

Poli(metil-metakrilát) rögzítése ionosan rétegszilikátok felületén nanokompozit töltőanyagként való alkalmazásra

Hegyesi Nóra^{*,**} tudományos segéd munkatárs, Dr. Pukánszky Béla^{*,**} tanszék vezető, egyetemi tanár

1. Bevezetés

A polimer nanokompozitokban a töltőanyag legalább egyik dimenziója a nano mérettartományba esik. A nanokompozitok közül a rétegszilikát, azon belül is a szmektit (pl. montmorillonit, hektorit) nanokompozitokat kutatják legintenzívebben. A szmektiteknek kizárólag egyik dimenziója esik nanométeres nagyságrendbe, és így alaki tényezőjük (30–200), valamint fajlagos felületük (akár 750 m²/g) több nagyságrenddel meghaladja a hagyományos töltőanyagok ezen értékeit. Ennek köszönhetően, nagymértékű erősítő hatást és merevség növekedést várunk tőlük már kis töltőanyag tartalom (1–2 V/V%) esetén is [1–3]. Ugyanakkor ezeket a lehetőségeket eddig nem sikerült teljes mértékben kiaknázni, mivel a néhány mikros porként forgalmazott töltőanyag diszpergálását (exfoliációját) polimer mátrixban számos tényező hátráltatja (pl. nagy felületi feszültség, nagy átlapoló felületek).

Rétegszilikát nanokompozitok előállítására számos módszert írtak le az irodalomban, melyekkel egyik-másik gátló tényező hatása csökkenthető, mégsem bizonyultak sikeresnek a lemezek teljes mértékű szétválasztásában. A legfontosabb előállítási módszerek: (1) a polimer vagy prekursorának interkalációja oldatban; (2) az interkaláció *in-situ* polimerizációval; valamint az (3) ömledék fázisú feldolgozás során történő interkaláció [2]. Ezek közül az iparban is megvalósítható az utóbbi két módszer. Ugyanakkor az *in-situ* polimerizáció során a szilikát lemezek már a monomerben sem exfoliálódnak, pusztán távolodnak egymástól. Az ömledék fázisú feldolgozás során a lemezek a nagy nyíróerők ellenére sem választhatók el egymástól az erős szilikát-szilikát, valamint a gyenge polimer-szilikát vonzó kölcsönhatás miatt. A szmektitek felületükön különböző szerves kationokat tartalmaznak, melyeket különböző alifás láncú ammónium vagy foszfónium ionokra cserélésével a szilikát-szilikát vonzó kölcsönhatás csökkenthető [4] (a lecserélhető kationok száma a kationcsere kapacitással jellemezhető). A kationok lecserélésével a szilikátok felületi feszültsége, így a kohéziós erők is csökkennek, ugyanakkor gyengül a polimer felületi adhéziója is. Százi és munka-

társai [5] rámutattak arra, hogy maleinsav-anhidriddel ojtott polimert alkalmazva kapcsolóanyagként kvaternerrel kisebb rendű aminokkal felületkezelt rétegszilikát kompozitokban, az ojtott polimer nagymértékben elősegíti a diszpergálhatóságot. Bár a kapcsolóanyag hatásmechanizmusa rétegszilikát nanokompozitokban nem teljesen tisztázott, hatékonysága valószínűleg annak tudható be, hogy képes kémiai reakcióba lépni a felületkezelő-szerrel.

