



Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola

Miskolci Egyetem – Anyag- és Vegyészmérnöki Kar - Kémiai Intézet



Doktori (Ph.D.) értekezés

Poliuretán Töltőanyagok Vizsgálata és Fejlesztése

Doktori Iskola vezetője:

Prof. Dr. Mertinger Valéria

Készítette: Hatvani-Nagy Alpár Ferencz vegyészmérnök

Témavezetők: Prof. Dr. Viskolcz Béla

Prof. Dr. Fiser Béla

Miskolc, 2026

Célkitűzés

A doktori disszertáció célja poliuretán kompozit habok képződésének és stabilitásának vizsgálata, különös tekintettel a különböző segéd, illetve töltőanyagok alkalmazására, valamint a komponensek minőségi és mennyiségi részarányának hatásvizsgálatára a habok stabilitásának tekintetében. A kutatás során hangsúlyt fektettem a természetes anyagok használatára, amely által javulnak a habok felhasználói tulajdonságai és csökken a termék, illetve a termelés ökológiai lábnyoma. Első lépésben kiválasztásra kerültek a különböző töltőanyagok, amelyek közül az agyagásványok egy csoportja név szerint a bentonitok hatása volt részletesen vizsgálva. A kiválasztott bentonit típusok segítségével különböző részarányú kompozitokat hoztam létre, amelyek szintézisét vizsgáltam és rögzítettem az eredményeket.

Kutatás általános leírása

A kompozitok szintézise során kapott eredmények nagyon különbözőek voltak az alkalmazott bentonit típus mennyiségének, minőségének és anyagi összetételének függvényében. Innen a kutatás két fő irányban folytatódott. Egyrészt vizsgáltam az alapanyagokat, feltérképezve fizikai kémiai tulajdonságaik releváns részét, másrészt összehasonlító elemzések alapján következtetéseket vontam le a kompozitok tulajdonságait illetően. Vagyis a habok integritásának meghatározó paramétereit úgy az alapanyagok, mint a végtermékek vizsgálatával igyekeztem feltárni. A vizsgálatok kiterjedtek az alap fizikai-kémiai elemzéseken túl, a Röntgen-diffrakció, infravörös spektroszkópia területére és a reológiai illetve kolloidkémiai tulajdonságokra. Jellemeztem a poliol-bentonit premixek reológiai viselkedését, tanulmányoztam a makromolekulák és a montmorillonit, illetve kísérő ásványok lehetséges kölcsönhatásait, több ezer vizsgálati ponton feltérképezve a növekvő és csökkenő mechanikai stressz hatását a folyadékban keletkező feszültségekre és a rendszer viszkozitására. A bentonit töltőanyagok fajlagos felületét széndioxidos szorptometriás méréssel Brunauer-Emmett-Teller módszerrel határoztam meg. Termogravimetriás és elektronmikroszkópos vizsgálatok segítségével jellemeztem a kompozit poliuretán habokat és az agyagásványokat is. Meghatároztam az ásványok ioncserélő képességét, Zeta-potenciálját és a premixek felületi feszültségének változását is a bentonit mennyiségének függvényében.

Releváns összefüggésekre derült fény a kiindulási alapanyagok bizonyos tulajdonságai és a habszerkezet stabilitása között, amelyek tézispontok formájában kerültek bele a dolgozatba.

Témavazetői ajánlás

Hatvani-Nagy Alpár Ferencz

Poliuretán Töltőanyagok Vizsgálata és Fejlesztése

című doktori disszertációjához

Nagy büszkeséggel és örömmel tölt el minket, hogy az elmúlt négy évben **Hatvani-Nagy Alpár Ferencz-cel** dolgozhattunk együtt. Ez idő alatt egy segítőkész, lelkiismeretes, és minden szempontból kiváló szakembert ismerhettünk meg. Alpár ötvözi a szakmaiságot és az emberséges hozzáállást, amik olyan különleges és erős egységgé értek benne, hogy bárki számára példaértékű lehet.

Remek kommunikációs készségének köszönhetően kiválóan együtt tudott dolgozni a különböző kultúrákból érkezett kollégáival. Már a tanulmányai legelején bekapcsolódott az oktatásba és a hallgatók felé tanúsított türelmének és empátiájának köszönhetően számos fiatal vegyészmérnök szerzett diplomát a támogatásával.

Jelentős számú kutatási projektekben ért el kiemelkedő eredményeket, amelyeket konferenciákon és tudományos folyóiratokban (pl. Scientific Reports) publikációk formájában tett közzé. Emellett több szabadalom kidolgozásában és benyújtásában is részt vett, amik a kutatásának ipari jelentőségét mutatják. Főbb kutatási témája a bentonitok és egyéb töltőanyagok poliuretán rendszerekben történő alkalmazhatóságával foglalkozott.

Az évek során számos különböző konferencián vett részt, ahol szóbeli előadások és poszterprezentációk keretében mutatta be munkáját. Doktori tanulmányai során Alpár többször járt Lengyelországban és Tunéziában is, ami bizonyítja, hogy képes nemzetközi környezetben is dolgozni.

Alpár rendkívül lelkiismeretes kutató, nagyon aktív, és egyaránt jól dolgozik önállóan és csapatban is. Alpárral könnyű együtt dolgozni, köszönhetően elképesztően pozitív hozzáállásának és annak, hogy szigorúan betartja a határidőket.

Alpár publikációiban és doktori értekezésében közzétett eredmények mindegyike saját munkájának eredménye, és önálló tudományos munkájának bizonyítékai.

Mindezek alapján meggyőződésünk, hogy **Hatvani-Nagy Alpár Ferencz** képes önálló kutatást végezni, ezért javasoljuk, hogy kapja meg a PhD fokozatot.

Miskolc, 2026. szeptember 21



Prof. Dr. Viskolcz Béla

és Fiser Béla 

Tartalom

Célkitűzés, általános leírás, témavezetői ajánlás.....	2
Tartalom.....	4
1. Bevezetés – Irodalomkutatás, a tudomány jelenlegi állása.....	6
1.1. Poliuretánok helye a globális műanyagiparban	6
1.2. Poliuretán típusok	7
1.3. Alapanyagok a poliuretán gyártásban.....	8
1.4. Poliuretán szintézis reakciói	16
1.5. Speciális természetes segéd- és töltőanyagok poliuretán kompozitokban.....	18
1.6. Kompozit anyagok meghatározása és osztályozása.....	25
2. Vizsgálati módszerek, felhasznált anyagok	25
2.1. A bentonit-poliol premixek általános kondicionálása, mintaelőkészítés	25
2.2. Foamat mérések	27
2.3. Alapvető fizikai-kémiai paraméterek jellemzése.....	28
2.4. Röntgendiffrakciós (XRD) elemzés.....	29
2.5. Infravörös spektroszkópia (FTIR).....	33
2.6. Ioncserélő kapacitás meghatározása	33
2.7. Zeta-potenciál mérése	35
2.8. Brunauer-Emmet-Teller szorpciós analízis.....	36
2.9. Derivatográfia	39
2.10. Felületi feszültség meghatározása.....	40
2.11. Elektronmikroszkópia.....	40
2.12. Poliól - ásványi anyag premixek reológiai jellemzése.....	42
2.12.1. Reológiai jellemzés rotációs viszkoziméter segítségével	42
2.12.2. Ipari rendszerek modellezése	43
2.13. Mechanikai mérések	45
2.14. Akusztikai mérések	46
3. Eredmények és diszkuszió	47
3.1. A bentonit-poliol premixek gyakorlati kondicionálása, mintaelőkészítés	47
3.2. Foamat mérések	48
3.3. Alapvető fizikai-kémiai paraméterek jellemzése.....	59
3.4. Röntgendiffrakciós (XRD) elemzés.....	60
3.5. Infravörös spektroszkópia (FTIR).....	62

3.6.	Ioncserélő kapacitás meghatározása	64
3.7.	Zeta-potenciál mérése	65
3.8.	Brunauer-Emmet-Teller szorpciós analízis.....	68
3.9.	Derivatográfia	72
3.10.	Felületi feszültség meghatározása.....	76
3.11.	Elektronmikroszkópos vizsgálatok	78
3.11.1.	Agyagásványok elektronmikroszkópiás képe.....	78
3.11.2.	Kompozit habok elektronmikroszkópiás felvételei	78
3.12.	Poliol - ásványi anyag premixek reológiai jellemzése.....	81
3.12.1.	Reológiai jellemzés rotációs viszkoziméter segítségével, reológiai tulajdonságok hatása a habszerkezetre.....	81
3.12.2.	A minták reológiai profilja.....	82
3.12.3.	Hiszterézis grafikonok és a kölcsönhatások elemzése	86
3.13.	Mechanikai mérések, habszilárdság.....	90
3.14.	Akusztikai mérések eredményei	92
4.	Új tudományos eredmények	96
5.	Összefoglaló.....	98
6.	Köszönetnyilvánítás	104
7.	Publikációk listája.....	105
8.	Irodalomjegyzék	109
9.	Mellékletek	118

1. Bevezetés – Irodalomkutatás, a tudomány jelenlegi állása

1.1. Poliuretánok helye a globális műanyagiparban

Globális termelési szempontból a műanyagok jelentős piaci szegmenst képviselnek, a mindennapi élet szinte valamennyi területén jelen vannak. A teljes termelés 2020-ban 367 millió tonna, amelyből Európa a maga 55 millió tonnás termelésével, egy 15 %-os piaci részesedést tudhat magáénak. A világ műanyagipara 2021-ben 439.28 milliárd dollár forgalmat lebonyolító üzletág volt. Ez 2025-re 533 millió tonnára nőtt, 561.18 milliárd dolláros volumennel, ázsiai dominanciával.

Európában a legyártott műanyagok legnagyobb része csomagolási célt szolgál (40,5 %), amit az építőipari (20,4 %) és autóipari (8,8 %) felhasználások követnek. 2020-ban Európa területén összesen 28 millió tonna műanyag hulladékot gyűjtöttek össze, amelynek 34,6 %-át újra hasznosították, 42 %-át energetikai célokra használták fel és 23,4 %-át hulladék lerakókba szállították. A fent említett adatokból kitűnik, hogy a műanyagok kompozitokban történő hasznosítása, azok biodegradabilitása és a természetes összetevők részarányának növelése, alapvető környezetvédelmi érdek.¹

Az egyik legjelentősebb műanyagtípus a poliuretán (PUR), amelynek a 2021-es globális kereskedelme 72,8 milliárd dollár üzleti értéket képviselt. Ez az érték 2025-ben már 96 milliárd dollár volt. Az európai PUR termelés a globális piac 30 %-át teszi ki, Ázsia 45%-al szerepel. A poliuretánok 2021-es európai felhasználását illetően a rugalmas habok és a ragasztók voltak leginkább reprezentálva.² 2025-re a helyzet annyiban változott, hogy nőtt a kemény habok aránya a hőszigetelési programok következtében. Az autóipar stagnálása visszavetette a rugalmas habok részarányát.³

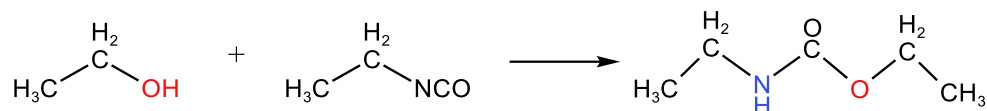


1. ábra – Poliuretán típusok százalékos felhasználása Európában 2025-ben

1.2. Poliuretán típusok

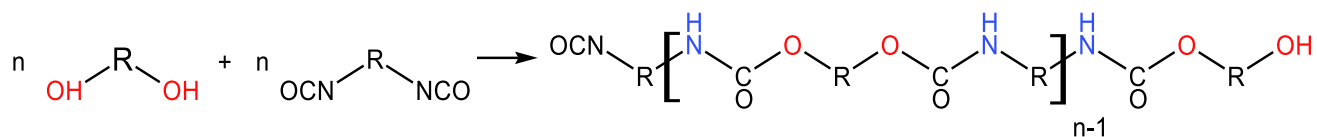
A poliuretánok a legsokoldalúbban felhasználható műanyagok. Széleskörű alkalmazhatóságuk, mind a felhasználható alapanyagok sokszínűségének, mind az előállítás módjának változatosságából egyaránt következnek.

Az első alifás alkohol-izocianát reakciót (2. ábra) 1849-ben Charles Adolph Wurtz francia kémikus valósította meg a következők szerint: ⁴



2. ábra – Az első dokumentált alkohol-izocianát reakció

Wurtz, a Párizsi Orvostudományi Karon dolgozott (*Faculté de Médecine de Paris*) 1845-től, ahol Jean-Baptiste Dumas professzor laboratóriumi asszisztense volt.⁵ A későbbiekben ezen kutatások alapján, Otto Bayer német vegyész és kutatócsoportja hozott létre polikondenzációval poliuretánokat, több funkciós csoportot tartalmazó izocianátok és poliolkok felhasználásával (3. ábra):



3. ábra – Poliuretánok szintézisének általános reakciója

Ezek a reakciók képezték az alapját a későbbi ipari gyártásnak. A poliuretánokat általánosan a következő alkalmazás típusok és/vagy megjelenési formák szerint osztályozzák: hab, elasztomer, ragasztó, filmképző és egyéb.

Ezen felosztáson belül, számos alosztály létezik. PUR habnak nevezzük, azt a mesterségesen előállított kétfázisú, könnyű, pórusos szerkezetű anyagot, amelynek fő alkotórésze poliuretán molekulákból áll. A habok lehetnek lágyak, kemények, félkemények vagy integrál habok. A lágyhabok általában tömbhabok, ritka térhálós szerkezetűek, reverzibilisen deformálhatóak, vegyszerek hatásának ellenállnak, cellaszerkezetük nyitott, jó légáteresztő képességük van. Mechanikai szempontból ellenállásuk nyomásra csekély. ⁶ Az integrál habok felülete pórusmentes, tömör héjba zártak. Sűrűségük a mag felé haladva csökken, minél nagyobb a hab átlag sűrűsége, annál egyenletesebb annak eloszlása. Az integrál habok jó mechanikai tulajdonságokkal bírnak és hőszigetelő képességük is jelentős. A keményhabok cellaszerkezete zárt, szintén jó hőszigetelők, kiváló tapadó képességük van és jó

mechanikai tulajdonságokkal bírnak.⁷ A következő osztály képviselői az elasztomerek, amelyek rugalmas szerkezetű anyagok ($L/D > 1000$), kevésbé vegyszerállóak, kis húzóerőre is akár 100 %-os nyúlást produkálnak. Kémiaiilag elasztomernek minősülnek, de filmképzők vagy felület nedvesítő anyagok, amelyek elterülnek a felületen és filmet képeznek. Ezek kopás, fény, oldószer és vízállóak.⁸

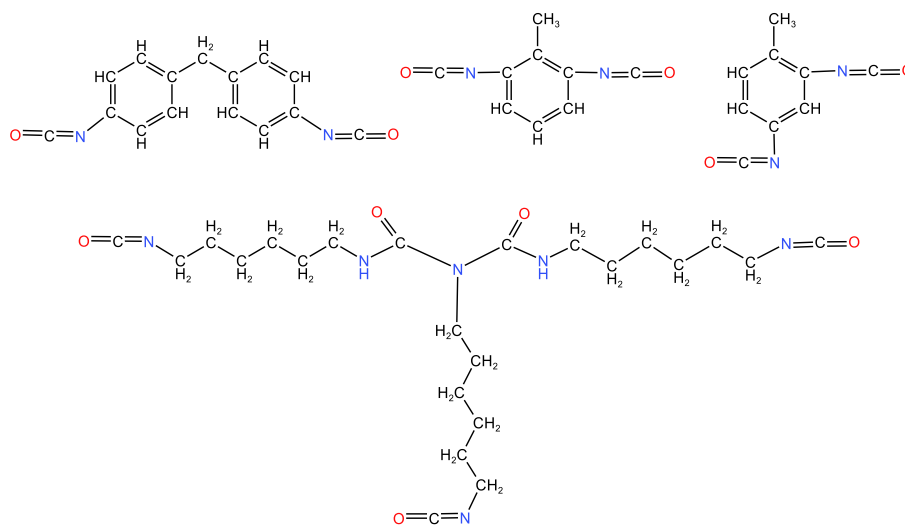
Fő felhasználási területük a poliuretán alapú ragasztók, amelyek lehetnek egy vagy kétkomponensűek, megjelenési formájuk szerint oldatok, diszperziók vagy folyékony polimerek.⁹

1.3. Alapanyagok a poliuretán gyártásban

A poliuretánok legfontosabb alapanyagai, az izocianátok és a poliolkok.

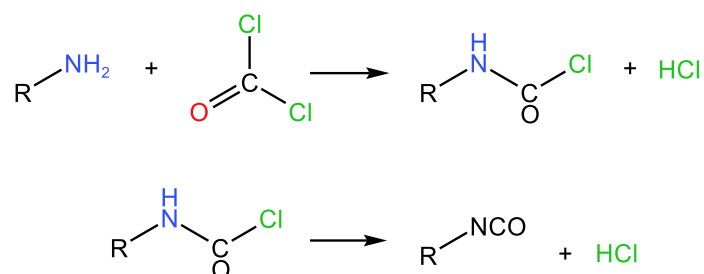
Izocianátok

Az izocianátok, kumulált kettős kötést tartalmazó reaktív szerves molekulák, amelyek aktív hidrogént tartalmazó vegyületekkel és körülményektől függően önmagukkal is tudnak reagálni. Lehetnek aromás vagy alifás (nyílt vagy zárt szénláncú) jellegűek.¹⁰ Az egy molekulán belül található funkciós csoportok száma szerint általában di-izocianátot használnak, de ritkábban tri-izocianátot is alkalmazhatnak az iparban. Ha mindkét monomer kétfunkciós, lineáris lánc keletkezik, amennyiben három csoport van egy molekulán belül, a polimer mátrix térhálósodik. Az ipari gyakorlatban, számos izocianát monomert alkalmaznak (4. ábra).



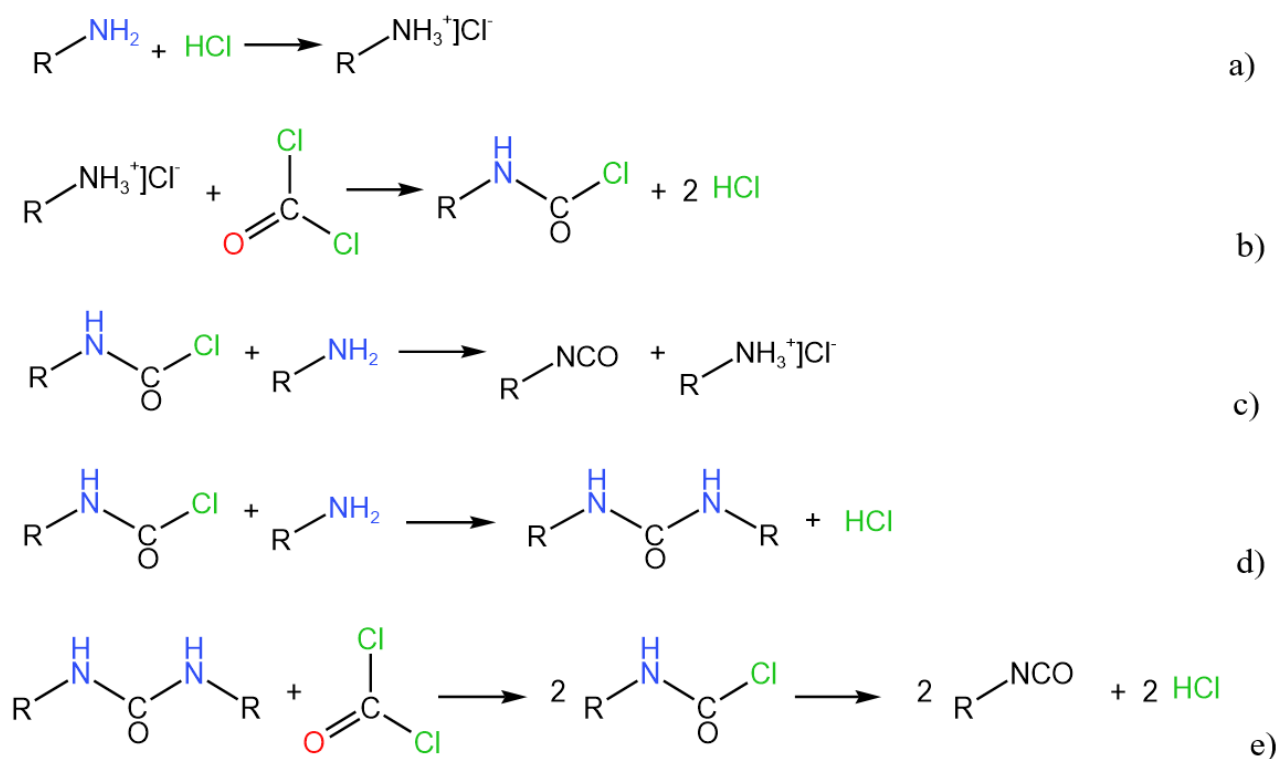
4. ábra – Poliuretán gyártás legfontosabb izocianát alapanyagai

Izocianátok előállítására, általában foszgén alapú technológiákat használnak, amelynek során a kiindulási szerves molekula amin csoportját foszgénnel reagáltatják (5. ábra), ez egy karbaminsav-klorid intermedieren keresztül sósav kilépéssel izocianát képződéshez vezet.¹¹



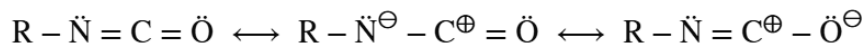
5. ábra – Izocianát szintézis

Mellékreakcióként a keletkező sósav az aminnal sót ad (6. – ábra a), b), c) egyenlet), amit a foszgén szintén izocianáttá alakít. Aminnal reagálva karbamid származék keletkezhet, ami foszgénnel szintén izocianátot eredményez (6. ábra – d), e) egyenlet).



