

# A halloysit mint ásványi töltőanyag és polipropilén kompozitjainak tulajdonságai

Polyák Péter\* vegyészmérnök hallgató, Hári József\*\* tanársegéd,  
Dr. Pukánszky Béla\*\* tanszékvezető, egyetemi tanár

## 1. Bevezetés

A műanyagok fejlődésének máig meghatározó iránya a szintetikus polimerekből gyártható kompozitok fejlesztése. Ehhez a fejlődéshez csatlakozott, több mint húsz éve a nanokompozitok kifejlesztése és alkalmazása is. A nanotöltőanyagok olyan mesterséges vagy természetben előforduló társító anyagok, melyek szemcséinek felépítésében résztvevő egységek legalább a tér egyik dimenziójában nanométeres nagyságrendbe esnek. Manapság a közlekedés (autóipar, repülőgépgyártás) és a sportszergyártás területén már számos olyan kereskedelmi termék létezik, amely előállításánál polimer nanokompozitot is felhasználnak.

A nanokompozitok ugrásszerű elterjedésének, azonban továbbra is gátat szab néhány tényező. Előállításuk során a kompozitban kialakuló szerkezet összetettsége és a töltőanyagok diszpergálási problémái szinte minden eddig megjelent töltőanyag felhasználását korlátozta valamilyen mértékben. Mindezek következménye, hogy újabb és újabb töltőanyagok jelennek meg a kutatások homlokterében annak reményében, hogy orvosolhatók velük a korábbi hiányosságok, problémák.

Így került a figyelem középpontjába a halloysit ásvány is, amely szerkezetét tekintve 1:1 típusú, dioktaéderez, rétegásvány, a kandit-ásványcsoport tagja [1]. A természetben is nagy mennyiségben fordul elő [2]. Kémiai összetétele és szerkezete a kaolinéhoz hasonlít, összegképletük azonos  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . A keletkezési körülmények és a geológiai előfordulás sokszínűségéből kifolyólag három eltérő módosulatot is megkülönböztethetünk: csőszerű, gömbszerű, illetve lemezes. A csövek egyedi halloysit lemezek spirális felcsavarodásával jönnek létre, belső átmérőjüknek alsó korlátja van. Attól függően, hogy a felcsavarodás tengelye melyik kristálytani tengellyel esik egybe ~25 és ~50 nm a minimális átmérő [1]. A csövek külső átmérője és hossza széles határok között változik. Tipikusan 30–50 nm-es külső átmérőről és 100–3000 nm-es hosszról olvashatunk [2, 3].

Egy halloysit lemez felépítésében egy alumínium-hidroxid és egy szilícium oxid réteg vesz részt. A nanocsövek képződése során (feltekeredés), mindig az alumí-

nium-hidroxid réteg kerül belülré, ennek következtében a cső belső fala bővelkedik hidroxil csoportokban, míg a külső felületére elsősorban a sziloxán csoportok jelenléte a jellemző. Egyedülálló tulajdonságaira tekintettel (nagy alaki tényező, felületi hidroxil csoportok kis sűrűsége) az elmúlt néhány évben felmerült a polimer kompozitokban való alkalmazása [4–9]. A legtöbb kutatás a modulusz és a szakítószilárdság növelésére irányul. Meg kell említenünk azonban azt is, hogy látványos eredményt műszaki műanyagok és speciális feldolgozási technológiák alkalmazása esetén tudtak csak elérni. A legtöbb esetben a kompozitok szerkezete és kialakulásának okai nem tisztázottak, pedig ennek megismerése és szabályozása elengedhetetlen kimagasló teljesítményű kompozitok előállításához. Mindezen ismeretek fényében kutatásunk jelenlegi célja a halloysit ásvány széleskörű jellemzése és polipropilénnel alkotott kompozitjainak előállítása és vizsgálata.

