



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

Százdi László Tamás

**Szerkezet - tulajdonság összefüggések
polimer/rétegszilikát nanokompozitokban**

Ph.D. Értekezés Tézisei

Témavezető:
Pukánszky Béla

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem,
Műanyag- és Gumiipari Tanszék
Magyar Tudományos Akadémia, Kémiai Kutató Központ,
Anyag- és Környezetkémiai Intézet



2006



I. Bevezetés

A polimereket széleskörűen alkalmazzák a gazdasági élet minden területén, mára elválaszthatatlan részévé váltak életünknek. Az iparban jelentős erőfeszítéseket tesznek új polimerek kifejlesztésére, továbbá az ár/teljesítmény arány javítására. Új műanyagok előállításának egyik lehetséges módja a már létező polimerek társítása más polimerekkel vagy töltőanyagokkal (heterogén kompozit rendszerek). A kompozitok kutatása kiemelt szerepet kapott az utóbbi időben a nanokompozitok megjelenésének köszönhetően. A rétegszilikát nanokompozitok iránti érdeklődést a Toyota cég egyik kutatócsoportjának bejelentése keltette fel a nyolcvanas évek végén. Poliamid/montmorillonit kompozitot állítottak elő in-situ polimerizációval és a montmorillonit jelentős erősítő hatást eredményezett a polimerben. Ezt követően exponenciálisan nőtt az érdeklődés, csakúgy, mint a publikációk száma, amelyek ezen anyagok előállításával, szerkezetével, tulajdonságaival, továbbá a lehetséges alkalmazási területekkel foglalkoznak. Annak ellenére, hogy nagy mennyiségű információ gyűlt össze, sőt néhány nanokompozitból terméket gyártanak, a remélt áttörést még nem sikerült elérni, és további kutatások is szükségesek ezen a területen.

A Műanyag- és Gumiipari Tanszéken régóta foglalkoznak heterogén polimer rendszerek kutatásával és fejlesztésével. A töltőanyagot tartalmazó polimerek rendszereket mintegy 20 éve tanulmányozzák, de tapasztalatokkal rendelkeznek a polimer keverékek és a szálerősítésű kompozitok területén is. A különböző heterogén polimer rendszereken végzett kutatások többsége a tulajdonságok összetétel-függésének modellezésére, a határfelületi kölcsönhatások vizsgálatára, a szerkezet - tulajdonság összefüggések, valamint a mikromechanikai deformációs folyamatok megismerésére irányult. Mindezek a tényezők

fontos szerepet töltenek be a nanokompozitokban is. Az összegyűlt tapasztalatok adták az alapot a kutatások kiterjesztéséhez a rétegszilikátot tartalmazó polimer nanokompozitokra. Ennek a programnak az első eredményei jelentek meg Pozsgay András Ph.D. értekezésében, illetve a levont következtetések határozták meg a kutatás további irányát és fő céljait. Ennek a munkának az eredményeit foglaltam össze a benyújtott értekezésben.

Az ötlet, hogy a rétegszilikátokat erősítő anyagként alkalmazzák polimerekben, néhány megfigyelésen és feltevésen alapul. Kolloidikusok már régóta megfigyelték, hogy az olyan rétegszilikátok, mint amilyen például a montmorillonit, exfoliálódik vizes közegben: az agyagásvány 1 nm vastagságú és 200-500 nm átmérőjű egyedi lemezekre esik szét. A szilikát hidratált kationjai hosszúláncú alifás aminokra cserélhetők, aminek hatására a szilikát kicsapódik a vizes szuszpenzióból és nagyobb rétegtávolsággal rendelkező szemcséket képez. Az ioncsere hatására a lemezeket összetartó erő csökken, ami várhatóan elősegíti az exfoliáció lejátszódását a feldolgozás során is, amikor a szilikátot polimer ömledékbe keverik. Gyakran feltételezik, hogy teljes az exfoliáció, amelynek eredményeként különlegesen nagy határfelület jön létre a kompozitban. Ennek jelentős erősítő hatást és különleges tulajdonságokat kellene eredményeznie már kis szilikát tartalomnál. A nagyobb szilárdság és merevség mellett ilyen előnyös tulajdonság lehet a javuló hőalaktartósság, a csökkent éghetőség, vagy a gázáteresztő képesség csökkenése. Mindezek az előnyös tulajdonságok különösen fontossá teszik a polimer/rétegszilikát nanokompozitokat az építő-, az autó- és a csomagolóipar számára.