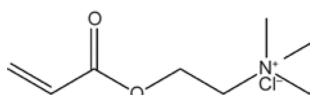
Ezekkel a megoldásokkal szemben sokkal előnyösebb lenne a szilikát felületkezelése oly módon, hogy a felületkezelő-szer és a szilikát között erős kölcsönhatás legyen (pl. ionos), ugyanakkor a felületkezelő-szer a polimer mátrixban is diszpergálható legyen. Erre legegyszerűbb módszer a nagy polimerizációs fokú polimer láncok felvitele a szilikát felületére, melyek a polimerlánc végén lánconként egy pozitív töltéssel rendelkeznek. Ekkor a felvitt polimer anyagi minőségétől függően, a felületkezelő polimerrel elegyedő mátrixokban a szilikát interdiffúzióval elosztható. Az irodalomban eddig ilyen felületkezelési módszer nem írtak le. Néhány publikáció ugyan említi, hogy telítetlen kötést tartalmazó kvaterner ammónium só jelenlétében *in-situ* interkalatív polimerizációval állítanak elő nanokompozitot, ugyanakkor az ammónium só jelenlétére, illetve annak hatására nem térnek ki [6–8]. Ezekben a publikációknál nyilvánvaló az *in-situ* interkalatív polimerizáció hátránya: monomerben duzzasztva nem választhatóak szét egymástól a lemezek. Ezzel szemben vizes közegben, kis monomer és szilikát koncentráció mellett a szilikát lemezek felületén negatív töltések találhatóak, így közöttük elektrosztatikus taszítás lép fel, melynek köszönhetően exfoliálódnak. Így ebben a közegben rögzítve a polimert a felületen, a felületkezelő polimer minden lemez közé beékelődik. Ezeknek a láncoknak köszönhetően, várhatóan a nyírás során szétváló lemezek közötti kölcsönhatás nem lesz erősebb, mint a polimer szilikát kölcsönhatás, a lemezek interdiffúzióval eloszthatóak a polimerben és nem aggregálódnak.

Munkánk célja felületkezelési módszer kidolgozása volt, amelynek segítségével hosszú szénláncú polimer ionosan rögzíthető szilikátok felületén. Kísérleteinkhez

*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

**MTA Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet

monomerként termikus iniciálás hatására gyökösen könnyen polimerizálható metil-metakrilátot választottunk. Láncezdő monomerként, mely a polimer szilikáthoz kapcsolódását biztosítja, 2-[(akrilóil-oxi)-etil]-trimetil ammónium ion (AETA) klorid sóját használtuk (1. ábra). Rétegszilikátnak egy szintetikus anyagásványt, a *Laponite*-ot választottuk. Ennek előnye az általánosságban kutatott szmektitekhez képest, hogy szabályos szerkezetű és összetételű, elemi cellája a 2a. ábrán látható. Ezen kívül az egyedi lemezek átmérője (2b. ábra) (25 nm) jóval kisebb, mint a természetben előforduló társaié (100–200 nm). Ennek köszönhetően, amennyiben az így felületkezelt szilikátot poli(metil-metakrilát)ban alkalmazzuk, az erősítő hatás mellett akár optikai tulajdonságait (pl. törésmutató) is befolyásolhatjuk, anélkül, hogy rontanánk a fényáteresztő képességet [9].



1. ábra. A láncezdő monomerként alkalmazott 2-[(akrilóil-oxi)-etil]-trimetil ammónium ion klorid sója

2. Kísérleti rész

2.1. Felhasznált anyagok

A felhasznált rétegszilikát *Laponite XLG* volt (XLG, Byk Additives and Instruments, kationcsere kapacitás 0,55 meq/g). A polimer rögzítése során metil-metakrilátot (MMA, ALFA AESAR, 99%) polimerizáltunk, míg láncezdő monomerként [2-(akrilóil-oxi)-etil]-trimetil-ammónium-kloridot (AETAC, SIGMA ALDRICH, 80 m/m% vizes oldat, inhibitorként 600 ppm p-metoxifenolt tartalmaz) alkalmaztunk. A polimerizáció során iniciátornak kálium-peroxodiszulfátot (KPS) használtunk.

Az AETAC felületkezelő-szer oldatából az inhibitor háromszori oktanolos kirázással távolítottuk el.