6. ábra – Mellékreakciók általános sémái

Az izocianát csoporton belül mezomer hatások érvényesülnek az alábbi (7. ábra) határszerkezetekkel:

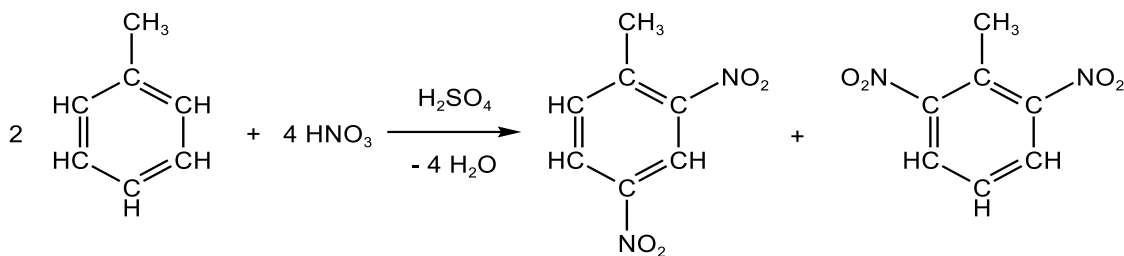


7. ábra – Mezomer hatások az izocianát csoportban ⁴

Az oxigén (3,44) és nitrogén (3,04) atom, elektronegativitása nagyobb a szén (2,55) atom elektronegativitásánál. A kettős kötések mobilis π -elektronjaira ezek az erők hatnak. Mivel a csoport sztereokémiaiilag lineáris, ezért az egymásnak ellentétes erők eredője a vektorok moduluszainak különbsége. Az oxigén nagyobb elektronegativitása elmozdítja a C – O π -kötés elektronpárját és az oxigénnél helyileg részleges negatív töltés jön létre, nyilván a szén pozitív marad. A szénnél keletkezett pozitív töltés csak akkor mozdítja el a szén-nitrogén kötés π elektronjait, ha a nitrogén egy elektrontaszító csoporthoz van kötve különben, szívó hatása alig érvényesül. Másrészt, a nitrogén magas elektronegativitása szintén hat a C – N π – kötés elektronjaira és a nitrogénhez szívja őket, helyi negatív töltést generálva, illetve pozitívan hagyva a szenet. ¹²

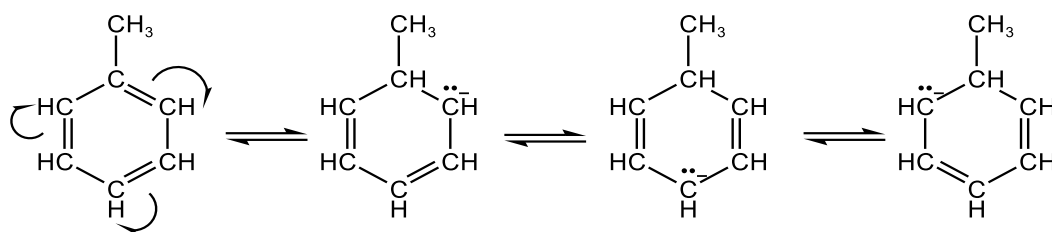
Ez a szerkezet növeli a szénatom pozitív töltését, ami által reaktívabbá teszi a csoportot nukleofil ágensekkel szemben. ¹³

Gyakorlati szempontból az egyik legjelentősebb ipari felhasználással bíró diizocianát a toluol diizocianát (TDI). A TDI szintézis első reakciója a toluol nitrálása (8. ábra).



8. ábra – Toluol nitrálása

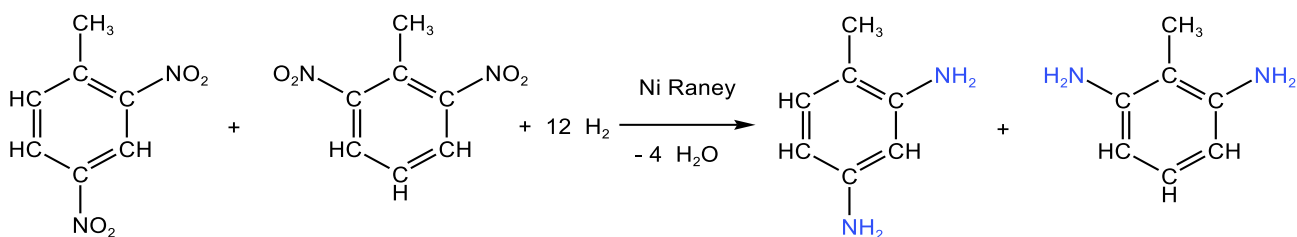
A toluol metil csoportja első rendű szubsztituens, a benzol gyűrűre enyhe pozitív induktív hatást gyakorol. Emiatt az elektronsűrűség az orto és para pozíciókban nagyobb. ¹⁴ A nitrálás elektrofil szubsztitúciós mechanizmus szerint megy végbe, az említett pozíciókban. ¹⁵



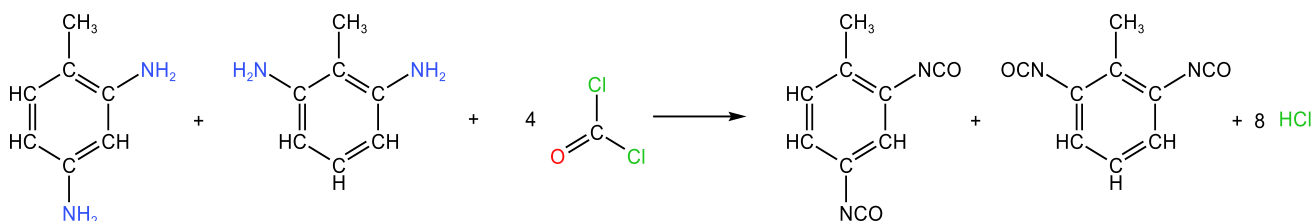
9. ábra – Elektronhatások a toluol szerkezetében

A keletkezett dinitrotoluolt (DNT) Raney-nikkel katalizátor jelenlétében hidrogénnel toluol diaminná (TDA) redukálják (10. ábra). A következő lépés, a foszgénezés. Az amin csoportokat foszgén gázzal reagáltatva (11. ábra), toluol diizocianátot állítanak elő (TDI).

A keletkező nyers terméket desztillálják, majd mivel nem csak 2,4 hanem 2,6 izomer is keletkezik, ezeket a dermedési pont különbsége alapján kristályosítóban választják szét, több terméket állítva elő.

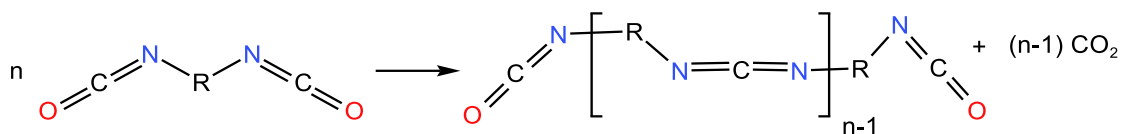


10. ábra



11. ábra – TDI szintézise

Poliuretán gyártáshoz használnak tiszta izocianátokat és prepolimereket is, amelyek az izocianátok saját molekulái között lejátszódó lánchosszabbító¹⁶ reakciók termékei poli(karbo-diimid) képződéssel. (12. ábra)



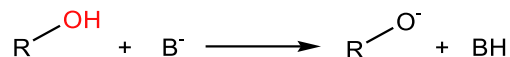
12. ábra – Prepolimer képződése

A poli(karbo-diimideket) poliuretánokban, hidrolízis elleni stabilizátorként használják.

Poliolok

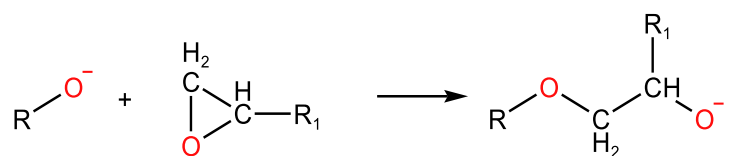
A poliuretán gyártás másik alapanyaga a polialkohol vagy más néven poliól.¹⁷ Ez lehet egyrészt alacsony móltömegű lánchosszabbításra és/vagy térhálósításra használt több -OH csoportot tartalmazó alkohol; másrészt lehet oligomer alkohol.¹⁸ Ez utóbbi használata gyakoribb. Átlagos móltömegük 200 – 10000 között van. Kémiai szerkezetük szerint lehetnek poliéter vagy poliészter alapúak. A poliéterek ipari felhasználásának részaránya háromszorosa a poliészterekének. Ez a vegyület alkotja azt a fázist, amelybe bekeverésre kerül az összes segédanyag.

Poliéter poliolok leggyakoribb monomere az etilénoxid, propilénoxid és a tetrahidrofurán. A reakció kémiai szempontból poliaddíció, anionos mechanizmussal.¹⁹ A reakciómechanizmus első lépése a szerves anion képződése iniciátorból és katalizátorból. Iniciátorként többértékű alkoholt használnak (etilénglikol, glicerin, pentaeritrit, szorbit, stb.), katalizátorként pedig erős bázist (kálium hidroxid, nátrium hidroxid, stb.). A katalizátor Brönsted-Lowry bázisként viselkedik, proton akceptor. A hidroxil csoport kötése heterolitikusan bomlik, negatív töltést hagyva a magasabb elektronegativitású oxigénénél (13. ábra). Az iniciátor típusa és mennyisége az előállítani kívánt lánc elágazottságának és méretének függvénye. Oligomerekhez (max 800-as molekulatömeg) 20-40 % iniciátort használnak, magasabb polimerizációs fokok eléréséhez (1000-6500-as móltömeg) 1-5 % az arány.²⁰



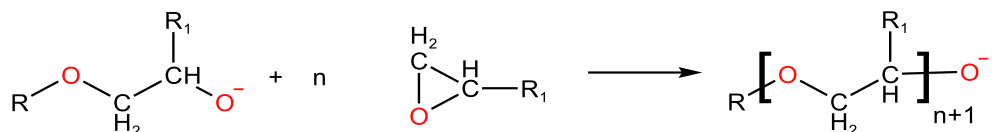
13. ábra – Nukleofil ágens generálása alkoholból

A keletkezett anion megtámadja (14. ábra) az oxigén heteroatomos gyűrűt, amely sztereokémiai szempontól amúgy is instabil a kötésszögek deformálódása miatt.



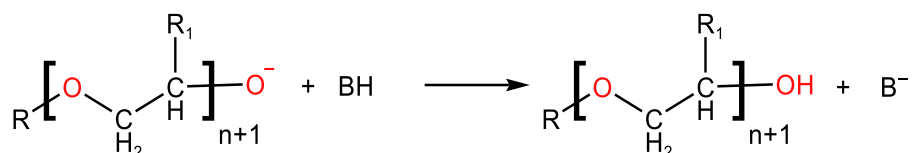
14. ábra – Heterociklus nukleofil támadása

A keletkezett alapegység, további molekulákat támad meg (15. ábra) és a reakció a lánc növekedés fázisába lép.



15. ábra – Lánchosszabbítás

A polymerizációt proton átadás állítja meg (16. ábra), semlegesítéssel.⁷



16. ábra – Terminációs szakasz

A poliéter poliolkok szerkezete 9-es polymerizációs fokig cikk-cakk konfigurációjú, majd az ennél hosszabb szénláncok spirálisakká válnak. Fizikai tulajdonságok szerint ezek a vegyületek viszkózus, színtelen vagy enyhén sárga folyadékok. Kémiai szempontból stabilak, mivel az éter kötés nehezen hidrolizálható. Az oxidáció ellen pedig antioxidánsokat alkalmaznak.²¹

Katalizátorok

A poliuretán gyártás során nehézfém vagy szerves katalizátorokat használnak. A fémtartalmú katalizátorok elsősorban ón vagy kobalt vegyületek. Szerves részről, tercier aminokat alkalmaznak, illetve diaminokat.²² Jellemző katalizátor a dimetil-amino-etanol, a trietilén-amin vagy a dimetil-ciklohexil-amin. A katalizátorok a felhasználás folyamán fontos ökológiai lábnyom növelők, mivel a reakció végén mind minőségi mind mennyiségi szempontból megtalálhatóak a kompozitokban és a polimer mátrix belsejében, illetve a környezet közötti koncentráció gradiens miatt a felszín felé vándorolnak, VOC (volatile organic content = illékony szerves vegyületek) emissziót generálva.²³

Habosítók

Habosítás szempontjából megkülönböztetünk kémiai és fizikai habosítószereket. A kémiai habosítás, egy a reakció során felszabaduló gáz expanziós hatásának köszönhető, a fizikai, egy könnyen párolgó folyadék gázhalmazállapotba kerülésének hatása²⁴. A régebbi klór-freon tartalmú szénhidrogének helyett, az érvényben levő környezetvédelmi szabályozások értelmében manapság inkább vizet adnak a poliál keverékhez, ezáltal biztosítva a széndioxid felszabadulását a reakcióelegyben. ²⁵ A reakcióelegybe bevitt habosítószereken kívül használatos még a mechanikai habosítási eljárás, amikor bevitt levegővel történik a cellaszerkezet kialakítása.²⁶

Tenzidek

A reakcióban részt vevő alapanyagokon kívül, a legfontosabb segédanyagoknak számítanak a felületaktív anyagok. Lehetnek polárisak vagy apolárisak, a szintézis során betöltött szerepük alapján pedig lehetnek emulgeátorok, habstabilizátorok, illetve cellaszerkezet szabályzók.²⁷

A gyártás előkészítése során, a segédanyag komponenseket a poliálba keverik. Az emulgeátor elsődleges feladata, a víz-szerves fázis emulgeálása a felületi feszültség különbség csökkentésével. Általában ezeknek az anyagoknak, stabilizáló hatásuk is van. ²⁸

A hab stabilizátorok a fázis-felületen egy a fázis viszkozitásánál nagyobb viszkozitású monomolekuláris réteget alkotnak, amely rugalmasságot biztosít. Az így nyert felületi elaszticitás a hab megszilárdulásáig fenntartja a cellaszerkezetet. A habképződés utolsó fázisa a legkritikusabb, mivel itt éri el maximumát a diszperz rendszerben levő gáz mennyisége. A cellák felszakadhatnak, tehát ennek az adalékanyagnak a szerepe kritikus ebben a fázisban. A tenzid aktivitása hatással van a molekuláris réteg expandálhatóságára. Minél nagyobb ez az aktivitás, annál jobban nőhet a cella illetve kevesebb mennyiség is elegendő a stabilizátorból. Erre a szerepre polisziloxánokat vagy poliéter-sziloxánokat alkalmaznak eltérő láncszerkezettel. A habstabilizátorok alkalmazása dönti el, hogy a poliuretán nyílt vagy zárt cellaszerkezetet alkot a reakció végén illetve hatással van a PUR reológiai tulajdonságaira. ²⁹

A tenzidek harmadik csoportját a cellaszerkezet szabályzók alkotják. Hatásuk a habstabilizátorokkal ellentétes, a cellák részben összeesnek és szivacsos szabálytalan szerkezetet eredményeznek. Hideghabok gyártásánál alkalmazhatóak. Általában poli metilsziloxánok, vagy azok kopolimerjei.

Töltő- és vázerősítő anyagok

A fent említett segédanyagokon kívül, töltőanyagokat (ún. fillereket) is alkalmaznak PUR kompozitok előállítására.³⁰ Ezek feladata egyrészt valamely fizikai és/vagy kémiai tulajdonság megváltoztatása, másrészt a termék árának csökkentése. A töltőanyagok, a PUR kompozitok merevségét, hő és vegyszerállóságát, szilárdságát növelik.³¹ Lehetnek szerves eredetűek, mint a melamin, vagy szervetlenek³², különféle ásvány őrlemények, üveggyöngy, vagy szálak stb. formájában.

Megjelenési formájuk szerint a töltő és vázanyagok³³ általában porok³⁴(töltőanyagok) vagy szálak (váz) alakjában alkalmazhatóak, de nincs élesen elválasztva a két kategória.³⁵ Amennyiben egy ilyen filler hatására valamely tulajdonság jelentősen javul, polimer bázisú kompozit anyagról beszélünk. Jelen dolgozat is ezen anyagok kutatására fókuszál.³⁶

Színezőanyagok

Esztétikai vagy praktikus célokból, a poliuretánból készült műanyagokat színezik. Szervetlen pigmentekből (TiO_2 , PbCrO_4 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , stb.) 2-10 %-ot használnak, szervesekből (azo-pigmentek, ftalocianin, antrakinon stb. alapúak) 0,01-2 %-ot adagolnak.³⁷ Speciális hatások elérése érdekében csillámot vagy fémporokat alkalmaznak.

Stabilizátorok

A stabilizátorokat öt nagy csoportba osztjuk: hidrolízis elleni anyagok, antioxidánsok, fénystabilizátorok, biostabilizátorok és égésgátlók. Hidrolízis a levegő nedvességének hatására következik be, a jelenség erősen befolyásolja a poliuretánok öregedését. Ezek az adalékanyagok tulajdonképpen a savcsoportot kötik le, és karbo-diimid alapúak. Az antioxidánsok, a levegő oxigénjének károsító hatását (sárgulás, öngyulladás, rugalmasság csökkenése, stb.) korlátozzák. Kémiai szempontból lehetnek peroxid gyökfogók (aromás aminok, stb.), vagy peroxid bontók (tioéterek, stb.).³⁸ Fénystabilizátorként UV abszorbereket használnak, vagy quenchereket amelyek a fényre gerjeszthető csoportoktól átveszik az energiát és azt fluoreszkálás, hő vagy foszforeszkálás formájában vezetik le. A poliéter alapú poliuretánok ellenállóak a mikróbák behatásának, de a poliészter alapúak érzékenyek a gombákra³⁹, baktériumokra⁴⁰. A biostabilizátorok réz, ón, antimon, arzén vagy halogén tartalmú vegyületek és baktericid vagy fungicid hatással bírnak.⁴¹

Égésgátlóként szerves foszfor vagy halogén tartalmú vegyületeket használnak. Ezeknek az égés során képződő reakciótermékei a láncreakcióba kerülve gátolják az oxidációt.⁴²

1.4. Poliuretán szintézis reakciói

A poliuretánok szintézise alapvetően egy spontán exoterm folyamat, mivel a reakció szabadentalpia változása negatív. Az iparban azonban egyrészt anyagi megfontolásból, másrészt bizonyos fizikai felhasználhatósági paraméterek miatt, katalizátort használnak a reakció során.