Az irodalomban közölt nanokompozitok tulajdonságai azonban csak ritkán kivételesek. A publikált eredmények a tulajdonságok kis mértékű javulását mutatják, amelyek összemérhetőek a szálerősítésű, sőt olykor a hagyományos töltőanyagot tartalmazó polimereknél tapasztaltakkal. Nagyon kevés kí-

sérleti eredmény támasztja alá tehát az eredeti elképzelést, hogy az agyagásvány lemezek polimerbe ágyazásával nagy határfelületek jönnek létre, erősítő hatást eredményezve. Előzetes tapasztalataink szerint a teljes mértékű exfoliáció ritkán következik be. Ugyanakkor nagyon kevés módszer áll rendelkezésre, amely alkalmas az exfoliáció becslésére. A nanokompozitok szerkezetét többnyire nagyszögű röntgen diffrációval (XRD), illetve transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM) jellemzik, és többnyire az egyedi lemezek diszperziójára fókuszálnak. Más szerkezeti egységek képződését, vagy jelenlétét többnyire fontolóra sem veszik, annak ellenére, hogy néhány szerző szilikát térháló képződését feltételezi. A nagy határfelületek kialakulása előtérbe helyezi a határfelületi kölcsönhatások fontosságát. Ennek ellenére kevés kísérlet történt a kezeletlen-, illetve az organofilizált rétegszilikátok felületi tulajdonságainak vizsgálatára, vagy a határfelületi kölcsönhatások meghatározására. Bár az utóbbit tökéletesnek feltételezzük, számos publikáció bizonyítja, hogy szervesetlen töltőanyag beborítása felületaktív anyaggal jelentősen csökkenti a határfelületi adhéziót. Ezen túlmenően figyelmen kívül hagynak néhány egyéb tényezőt is, amely befolyásolja a kompozit végső tulajdonságait. A benyújtott dolgozat a bekezdésben felsorolt ellentmondásokkal és nyitott kérdésekkel foglalkozik, azaz a polimer/rétegszilikát nanokompozitokban fellépő határfelületi kölcsönhatásokkal, a kompozit szerkezetével és a szerkezet-tulajdonság összefüggésekkel.

II. Alkalmazott anyagok és módszerek

Kezeletlen nátrium-montmorillonitot és hat különböző felületkezelőszert tartalmazó montmorillonitot, továbbá négy maleinsav-anhidriddel módosított polipropilént és két módosítatlan polipropilént használtunk fel vizsgálatainkhoz, illetve kompozitjaink készítéséhez. A szilikátok kezelőszer tartalmát,

valamint a minták bomlási hőmérsékletét termogravimetrikus (TGA) módszerrel határoztam meg. A szemcse- és felületi jellemzőket nitrogén adszorpcióval, illetve inverz gázkromatográfiával vizsgáltuk. A kezelőszerek modell reakcióját, valamint a kompozitok kristályos- és olvadási tulajdonságait differenciális pásztázó kalorimetriával tanulmányoztuk. Fourier transzformált infravörös spektroszkópiával (FTIR) vizsgáltuk a reakciótermékeket. A kompozitokat Brabender gyúrókamrában homogenizáltuk, majd présselés lapokat állítottunk elő. A lapokat, illetve a belőlük kivágott szakító próbatesteket használtuk fel a különböző vizsgálatokhoz. A montmorillonitok rétegszerkezetét, a kezelőszerek rétegek közötti orientációját, valamint a felületi borítottságot röntgen diffrakcióval (XRD) és modellszámításokkal becsültük meg. A kompozitok szerkezetét pásztázó- (SEM) és transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM) kombinált képanalízissel vizsgáltuk. A kompozitok reológiai tulajdonságait dinamikus viszkozimetriával, míg a mechanikai tulajdonságokat szakító vizsgálatokkal határoztuk meg.