## 2. Kísérleti rész

### 2.1. Felhasznált anyagok, mintakészítés

Munkánkat az APPLIED MINERALS által forgalmazott *Dragonite-XR* márkanévű töltőanyag jellemzésével kezdtük. A vizsgálatok során a töltőanyagot eredeti formájában használtuk fel. A polipropilén kompozitokat BRABENDER plasztográfban állítottuk elő, 0–15 tf% töltőanyag tartalommal, a *TVK H 649 F* márkajelű homopolimerét felhasználva. A mintákat 50/min fordulatszámmal 190°C-on készítettük. A kompozit anyagból 1 mm vastag lapokat préseltünk 150 kN erővel, 190°C-on és ezekből szabványos próbatesteket stancoltunk.

### 2.2. Vizsgálati módszerek

A töltőanyag tisztaságát, kémiai összetételét infravörös spektroszkópia segítségével vizsgáltuk. BRUKER gyártmányú *Tensor 27* spektrofotométerrel, reflexiós méréstechnikát (DRIFT) alkalmazva vettük fel a töltőanyag infravörös spektrumát 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  hullámhossz tartományban. A *Dragonite-XR* szemcseméretét lézerfény-szórásos szemcseméret analízissel mértük meg HORIBA PARTICA *LA950V2* típusú berendezésen, nedves

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

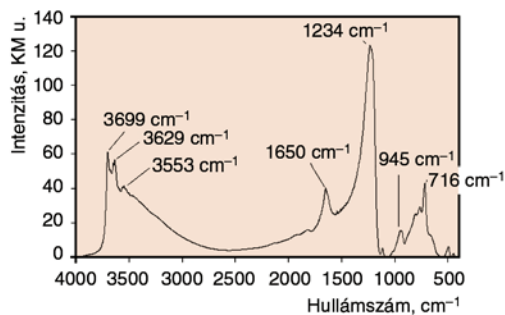
\*\*MTA Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet

módban, vizet és etanolt felhasználva szuszpenziós közegeként. A töltőanyag morfológiáját pásztázó- (JEOL *JSM 6380*), valamint transzmissziós elektronmikroszkópiás (FEI *MORGANI 268D*) módszerekkel ellenőriztük.

A mechanikai jellemzőket *INSTRON 5566* típusú berendezésen határoztuk meg. 5–5 mintán mértük a rugalmassági moduluszt (0,5 mm/perc), majd 5 mm/perc húzási sebességgel elszakítottuk a mintákat. A kompozit szerkezetének jellemzésére pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket készítettünk a maratott törésfelületekről. A mintákat négy órán keresztül maratunk koncentrált kénsav és foszforsav 2:1 arányú elegyével, melyben 0,7 tömeg% elporított kálium-permanganátot oldottunk fel. A maratószerből kivett mintákat híg kénsavval (kénsav és víz 2:7 arányú elegye), majd hidrogén-peroxiddal öblítettük le, illetve desztillált vízzel mostuk.

### 3. Eredmények, értékelés

A halloysit és a kaolin összetételüket tekintve nagyon hasonló ásványok. A természetben gyakran együtt fordulnak elő, így a bányászható halloysitek többsége kaolinnal szennyezett, a töltőanyag tisztaságát döntően befolyásolja származási helye. A két ásvány szerkezeti és összetéleri hasonlósága ellenére különbségek tapasztalhatók infravörös spektrumaikban. Bár az infravörös spektroszkópia hatékony módszer a kaolin és rokon ásványainak azonosításában, de a halloysit és kaolin relatív mennyiségének precíz meghatározása kandit ásványkeverékekben nem lehetséges ezzel a módszerrel [2]. A halloysit csak két alumínium-hidroxid csoportrezgéssel rendelkezik 3695 és 3620  $\text{cm}^{-1}$  hullámszámnál, míg a kaolin három vagy négy elnyelési sávot is mutat ebben a tartományban. Ezen kívül a halloysitnek általában  $\sim 920 \text{ cm}^{-1}$ -nél van egy elnyelési sávja, de a kaolinnál 938  $\text{cm}^{-1}$ -nél megjelenik egy váll is ezen a csúcson [2]. Az 1. ábrán látható a *Dragonite XR*-ről készített DRIFT mérés eredménye. A spektrumon megtalálhatók a halloysitra jellemző csúcsok (3699, 3629, 945  $\text{cm}^{-1}$  váll nélkül) és 3553  $\text{cm}^{-1}$ -nél egy további elnyelés. Ez jelenthetné kaolin jelenlétét is, de *Frost* és munkatársai szerint 3550  $\text{cm}^{-1}$ -nél megjelenő kis intenzitású csúcs a – felületi –OH csoportok által – H-kötéssel megkötött vízmole-