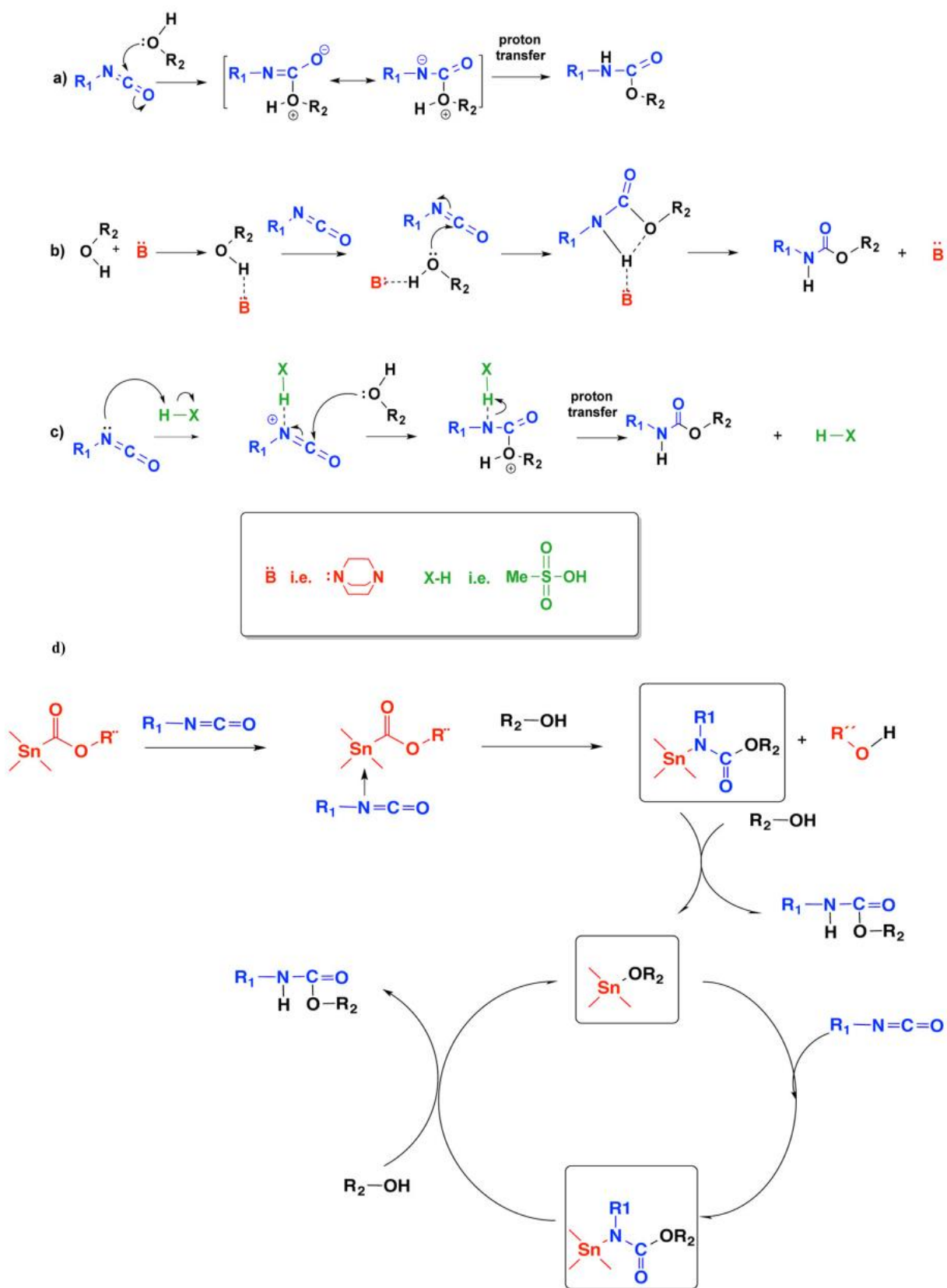
Az egyszerű katalizátor nélküli mechanizmus⁴³ első lépése során az alkohol – OH csoportjában levő oxigén atom szabad elektronpárja létesít kötést az izocianát csoport elektroneficites centrumával a szén atommal (17. ábra, a)).⁴³ A rezonancia negatív töltést generál a nitrogén atomnál, ahova intramolekuláris transzfer útján kötődik a proton. Az – NCO csoport dipólus momentumának mérése kimutatta, hogy a nitrogén atom negatívabb az oxigénnél. Apoláris környezetben, katalizátorok jelenléte nélkül, a reakció a fenti utat követi.⁴⁴ Ezért bármilyen elektronvonzó csoport amely az izocianát csoporthoz kötődik, növeli a szén pozitív töltését és reaktívabbá teszi az izocianát csoportot nukleofil támadásokkal szemben. Ez a közvetlen oka annak a ténynek, hogy az aromás izocianátok általában reaktívabbak alifás társaiknál.

Amennyiben nukleofil ágens (például amin) van jelen a reakció elegyben, akkor annak nemkötő elektronpárja hidrogén-híd kötést hoz létre az alkohol hidroxil csoportjának hidrogénjével (17. ábra, b)). Ezáltal a csoport oxigén atomja részleges negatív töltést kap, ami az izocianát csoport pozitív töltésű szénatomjához kapcsolódik. Egy aktivált komplex képződik, amelynek bomlásával visszanyerjük a katalizátort.

Ha elektrofil ágens (például sav) segíti a reakciót akkor az izocianát csoport nitrogénjéhez kötődő hidrogén, elektroneficites állapotot hoz létre a szénatomnál, amit így könnyebben támadhat az alkohol oxigénje (17. ábra, c)). A végtermék proton transzferrel jön létre, regenerálva a katalizátort.

Egy további eset a fém (jellemzően ón) katalizátor használata, amelynek reakció mechanizmusát a (17. ábra, d)) ábra mutatja be.⁴³ Az ón-oktoát vagy más ónalapú katalizátorok a bemutatott mechanizmus során először az izocianát nitrogén atomjának elektronjait felhasználva koordinatív komplexet hoznak létre, majd a poliollal ón-alkoxid komplexet.

A folyamat ciklikusan ismétlődik, kialakul a uretán-kötés, és a katalizátor felszabadul a következő ciklushoz.



17. ábra – Uretánok szintézisének reakció mechanizmusai⁴⁵

A fenti reakció mechanizmusok elemzéséből kitűnik, hogy a szintézis útja függ a választott katalizátortól. Az átmenetifémek szerves sói, az aminoknál nagyobb aktivitást mutatnak.⁴⁶

Entelis és Nestorov kimutatta, hogy a szubsztituált aromás izocianátok reakcióinak sebessége az egyszerű aromás izocianátokhoz képest, a Hammett egyenlet (18. ábra) alapján írható le.²⁰

$$\lg \left(\frac{k_{szub}}{k_o} \right) = \rho \sigma$$

18. ábra - Hammett egyenlet

ahol k_{szub} és k_o a reakció sebességállandói szubsztituált és egyszerű aromás izocianátokra, a ρ egy az adott reakcióra érvényes állandó, σ pedig a szubsztituenshez és annak pozíciójához (orto, meta, para) köthető paraméter. Konkrét értékeik táblázatokból kereshetőek ki, az egyenlet alapján, pedig következtetni lehet a szubsztituált aromás izocianát egy adott alkohollal történő reakciójának sebességére.

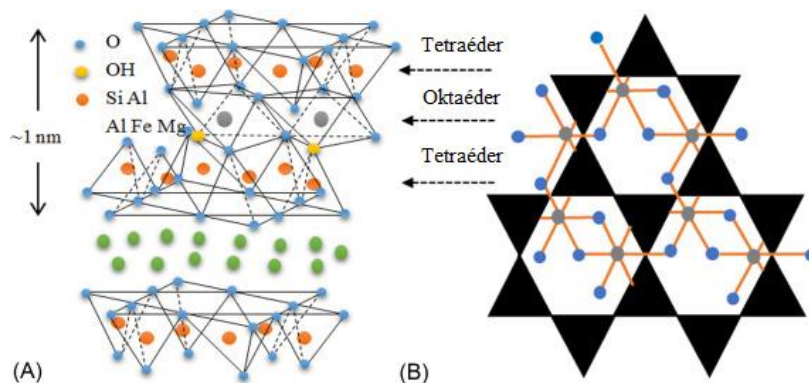
1.5. Speciális természetes segéd- és töltőanyagok poliuretán kompozitokban

A váz és töltőanyagok szerepét általánosságban a harmadik fejezetben már tárgyaltam. A következőkben a speciális fillerek szerepe kerül bemutatásra különös tekintettel a természetes adalékokra, főleg az agyagásványok tekintetében. Poliuretán alapú kompozit anyagokat széles körben használnak a járműipar, elektronika, bútoripar, építőipar területén. A kompozitok több kémiai összetevőből álló keverékek, melyeknek fő előnye a komponensek közti szinergia fokozott érvényesülése, illetve olyan paraméter értékek megvalósítása, amelyek elkülönített komponensekből nehezen elérhetőek. Amennyiben a kompozit több szilárd fázist tartalmaz 1-20 nm-es tartományban, nanokompozitról beszélünk.⁴⁷

Szervetlen komponenseket gyakran használnak töltőanyagként polimer mátrixokban elsősorban hőállóságuk és mechanikai szilárdságuk miatt. Az első polimer-agyag nanokompozitokat 1993-ban fejlesztették ki a Toyota kutatói Nylon 6 felhasználásával, új utat nyitva a szerkezeti anyagok terén. Az első poliuretán-agyag nanokompozit szintézisét Z.Wang és T.J.Pinnavaia valósította meg 1998-ban.⁴⁸ Az agyagásványok közül a rétegszilikátok filler szerepe volt leginkább tanulmányozva, de végeztek kompozit előállítási kísérleteket hektorittal és laponittal is⁴⁹.

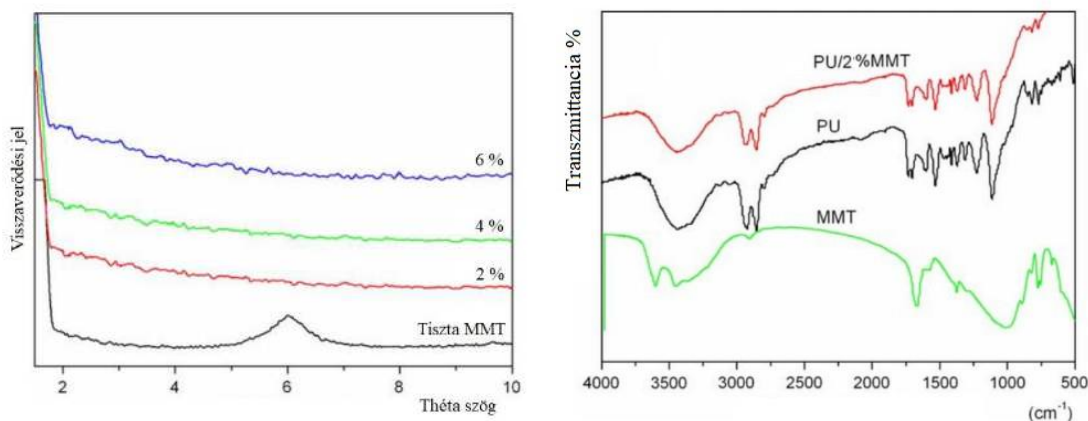
Kezeletlen montmorillonit PUR kompozitokban

A bentonit nevű fehér színű nemesásvány fő alkotó ásványa, a montmorillonit (MMT). A montmorillonit egy $(\text{Na}, \text{Ca}_{0,5})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ összegképlettel leírható réteges szerkezetű fillo-szilikát, amely alapegysége két SiO_4 tetraéderekből és egy $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ illetve $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oktaéderekből álló réteg ismétlődő sorozatából áll (T-O-T szerkezet). A rétegekben az izomorf helyettesítés miatt a negatív töltés dominál, amelynek kiegyensúlyozására a rétegek közötti térben Ca^{2+} , Mg^{2+} és Na^+ ionok helyezkednek el. A kristályszerkezet felépítését a 19. ábra mutatja be.



19. ábra – Montmorillonit kristályszerkezete oldalnézetből (A) és felülnézetből (B).⁵⁰

A rétegek közötti (interlameláris) tér kationjai natív montmorillonit esetén gyenge ionos kötésekkel immobilizált fémionok. A T-O-T rétegek között a kationok mellett, térben orientált víz molekulák találhatóak. Ennek a szerkezetnek köszönhetően, a kristály hidrophil tulajdonságokkal rendelkezik. A natív rétegek közötti távolság jellemzően 14 Å, de kémiai eljárásokkal ez változtatható. Az érték függ egyrészt az ásvány lelőhelyétől, másrészt a víztartalomtól. Magasabb víztartalom, nagyobb rétegek közötti távolságot eredményez, vagyis az ásvány vizes közegben duzzad, illetve képes vizet elvonni egy szerves közegből.⁵¹ A tiszta montmorillonit ipari előállítására energiaigényes folyamat, ezért inkább magas MMT tartalmú bentonitot használnak kompozitok szintéziséhez. Ha egy ásvány montmorillonit tartalma meghaladja az 50%-ot, bentonitnek nevezhető. Cai Yibing és Hu Yuan 2006-ban polipropilén oxid alapú polioldatban diszpergálták montmorillonitot majd 4,4-difenilmetán-diizocianáttal reagáltatták egy ikercsigás extruderben, a kapott szálakat pedig 80°C-on szárították és lapokká préselték. A kompozit Röntgen-diffrakciós vizsgálata 2, 4 és 6 %-os MMT összetételnél nem mutat diffrakciós csúcsokat, ami a TOT rétegek teljes hámlásának jele (20.a. ábra).⁵²



20. ábra – a. Poliuretán-montmorillonit kompozit röntgendiffrakciós képe ⁵² és b. Poliuretán (PU)-montmorillonit (MMT) kompozit FTIR spektruma összehasonlítva a tiszta rendszerrel ⁵²

Ennek megerősítésére pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatnak vetették alá a mintákat amely a 2%-os kompozitnál egyenletes elosztást mutatott, a magasabb ásványtartalom, helyenként klatrátok jelenlétét eredményezte, de összességében a mezostruktúrák még mindig delamináltak voltak.

A kompozitok részletes FTIR elemzése az 1018 és 512 cm^{-1} tartományban a Si – O – Si kötések elongációs és torziós vibrációját mutatja, ami a szerves komponens beépülését jelzi az agyag szerkezetébe (20.b. ábra). Ugyanakkor a tiszta poliuretán jellemző csúcsai megmaradtak, ami bizonyítja, hogy az agyag jelenléte nem befolyásolja a polimer primér szerkezetét. ⁵² A kompozitokat termogravimetriás módszerekkel is elemezték. 275 – 400 °C között a segédanyagok párolognak illetve bomlanak a kompozitokból, a tiszta poliuretánnál kicsit gyorsabban, emiatt a kezdeti hőállóság alacsonyabb, viszont 400 °C feletti tartományban az agyagásvánnyal dúsított kompozitok jobb hőállóságot mutatnak a tiszta polimernél. Hőszigetelő képességük szintén javul. Hasonló javulást találtak a mechanikai tulajdonságok terén. Bentonit hozzáadásával jelentősen nő a nyomó és szakító szilárdság. Amennyiben az agyag mennyisége nő, ezekre a tulajdonságokra gyakorolt hatása csökken, majd egy adott ponton túl a trend ellenkezőjére fordul. A 4 % montmorillonitet tartalmazó kompozit szakító szilárdsága 25 %-al nő, a 6 %-ot tartalmazóé, már csökken a vizsgált bentonit esetében. ⁵²

Organofilizált montmorillonit

Agyagásvány alapú kompozitok esetében döntő fontosságú a keverendő komponensek szemcsemérete és kompatibilitása az adott közeggel. Mivel a montmorillonit kristály hidrophil, ezért a szerves folyadékok 90°-nál nagyobb peremszöggel nedvesítik a felületet, tehát részleges nem

nedvesítésről van szó.⁵³ Ez általában, de nem mindig, jelentősen gátolja a homogén diszperziót, csökkenti a kompatibilitást. Natív montmorillonitok többnyire tehát csak alacsony koncentrációban homogenizálhatóak poliuretánokkal. A kationok labilitása viszont lehetővé teszi az úgynevezett organofilizált montmorillonitok (O-MMT) szintézisét. Ezekben az esetekben a kationokat kicseréljük egy olyan szerves ionra, amely hidrofób karakteréből adódóan kisebb nedvesítési peremszöget ad a poliuretánnal. A kémiaiailag módosított ásvány, így szerves közegben növeli meg térfogatát és kompatibilissé válik a poliuretán mátrixal. A rétegek közti távolság megfelelő kémiai környezetben, elérheti a 40-100 Å értéket. A T-O-T rétegek közti tér befogadhat tehát szerves molekulákat, inklúziós vegyületeket hozva létre, amelyek eredményesen egyesítik a szinergiákat. A poliuretán-organofilizált montmorillonit kompozitok előállításához, elsőként organofilizálásra van szükség, majd ebből legyártható a kompozit anyag.⁵⁴

Organofilizált montmorillonit előállítása

Organofilizálásnak nevezzük azt az eljárást amely során a montmorillonit rétegek közti térben elhelyezkedő fém kationokat szerves molekulákra cseréljük.⁵⁵

A legtöbb kutatócsoport, szárított, őrölt, magas montmorillonit tartalmú bentonitet használ kiinduló anyagként 50-75 µm szemcseméret tartományban. A por bentonitet ötven-hatvanszoros mennyiségű vízben szuszpendálják és cseppenként adagolják hozzá a szerves komponenst. Szobahőmérsékleten keverik 24 órán át, majd sósavat adnak hozzá amíg a pH enyhén savas lesz (5-6). Ismét 24 órás keverés következik, majd szűrés, mosás desztillált vízzel és szárítás vákuumban 35 °C-on.⁵⁶ B. Hanh és kutatócsoportja egy másik organofilizálási módszert ír le, amelynek során 120 g montmorillonitet duzzasztottak 1200 ml vízben 80 °C-on, majd cetil-trimetil-ammónium bromid és amino undekánsav keverékét adagoltak 8 órán keresztül. A kezelt montmorillonitet alkohollal és desztillált vízzel mosták, vákuumban szárították majd DMF-ben diszpergálták.⁵⁷

Organofilizálási ágensként, leggyakrabban a következő szerves molekulákat alkalmazzuk: dietanol amin, trietanol amin, benzidin, quaterner ammónium sók, metilén-bis-orto-orto-klór anilin, cetil-piridínium bromid, cetil-trimetil-ammónium bromid, benzil-dimetil-alkil ammónium, stb.

Poliuretán – o-montmorillonit kompozit anyagok előállítása

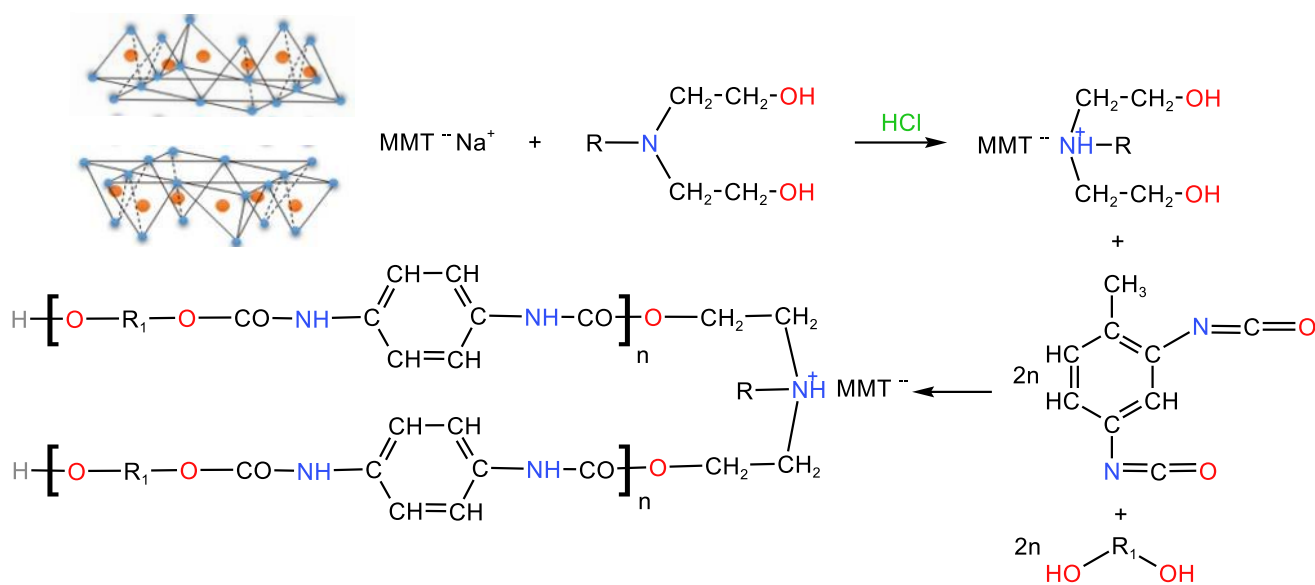
A fent említett kompozit előállítására alapvetően két lehetőségünk van:

- direkt bekeverés olvadéokban vagy oldat formájában

- O-MMT jelenlétében zajló *in situ* polimerizáció

Az első eset egy egyszerű fizikai keverést feltételez és már ezzel a módszerrel is jelentős javulások érhetőek el a fizikai paraméterek terén. Iparilag, melegítő köpennyel ellátott extrudereket használnak erre a célra. A csigák elején adagolják a módosított montmorillonitot, az extruder végén pedig már formázható is a kész kompozit.⁵⁸

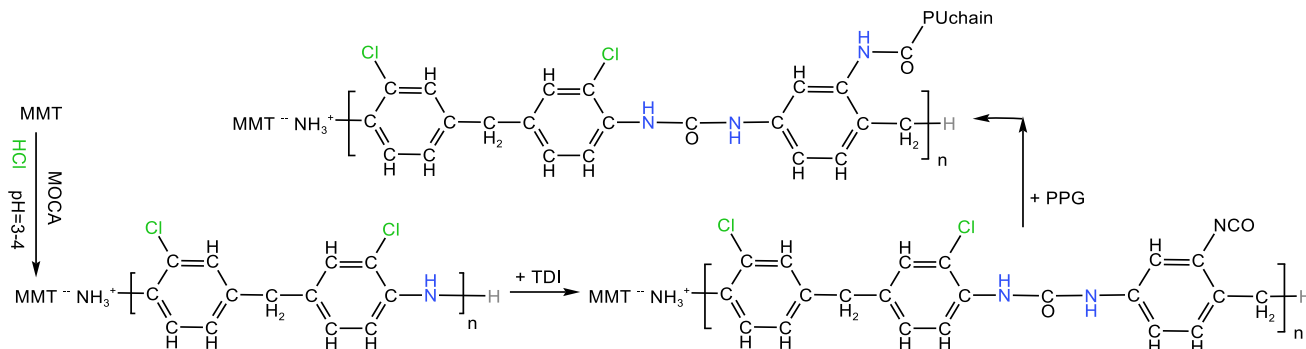
A második előállítási mód esetén, a montmorillonit a poliolba kerül bekeverésre és a polimerizáció úgy zajlik, hogy a filler már jelen van. Itt sokkal nagyobb eséllyel képződnek inklúziós vegyületek. A reakció általános sémáját, dietanol aminnal módosított O-MMT esetén TDI felhasználásával, az 21. ábra szemlélteti.