III. Új tudományos eredmények

1. Másokhoz hasonlóan bemutattuk, hogy a kereskedelmi forgalomban is kapható montmorillonitok felületkezeléséhez alkalmazott hosszú szénláncú molekulák többnyire egy rétegben a szilikát felületével párhuzamosan orientálódnak. Rámutattunk azonban arra, hogy a feleslegben alkalmazott kezelőszerek nem a rétegek között, hanem a szemcsék között helyezkedik el negatívan befolyásolva ezzel a kompozit tulajdonságait.
2. Bemutattuk, hogy az agyagásvány felületi feszültsége csökken az organofilizáció eredményeként, és ez gyakorlatilag független a kezelőszerek típusától. A lecsökkent felületi energia elősegítheti az exfoliáció lejátszó-

dását, és a hatás fokozható, ha a rétegtávolságot két alkil láncot tartalmazó kezelőszer alkalmazásával növeljük. A felületkezelés segítheti az exfoliációt, de csökkenti a polimer/töltőanyag kölcsönhatás erősségét.

3. Polipropilén nanokompozitok előállításához gyakran használt komponensekkel végzett modell-reakciók segítségével bizonyítottuk, hogy a maleinsav-anhidriddel módosított polipropilén (MAPP) kémiai reakcióba léphet a rétegszilikát felületkezelő szereként alkalmazott aminnal, ha az tartalmaz aktív hidrogén atomot. A kémiai reakció eltávolítja a kezelőszert a montmorillonit felületéről. Az anhidrid-, vagy a keletkezett amid csoportok dipol-dipol kölcsönhatásba léphetnek a szabaddá váló nagyenergiájú felülettel. Sőt, a polipropilén is sokkal erősebben kapcsolódhat a felülethez London diszerziós erőkkkel, mint az alifás aminnal bevont szilikáthoz.
4. Ellentétben másokkal, több mérettartományban részletesen megvizsgáltuk a polipropilén/rétegszilikát kompozitok szerkezetét. Megállapítottuk, hogy egyszerre több szerkezeti képződmény is jelen lehet a kompozitban: az eredeti szemcsék mellett megnövekedett rétegtávolságú (interkalált) lemez-kötegek és egyedi lemezek is megtalálhatók. Ezek relatív mennyisége függ az összetételtől, illetve a kísérleti körülményektől. Bemutattuk továbbá, hogy eredményes exfoliáció esetén, azaz nagyszámú egyedi lemez képződésekor a szilikát lemezek hálószerkezete is kialakulhat, amelyet a dinamikus viszkozitás Cole-Cole ábrázolásával érzékenyen detektálhatunk.
5. Nagyszámú polimer/rétegszilikát kompozit folyási feszültségének összetétel-függését egy egyszerű modell segítségével elemeztük és mennyiségileg is becsültük az erősítés, illetve az exfoliáció mértékét. A polipropilén kompozitok esetén az exfoliáció mértéke jelentősen elmarad a lehetséges elméleti értéktől, mindössze 8 % volt a legjobb esetben is. Ez az eredmény

alátámasztja az előző tézispontot, amely szerint teljes exfoliáció csak ritkán érhető el termoplasztikus polimer/rétegszilikát kompozitban; a szerkezet összetett, különböző méretű egységeket tartalmaz, az egészen nagy részecskéktől az egyedi szilikát lemezekig lefelé.

6. Elemzésünket kiterjesztettük más polimer mátrixot tartalmazó nanokompozitokra is. Megállapítottuk, hogy az előállítás során több folyamat játszódhat le, amelyek közül számos, a kialakuló kompozit tulajdonságait befolyásoló tényezőt gyakran figyelmen kívül hagynak. Ezek közül a legfontosabb folyamatok: az adhéziót elősegítő funkcionizált polimer használatakor a mátrix tulajdonságainak megváltozása (PE, PP); a rétegszilikát göcképző hatása miatt a kristályosság megváltozása (PA, PP); lágyítás vagy csúsztatás (PVC), vagy kémiai reakció (PP, PVC, PET, gumik). Ezen folyamatok némelyike nagyon gyenge tulajdonságú kompozitot eredményez akár a mátrix polimerrel, akár hagyományos mikrokompozitokkal összehasonlítva.