2.2. Mintakészítés

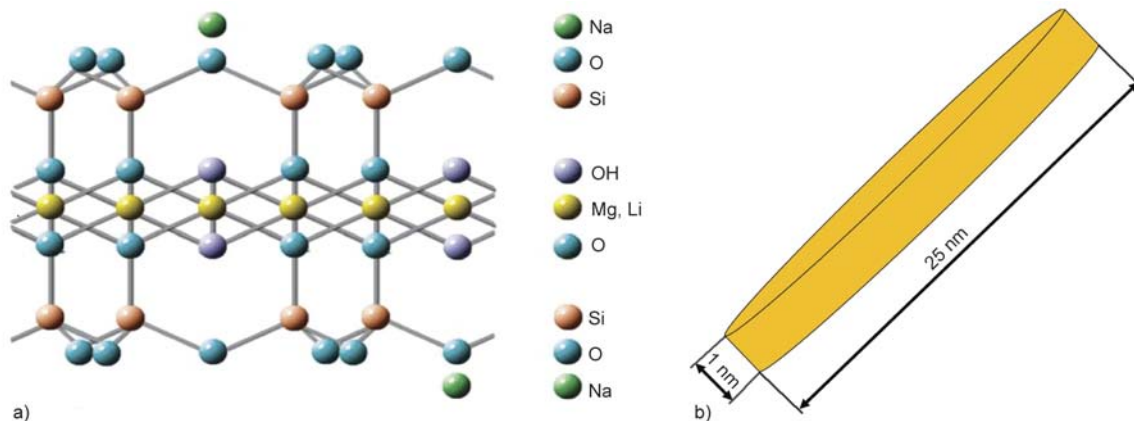
A rétegszilikátból 1,5 m/m%-os vizes diszperziót készítettünk desztillált vízben, melyből argon átbuborékolatásával kiszorítottuk az oxigént. Ezt követően adtuk a diszperzióhoz a MMA-t, valamint különböző mennyiségű inhibitormentes AETAC oldatot. Az összemérést követően argonnal eltávolítottuk az oxigént a gőztérből is, felmelegítettük 60°C-ra az oldatot, végül hozzáadtuk az iniciátor KPS-t (3. ábra). A polimerizáció 3 napig tartott folyamatos kevertetés mellett 60°C-on. A reakciót követően a felületkezelt rétegszilikátot szűrtük, illetve desztillált vízzel mostuk az elreagálatlan monomer, iniciátor, valamint a kationcsere során hátramaradó nátrium-klorid eltávolítására. Ezt követően vákuumban 110°C-on 24 órán át szárítottuk. Végül az ionosan nem rögzített polimert acetonos *Soxhlet* extrakcióval távolítottuk el.