21. ábra – O-MMT – poliuretán kompozit szintézise⁵⁶

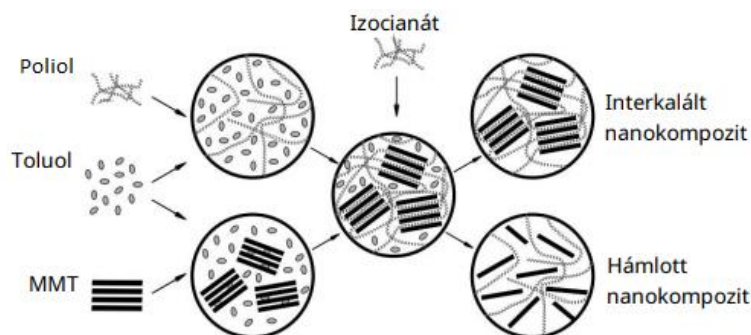
Az inklúziós vegyületeken alapuló kompozitok ezen előállítási módszerének elsődleges feltétele az O-MMT szerkezetének nyitása, a megfelelő nagyságú rétegek közti tér létrehozása. Ehhez az organofilizált montmorillonitot először egy diolban vagy a reakcióban részt vevő poliolban duzzasztják 5 órán keresztül, akár a többi komponens jelenlétében. Ezután sztoichiometrikus mennyiségben izocianátot adnak hozzá, a reakció pár perc alatt szobahőmérsékleten lezajlik. A keletkezett terméket DMF-ben szuszpendálják, majd vízben kicsapják és -35°C-on vákuumban szárítják, egy a liofilizáláshoz hasonló eljárás során. A reakció során 94 – 96 %-os hozamra számíthatunk.⁵⁶ Ebben az esetben az agyagásvány valós kémiai kötések által beépül a polimer mátrixba, módosítva a primer szerkezetet is.

Hasonló szintézis utat (22. ábra) mutatnak be J. Xiang és munkatársai, bisz metilén-orto-klor anilinnel módosítva a montmorillonitet, a keletkezett organofil agyagot pedig TDI-vel reagáltatva sikerül olyan reagenst létrehozni, amely képes poliollal kapcsolódva olyan PUR kompozitot létrehozni, amelybe integráltan valós kémiai kötással bele van foglalva a szerves rész.⁵⁹



22. ábra – Funkcionalizált agyagsvány beépítése PUR kompozitba

Ezen kompozitok mechanikai tulajdonságainak elemzésével az említett kutatók arra a következtetésre jutottak, hogy az O-MMT csökkenti a polimer üvegesedési hőmérsékletét és ugyanakkor növeli az elaszticitást és a nyomószilárdságot. Az értékelődés egyenes arányban nő a hozzáadott ásványi anyag mennyiséggel.⁵⁹ A kompozitok morfológiai szerkezetét KBr pasztillákban IR spektrométerrel, Röntgen-diffrakciós készülékkel, termogravimetriás módszerekkel, derivatográffal, DSC, SEM pásztázó elektronmikroszkóppal mérik. A mérések alapján a nanokompozitok szerkezete két véglet közt oszcillál, a hozzáadott nemes agyag mennyisége és szemcsemérete függvényében. Ha kis mennyiségű O-MMT található a kompozitban, alacsony szemcseméret tartományban, az ásvány exfoliált állapotban található, rétegekre szétesve. Nagyobb mennyiségek esetében viszont az exfoliálás mellett megtalálható a kompaktabb kristályszerkezet is amely inklúziós vegyületet alkot a poliuretán mátrix molekulaláncaival (23. ábra).



23. ábra – Poliuretán – O-MMT nanokompozit morfológiája⁶⁰

O-MMT hatása poliuretánokra

A kompozit anyagok előállításának egyik célja, olyan molekuláris struktúrák létrehozása, amelyek az egyszerű polimereknél jobb fizikai-kémiai tulajdonságokkal bírnak. Az említett nanokompozitok fizikai jellemzése, több mechanikai paraméter mérésével történik: keménység, elaszticitás, szakító szilárdság, hőállóság, vízelnyelés és hangszigetelő képesség.

Gaidukov és Maksimov, biopoliollal előállított merev PU kompozitokat vizsgálva 1, 3, 7 %-os organofilizált montmorillonit tartalommal, arra a következtetésre jutnak, hogy mindössze 1% O-MMT tartalom, 40 %-al növeli a poliuretán keménységét. A szervesetlen komponens koncentrációjának további növekedése mérsékeltebben emeli a keménységet, 7%-nál az érték duplázódik. A röntgen-pordiffraktométerrel végzett vizsgálat kimutatta, hogy alacsony koncentráció esetén a montmorillonit elsősorban hámlott állapotban található a polimer mátrixban, 1-2 % felett pedig megjelenik a kompakt szerkezet is.

A rugalmassági modulusz változását szintén vizsgálták mindhárom kompozitra, a hőmérséklet függvényében. Az 1%-os mintáknál 19 %-os növekedés volt tapasztalható, 3 % O-MMT pedig 55 %-al növelte meg a rugalmassági moduluszt. A szervesetlen komponens arányának növekedése egyre nagyobb hőállóságot biztosított. A növekedés nem áll lineáris összefüggésben az O-MMT tartalommal.

61

Más mechanikai tulajdonságok tekintetében Han és Cheng kutatásai bizonyítják, hogy az O-MMT jelenléte jelentősen növeli a szakító szilárdságot (5 % ásványtartalom, 42 %-al növelte az értékeket). Két szerves anyagot használtak organofilizáláshoz: cetil-trimetil-ammónium bromidot (CTAB) és amino unodekánsavat. Jelentős eltérést nem tapasztaltak a mechanikai tulajdonságok terén, de a rövidebb szénlánc valamivel jobb kompatibilitást biztosít.⁵⁷

A vízfelvétel mértéke, nagyban befolyásolja a poliuretánok felhasználhatóságát, a termék stabilitása csökken az abszorpció növekedésével. Különböző kompozitokat vizsgálva, mindegyik kompozit alacsonyabb vízfelvételt mutat a tiszta poliuretánhoz képest és a rendszer lassabban éri el az egyensúlyi állapotot. Vagyis az O-MMT jelenléte lassítja és gátolja a poliuretánok vízfelvételét. Továbbá a kompozitok vízfelvétele, függ az organofilizáló ágenstől. A hosszabb szénlánccal rendelkező CTAB-t tartalmazó kompozit lényegesen kevesebb vizet vesz fel.⁵⁷

1.6. Kompozit anyagok meghatározása és osztályozása

A disszertációban leírt kutatás alapja a fillerként alkalmazott ásványi anyagok hatásvizsgálata a poliuretán kompozitok előállításának folyamatában. A kompozitok nem újkeletű anyagok, öt évezredes sírok régészeti feltárásából már kerültek elő olyan kiégetett agyag tárgyak, amelyek szalmával voltak megerősítve. Ezek tartósságát már bizonyította az eltelt idő. De kompozitnak tekinthető a vályogtégla és a faágakkal megerősített döngölt földből készült töltés, vagy a vasbeton, szénszálas műanyag is.⁶³

Kompozitoknak nevezzük azokat a társított heterogén rendszereket, amelyeket legalább két anyag keverésével állítanak elő. Szűkebb értelemben, az additívokat tartalmazó polimerek gyűjtőneve. Az anyagtársítás, általában a kiindulási anyagok meghatározó tulajdonságainál jobb paraméterekkel rendelkező anyagot eredményez. Felhasználás tekintetében, a járműipar, építőipar, elektronika, gyógyászat és energetika alkotják a fő területeket.⁶⁴

Osztályozhatóak a kompozitok az előállítási eljárás alapján is.⁶⁵ Ez lehet kézi keverés, sajtolás, fröccsöntés, rétegelés, tekercselés vagy profilhúzás. A gyártás kivitelezhető folyamatos vagy sarzsos technológiával, *in situ* eljárással, amikor a felhasználás helyén állítják elő végső formában, vagy előzetes bekeveréssel és utólagos formázással. A komponensek morfológiája szerint lehet szemcsés, szálas, lemezes vagy réteges kompozit. Az összefüggően jelen levő fázist mátrixnak nevezzük, ebben diszpergálva található a többi komponens.⁶⁶ A kompozitok számos előnyös tulajdonsággal bírnak a tiszta anyagokhoz képest: jó hang és hőszigetelők, mechanikai tulajdonságaik jobbak a kiindulási anyagokénál, önsúlyuk általában csekély, élettartamuk hosszabb és ellenállóbbak a környezeti valamint felhasználásból eredő hatásoknak.

2. Vizsgálati módszerek, felhasznált anyagok

2.1. A bentonit-poliol premixek általános kondicionálása, mintaelőkészítés

A kutatás során természetes, szervesetlen töltőanyagok kerültek felhasználásra, ásványok, amelyek közt külön kategóriát alkotnak a nemesagyagok. Ezek közül a Kárpát-medence adottságai miatt, a bentonit lett kiválasztva részletes tanulmányozásra, mivel jelentős lelőhelyei vannak a

térseben és a rétegszilikátok környezetvédelmi és/vagy ökológiai lábnyom csökkentő potenciálja nincs kellőképpen kihasználva.

A kutatás során a Kárpát-medence bentonit típusai kerültek a kompozitokba, amelyek diverzitásuknak köszönhetően megfelelően reprezentálják a bentonitok alapvető típusait, de helyet kapott a Wyoming és a K10-es standard bentonit is (1. - táblázat).

1. táblázat – A vizsgált bentonit minták és lelőhelyeik

Sorszám	Bentonit típusa	Kódjel
1	Újvárosi nyers bentonit Szatmár megye, Románia	B1
2	Mutniki nyers bentonit Hnusta járás, Szlovákia	B2
3	Mádi aktivált bentonit BAZ megye, Magyarország	B3
4	Rákócziabányai nyers bentonit Nógrád megye, Magyarország	B4
5	Mádi öntödei ON70 aktivált bentonit BAZ megye, Magyarország	B5
6	Wyoming standard nyers bentonit, Wyoming állam, USA	B6
7	K10 tisztított Montmorillonit, Sigma Aldrich, Németország	MMT

A túlszártított bentonit kristályrácsa összeomlik, kaotikus krisztallitoknak adva helyet.⁶⁷ A túl nedves pedig képes vizet leadni és ezáltal befolyásolja a poliuretán hab előállításánál az eredeti receptúrában meghatározott víztartalmat. Emiatt a receptúrák kidolgozásánál nem bányanyers, de nem is teljesen száraz bentonitot alkalmaztam, hanem hosszabb kondicionálás után, az egyensúlyi nedvességtartalom elérését követően azt az értéket megtartva kerültek a mérések kivitelezésre, ami segít a folyamatok jobb megértésében és megőrzi a kristály eredeti szerkezeti formáját. Valamennyi bentonit és nem duzzadó ásvány részecskemérete egységesen 63 μ alatti volt, hogy az egyenlőtlen szemcseeloszlásból származó eredő különbségek ne zavarják a vizsgálatot.

A kiválasztott agyagásványok a FFP-303-as formulázott poliollal keverve kerültek be a kompozitokba egy napot hagyva duzzadásra, interakcióra. A mennyiségek úgy voltak meghatározva, hogy a TR-4040 márkanevű MDI alapú izocianáttal történő keverés után, a kompozit, pontosan 1, 3, 5, 10, 20 % ásványi anyagot tartalmazzon. A reológiai méréseknél egy 15% bentonitet tartalmazó mintasort is használtam, az érzékenyebb paraméterek és folyamatok jobb nyomonkövetése végett. A PUR hab gyártása 1-es izocianát indexszel, sztöchiometrikus adagolással történt, 37,5 g poliollhoz adagolva 22,5 g izocianátot. A hab stabilizálása Tegostab B4113 emulgeátorral történt, katalizátorként DABCO 33LV kereskedelmi elnevezésű vegyszerkeveréket használtam, amelyik 33% trietilén diamint és 67% dipropilén glikolt

tartalmaz. Térhálósítóként Rokopolt, lánchosszabítóként DEOA 85 dietanolamin oldatot használtam, a katalitikus hatás fokozására pedig bis-(2-dimetilaminoetil)éter molekulát, a Hunstman vállalat Jeffcat ZF 22 márkájú alacsony VOC emissziós katalizátorát. A választott katalizátorrendszer az izocianát-víz (habosodási) és az izocianát-poliol (gélképzési) reakciók egyensúlyban tartását szolgálja. Míg a DABCO 33LV általános katalitikus hatást biztosít, a DEOA 85 mint térhálósító és lánchosszabbító adalék a polimer mátrix mechanikai integritását és a gélképződési sebességet növeli. Ezzel szemben a JEFFCAT ZF-22 mint specifikus habosító-katalizátor, a CO₂ képződés sebességét szabályozza, biztosítva az optimális cellastruktúrát. A két komponens együttes alkalmazása teszi lehetővé a habképzési kinetika finomhangolását, miközben az alacsony VOC-emissziós profil is megőrizhető.

A kompozit előállításához OHOUS Explorer analitikai mérleget és általános, üveg laboreszközöket használtam.

2.2 Foamat mérések

Az első és legfontosabb mérés, amit a kompozitok stabilitása illetve képződése szempontjából mérvadónak tartottam, az a habképződés vizsgálata. Ez a kísérlet szolgáltat alapvető adatokat a habok integritása, növekedési sebessége és stabilitása szempontjából. Az ezt követő további vizsgálatok két fontos irányban folytak. Az első irány, a miértek kiderítésére szolgált: milyen kölcsönhatások, kémiai és/vagy fizikai folyamatok befolyásolják a habok képződését. Ahhoz, hogy a jelenségek okát felderítsük többek között az alapvető fizikai-kémiai paraméterek felmérését kell elvégeznünk, ezt pedig XRD – Röntgen diffrakciós elemzés, FTIR – infravörös spektroszkópia, bentonitok ioncserélő kapacitásának meghatározása, Zeta-potenciál mérése, Brunauer-Emmet-Teller szorpciós analízis, derivatográfia, felületi feszültség meghatározása, elektronmikroszkópia és a reológiai profil meghatározásának a segítségével értük el. A második irány, pedig a keletkezett kompozitok tulajdonságainak a vizsgálata, azt a kérdést állítva a középpontba, hogy a látott jelenségek milyen tulajdonságokat eredményeznek (mechanikai és akusztikai mérések). Végül pedig a kettő ötvözéséből, kiderül, hogy hogyan tudunk egy bizonyos tulajdonságra hatni, milyen feltételek mellett állítható elő egy adott tulajdonsággal bíró kompozit.

A kutatás során, az adalékolás szempontjából 1-20 %-ig (a továbbiakban minden % m/m azaz tömegszázalékot jelent) terjedő értéktartományban voltak szintetizálva poliuretán-bentonit kompozitok és habvizsgáló rendszer segítségével elemeztem a PUR kompozitok képződési reakciójának

dinamikáját. A FOAMAT 285 készülék (24. ábra) egy radaros habemelkedés mérő műszer, amely félautomata módon követi a bemérés lépéseit, és a feldolgozott adatok alapján kiértékeli a habemelkedést, annak végső magasságát, illetve visszaköveti a reakciósebességet.



24. ábra – Foamat habvizsgáló berendezés

A készülék gyártója a Format Messtechnik GmbH. A habosodás fázisai és a keletkezett habok sűrűsége, illetve a belső hőmérséklet változása az ASTM D 7487-18 illetve EN 14315-1(Annex E) szabványok alapján történt. A radaros szenzor által mért adatok a rendszerhez csatolt számítógéphez futnak be, amely feldolgozza és grafikusán ábrázolja a reakció fő jellemzőit. A rendszer mérési ideje 240 s-ra volt állítva, ezalatt mértem a habok emelkedését, a reakció sebességet, a képződött hab kezdeti és végső sűrűségét, a habmagasságot és a reakció sebesség maximumát.⁶⁸ A kísérletekhez 1 liter térfogatú 115 mm felső átmérőjű és 83 mm alsó átmérőjű műanyag pohár volt használva, a reprodukálhatóság érdekében.

2.3. Alapvető fizikai-kémiai paraméterek jellemzése

Az eltérő bentonit-PUR hab interakciók természetének kiderítéséhez, elengedhetetlenül szükséges az agyagásványok jellemzése úgy fizikai - kémiai, mint szerkezeti szempontból. Az ásványok fizikai paraméterei szoros összeköttetésben állnak kémiai szerkezetükkel és krisztallográfiai tulajdonságaikkal, aminek következtében az általános jellemzők ismerete jelentősen hozzájárul a kölcsönhatások megértéséhez.

A kísérletek során meghatározásra került a bentonitok egyensúlyi nedvesség tartalma, pH-ja és bentonit száma a STAS 3624/74-es szabvány alapján⁶⁹.

A bentonit mintákat előzőleg 105 °C-on 24 órán át szárítottam, majd egy hétig szobahőmérséklet körül (20-22 °C) 50 % nedvességtartalmú levegőn hagyva újamértem a nedvességtartalmat. A méréshez exszikátorban tartott, előzetesen állandó tömegig kiszárított óraüveget használtam és Sartorius szárítómérleg segítségével határoztam meg az egyensúlyi nedvességtartalmat. A pH-t, 10 g száraz bentonitot 100 ml desztillált vízben szuszpendálva VWR pHenomenal 1100L pH-mérővel, kombinált elektróda segítségével mértem meg.⁷⁰

A bentonitszám, egy duzzadást jelző paraméter. Meghatározásához, 1 g bentonitot keverünk el beosztásos kémcsőben 15 ml vízzel.⁷¹ A homogén szuszpenziót 24 órán át üleptjük, majd leolvassuk a keletkezett gél mennyiségét. Ezt a térfogatot az elegy eredeti teljes térfogatával (15 ml) osztva, százalékban fejezzük ki a bentonitszám értékét.⁷² Minél nagyobb ez az érték, annál jobb az ásvány duzzadóképesége. $B_{sz} = 100 \text{ (gél térfogata ml)} / 15 \text{ ml}$.

2.4. Röntgendiffrakciós (XRD) elemzés

Az agyagásványokat három nagy családba sorolják, a rétegek ismétlődő távolsága szerint lehetnek 7, 10 vagy 14 Å-sek, tetraéderes (Si) és/vagy oktaéderes (Al, Ni, Mg, Ca, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn, Na, K) elrendeződéssel. A filoszilikátok, mint például a bentonit is, mikrokristályok, hatszögletű lemezek vagy mikroszálak formájában vannak jelen (pl. halloysite, kaolinit, montmorillonit, illit, glaukonit, klorit, különféle szmektitok, vermikulitok). A rétegek közti térben amelynek nagyságát az alaprács-periódussal jellemezzük, víz és ionok kötődhetnek meg. Ennek eredményeként a rétegek közötti távolság változhat, ezért az ásvány hidratálódásra (duzzadásra) vagy kiszáradásra (összehúzódásra) hajlamos.⁷³

Az anyagok azonosítására és/vagy elemzésére alkalmazott egyik legfontosabb módszer a röntgendiffrakciós elemzés. Kristályos és amorf szilárd anyagok, folyadékok, illetve gázok vizsgálatára többféle röntgendiffrakciós módszer létezik.⁷⁴ Kristályos anyagok esetén, a leggyakoribb módszerek, az ún. egykristályos és a pordiffrakciós analízis, amelyek közül az utóbbit alkalmaztam. Az XRD technikában, kulcsfontosságú lépés a minta előkészítése.⁷⁵ Az eljárás egyik előnye, hogy nagyon kis mennyiségű minta szükséges és az elemzés nem destruktív. A gyakorlatban, alapjában véve, két technikával találkozhatunk, dezorientált, vagy orientált mintaelőkészítéssel.

A vizsgált agyagásványból reprezentatív mintát veszünk, amit szárítunk majd nagyon tiszta (laboratóriumi) körülmények között, dörzsmozsárban porítunk. A végső szemcseméretet achát mozsár

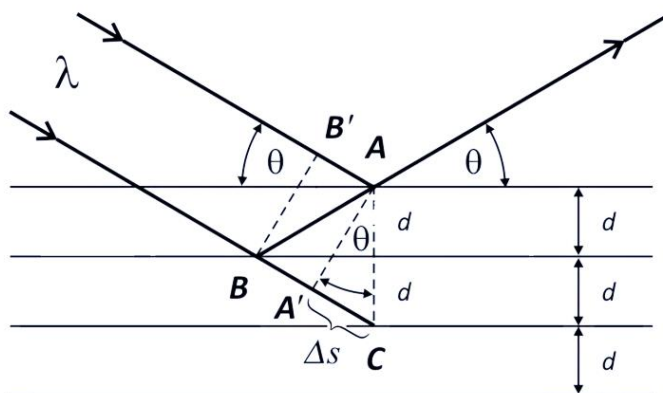
felhasználásával érjük el. A port egy rozsdamentes acél mintatartóban helyezük el, Eppendorf cső segítségével és egy polírozott üveglappal egy az alappal párhuzamos sík felületet alakítunk ki. A kristályok dezorientált homogén elhelyezkedése és a mintatartó forgása, lehetővé teszi a diffrakciós síkok pontos felmérését.⁷⁶

Az orientált minták készítése esetén a különböző filoszilikátok megkülönböztetése a cél. A mintát vízben szuszpendáljuk, majd adott ideig üleptítjük és a felső folyadék fázis dekantálásával csak a 2 µm alatti frakciót nyerjük vissza, amelyet „tisztá” agyagfázist tartalmazó frakciónak tekintenek. Ezt az oldatban lévő frakciót ezután üveglemezre helyezük, majd szárítjuk. A szárítás során a lamellás agyag részecskék a kristálytani (001) síkjuknak megfelelően orientálódnak. Amikor ezt a lemezt XRD analízisnek vetik alá, csak a 001 bázisvonalakat kapjuk meg (vagyis 001, 002 stb.). Ezek jellemzik az agyagásványokat.