IV. Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

1. **Százdi, L.**, Pukánszky Jr., B., Földes, E., Pukánszky, B.: Possible mechanism of interaction among the components in MAPP modified layered silicate PP nanocomposites, *Polymer* **46**, 8001-8010 (2005)
2. Gatos, K. G., **Százdi, L.**, Pukánszky, B., Karger-Kocsis, J.: Controlling the deintercalation in hydrogenated nitrile rubber (HNBR)/organomontmorillonite nanocomposites by curing with peroxide, *Macromol. Rapid Commun.* **26**, 915-919 (2005)

-
3. Choi, J. S., Lim, S. T., Choi, H. J., Pozsgay, A., **Százdi, L.**, Pukánszky, B.: Viscoelastic properties of exfoliated polyamide-6/layered silicate nanocomposite, *J. Mater. Sci. Lett.* **41**, 1843-1846 (2006)
 4. Choi, J. S., Lim, S. T., Choi, H. J., Pozsgay, A., **Százdi, L.**: Effect of interfacial interaction on structure and rheological property of Polyamide-6/Clay nanocomposites, *Comp. Interfaces* (elfogadva)
 5. Kádár, F., **Százdi, L.**, Fekete, E., Pukánszky, B.: Surface characteristics of layered silicates; influence on the properties of clay/polymer nanocomposites, *Langmuir* (beküldve)
 6. **Százdi, L.**, Ábrányi, Á., Pukánszky Jr., B., Vancso, J. G., Pukánszky, B.: Morphology characterization of PP/clay nanocomposites across the length scales of the structural architecture, *Macromol. Mater. Eng.* (beküldve)
 7. **Százdi, L.**, Pukánszky Jr., B., Vancso, J. G., Pukánszky, B.: Quantitative estimation of the reinforcing effect of layered silicates in PP nanocomposites, *Polymer* (beküldve)
 8. Pukánszky Jr., B., Ábrányi, Á., **Százdi, L.**, Pukánszky, B.: A kölcsönhatás módosítása polipropilén/rétegszilikát nanokompozitokban, *Műanyag és Gumi* **40**, 417-422 (2003)

V. További közlemények

9. **Százdi, L.**, Gulyás, J., Pukánszky, B.: Electrochemical oxidation of carbon fibres: adsorption of the electrolyte and its effect on interfacial adhesion, *Composites A* **33**, 1361-1365 (2002)

-
10. **Százdi, L.**, Gulyás, J., Pukánszky, B.: Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers: surface properties and interfacial adhesion, *Compos. Interfaces* **9**, 219-232 (2002)
 11. Pozsgay, A., Fráter, T., **Százdi, L.**, Müller, P., Sajó, I., Pukánszky, B.: Gallery structure and exfoliation of organophilized montmorillonite: effect on composite properties, *Eur. Polym. J.* **40**, 27-36 (2004)
 12. Pozsgay, A., Csapó, I., **Százdi, L.**, Pukánszky, B.: Preparation, structure, and properties of PVC/montmorillonite nanocomposites, *Mater. Res. Innov.* **8**, 138-139 (2004)
 13. Dányádi, L., **Százdi, L.**, Gulyás, J., Bertóti, I., Pukánszky, B.: Surface chemistry and adhesion in carbon fiber reinforced epoxy microcomposites, *Compos. Interfaces* **12**, 243-258 (2005)
 14. Ábrányi, Á., **Százdi, L.**, Pukánszky, B. Jr., Vancso, J. G., Pukánszky, B.: Formation and detection of clay network structure in polypropylene/layered silicate nanocomposites, *Macromol. Rapid Comm.* **27**, 132-135 (2006)
 15. **Százdi, L.**, Gulyás, J., Pukánszky, B.: Anódosan oxidált szénszálak felületi jellemzőinek vizsgálata, *Műanyag és Gumi* **38**, 405-410 (2001)
 16. Ábrányi, Á., **Százdi, L.**, Pukánszky, B.: Delamináció kinetikája polipropilén nanokompozitokban, *Műanyag és Gumi* **41**, 466-471 (2004)
 17. **Százdi, L.**, Pukánszky, B.: Nanokompozitok és alkalmazási területei, *Műanyag és Gumiipari Évkönyv* **2**, 87-90 (2004)

Munkám további 20 idegen- és 9 magyar nyelvű előadás anyagát képezte.