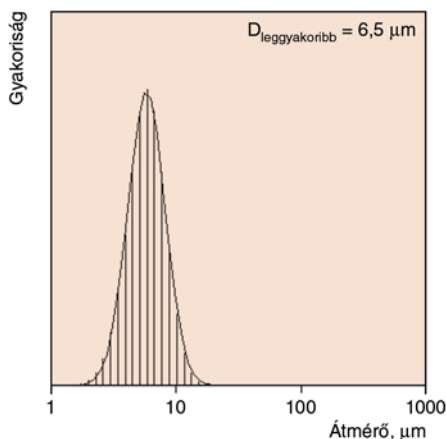


1. ábra. A *Dragonite XR* porról készített IR spektrum

kulákhoz is tartozhat [10]. A szilikátokra jellemző Si–O rezgésből álló alapsávok 400–500 és 900–1100  $\text{cm}^{-1}$  hullámszámok között helyezkednek el. Ezek a kandit ásványokban változatos módon több sávra hasadnak fel [1]. Az IR eredmények alapján arra következtethetünk, hogy a rendelkezésünkre álló töltőanyag nem, vagy csak kis mennyiségben tartalmaz kaolin szennyezést.

A halloysit ásvány azonban több formában is létezik (gömszerű, cső, lemez). A *Dragonite-XR* porról készített szemcseméret analízis szerint a töltőanyag leggyakoribb szemcsemérete 6,5  $\mu\text{m}$  (2. ábra). A SEM felvételeken is néhány mikrométer átmérőjű aggregátumok láthatók, de a nagyobb nagyítású képeken már felfedezhető a szemcséket alkotó csövek sokasága is (3. ábra). A halloysit nanocsövek (HNT) jelenlétét megerősítik a TEM felvételek is, melyeken aggregálódott és egyedi csövek is láthatók (4. ábra). A mérések alapján egyértelműen megállapítható, hogy a *Dragonite-XR* döntően nanocsöves szerkezetű halloysitből (HNT) álló töltőanyag.

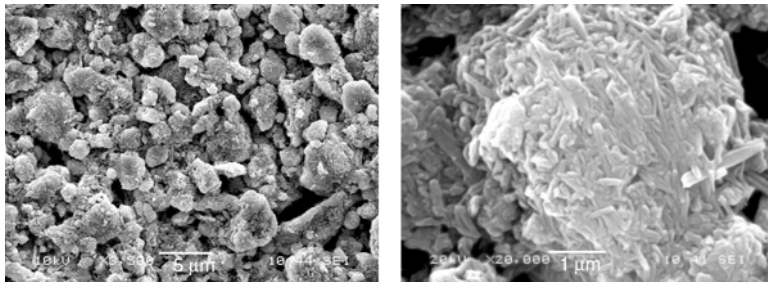
A kompozitok modulusz-, valamint a folyási és szak-