A röntgensugarak az agyagásvány kristályokon áthaladva diffrakciót szenvednek, mivel hullámhosszuk összemérhető a rétegek közötti távolsággal. A szabályos kristálysíkokon interferencia csak bizonyos irányokban lehetséges, egyéb irányokban kioltódnak a hullámok. Az intenzitás növekedésének geometriai feltételét a Bragg-egyenlet határozza meg, amely leírja a röntgensugárzás hullámhossza (λ), a rétegek közötti távolság (d) és a beesési diffrakciós szög (θ) közötti összefüggést:

$$m \lambda = 2d \sin \theta$$

ahol az „m” a diffrakció rendűségét jelöli, az 25. ábra illusztrációja szerint. Az interferáló hullámok útkülönbsége egyenlő a hullámhossz többszörösével: $\Delta s = m\lambda = 2d \sin \theta$



25. ábra – Röntgen sugárzás diffrakciója kristálysíkon⁷⁷

Az XRD röntgensugarainak kölcsönhatási pontjai elsősorban az atomok elektronjai. A sugárzás fotonjainak egy része ütközik az elektronokkal, és eltérnek az eredeti haladási irányuktól. Az ütközések következtében az atom elektronfelhője másodlagos sugárforrásként viselkedik, a gerjesztett elektronok magasabb energia szintre kerülnek majd visszakerülnek az eredeti pályára és minden irányába sugároznak röntgenfotonokat.

A jelenséget röntgen szórásnak nevezzük.⁷⁷ Ha a sugarak nem veszítenek energiájukból, a szórás rugalmas, úgynevezett Thompson-féle szórás. Ha a sugarak energiájának nagy részét az elektron felveszi, akkor rugalmatlan Compton-féle szórással állunk szemben. Az XRD kísérletekben csak a rugalmas szórást vizsgáljuk. A kristályok röntgendiffrakciós vizsgálatához alkalmazható hullámhossz tartományt a kristályok rácsállandója (d) határozza meg. Tipikus értéktartománya a néhány 10^{-10} m körül van. A röntgensugarak hullámhossz tartománya hozzávetőlegesen 10^{-10} - 10^{-13} m.

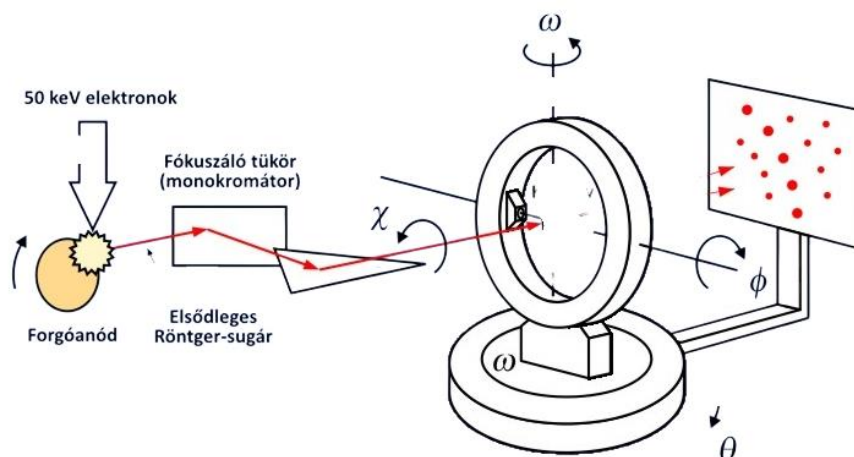
A mintaelőkészítésen túl, a röntgendiffraktometriás felvétel készítése alapvetően két koncepció mentén kivitelezhető:

A *Bragg-koncepció* monokromatikus sugárzást használ, ami polikristályos anyagok vizsgálatára alkalmas. Porminták XRD vizsgálatánál nagyszámú sok apró 10-50 μm alatti szemcsét helyezünk a mintatartóba (pl. üvegapilláris, inox, vagy üveglemez). A diffraktogramm rögzítéséhez monokromatikus (egy hullámhosszú) röntgensugárzást használunk (leginkább Cu $K\alpha$ 0,15418 nm vagy Co forrást). A nagyszámú, rendezetlen kristályszemcse miatt sokféle orientáció van, tehát elegendő a beesési szöget változtatni a goniométerben („egykörös goniométer”).

Minden szögénél lesz olyan kristályrész, amelyre vonatkozóan éppen teljesül a Bragg-feltétel, de a reflexiók eredője csak meghatározott irányokban ad kimagasló intenzitásokat amelyeket a detektor felfoghat.

A *Laue-koncepció* egy folytonos (szélessávú) röntgensugárzási spektrumot használ és leginkább monokristályos anyagokra alkalmazzák.⁷⁸ Ebben az elrendezésben a hordozóra rögzített minta monokromátorként működik.

Csak azokra a hullámhosszúságokra kapunk reflexiót a tér egy bizonyos irányában, amelyekre vonatkozóan igaz a Bragg-feltétel. Az optikai berendezés ilyenkor egy négykörös goniométer, amint a 26. ábrán szerepel.



26. ábra – Röntgensugarak diffrakciója monokristályon, goniométeres elrendezésben⁷⁸

A polikristályos XRD főleg egyszerűbb kristályok vizsgálatára alkalmas, de sokféle gyakorlati információt szolgáltat:

- a) kristályszerkezet besorolása a Bravias-rendszerbe,
- b) a vegyület azonosítása, jellegzetes spektrum csúcsok alapján, adatbázisokban való kereséssel (pl. Hanawalt-index, PDF= Powder Diffraction File),
- c) granulometriás mérési információkat ad, mivel a csúcsok félértékszélessége fordítottan arányos a krisztallitok méretével

Az egykristály diffrakciós kísérletek során összetett, iteratív, szerkezeti modellből kiinduló kiértékelési eljárásokat kell alkalmazni a szerkezet meghatározásához, amelyek a megfigyelt diffrakciós mintázat modellezésével elektron-sűrűség eloszlási térképek alapján működnek. Ezek a szerkezet szimmetriájára, a szóró atomok rendszámára, egymástól mért távolságára vonatkozóan adnak információt. A szerkezeti modellezést elősegíti, hogy egy kísérletből általában nagyszámú adat áll rendelkezésre, ami többszörösen „túlhatarozza” a matematikai problémát. A szerkezet vizualizációjakor ellipszoidokkal jelezhető az atomok termikus agitációja. Az egykristály XRD teljes szerkezetmeghatározást tesz lehetővé, a kötéstávolságok és a kötésszögek is pontosan kiszámíthatóak.⁷⁹

A vizsgált bentonitok jellemzésére polikristályos eljárást alkalmaztam, a bentonit mintákat szárítószekrényben 105 °C-on állandó tömegig szárítottam, mozsárban leőröltem, majd átszitáltam és a 63 μ alatti frakciót achát mozsárban finomőröltem. Az átlagos szemcseméret 20 – 45 μ lett. Az őrlött finomított agyag Eppendorf csövekbe került légmentesen lezárva, majd rozsdamentes acél

mintatartóban csiszolt üveglappal applatizálva, forgás alatt diffraktometriás elemzésnek vettem alá 1,54060 nm hullámhosszon.

2.5. Infravörös spektroszkópia (FTIR)

Az infravörös spektroszkópia, mint a rezgési spektroszkópia egyik formája, az IR sugárzás visszaverésén, elnyelésén vagy kibocsátásán alapul. A hullámhossz tartomány, 780 nm – 1000 μm közt definiálható, 10 cm^{-1} –12 500 cm^{-1} hullámszámmal. Egy N atomból álló molekulának 3N–6 egymástól független rezgése van (lineáris molekula esetében 3N–5). Tehát minden atom a térben 3 irányba mozoghat szabadon. A független rezgéseket normálrezgéseknek nevezzük. A normálrezgések során az egész molekula ugyanazzal a frekvenciával rezeg, ezt a frekvenciát hívjuk normálfrekvenciának. A molekulákat felépítő atomok egymáshoz képest rugalmasan elmozdulhatnak, kötéseik mentén rezeghetnek, a hosszabb molekulák hajladozhatnak, kötéseik körül elfordulhatnak. Ezek a mozgások, természetesen kvantáltak, tehát csak determinált energiaadagokban változhatnak. Ezen mozgások kvantumenergiái a különböző infravörös sugárzások fotonjainak energiájával egyenlőek. Az említett periodikus mozgások frekvenciája és energiája, az atomokat összekötő erőtől, a kémiai kötés típusától, és a mozgásban résztvevő atomok tömegétől függ.⁸⁰ Vagyis az adott atomok között létrejövő kötéstípusokhoz néhány karakterisztikus energia tartozik, melyeket infravörös technikával megmérhetünk. Ezek a mérések képezik az IR spektroszkópia alapját. A rezgések típusai:

- vegyértékrezgés (kötésnyúlás) – két atom közötti kötés nyúlik illetve rövidül. Nagy energiájú (stretching).
- deformációs rezgések – a kötéstávolság nem változik csak a kötésszög. Ollózó (síkbeli aszimmetrikus), kaszáló (síkbeli szimmetrikus), síkra merőleges szimmetrikus, síkra merőleges aszimmetrikus és a térbeli torziós szög megváltozásával járó rezgések.

A mérések elvégzésére az XRD-nél már említett minta előkészítési módszert használtam, interferométert alkalmazó Fourier-transzformációs Brucker spektroszkóppal, ATR feltét segítségével szilárd fázisban végeztem a spektrum felvételét.⁸¹

2.6. Ioncserélő kapacitás meghatározása

Az agyagásványokat, meghatározó rétegeik változása szerint három nagy csoportba osztják⁸².

I.) 1: 1 vagy TO agyagásványok. Ezek egy tetraéderesrétegből és egy oktaéderes rétegből állnak. Általában 7 Å méretűek (TO + interlameláris tér). Az oktaéderes réteg jellegétől függően megkülönböztetünk dioktaéderes TO (brucit, $\text{Mg}(\text{OH})_2$) és trioktaéderes TO agyagokat (ibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$).

II.) 2: 1 vagy TOT agyagásványok. Ezek két tetraéderes rétegből állnak, amelyek között egy oktaéderes réteg foglal helyet. Az ásvány típusától függően méretük 10 Å és 18 Å között van (TOT + interlameláris tér). A TO ásványokhoz hasonlóan itt is megkülönböztetünk dioktaéderes és trioktaéderes TOT agyagokat.

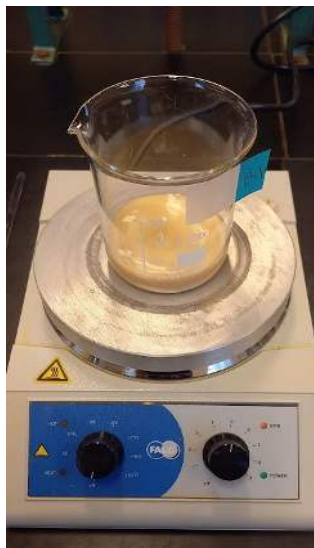
III.) 2: 1: 1 vagy TOT: O agyagásványok. Ezek két tetraéderes rétegből állnak, amelyek egy oktaéderes réteget fognak közre, az interlameláris teret pedig egy oktaéder lap tölti ki. Ennek az oktaéderes közbeeső lamellának ugyanaz a szerkezete, mint a brucitnak, ebben az esetben brucit lapról beszélünk. A 2: 1: 1 agyagásványok jellegzetes mérete általában 14 Å (TOT + O). Felosztásuk az oktaéderréteg és a brucit dioktaéderes vagy trioktaéderes formája szerint történik.

Ezen ásványok jelentős többségében a rétegek negatív töltéssel rendelkeznek. Ennek kompenzálására az interlameláris térben, pozitív ionok foglalnak helyet. Ezek az ionok mobilisak, lecserélhetőek. Minden ásványra jellemző az ioncserélő kapacitás vagy IEC (Ion Exchange Capacity) érték. Meghatározására a Mechlich módszert használtam, egy kationos festék, metilénkék abszorpcióját mérve.⁸³ Módszertanilag az analízis, az MSZ EN 933-9 szabvány szerint történik⁸⁴. A STAS 3624/74-es szabvány, összefüggést határoz meg, a metilénkék retenciója és a kation cserélő kapacitás között⁶⁹. Mivel a metilénkék molekula vizes oldatban egyszeresen pozitív töltésű kationná (MB^+) disszociál, a rácsfelületen és a rétegek közötti térben található mozgékony kationokat (pl. Na^+ , Ca^{2+}) 1:1 töltésarányban váltja fel (szorítja ki). Amikor a metilénkék oldatot az agyagásványhoz adagolom, a negatív töltésű szilikátrétegek elektrosztatikusan vonzzák a kationos festéket. A folyamat addig tart, amíg az agyag összes negatív töltéshelye (ioncserélő kapacitása) telítődik metilénkéekkel. Az MSZ EN 933-9 szabvány szerinti titrálásnál ezt a pontot a szűrőpapíron megjelenő állandó kék udvar jelzi, ez a végpont.

Az IEC érték meghatározásához három oldatot kell készíteni. Az első a festék oldat, amelyhez 3,74 g szárított metilénkéket oldottam 1000 ml desztillált vízben. A második egy 5N-os kénsav oldat és a harmadik egy 3%-os hidrogén peroxid oldat. Az agyagásványokból szuszpenzió készült, 6 g szárított bentonitot keverve el mérőlombikban 100 ml-re hígítva desztillált vízzel. A szuszpenziót 24 órán át mágneses keverővel stabilizáltam, ebből 2 cm³ mintát egy 200 ml-es Erlenmeyer lombikba

tettem. Ehhez 15 ml hidrogén peroxid oldatot adtam és 0,5 ml 5N kénsavat. A térfogatot kiegészítettem 50 ml-re és 4 percen át gázégőn forraltam.

A még meleg oldatot fűtéses mágneses keverőre helyezve 60 – 70 °C-on titráltam (27-es ábra) 1 – 1 ml metilénkék oldat hozzáadásával. Két perc várakozás után az oldatból egy üvegbot segítségével egy cseppnyi mintát vettem és szűrőpappírra helyeztem.



27. ábra – Bentonit szuszpenzió metilinkékes titrálása

Amíg a csepp kontúrja jól körül határolt, addig az agyagásvány képes metilénkéket megkötni a felületén. Tehát folytattam a festékoldat hozzáadását, két perces várakozási intervallumokat tartva. Amint a csepp körül tartósan megjelenik egy diffúz metilénkék oldat kontúr, az a titrálás végpontját jelzi. Még két – három ponttal túlhaladva az ekvivalencia pontot megbizonyosodtam, hogy valóban elértem azt a határt, ahol az agyag már nem tud több festéket immobilizálni.

2.7. Zeta-potenciál mérése

A poliol-bentonit keverék egy polidiszperz rendszer amely nem, vagy csak részben nevezhető kolloidnak mivel a bentonit részecskemérete az előkészítés során 63 μ alatti. Ez az érték azonban csak egy felső korlát és biztosan találhatóak a diszperzióban olyan részecskék amelyek átmérő szempontjából a 0,001 – 1 μ tartományba esnek tehát kolloid állapotba hozhatóak. Vagyis ennek a polidiszperz rendszernek vannak kolloidokra jellemző tulajdonságai.⁸⁵

A kolloid rendszer stabilitása a Zeta-potenciál mérésével jellemezhető.⁸⁶ Bár a zeta-potenciál elméletileg apoláris közegekben is értelmezhető és mérhető, a kolloid rendszerek stabilitásának vizsgálata során a legkönnyebben mérhető elektromos kettős réteg poláris (vizes) fázisban alakul ki. Az értékeket vizes közegben mértem, egy a 28.-as ábrán látható Anton Paar DLS készülékkel 1%-os szuszpenzióban 20 °C-on, 24 óra folyamatos keverés és kondicionálás után.⁸⁷



28. ábra – Anton Paar DLS készülék

2.8. Brunauer-Emmet-Teller szorpciós analízis

A poliuretán kompozitokban használt töltőanyagok interakcióinak vizsgálatában fontos szerepe lehet a fajlagos felületnek. Általában a szilárd porózus részecskék felületének nagyságát gáz-adszorpcióval mérik, monomolekuláris réteggel borítva be az előzőleg melegített és magas vákuumban gáztalanított mintát. A mérések kivitelezésére egy amerikai gyártmányú (29. ábra) porozimétert használtam, amely alkalmas a bentonitok fajlagos felületének meghatározására és a gázadszorpciós izotermák felvételére⁸⁸.

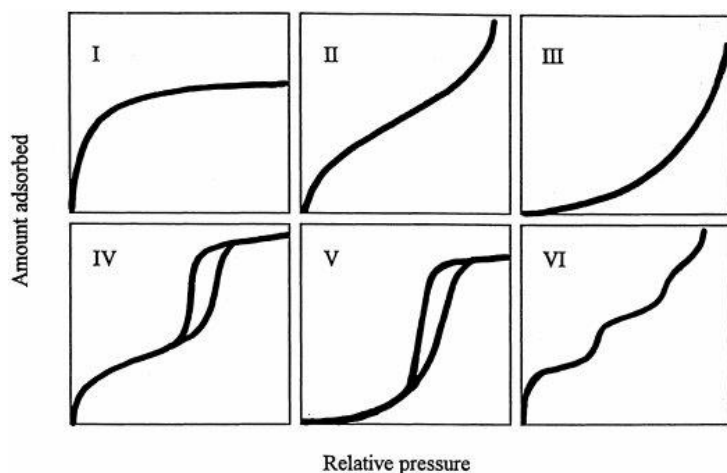
Az alkalmazott készülék ideális nagy pontosságú mérésekhez mikropórusos (0,35–2 nm) és mezopórusos (2–50 nm) tartományban. A mérés a felületi adszorpció kvantifikálásán alapul, Brunauer-Emmet-Teller gázadszorpciós módszere alapján.⁸⁹



29. ábra – Micromeritics ASAP 2020 készülék

A mintát magas vákuumnak kitéve gáztalanítjuk, majd ezt követően a bevezetett gáz nyomáscsökkenése alapján következtetünk az adszorpció mértékére, amely összefüggésben áll a minta porozitásával. Az adszorpció mértékének, az egységnyi tömegű minta által megkötött gáz abszolút vagy többlet mennyiségét tekintjük. A méréseket állandó hőmérsékleten végezzük. Ennek biztosítására CO₂ esetén jeget, N₂ esetén folyékony nitrogént használunk. Az egyensúlyi gáznyomás függvényében állandó hőmérsékleten követjük nyomon az adszorbeált mennyiséget. Ezt az összefüggést nevezzük adszorpciós izotermának. Ha a telítettség elérése után visszafordulunk szisztematikusan csökkentve a nyomást, deszorpciós izotermát kapunk. Amennyiben a két izoterma azonos, a folyamat reverzibilis, ha az útvonal más, hiszterézis jelenik meg, ha pedig nincs deszorpció, a folyamat irreverzibilis. A készülék segítségével többféle adatfeldolgozási mód közül választhatunk, az adatokból Langmuir, Dubinin-Astakhov, vagy akár más modell segítségével is feldolgozhatjuk a mérési eredményeket. A mérés nem destruktív eljárás, a minta további elemzések elvégzésére is rendelkezésre áll.⁹⁰

Póruseloszlás szempontjából a szilárd anyagok gázadszorpciója nagyban függ a pórusszerkezetüktől⁹¹. Méret alapján a következő pórustípusok különböztethetők meg:
 Mikropórusok: < 2 nm – jellemző rájuk a nagy fajlagos felület. Nincs jelentős kapilláris kondenzáció.
 Mezopórusok: 2–50 nm esetében kapilláris kondenzáció léphet fel (Kelvin-egyenlet)
 Makropórusok: > 50 nm – Az adszorpció főként a pórusfalakon történik.
 A pórusokat a felvett izotermák eltérő régióiban detektáljuk (30. ábra).



30. ábra – Specifikus izotermák és pórus detektálási tartományok ⁹²

Az izotermák típusait bemutató 30. ábrán a következő jellegzetes görbék figyelhetők meg:

I. típus (Langmuir-típusú) – Mikropórusos kis felülettel rendelkező anyagokra jellemző. Meredek emelkedés kis relatív nyomáson ($p/p_0 < 0,1$), majd telítődés következik be. Tipikus illesztése Dubinin-Raduskevich (DR) vagy Dubinin-Astakhov (DA).