2.3. Mérési módszerek

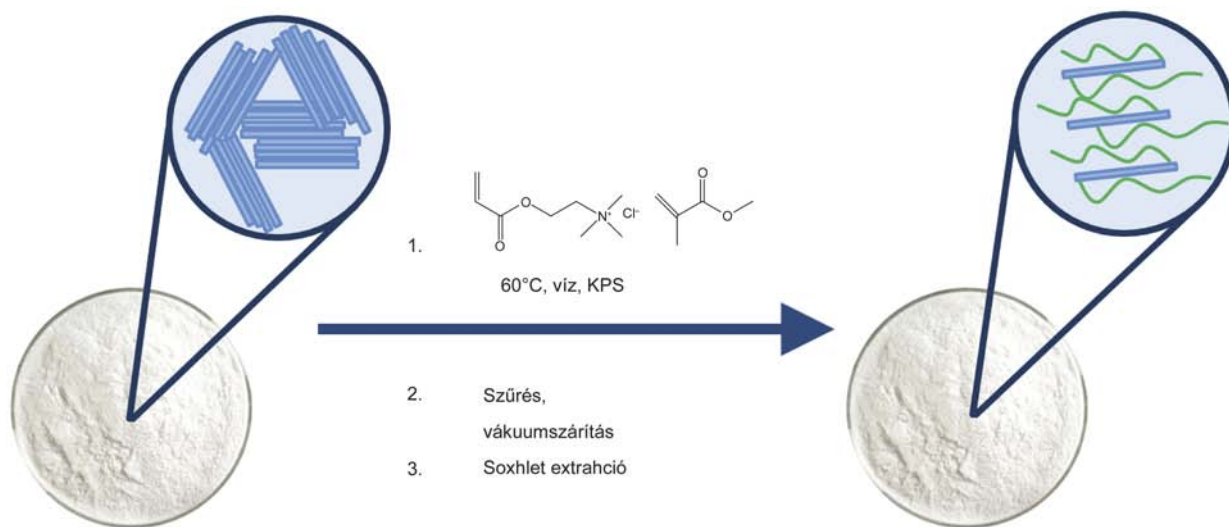
A termogravimetriás (TGA) méréseket PERKIN ELMER TGA 6 készüléken hajtottuk végre 10°C/min felfűtési sebességgel, 30–700°C hőmérséklet tartományban, oxigén atmoszférában. A Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) méréseket BRUKER TENSOR 27 készülékkel végeztük 4000–400 cm⁻¹ hullámszám tartományban, 64 ismétléssel, KBr pasztillában. A röntgen diffrakciós (XRD) képeket PHILIPS PW 1830/PW 1050 készülékkel vettük fel 3–30° (2 θ) tartományban, a mérésekhez a réz K α (0,154 nm) karakterisztikus sugárzását használtuk (40 kV, 35 mA).

3. Eredmények, értékelés

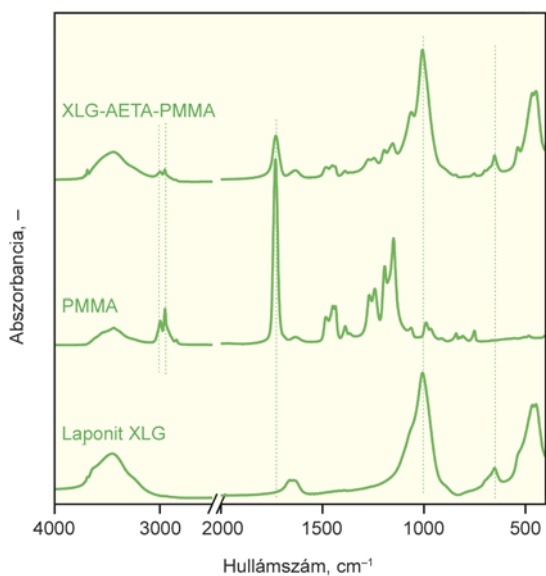
Az ionosan rögzített polimer jelenlétét, illetve szerkezetét FTIR spektroszkópiával jellemeztük acetonos *Soxhlet* extrakciót követően. A 4. ábrán láthatók a *Laponite*, a PMMA, valamint az általunk felületkezelt szilikát (XLG-AETA-PMMA) FTIR spektrumai. Az XLG-AETA-PMMA spektrumán megjelennek mind a szilikát, mind a



2. ábra. A *Laponite* szintetikus rétegszilikát szerkezete: elemi cella (a); *Laponite* korong (b)



3. ábra. A Laponite felületkezelésének lépései

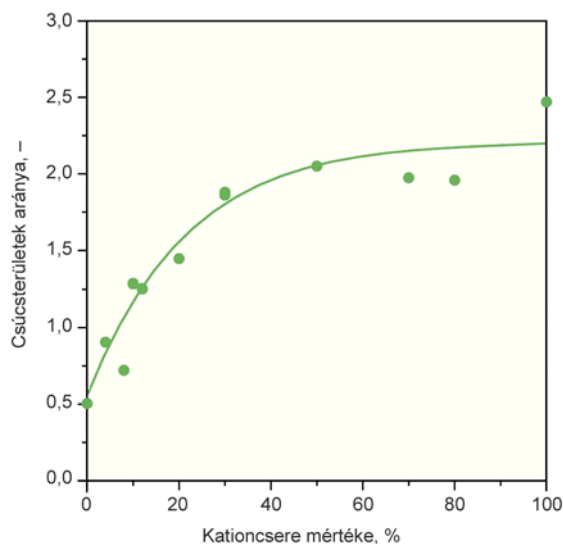


4. ábra. A Laponite XLG, a PMMA, illetve a felületkezelt réteg-szilikát FTIR spektrumai