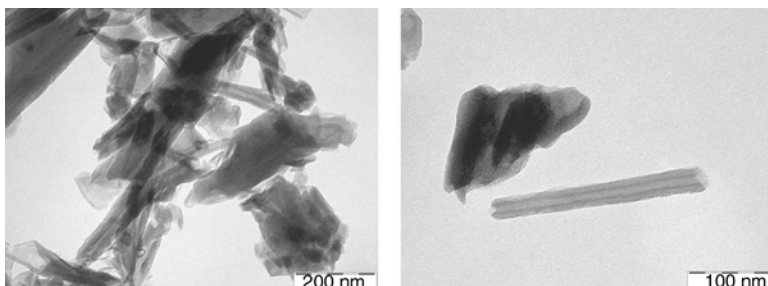
2. ábra. A *Dragonite-XR* vizes szuszpenzió szemcseméret analízisének eredménye

dási jellemzőiből (5.–7. ábra) látható, hogy a halloysit merevség és folyási feszültség növelő hatása csak kis töltőanyag tartalom mellett igaz. 3 tf%-nál nagyobb mennyiség alkalmazásánál feltehetően a töltőanyag aggregációja dominál.

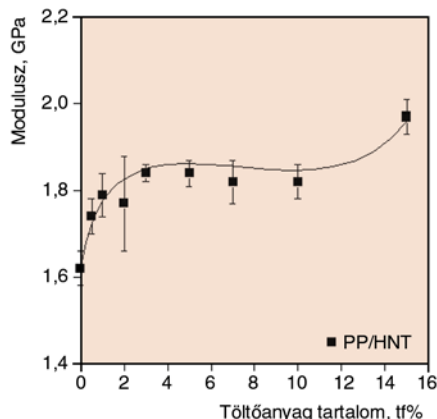
Egy kompozit mechanikai tulajdonsága, mint pl. folyási feszültsége, függ az összetételtől, a komponensek tulajdonságaitól, a szerkezettől és a komponensek közötti kölcsönhatásoktól. A kölcsönhatás függ a komponensek közötti kötések erősségétől és az érintkező felületek nagyságától. Hagyományos töltőanyagok esetén a fajlagos felület 3–5  $\text{m}^2/\text{g}$  tartományba esik, míg nanokompozitoknál ez az érték nagyságrendekkel nagyobb lehet (a halloysite fajlagos felülete  $\sim 50\text{--}60 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Emiatt remélhetjük, hogy a nanokompozitok kisebb töltőanyag tartalom mellett is képesek elérni ugyanazt a teljesítményt,



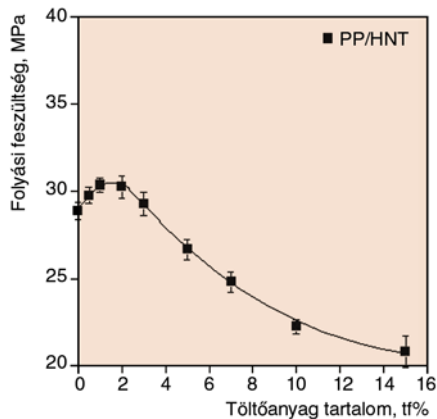
3. ábra. A Dragonite XR porról készített SEM képek



4. ábra. A Dragonite XR porról készített TEM képek



5. ábra. A PP/HNT kompozitok merevségének változása a töltőanyag tartalom függvényében



6. ábra. A PP/HNT kompozitok folyási feszültségének változása a töltőanyag tartalom függvényében

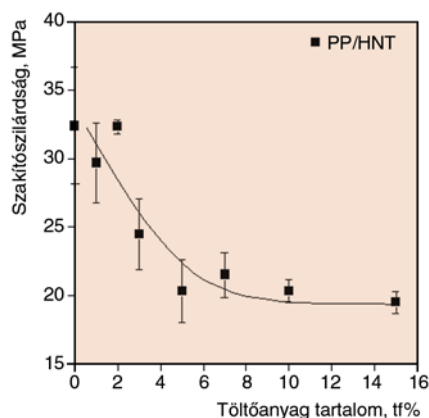
mint hagyományos társaik. Egy korábban kifejlesztett modellt [11, 12] használtunk az összetétel folyási feszültségre gyakorolt hatásának értékeléséhez. Ez azon a tényen alapul, hogy a bekeveréskor a komponensek között spontán kialakul egy határréteg és feltételezhetjük, hogy e határréteg mennyisége befolyással van a folyási feszültségre is.