II. típus – Nem porózus vagy makropórusos felületek esetében jelenik meg. Monoréteg képződés után több réteg alakul ki, ebben az esetben nincs éles telítési pont.

III. típus – Gyenge adszorpciós kölcsönhatás miatt kialakuló konvex izoterma; nincs világos monoréteg-telítődés. Gyenge szilárd fázis-gáz kölcsönhatásra jellemző.

IV. típus – Mezopórusos anyagokra jellemző. Monoréteg adszorpció alakul ki elsődlegesen, majd több rétegűre vált és kapilláris kondenzáció jelenik meg a mezopórusokban. Tartalmaz hiszterézist, amely a pórusok töltési/ürítési idejének különbségéből adódik. Tipikus illesztése BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

V. típus – Mezopórusos szerkezet esetében gyenge kölcsönhatással bíró molekulák izotermája. Ritka, rokonjelenség a III. típussal, de tartalmaz hiszterézist.

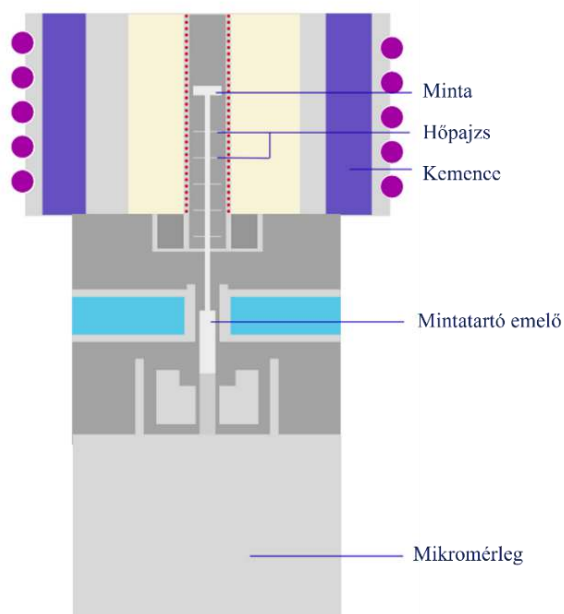
VI. típus – Réteges adszorpció lépcsőkkel. Ez a típus uniform, homogén nem porózus felületeken, a rétegeképződéseket jeleníti meg. Általában két vagy három ilyen réteg rakódik a részecskék felületére.

Az agyagásványok esetében általában az első típusú ún. Langmuir-izoterma írja le a jellemző viselkedést. A méréseket széndioxiddal végeztem.⁹³ A hőtartó termoszban hűtőközegként tört jeget használtam. Ebbe került a mintatartócső az adszorpció alatt. A mérések kivitelezéséhez változó tömegű

de 1 g alatti szárított mennyiségű agyagot használtam. A részecskeeloszlás $63\ \mu$ alatti, uniformizált, minden minta esetében. A vákuumot többlépcsős olaj és turbomolekuláris szivattyú biztosította. A mintákat először gáztalanítottam majd termosztatálás alatt végeztem el a szorpciós kísérletet.

2.9. Derivatográfia

A nyers bentonitokat és az elkészített habokat termogravimetriás módszerrel is elemeztem. A termogravimetria (TG) olyan mérési módszer (31. ábra), amely során a minta tömegét a hőmérséklet vagy az idő függvényében mérik és regisztrálják szabályozott atmoszférában. A TGA készülékek hőmérséklet-tartománya általában a környezeti hőmérséklettől $1000\ ^\circ\text{C}$ -ig vagy magasabb hőmérsékletig is terjedhet, ami megfelelő tartomány a polimerek elemzéséhez.⁹⁴ A mérleg körül áramló öblítőgáz inert (pl. nitrogén), oxidáló (pl. levegő vagy oxigén), vagy redukáló (pl. formázógáz, amely 8–10% hidrogént tartalmaz nitrogénben) atmoszférát hoz létre. A tömegvesztés a víz, az illékony komponensek, maradvány segédanyagok vagy alacsony molekulatömegű adalékok távozásának tudható be, illetve magasabb hőmérséklet tartományban a bomlási és/vagy oxidációs folyamatok eredménye.⁹⁵



31. ábra Termogravimetriás műszer elvi szerkezeti felépítése⁹⁶

A vizsgálatok során a rendszerbe 20 ml/perc térfogatárammal adagoltam nitrogén védőgázt. A berendezés kiindulási hőmérséklete $35\ ^\circ\text{C}$ volt és $10\ ^\circ\text{C}/\text{perc}$ sebességgel melegítettem $800\ ^\circ\text{C}$ -ig.

2.10. Felületi feszültség meghatározása

A poliol-bentonit premix rendszer felületi feszültségének mérése azért fontos, mert ez a paraméter jelentősen befolyásolja a hab képződési sebességét, valamint feltétele is a hab stabilitásának. Ennek mérésére, Biolin Scientific Sigma tenziométert (32. ábra) használtam, amely egy nagyon érzékeny mérleg és azt az erőt méri, amely egy Du Noüy-gyűrű, vagy egy Wilhelmy-plate nevű standard platinalemez folyadékfelszíntől történő elválasztásához szükséges.⁹⁷



32. ábra – Biolin tenziométer, felületi feszültség méréséhez

A Biolin készülékhez Wilhelmy lemezt használtam. A felületi feszültség méréséhez a készülék mérőcellájába 37,5 g poliólt mértem be. Ehhez adagoltam a különböző bentonitokat, egyre nagyobb mennyiségben, a receptúrában meghatározott értékek eléréséig. A rendszer termosztatálását egy Lauda recirkulációs ultratermosztát biztosította 20 fokra állítva.⁹⁸

2.11. Elektronmikroszkópia

Hagyományos mikroszkópia segítségével az anyagszerkezetet csak korlátozottan lehet vizsgálni. Mikroszkópiában az egyik alapvető paraméter, a numerikus apertura (NA), amely dimenzió nélküli számként írja le, hogy a lencse milyen szögben képes összegyűjteni a fényt, illetve milyen részletességgel képes a mintát megjeleníteni.

$$NA = n \cdot \sin(\theta)$$

Ahol n , a közeg törésmutatója (pl. levegő: 1, víz: 1,33, olaj: 1,51), θ pedig a maximális fénygyűjtési szög fele. Fénymikroszkópok esetén a numerikus apertúra értéke nehezen növelhető 1 fölé, a legjobb esetben is csak 1,2 lehet. Az Abbé-féle egyenlet a feloldóképességet (d) írja le az apertúra függvényében:

$$d \approx \frac{0.6\lambda}{n \sin \alpha} = \frac{0.6\lambda}{NA}$$

Ennek alapján a feloldóképességet jelentősen befolyásolja a hullámhossz. A látható fény határa 400 nm, ami nem tesz lehetővé 200 nm-nél nagyobb nagyítást. Ez az optikai mikroszkópok felbontási képességének alsó határa. A mikroszkópius világ behatóbb tanulmányozására szükség volt egy olyan részecskenyaláb alkalmazására, amelynél a hullámhossz és apertúra értékei kevésbé korlátozottak. Mivel az elektron sugárnyaláb rendelkezik ezen tulajdonságokkal, az elektronmikroszkópok fejlődésnek indultak, két fő irányelv mentén.

A TEM – Transmission Electron Microscopy, egy 100-500 nm vastagságú réteget világít át, és a párhuzamos képalkotással azonnal megjeleníti a képet egy elektromágneses lencserendszer segítségével.

A SEM – Scanning Electron Microscopy, egy későbbi fejlesztés és ebben az esetben egy letapogató elektronsugár által generált részecskék visszaverődései hozzák létre pontról pontra a képet. Előnye, hogy nem szükséges vékonyítás és elemtérképet is létre lehet hozni, viszont várni kell a képalkotásra.⁹⁹A bentonit és kompozit habmintákról a felvételeket, Jeol 2100 pásztázó elektronmikroszkóppal (33. ábra) készítettük 15000 V feszültséget alkalmazva, 200, 1000 és 1500-szoros nagyításban. A képek feldolgozására, Jana 2000-es software-t használtam.¹⁰⁰



33. ábra – Jeol 2100 elektronmikroszkóp

2.12. Polioli - ásványi anyag premixek reológiai jellemzése

2.12.1. Reológiai jellemzés rotációs viszkoziméter segítségével

A poliuretán-bentonit kompozitok szintézisének kémiai aspektusain túl figyelembe kell vennünk azt a tényt, hogy a rendszer növekedésének van egy fizikai oldala, a hab növekedése nem csak kémiai, hanem fizikai tényezők összességén is múlik. A habképződés egy fizikai folyamat. Gáz képződik, cellák alakulnak ki, ezek falai pedig meg kell tartsák a képződő struktúrát, a kezdeti időszakban folyadék állapotból megy át a rendszer a gélesedésen keresztül egy szemifluid állapotba. Ezalatt pedig a viszkozitás, a feszültségek jelenléte és mibenléte kritikus hatással bír.

A rotációs viszkoziméterek a folyadékok dinamikus viszkozitásának mérésére szolgálnak, és ezek a legszélesebb körben alkalmazott műszertípusok. Működésük alapja, hogy egy forgó test mozgásából származó nyomaték és sebesség mérésevel meghatározzák, milyen ellenállást fejt ki a folyadék a nyíróerőkkel szemben. Számos típusuk létezik, amelyek különböző mérési igényekre specializálódtak.¹⁰¹

Az egyik legismertebb változat a Couette viszkoziméter, amelyben egy belső álló henger található, amit egy külső, forgó henger vesz körül. A folyadék a két henger közötti résben helyezkedik el. A mérések során a külső henger forgatásához szükséges nyomatékot mérik, amelyből a viszkozitás kiszámítható. Ez a típus nagy pontosságú méréseket tesz lehetővé, különösen nagy viszkozitású folyadékok esetén.¹⁰²

A Couette elv fordítottja a Searle viszkoziméter, amelyben a belső henger forog, miközben a külső henger áll. Ez az egyszerűbb konstrukció szintén hatékonyan méri a viszkozitást és kisebb viszkozitások esetén pontosabb, mint a Couette.

Egy másik gyakori típus a tányéros viszkoziméter, ahol a folyadékot két párhuzamos lemez közé helyezik. Az egyik lemez forog, míg a másik áll, így a forgási nyomaték alapján mérik a viszkozitást. Ez a megoldás különösen hasznos vékony folyadékrétegek vagy kis mennyiségű minták esetén.

A tölcséres és orsós viszkoziméterek szintén egyszerű, praktikus megoldást kínálnak, ezekben egy orsót forgatnak a vizsgált folyadékban. Ezek ipari környezetben is elterjedtek, például gyártás

közbeni gyors ellenőrzésekhez. Egyik legismertebb változata a Brookfield viszkoziméter, amely különböző cserélhető forgóorsókkal méri a különböző viszkozitású folyadékokat.¹⁰³

A pontosságot még tovább növeli a kúpos-tányéros viszkoziméter, amelynek szenzoros része egy forgó kúpos fejet és egy álló tányért alkalmaz.

Végül, nagyobb mintamennyiségek méréséhez a dinamikus viszkozimétereket, például forgódobos rendszereket alkalmaznak. Ezek ipari alkalmazásokban, például kenőanyagok vagy festékek minőségellenőrzésénél hasznosak.¹⁰⁴

Feltevődik a kérdés, miért fontos a premix (bentonittal és adalékokkal előzetesen elkevert polioli) reológiai profiljának felmérése.

A reológiai vizsgálat azért releváns a PUR kompozitok esetében, mert egyrészt információkat szolgáltat a polioli-filler premixek folyási tulajdonságairól amelyek meghatározóak az alkalmazhatóság szempontjából ha a keverőfejig való eljutást vesszük alapul, másrészt a habképződést döntően befolyásolja a keverékek reológiája.

2.12.2. Ipari rendszerek modellezése

Kompozitok gyártására ipari környezetben, gyártórobotokat használnak. Az automata gyártósorok esetében külön tartályokban helyezik el a komponenseket. Az izocianátok csak a keverőfejben találkoznak a polioloikkal. A katalizátort, ásványi anyagot, stabilizátort, a polioli tartalmazza, mivel ez a kevésbé reaktívabb anyag és a segédanyagokkal kiegészített rendszer stabilitása jobban biztosítható. Ezeknél a berendezéseknél, kulcsfontosságú a komponensek eljuttatása a keverőfejbe. Ahhoz, hogy egy folyadék eljusson a napi tartályból a keverőfejbe, szivattyúkra van szükség. A szivattyúk csak akkor képesek a bekevert poliolt megfelelő nyomáson és mennyiségben eljuttatni a keverőfejhez, ha annak hidrodinamikai tulajdonságai egy bizonyos reológiai tartományon belül helyezkednek el. A viszkozitási tartományok, illetve későbbi kompozit szintézisekhez alkalmas bekevert poliolo reológiai viselkedésének felmérése végett, különböző polioli-ásványi anyag keverékeket készítettem 1, 3, 5, 10, 15 és 20 %-os koncentrációban.

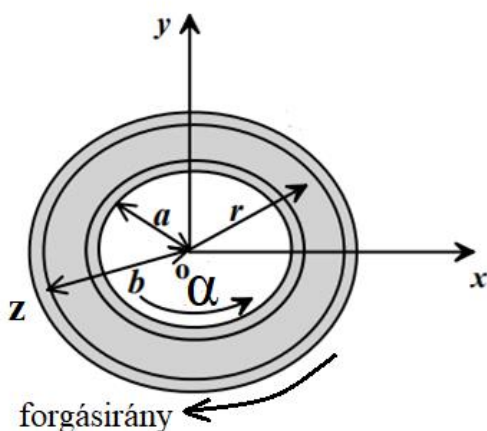
A gyártás ezen fázisának vizsgálatához elemeztem a polioli – ásvány keverékek reológiai tulajdonságait, az eredeti poliolihoz képest, a hidrodinamikus szállíthatóság és habstabilitás szempontjából. A polioli, Alcupol márkanévvel viselő poliéter típusú polialkohol volt. Hétféle

bentonittípust különböző végtermékre számolt koncentrációban (lásd fent) kevertem tiszta poliollal. Minden keverékből 50 ml-t MLW Medingen Prüfgerate által gyártott, Searle típusú koaxiális hengeres reoviszkoziméterrel elemeztem, különböző nyírófeszültség tartományokban. Standard hengerként az S/S2 kombinációt alkalmaztam, amely széles viszkozitás tartományban ad megbízható adatokat és jól szimulálja a vezetéken belüli folyást.

A készülék mérőcellája, két koaxiálisan elhelyezett hengerből áll, amelyek között a vizsgálandó folyadék tölti ki. A külső henger fix, a belsőt egy motor forgatja egy csúsztatható kuplungos-rugós kapcsolódási rendszeren keresztül. A belső henger forgási sebessége, a beállított fokozat által meghatározott.

Viszont a két hengerpalást között elhelyezkedő folyadék, annak viszkozitása miatt, egy bizonyos erővel visszatartja a belső henger forgását. Ezért az eredetileg beállított forgás egy bizonyos szöggel visszamarad.

Ezt a szöget, visszamaradási szögnek nevezzük és ez egyenesen arányos a folyadékban keletkező nyírófeszültséggel (34. ábra)



34. ábra – Visszamaradási szög értelmezése

A visszamaradási szöget (α) a készülék hengerpárjának állandójával szorozva kiszámíthatjuk a folyadékban fellépő nyírófeszültséget (τ). Ezt elosztva a fokozat által meghatározott nyírósebességgel, megkapjuk a folyadék dinamikai viszkozitását.¹⁰¹

$$\tau = k \cdot \alpha$$

$$\eta = \tau / \gamma$$

A reológiai mérés szimulációként alkalmazható, a hengerközti tér erői jól modellezik a folyadék mozgását egy cső belsejében. Az előre bekevert FFP poliolból premixet állítottam elő különböző bentonit mennyiségek adagolásával (2. táblázat)

2. táblázat – Filler mennyiségek az előre formulázott poliolban

Kompozit végső bentonit tartalma (%)	FFP poliol mennyisége (g)	Bentonit mennyisége (g)
1	37,5	0,606
3		1,855
5		3,157
10		6,665
15		10,588
20		15,000

A premixeket 63 µm alatti szemcseméretű bentonit segítségével állítottam elő. A keveréket a habosításra használt pohárba tettem, parafilmmel lefedtem és 24 órát duzzadni hagytam majd ezután került sor a reológiai profil feltérképezésére.¹⁰⁵

2.13. Mechanikai mérések

A poliuretán-bentonit kompozitok nyomószilárdságát Zwick Roell Z010 univerzális anyagvizsgáló berendezéssel mértem az ASTM D3574 C szabvány szerint. A minták 50%-os kompressziós stressznek voltak alávetve, a nyomóerőt Newtonban fejeztem ki.¹⁰⁶ Mindegyik minta sztöchiometrikus adagolással készült, amely a reakciónak megfelelő arányban tartalmazott izocianát és poliol reaktív funkciós csoportokat (NCO index=1.0). A vizsgálatokat tisztán belső habból álló (bőr nélküli) mintákon végeztem.¹⁰⁷ Poharas teszteknel vagy nyitott rendszereknél a poliuretán hab közvetlenül érintkezik a levegővel. Ezen a felületen a reakció során keletkező gázok diffúziója lassabb

lehet, és a felszínen megkezdődhet a habos anyag megkeményedése, amit bőrös felületként definiálunk. Ez a felszíni réteg sűrűbb, simább, gyorsabban szilárdul. Ez a jellegzetesség zárt rendszerek esetében, például formahab gyártás során, ahol a hab egy előre meghatározott térfogatú formában terjed ki, nem lép fel. Ez a közvetlen érintkezés egyenletesebb habosodási és szilárdulási folyamatot, ezzel egyenletesebb cellaszerkezetet eredményez, anélkül, hogy kialakulna bőrös felület. A poharas tesztek alatt keletkezett mintáknak kifejezetten a belső részét használtam, amennyire lehetett azonos magasságból kivágva, hogy a bőrös eleve nagyobb szilárdságú részek ne zavarják a mérések reprodukálhatóságát és össze tudjam hasonlítani a különféle habok szilárdságát. A mintákat állványos fúróberendezés segítségével vágtam ki egy 3 cm belső átmérőjű harangkéssel majd szikével tovább vágtam a hengereket 30 mm-es magasságúra. Ezeket a szabvány által megkövetelt méretű mintákat tettem a vizsgálati berendezés nyomólemezei közé.¹⁰⁸

2.14. Akusztikai mérések

A flexibilis poliuretánhabok akusztikai hangcsillapítási képességének jellemzésére a normál beeső hangelnyelési együttható (α) meghatározását alkalmaztam. A vizsgálatokhoz az AED 1000 típusú AcoustiTube impedanciacsöves mérőrendszert használtam, amely lehetővé teszi az akusztikai impedancia, valamint a reflexiós és hangelnyelési együtthatók meghatározását az EN ISO 10534-2, illetve az ASTM E1050 szabványok által előírt átviteli függvény módszer (transfer function method) alapján.¹⁰⁹

A mérési tartományt a cső geometriai kialakítása és a mikrofonok közötti távolság határozza meg. A 30 mm-es belső átmérőjű mérőcső alkalmazása megbízható adatokat biztosít a 200–4700 Hz-es frekvenciatartományban. A hárommikrofonos elrendezés alkalmazása lehetővé tette az alacsonyabb és magasabb frekvenciatartományok egyetlen mérési ciklusban történő lefedését, ezzel stabilizálva a kísérletet.

A hangelnyelési együttható számításához szükséges reflexiós tényező (r) meghatározására az alábbi, mikrofonok közötti átviteli függvényt alkalmaztuk:

$$r = \frac{H_{12} - H_I}{H_R - H_{12}} e^{2jk_0x_1}$$

ahol H_{12} a két mikrofon közötti mért átviteli függvény, H_R és H_I a visszavert, illetve a beeső hullám átviteli függvényei, k_0 a hullámszám, míg x_1 a vizsgált minta és a legtávolabbi mikrofon közötti

távolságot jelöli. A reflexiós tényező ismeretében a normál beesési hangelnyelési együttható az alábbiak szerint számítható:

$$\alpha = 1 - |r|^2$$

A mechanikai vizsgálatokhoz hasonlóan az akusztikai mérésekhez is 30 mm átmérőjű, 30 mm magasságú hengeres mintatesteket készítettem, biztosítva a cső keresztmetszetéhez való illeszkedést.¹¹⁰

3. Eredmények és diszkuszió

3.1. A bentonit-poliol premixek gyakorlati kondicionálása, mintaelőkészítés

A 2.1. fejezetben leírtak szerint első lépésben megfelelő mennyiségű homogén poliol-bentonit premix és izocianát biztosítására törekedtem. A kísérletek véghezvitelére 30 kg FFP-303 katalizátorokkal és stabilizátorokkal bekevert poliol premixet és 25 kg MDI reaktív prepolimer alapú TR-4040 márkajelű izocianátot különítettem el stabilizált tárolási körülmények között állandó hőmérsékleten (25 °C) nitrogénpárna alatt. A töltőanyagok szempontjából mindegyik típusból 10 kg homogén, reprezentatív mintavétellel összeállított bentonitot kaptam különböző vállalatoktól (B1 – Bentoflux Zrt., Szatmárnémeti Románia, B2 – Genes Polotucne Sro, Mutnik Szlovákia, B3 és B5 – Geoprodukt Kft, Mád Magyarország, B4 – Észak-Magyarországi Bányák Kft, Salgótarján Magyarország, B6 – Imerys Centre Technologique, Vaulx Milieu Franciaország, MMT – Süd Chemie Berlin, Berlin Németország).