polimerre jellemző elnyelési csúcsok: 2950 cm^{-1} -nél a metilén csoport asszimmetrikus CH vegyértékrezgése, 2842 cm^{-1} -nél azonosítható az észter csoport éteres oxigénjéhez kapcsolódó metil csoport szimmetrikus CH rezgése, 2995 cm^{-1} -nél jelen van a spektrumban a metil csoport asszimmetrikus C–H vegyértékrezgése, 1735 cm^{-1} -nél azonosítható a molekula észtercsoportjának C=O vegyértékrezgési sávja [10]. Ezek mellett megjelenik 369 cm^{-1} -nél a Laponite korongok élein található, magnéziumhoz kapcsolódó hidroxil csoportok vegyértékrezgése, 1008 cm^{-1} a Si–O vegyértékrezgések elnyelése, 700 cm^{-1} az O–Si–O kötések deformációs rezgése, 653 cm^{-1} a Mg_3OH deformációs rezgése [11].

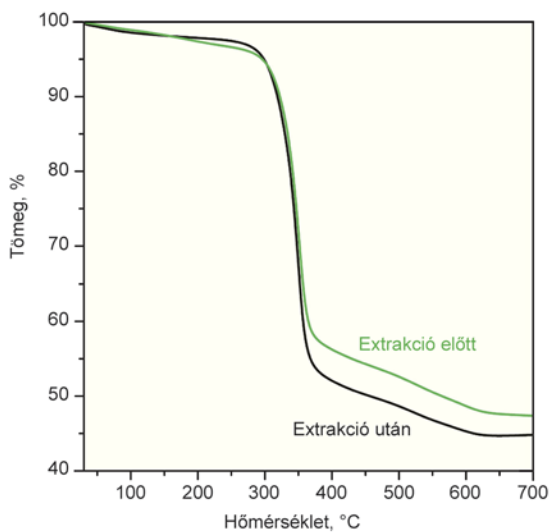
Az FTIR spektrumok alapján meghatároztuk az AETAAC mennyiségének hatását a megkötődő polimer mennyiségére.

A kiértékelés során belső standardnak a Laponite Mg_3OH csoportjainak vegyértékrezgéséhez tartozó 653 cm^{-1} -es csúcs területét vettük. Ennek területére vonatkoztattuk a PMMA észter csoportjának 1735 cm^{-1} hullámszámhoz tartozó csúcsának területét. Az 5. ábrán látható, hogy kis mennyiségek esetén az AETAAC mennyiségének növelésével nagymértékben növekszik a megkötődő PMMA mennyisége, ugyanakkor egy kritikus koncentrációt elérve adott értékhez konvergál, azaz a kationcsere mértéke 40%-ig növeli a megkötődő polimer mennyiségét, azt követően azonban már nem befolyásolja azt.



5. ábra. A reakció során adagolt AETAAC mennyiségének hatása a megkötődő polimer mennyiségére

