $T_{60}$  értéke  $640^\circ\text{C}$ -ra, míg az előkeverés nélküli minta  $621^\circ\text{C}$ -ra adódott. A  $800^\circ\text{C}$ -on mért maradék salak mennyisége  $53,4\%$  volt az attritoros mintánál, míg az előkeverés nélküli minta  $51,6\%$ -ot ért el. Mindkét vizsgált adat esetében kü-

lönbség adódott a két feldolgozási mód között. Ennek oka az attritoros őrléssel készült minta keresztkötései lehetnek. A csomós jellegű attritoros PEEK minta keresztkötései nagyban javították a hőstabilitást, ahogy ez a szemléletes különbségeket mutató a  $T_{60}$  hőmérsékleti értékből is kiderül. A maradék salak mennyiségét 800°C-on vizsgálva megállapítottuk, hogy az attritoros mintának nagyobb hányada maradt meg, így ez is alátámasztja a jobb hőstabilitást.

Az 1. ábrán különböző előkeverésű PEEK porok pásztázó elektron mikroszkóp (SEM) képeik láthatóak.



1. ábra. a) Az előkeverés nélküli PEEK por minta, b) Az attritoros előkeverésű minta SEM képe

Az 1. a) ábrán megfigyelhető a PEEK por különböző nagyságú, szabálytalan gömbszerű formájú szemcséi, míg az 1. b) képen az attritorral feldolgozott PEEK por lapos, lemezszerűre összegyűrt szemcséi. A létrejött keresztkötések az összepréselt szemcsék közt jöhetnek létre, kialakítva első- és másodrendű kémiai kötések, amiknek köszönhetően megváltoztak a PEEK por tulajdonságai.

#### 4. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatásunk során a golyós malmi őrlés, ezen belül egy speciális típus, az attritoros őrlés hatását vizsgáltuk PEEK por esetén. A vizsgálatok során kiderült, hogy az őrlés jelentős hatással bír mind a mechanikai, mind pedig a morfológiai jellemzőkre. A húzószilárdság növekedését figyeltük meg, illetve az anyag termikus stabilitása is növekedett. Az elektronmikroszkópi felvételek erős hatásokról tanúskodik, az attritoros őrlés az anyagot nagymértékben deformálta. A tulajdonságváltozások nagy valószínűséggel az anyag molekuláris szerkezetében bekövetkezett változásokhoz köthetők: a PEEK molekulaláncai között keresztkötések alakulhattak ki.

#### 5. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/1-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg. A kutatás eszközbeszerzése az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA PD105564) által biztosított forrásból valósult meg. A publikáció létrejöttét a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatta.

#### 6. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Sadler III L. Y., Stanley D. A., Brooks D. R.: Attrition mill operating characteristics. Powder Technology 12 (1975) 19-28.
- [2] Shinohara K., Golman B., Uchiyama T., Otani M.: Fine-grinding characteristics of hard materials by attrition mill. Powder Technology 103 (1999) 292-296.
- [3] Baraton M.-I.: Synthesis functionalization and surface treatment of nanoparticles, American Scientific Publishers, California, 2003.
- [4] Török T., Ferenczi T., Szirmai G.: Pormetallurgia - Poranyagok gyártása és feldolgozása; Miskolci Egyetem, Miskolc, 2011.

- [5] Rodríguez J. A. , Gallardo J. M., Herrera E. J.: Structure and properties of attrition-milled aluminium powder. *Journal of Materials Science* 32 (1997) 3535-3539.
- [6] Rakovsky A., Gotman I., Rabkin E., Gutmanas E. Y.: Strong bioresorbable Ca phosphate-PLA nanocomposites with uniform phase distribution by attrition milling and high pressure consolidation. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 18 (2013) 37-46.
- [7] Tammaro L., Vittoria V., Bugatti V.: Dispersion of modified layered double hydroxides in Poly(ethylene terephthalate) by high energy ball milling for food packaging applications. *European Polymer Journal* 52 (2014) 172-180.
- [8] Czvikovszky T., Nagy P., Gaál J.: *A polimertechnika alapjai*, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2006.
- [9] Denault J., Vu-Khanh T.: Crystallization and fiber/matrix interaction during the molding of PEEK/carbon composites. *Polymer Composites* 13 (1992) 361-371.
- [10] Shao W., Wang Q., Wang F., Chen Y.: The cutting of multi-walled carbon nanotubes and their strong interfacial interaction with polyamide 6 in the solid state. *Carbon* 44 (2006) 2708-2714.