A kapott minták szárítás és őrlés után egy 63 µ szitán granulometriás osztályozáson mentek át és csak a 0,063 mm alatti frakciót használtam fel valamennyi kísérletnél. A minták egyensúlyi nedvességtartalmának (20 °C, 50% levegő nedvességtartalom) adatait a 3. táblázat tartalmazza:

3. táblázat – A vizsgált agyagásványok egyensúlyi nedvességtartalma

Bentonit kódjele	B1	B2	B3	B4	B5	B6	MMT
Egyensúlyi nedvességtartalom (%)	8,18	6,56	7,75	9,01	4,50	8.56	4,88

Az FFP-303 poliol keverék különböző alkotóelemekből áll, amelyek keverési aránya a 4. táblázatban került összefoglalásra.

4. táblázat – FFP-303 előkevert polioli receptúra

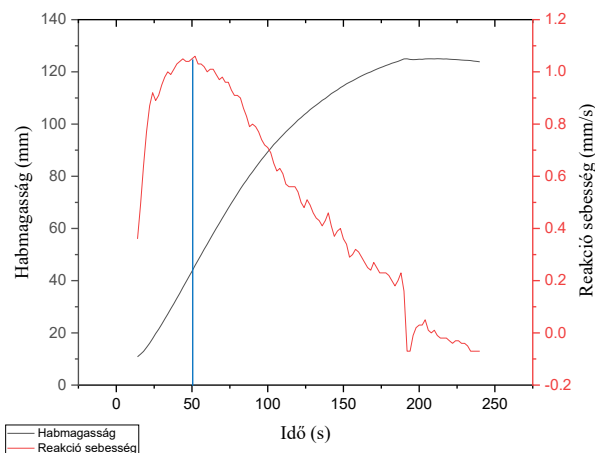
Poliol lágy hab	Alapanyag	Gyártó	Tömegszázalék határok	Alkalmazott arányok	OH szám (mg KOH/g)	OH részarány
Alap polioli keverék	Alkopol F2831	Repsol	100,0	100,00	28	26,452
Keresztkötő cellanyitó	Alkopol F3231	Repsol	0,5-2,0	1,00	32	0,302
Habosító	Desztillált víz		2,0-5,0	3,60	6233	211,986
Felületaktív anyag	Tegostab B4113	Evonik	0,4-1,5	0,50	43	0,203
Katalizátor1	DEOA 85	Evonik	0,05-0,5	0,50	1363	6,438
Katalizátor2	DABCO 33LV	Evonik	0,05-0,5	0,15	560	0,793
Katalizátor3	Jeffcat ZF22	Evonik	0,05-0,5	0,10	251	0,237
Összesített				105,85		246,413

Az izocianát tekintetében a BorsodChem által gyártott TR-4040 MDI izocianátot használtam. A keverési arány az előzőekben specifikált Polioli : Izocianát = 37,5 g : 22,5 g volt.

3.2. Foamat mérések

A méréseket 2.2. pontban leírt módszer szerint végeztem egyre növekvő bentonit tartalommal. Az irodalmi források többségével ellentétben nem álltam meg a 3-5 %-os adalékolási határnál, hanem 1, 3, 5, 10 és 20 % fillert adagoltam a bekevert polioliiba, majd 24 óra duzzadási idő elteltével kevertem izocianáttal és mértem a habképződésre jellemző paramétereket. A mérések adatait grafikusán ábrázoltam úgy a referencia, mint a bentonit tartalmú kompozitok esetében.

A kezdeti tiszta, filler nélküli PUR hab növekedésének adatai a 35. ábrán láthatóak. Ezt az adatsort tekinthetjük referenciának, és ehhez viszonyítva mérhető és értelmezhető a különböző töltőanyagok hatása.



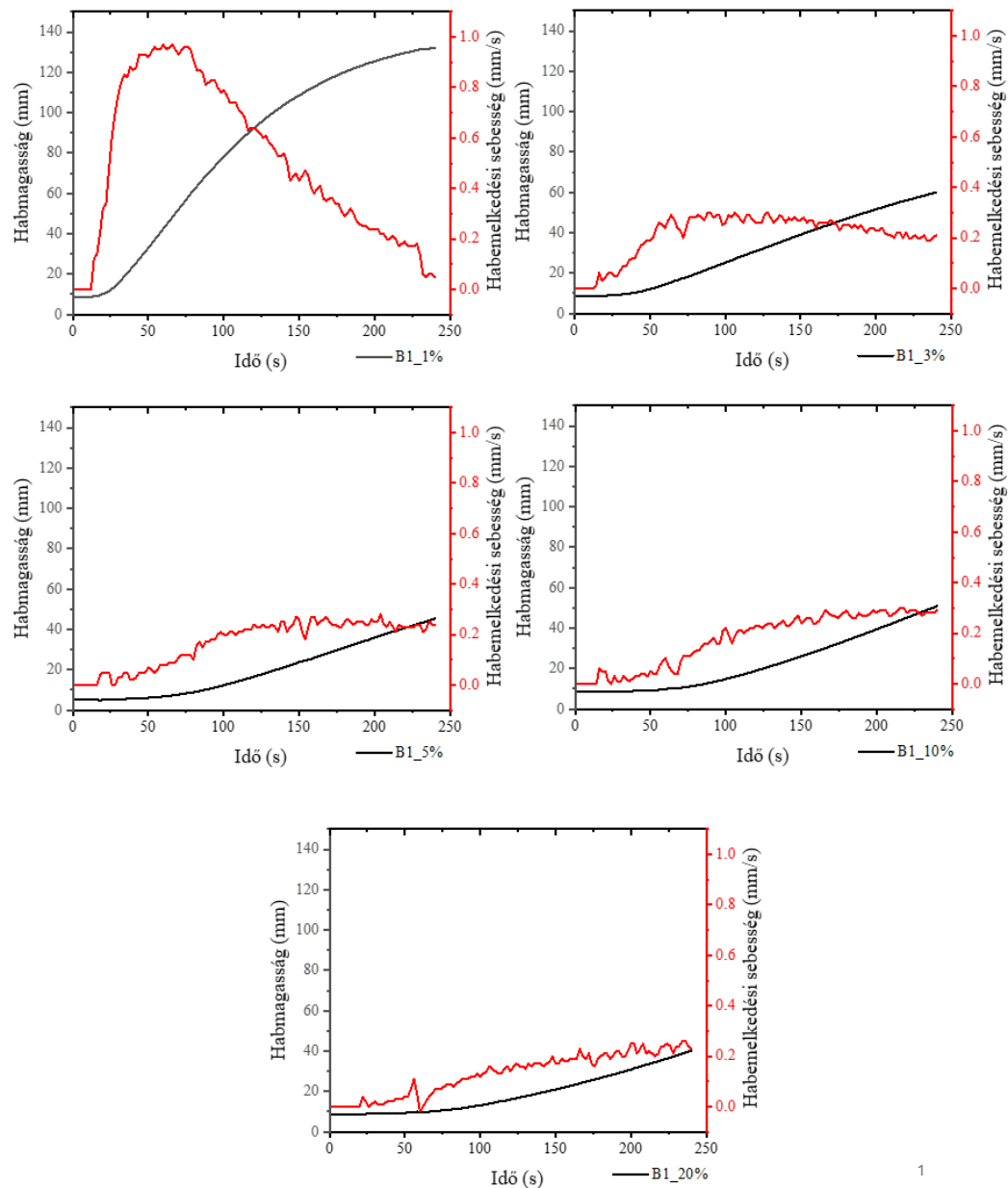
35. ábra – Poliuretán (PUR) hab karakterisztikái (**sebesség** és magasság) FFP-303 és TR-4040 alapanyagokból filler nélkül.

Ez szolgált a későbbi vizsgálatok során referencia rendszerként. A görbéken nyomon követhető a vizsgált standard 240 másodperces időszakban a habmagasság változása (fekete görbe) és a habemelkedés sebessége (piros görbe) ami végsősoron a reakciósebességet jelzi mm/s mértékegységben. A habemelkedés általában folyamatos a maximális magasság eléréséig, majd egy kisebb csökkenés következik be a stabil állapot eléréséig. A reakció sebességének van egy maximuma a görbék elején, ahonnan folyamatosan csökken. Jelen esetben ez a maximum 51 másodpercnél van, az átlagsebesség pedig 0,516 mm/s.

Az első kipróbált duzzadó ásványi töltőanyag, a B1-es bentonit volt. Kisebb mértékben adagolva az eredeti receptúrához, csekély mértékben csökkenti a hab magasságát, és lassítja a reakciót (36. ábra). A referencia esetében mért átlagos 0,516 mm/s (123,9 mm habmagasság / 240 s mérési idő) habemelkedési sebesség már 3% B1 adagolása esetében is 0,315 mm/s-ra (75 mm habmagasság / 240 s mérési idő) csökken (36. ábra). 1-3%-os összetételben lassítja ugyan a habképződést viszont 70-80 %-al növeli a hab nyomószilárdságát. A reakciósebesség nem csak modulusz szerint csökken, hanem annak maximuma időben is eltolódik vagyis a bentonit növeli az ún. start időt.

Ha a B1 bentonit mennyisége meghaladja az 5 %-ot, a reakció jelentősen lassul, a referencia (35. ábra) grafikon terminális szakaszára emlékeztetve. 10 percre nő a habnövekedési szakasz, a hab

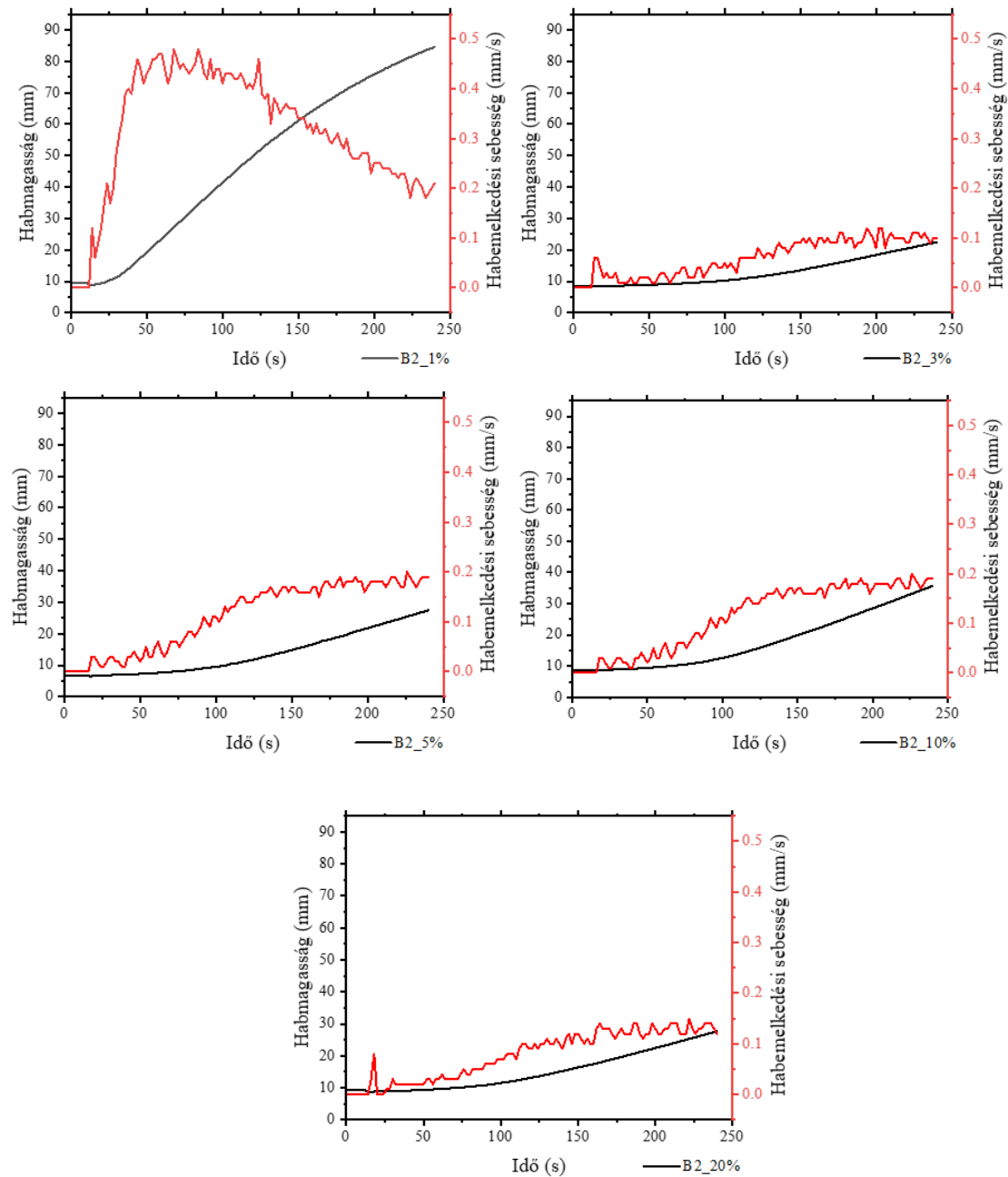
még fennmarad, de az instabilitás jeleit mutatja. A 10 %-os hab esetén a kezdeti látszólagos stabilitás után, a hab 24 órán belül összeomlik. A kollapszus a cellaszerkezet felbomlásával és rendszertelen agglomerátumok kialakulásával végződik. Minden 5%-nál nagyobb mértékben B1 bentonitet tartalmazó kompozit esetében megfigyelhető a kollapszus.



36. ábra – B1 bentonit növekvő mennyiségének hatása a PUR hab kompozitok képződésére.

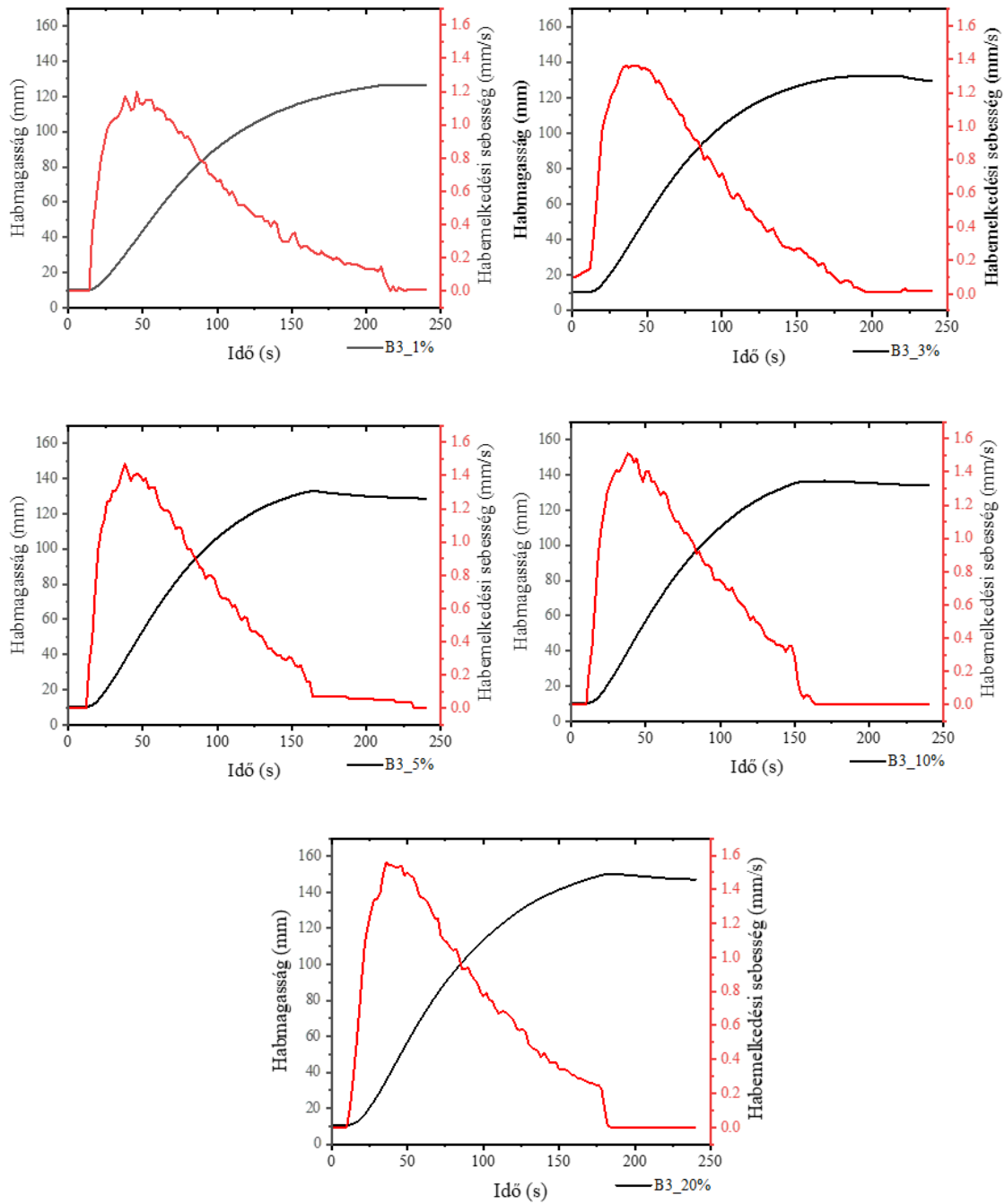
Hasonló jelenség tapasztalható a B2 bentonit esetén is, ahol a fent említett kollapszus, még hamarabb bekövetkezik. A 3 %-os mintánál a habemelkedési sebesség által mért reakciósebesség 0,1

mm/s-ra zuhan ami az eredeti sebességnél több mint ötször kisebb. A 3%-os minta (37. ábra) nem csak sokkal lassabb reakciót mutat hanem bár a hab növekszik, a kollapszus ugyanúgy bekövetkezik egy napon belül mint a B1 5%-nál nagyobb bentonit tartalmú mintáiban. A B2 mennyiségének további növelése ugyancsak lassú reakciót, egyre növekvő start időt és kollapszust eredményezett. Vagyis a hab integritásának szempontjából itt 1% mondható biztonságos határnak.



37. ábra – B2 bentonit növekvő mennyiségének hatása a PUR hab kompozitok képződésére.

A két külföldi bentonit után a hazai lelőhelyről származó B3-as mádi bentonittal készítettem kompozitokat (38. ábra).



38. ábra – B3 bentonit növekvő mennyiségének hatása a PUR hab kompozitok képződésére.

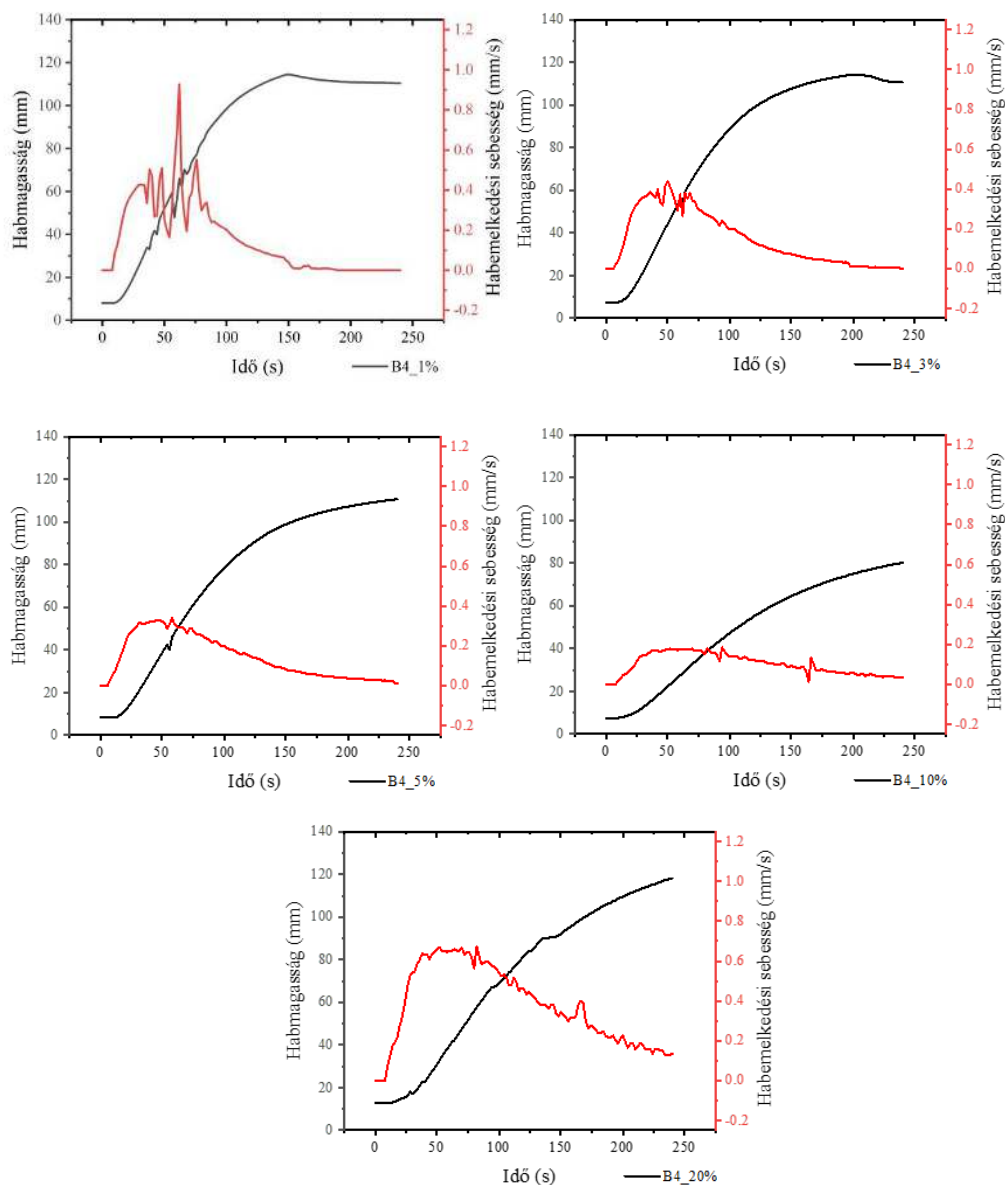
Az előző két anyaggal ellentétben, ez az ásvány úgynevezett aktivált bentonit volt. A természetben megtalálható natív bentonit általában Ca^{2+} és Mg^{2+} ionokat tartalmaz, legalábbis a Kárpát-medence térségéből származó minták esetén. Az alkáliföldfém ionokat tartalmazó bentonitok kötési és duzzadási tulajdonságai általában szerényebbek, mint az alkálifémek ionjaival kompenzált rétegszerkezetek, ezért az iparban bizonyos alkalmazásokhoz aktiválni szokták őket.