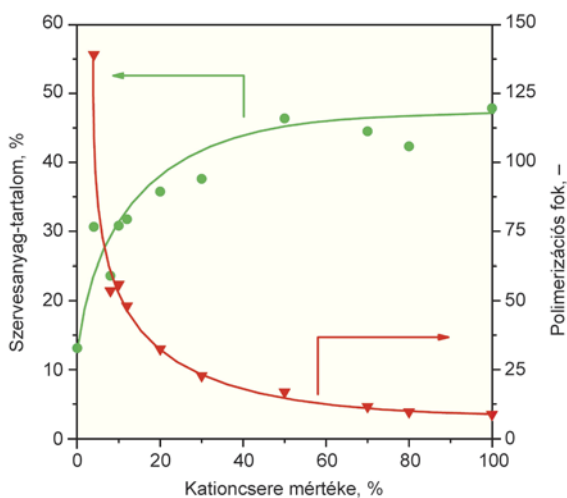
Az előállított és kiszárított minták szervesanyag tartalmát TGA műszerrel határoztuk meg, mind az extrakciót megelőzően, mind azt követően. Egy így előállított minta TGA görbéit a 6. ábrán mutatjuk be. A termogramok



6. ábra. 100 %-ban felületkezelt rétegszilikát termogramja extrakciót megelőzően, majd azt követően

alaján bizonyított, hogy nem kötődik meg az összes keletkező polimer a szilikát felületén, egy része extrahálható. Emellett az is látható, hogy a reakciós során az összes monomer részt vesz polimerizációs reakcióban, mivel a reakciótermékben az extrakciót megelőzően a szerves/szerveetlen anyag aránya csaknem megegyezik a kezdeti reakció elegy szerves/szerveetlen anyag tartalmával.

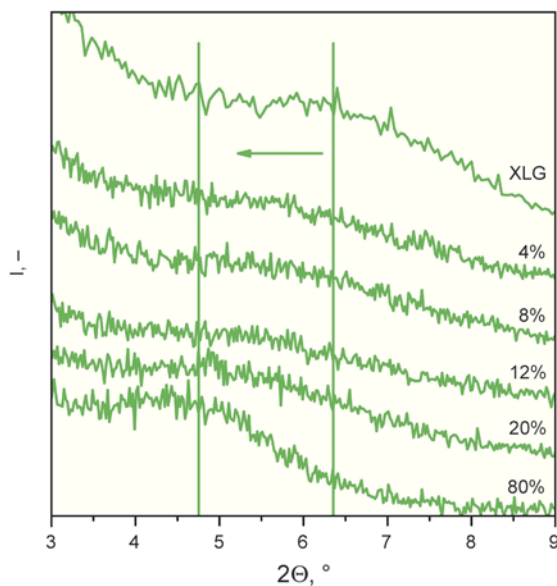
Ezzel szemben megállapítható, hogy az ionosan megkötődő polimer mennyiségét nagymértékben befolyásolja a kationcsere mértéke (7. ábra): a TGA mérések az FTIR mérésekhez hasonlóan azt igazolják, hogy kismértékű kationcsere esetén az AETAC mennyiségével nő a megkötődő polimer mennyisége, majd egy kritikus értéket elérve telítésbe hajlik. A TGA mérések alapján azt is meghatároztuk, hogyan változik a megkötődő polimerlánc



7. ábra. A reakció során adagolt AETAC mennyiségének hatása a megkötődő polimer mennyiségére, illetve polimerizációs fokára

polimerizációs foka különböző lánckezdő monomer mennyiségek esetén (7. ábra). Kis AETAC koncentrációk esetén keletkeztek a leghosszabb polimer láncok, míg a felületkezelés mértékének növelésével a lánchossz egyre csökken. Összességében kijelenthető a TGA mérések alapján, hogy az irodalomban használt konvencionális felületkezelő-szerekhez képest közel két nagyságrenddel hosszabb polimerláncot tudunk felvinni a rétegszilikát felületére.

Röntgen diffrakció segítségével vizsgáltuk azt is, hogy a felületkezelés befolyásolja-e a rétegtávolságot, szétválnak-e a lemezek. A röntgen diffraktogramok alapján (8. ábra) a Laponite csúcsai a felületkezelés során kisebb 2θ irányba tolódnak el, vagy el is tűnnek. Ez igazolja, hogy a rétegszilikát nátrium ionjait sikeresen szerves anyagra cseréltük ki, s a lemezek közötti távolság nőtt. Ugyanakkor a röntgen diffraktogramokból az is jól látszik, hogy a kationcsere mértéke nem befolyásolja a csúcs eltolódását. Annak eldöntésére, hogy a szilikátlemezek rendezettségét a felületkezelés pontosan hogyan befolyásolja, további röntgenmérések szükségesek.