A kompozit folyási feszültsége az (1) egyenlet szerint 3 tagból tevődik össze. Az első tag vonatkozik a mátrix polimerre, a második a töltőanyag keresztmeteszűcsökkentő hatását veszi figyelembe, míg a harmadik a töltőanyag teherhordó képességét jellemzi, tehát függ a komponensek közötti kölcsönhatás erősségétől és az érintkező felületek nagyságától is.

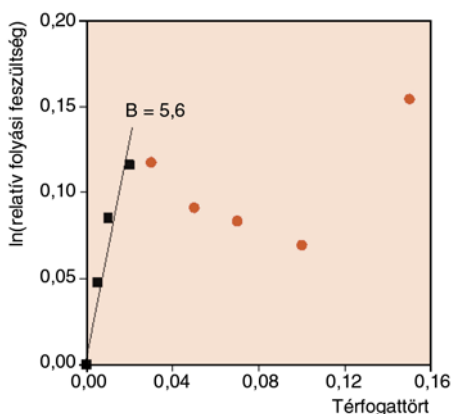
$$\sigma_y = \sigma_{ym} \cdot \frac{1 - \varphi_f}{1 + 2,5\varphi_f} \cdot e^{B\varphi_f} \quad (1)$$

ahol  $\sigma_y$  a kompozit folyási feszültsége,  $\sigma_{ym}$  a mátrix polimer folyási feszültsége,  $\varphi_f$  a töltőanyag térfogattörtje,  $B$  a töltőanyag teherhordó képességét jellemző paraméter.

A modell segítségével mennyiségileg jellemezhető a töltőanyag szemcseméretének vagy a kölcsönhatások erősségének hatása a mechanikai tulajdonságokra. Ha a (2) egyenlet által kifejezett relatív feszültség természetes alapú logaritmusát ábrázoljuk a töltőanyag tartalom függvényében, egyenest kell kapnunk. Korábbi kutatások bebizonyították, hogy abban az esetben, amikor valamilyen szerkezeti hatás (pl. aggregáció) érvényesül a kompozitban, eltérést tapasztalunk az egyenestől.



7. ábra. A PP/HNT kompozitok szakítószilárdságának változása a töltőanyag tartalom függvényében

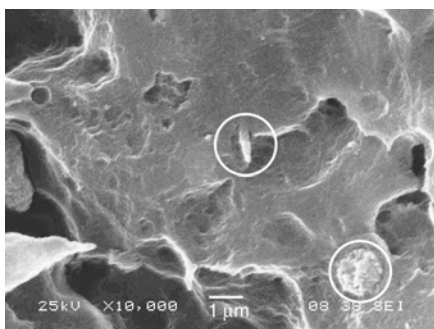


8. ábra. A PP/HNT kompozitok  $B$  paraméterének számítása

$$\ln \sigma_{\text{yrel}} = \ln \left( \frac{\sigma_y}{\sigma_{\text{ym}}} \cdot \frac{1 + 2,5\varphi_f}{1 - \varphi_f} \right) = B \cdot \varphi_f \quad (2)$$

A számításokat elvégezve és ábrázolva a relatív feszültség természetes alapú logaritmusát a töltőanyag tartalom függvényében, a 8. ábrán látható eredményt kapjuk. Esetünkben a számított értékek csak 2 tf% töltőanyag tartalomig esnek egy egyenesre, nagyobb halloysit tartalomnál már nem érvényes az összefüggés. Ebből arra a következtetésre juthatunk, hogy már 2–3 tf% halloysit tartalom esetén jelentős mértékű aggregáció lép fel. Az egyenes meredeksége alapján  $B = 5,6$ . Ha figyelembe vesszük azt a tényt, hogy az irodalomban eddig nanokompozitokra kiszámított  $B$  paraméter értékek többsége nem haladja meg az 5-öt, akkor ezt biztató eredménynek nevezhetjük.