8. ábra. Néhány felületkezelt rétegszilikát röntgen diffraktogramja

4. Összefoglalás

Egy szintetikus szmektit, a Laponite felületkezelésére dolgoztunk ki stratégiát. A preparatív munka során poli-(metil-metakrilát)ot rögzítettünk a Laponite felületén oly módon, hogy nátrium ionjait egy lánckezdő monomerre, 2-[(akrilóil-oxi)-etil-trimetil] ammónium ionra cseréltük. Ezt követően a polimert gyökös mechanizmusú polimerizációval rögzítettük. Az ionosan nem megkötődő polimert acetonos extrakcióval távolítottuk el, majd a megkötődött polimer szerkezetét FTIR spektroszkópiával

igazoltuk. A megkötődő polimer mennyiségét, illetve polimerizációs fokát TGA mérések segítségével határoztuk meg. A TGA mérések alapján kijelenthető, hogy a reakció során minden monomer reagál a polimerizációra, ugyanakkor a keletkező polimer csak részben kötődik meg a szilikát felületén. A TGA mérések az FTIR mérésekhez hasonlóan arra utalnak, hogy a lánckezdő monomer mennyisége bizonyos mértékű kationcseréig (kb. 40%) befolyásolja a megkötődő polimer mennyiségét. Ennél nagyobb mértékű kationcsere esetén már csak a polimerizációs fok csökken. A továbbiakban röntgenmérésekkel kívánjuk a lemezek rendezettségét meghatározni. Távolabbi céljaink között szerepel, hogy az így felületkezelt szilikátot PMMA-ba, illetve azzal elegyedő polimerekbe keverjük, melyekben az általunk kidolgozott felületkezelési módon kezelt szilikát várhatóan interdifúzióval valóban nanométeres méretben elosztható.

Köszönet az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramnak a pénzügyi támogatásáért (OTKA K 101124). Hegyesi Nóra köszönettel tartozik az anyagi támogatásért a Pro Progressio Alapítványnak.

Irodalomjegyzék

- [1] Alexandre, M.; Dubois, P.: Mater. Sci. Eng., 28, 1–63 (2000).
- [2] Sinha Ray, S.; Okamoto, M.: Prog. Polym. Sci., 28, 1539–1641 (2003).
- [3] Chiu, C-W.; Huang, T-K.; Wang, Y-C.; Alamani, B. G.; Lin, J-J.: Prog. Polym. Sci., 39, 443–485 (2014).
- [4] Kádár, F.; Százdi, L.; Fekete, E.; Pukánszky, B.: Langmuir, 22, 7848–7854 (2006).
- [5] Százdi, L.; Pukánszky Jr, B.; Földes, E.; Pukánszky, B.: Polymer, 46, 8001–8010 (2005).
- [6] Mičušík, M.; Bonnefond, A.; Paulis, M.; Leiza, J. R.: Eur. Polym. J., 48, 896–905 (2012).
- [7] Huang, X.; Brittain, W. J.: Macromolecules, 34, 3255–3260 (2001).
- [8] Herrera-Alonso, J. M.; Sedlakova, Z.; Marand, E.: J. Membr. Sci., 349, 251–257 (2010).
- [9] Liu, B-T.; Li, P-S.: Surf. Coat. Technol., 231, 301–306 (2013).
- [10] Willis, H. A.; Zichy, V. J. I.; Hendra, P. J.: Polymer, 10, 737–746 (1969).
- [11] Pálková, H.; Madejová, J.; Zimowska, M.; Serwicka, E. M.: Microporous Mesoporous Mater., 127, 237–244 (2010).