A maratott törési felületekről készített SEM képeken található egyedi csöveket és több mikrométer átmérőjű szemcséket is (9. ábra). Ez is azt bizonyítja, hogy az egyedi nanocsövek eloszlása a polimer mátrixban csak részlegesen megy végbe, és több szerkezeti egységből (egyedi csövek, töltőanyag szemcsék, aggregátumok) álló összetett szerkezet alakul ki a kompozitjainkban.



9. ábra. Az 5 tf% halloysitet tartalmazó PP kompozit maratott törési felületéről készített SEM felvétel

#### 4. Összefoglalás

Munkánk során jellemeztünk egy kereskedelmi forgalomban kapható töltőanyagot, melyről megállapítottuk, hogy nagy tisztaságú, döntően nanocsöves szerkezetű halloysitet tartalmaz. PP/HNT kompozitokat készítettünk és megállapítottuk, hogy az alkalmazott feldolgozási körülmények között már kis (2–3 tf%) töltőanyag tartalomnál jelentőssé válik a halloysit aggregációja. Ezt a maratott törési felületről készített pásztázó elektronmikroszkópos felvételeink is alátámasztották. A kompozitokon mért folyási feszültségeket felhasználva számszerűen jellemeztük a töltőanyag erősítő hatását és igazoltuk, hogy a halloysit ígéretes töltőanyag. Vizsgálataink alapján azonban bebizonyosodott, hogy a feldolgozási körülmények körütekintő megválasztása (esetleg felületkezelés és/vagy kapcsolóanyagok alkalmazása) szükséges, különben a halloysit polipropilénbe keverésével, a mechanikai tulajdonságok csak kismértékben javulnak.

*A szerzők köszönettel tartoznak Drotár Eszternek az MTA TTK munkatársának, valamint a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Polimertechnika Tanszékének az elektronmikroszkópos képek elkészítésében nyújtott segítségükért. Köszönet az Applied Minerals munkatársainak is a vizsgálat tárgyát képező termékek felajánlásáért, továbbá az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramnak a pénzügyi támogatásáért (OTKA K 101124).*

#### Irodalomjegyzék

- [1] Nemetz E.: Agyagásványok, Akadémiai kiadó, Budapest, 1973.
- [2] Joussein, E.; Petit, S.; Churchman, J.; Theng, B.; Righi, D.; Delvaux, D.: Clay Miner., 40, 383–426 (2005).
- [3] Du, M.; Guob, B.; Jiab, D.: Polym. Int., 59, 574–582 (2010).
- [4] Liu, C.; Luo, Y. F.; Jia, Z. X.; Zhong, B. C.; Li, S. Q.; Guo, B. C.; Jia, D. M.: Exp. Polym. Lett., 5, 591–603 (2011).
- [5] Du, M.; Guo, G.; Jia, D.: Eur. Polym. J., 42, 1362–1369 (2006).
- [6] Ye, Y.; Chen, H.; Wu, J.; Ye, L.: Polymer, 48, 6426, 6433 (2007).
- [7] Deng, S.; Zhang, J.; Ye, L.; Wu, J.: Polymer, 49, 5119–5127 (2008).
- [8] Guo, B.; Chen, F.; Lei, Y.; Jia, D.: J. Macromol. Sci. Phys., 49, 111–121 (2010).
- [9] Rooj, S.; Das, A.; Thakur, V.; Mahaling, R. N.; Bhowmick, A. K.; Heinrich, G.: Mater. Des. 31, 2151–2156 (2010).
- [10] Frost, R. L.; Horvath, E.; Mako, E.; Kristóf, J.; Cseh, T.: J. Colloid Interface Sci., 270, 337–346 (2004).
- [11] Pukánszky, B.: Composites, 21, 255–262 (1990).
- [12] Turcsányi, B.; Pukánszky, B.; Tüdös, F.: J. Mater. Sci. Lett., 7, 160–162 (1988).