Három aktiválási eljárás ismeretes: a száraz, a nedves és a kombinált. A száraz eljárás szerint, a szárított bentonitet szilárd nátrium-karbonáttal keverik össze, majd leőrlik és csomagolják. Itt fizikailag érintkezik a két por, de reakció, ioncsere, nem történik. A felhasználás helyén a nedvességgel érintkezve aktiválódik a bentonit. Az eljárást ritkán alkalmazzák, mert hatékonysága csekély és bár olcsó, oszcilláló minőségű terméket eredményez. A nedves eljárásban bentonit szuszpenziót képeznek és azt keverik el mosósózával. Az ioncsere bizonyosan lezajlik és jó minőségű, nátrium ionokat tartalmazó bentonit keletkezik, amit szárítanak és őrlnek. Az eljárás drága, de jó minőségű módosított agyagásványt ad. A harmadik a kombinált eljárás, ahol nátrium-karbonát port kevernek bányanyers bentonittal a szállítás során, majd azt szárítják és őrlnek. Ez köztes minőséget eredményez, mivel az ioncsere csak a nedvesség függvényében és néha csak az ásvány felületén megy végbe.

A B3, kombinált eljárással aktivált bentonit, de szabad nátrium karbonát tartalma nincs. A B3 aktivált bentonittal végzett kísérletek, meglepő eredményeket hoztak. Az ásvány gyorsította a reakciót, a habok átlagosan a referenciánál tapasztalt 180 s helyett, 144 – 152 s alatt elérték végleges magasságukat és az eredeti tiszta PUR hab emelkedéséhez képest, nagyobb mértékben növekedtek. A referencia hab 123.9 mm-es magasságához képest a B3 kompozit habok emelkedése jelentősen, akár 18,7 %-al növekedett (147,1 mm/ 123,9 mm a 20 % B3 tartalmú kompozit esetében). A reakció sebesség maximuma 50 s helyett, 35 s-nál következik be. Kollapszus nincs, több nap eltelte után is a cellaszerkezet stabil maradt.

Bár a nagyobb sűrűségű filler mennyisége egyre nőtt, a tömegnövekedést kompenzálta a hab térfogata, így a hab sűrűsége alig változott, sőt némely esetben csökkent a referencia habhoz képest.

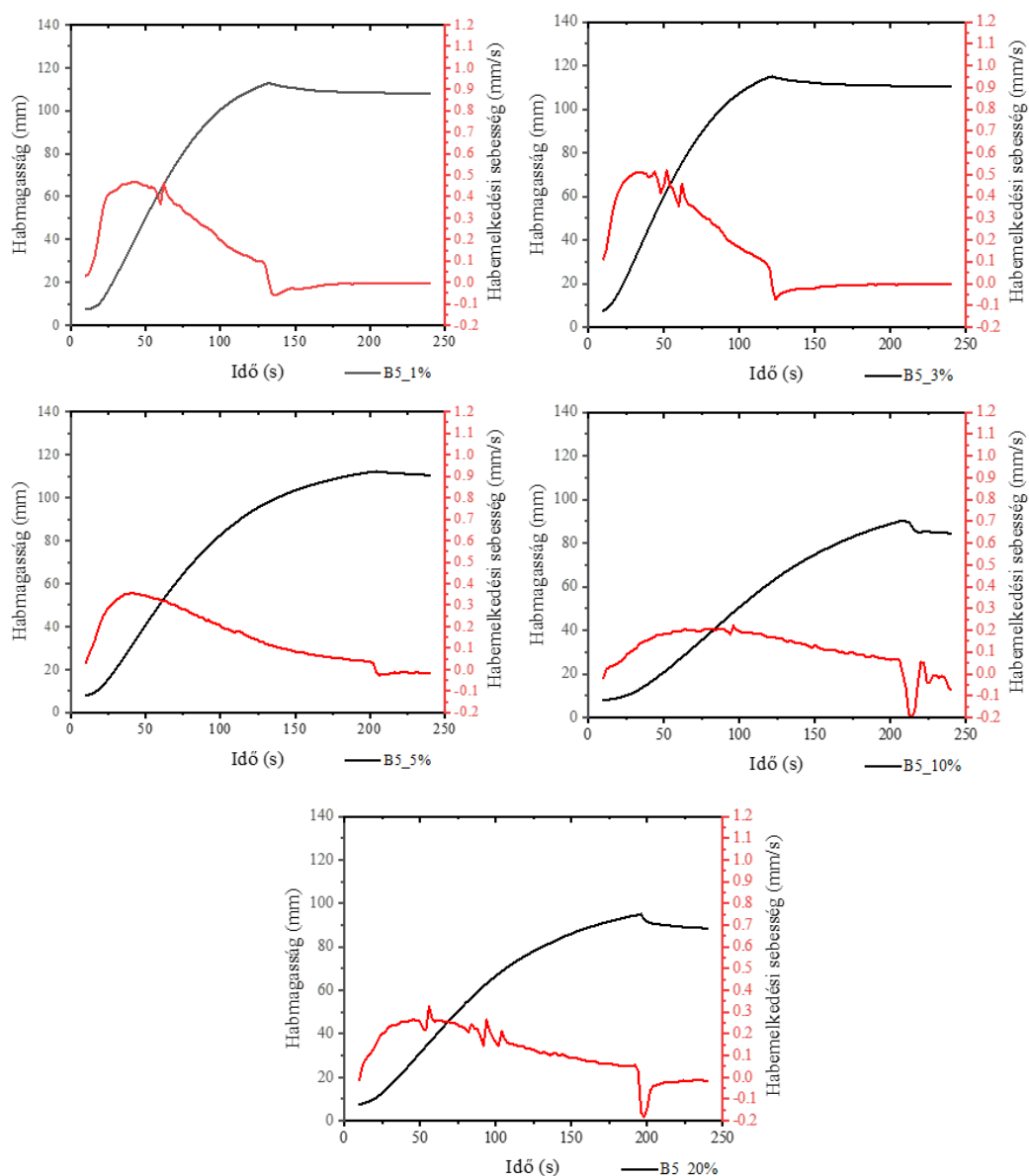
Következő vizsgált töltőanyag a B4, rákócibányai bentonit volt (39. ábra)



39. ábra – B4 bentonit növekvő mennyiségének hatása a PUR hab kompozitok képződésére.

Ez a hazai bentonitforrás már kis mennyiségben is befolyásolja a habképződést. 1%-os adalékolás mellett is destabilizálja a reakciósebességet, a felületen instabil buborékok jelennek meg és a habfelszín zavaros, hullámzó. A reakció sebessége csökken, a habok alacsonyabbak, de ami igazán jelentős az a habok integritására gyakorolt hatás. Minden 5%-nál nagyobb mennyiséget tartalmazó kompozit egy napon belül összeomlott.

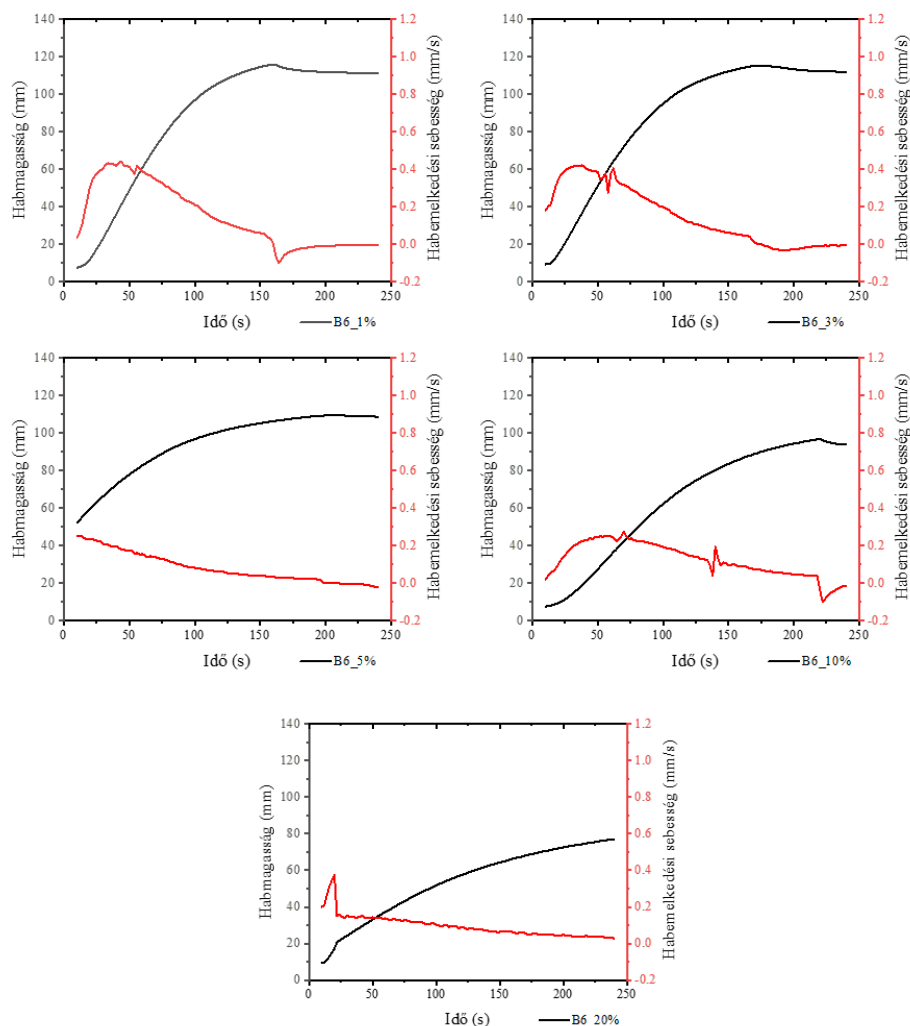
A B5-ös bentonit szintén aktivált és ugyanabból a Mádi bányából származik mint a B3, csak a bánya egy régebbi mára már elhagyott fejtésénél volt bányászva (40. ábra).



40. ábra – B5 bentonit növekvő mennyiségének hatása a PUR hab kompozitok képződésére.

Ennek a bentonitnak az alkalmazásával a habok végső magassága a referenciához képest 120 mm környékére mérséklődik és csökken a hozzáadott B5 mennyiségének növekedésével 100 mm-ig (40. ábra / B5_20%). A reakciók sebessége kevéssel csökken, inkább annak instabilitása jellemzőbb. Viszont

az összes hab integritása megtartott, több napos megfigyelés után sem tapasztaltam kollapszust, sem a habmagasság csökkenését. A B5 szintén aktivált bentonit, szabad nátrium karbonátot nem tartalmaz.

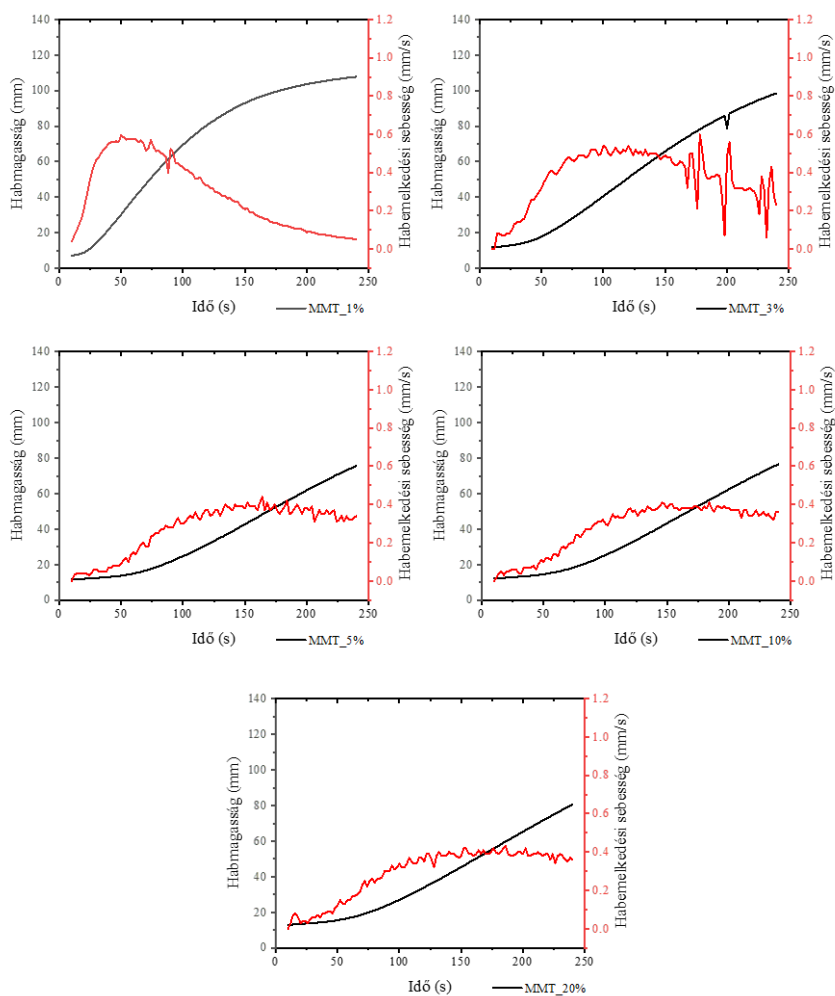


41. ábra – B6 bentonit növekvő mennyiségének hatása a PUR hab kompozitok képződésére.

A B6 bentonit, egyfajta referencia agyagásvány a mineralógiában. Kompozitjait tanulmányozva, az előzőekhez hasonlóan megállapítható, hogy az ásvány nem inerként viselkedik a habban. Kölcsönhatásba lép annak komponenseivel, és 5%-os mennyiségig nem befolyásolja jelentősen a reakció lefolyását (41. ábra). Ugyanakkor a piros színű pillanatnyi sebesség görbék, jelzik az instabilitást is. A habfelszínen buborékok keletkeznek, a reakció etapokban, alleatőrikus minikollapszusokkal játszódik le. 5% felett gyakorlatilag folyamatos lassulás van, a habemelkedési

görbék is folyamatosan csökkennek. 10 %-nál már a mérési periódus alatt kollapszus következik be. Gyakorlatilag minden 5% feletti kompozit esetében egy napon belül összeomlik a habszerkezet.

A tiszta montmorillonitot tanulmányozva ez a reakció lassító hatás még szembetűnőbb (42. ábra). A pillanatnyi sebesség csúcsa egyre távolabbra kerül a mérési intervallum start idejéhez képest. A habok kezdetben stabilnak tűnnek, minden esetben folyamatos a növekedés, de hosszú távon a konszolidációs szakaszban a cellahatároló rétegek felszakadnak és már 3% ásványtartalomtól, a hab 24 órán belül összeomlik. A habfelszín instabil, emelkedése alleatórikus.



42. ábra – MMT montmorillonit növekvő mennyiségének hatása a PUR hab kompozitok képződésére.

Kijelenthető tehát az eredmények alapján, hogy a nyers montmorillonit tartalom növekedésével csökken a poliuretán kompozit habok stabilitása. Az eddigi tapasztalatok alapján az egyik legfontosabb következtetés az, hogy a várakozásokkal ellentétben bizonyos bentonit típusok már kis mennyiségben is kollapszust idéznek elő a kompozitokban (5. táblázat), míg mások a növekvő koncentráció ellenére is képesek stabilizálni a habot, sőt bizonyos bentonit típusok gyorsítják a reakciót, azaz katalizátorként viselkednek a poliadícióban.

5. táblázat – Habok integritása a bentonit tartalom növekedésével. A „+” jel megtartott habszerkezetet jelöl, a „-” pedig a hab integritásának sérülését.

Bentonit	1%	3%	5%	10%	20%
B1	+	+	+	-	-
B2	+	-	-	-	-
B3	+	+	+	+	+
B4	+	+	+	-	-
B5	+	+	+	+	+
B6	+	+	+	-	-
MMT	+	-	-	-	-

Felvetődik a kérdés, mi az oka az agyagásványok eltérő hatásának, és a kompozitok eltérő viselkedésének? Mivel a jelenségek pertinens magyarázatára nincs egységes irodalmi forrás, csak részleges információk halmaza, a kutatás további célja, ezen tapasztalatok okainak feltárása, rendszerszintű magyarázat keresése és a vizsgált (ipari hasznosítási lehetőséget is magában hordozó) poliuretán-bentonit kompozit rendszerek stabilitás – összetétel összefüggéseinek feltárása.

Ennek érdekében a továbbiakban fizikai és kémiai szempontból vizsgáltam az alapanyagként használt fillereket és a keletkezett kompozitokat, illetve azokat az interakciókat, amelyek a poliuretán kompozit előállítása során felléptek.

3.3. Alapvető fizikai-kémiai paraméterek jellemzése

Az idevonatkozó 2.1. fejezetben leírt módszertan alapján jellemeztem a habkompozitokban fillerként használt bentonitok alapvető fizikai-kémiai tulajdonságait, azokat a gyakran használt jellemzőket, amelyek segítenek egy-egy bentonitot kategorizálni (6. táblázat).

6. táblázat – Felhasznált bentonitok fizikai jellemzői

Bentonit kódjele	Nedvesség tartalom (%)	pH	Bentonit szám (%)
B1	8,18	6	18
B2	6,56	5,5	25,3
B3	7,75	11	100
B4	9,01	8	16
B5	4,50	9	97
B6	8,56	8,5	100
MMT	4,88	4,8	16

A kompozit szintézisnél alkalmazott bentonitok közül a B3, B5 és B6 kiemelkedően jó duzzadási képességet mutat. A legmagasabb pH értékkel a B3 és B5 rendelkezik. A habstabilitás szempontjából megfigyelhető, hogy a legmagasabb pH-val rendelkező bentonitok kompozitjai voltak a legstabilabbak. A duzzadási képesség viszont nem szolgáltat koherens információkat, a legnagyobb duzzadási számok a legstabilabb és a leginstabilabb kompozitok bentonitjaira jellemzőek.

A metiléndifenil-diizocianát (MDI) és poliéter-poliol közötti reakció a poliuretánhab-képződés alapvető kémiai folyamata, mely nukleofil addíciós mechanizmuson keresztül zajlik. A reakció során a poliol hidroxilcsoportja – mint nukleofil – megtámadja az izocianát elektrofil szénatomját, amelyet a szomszédos nitrogén és oxigén elektronszívó hatása tesz fokozottan reaktívvá. A folyamat eredményeként karbamátkötés alakul ki, az 5. ábrán bemutatott reakciómechanizmus szerint. A reakció $R-NCO+R'-OH \rightarrow R-NH-COOR'$ semleges közegben is lejátszódik, azonban annak kinetikája függ a rendszer pH-jától és az oldatban jelen levő ionoktól.

Savas közegben, a poliol hidroxilcsoportja protonálódhat ($R-OH_2^+$ formára), mely jelentősen csökkenti a nukleofil karaktert, ezáltal lassítja a reakciót. A kialakuló gyenge nukleofil nem tudja

hatékonyan megtámadni az izocianát csoportot, így a polimerizáció elhúzódik, a habszerkezet instabillá válik, és akár össze is eshet. Ezzel szemben bázikus közegben a hidroxilcsoport részben deprotonálódhat, alkoxidiont képezve ($R-O^-$), mely sokkal erősebb nukleofilként viselkedik. Az így keletkező aktív centrum gyorsabban és nagyobb hatékonysággal reagál az izocianát csoporttal, amely gyorsabb láncnövekedést és stabilabb habképződést eredményez.

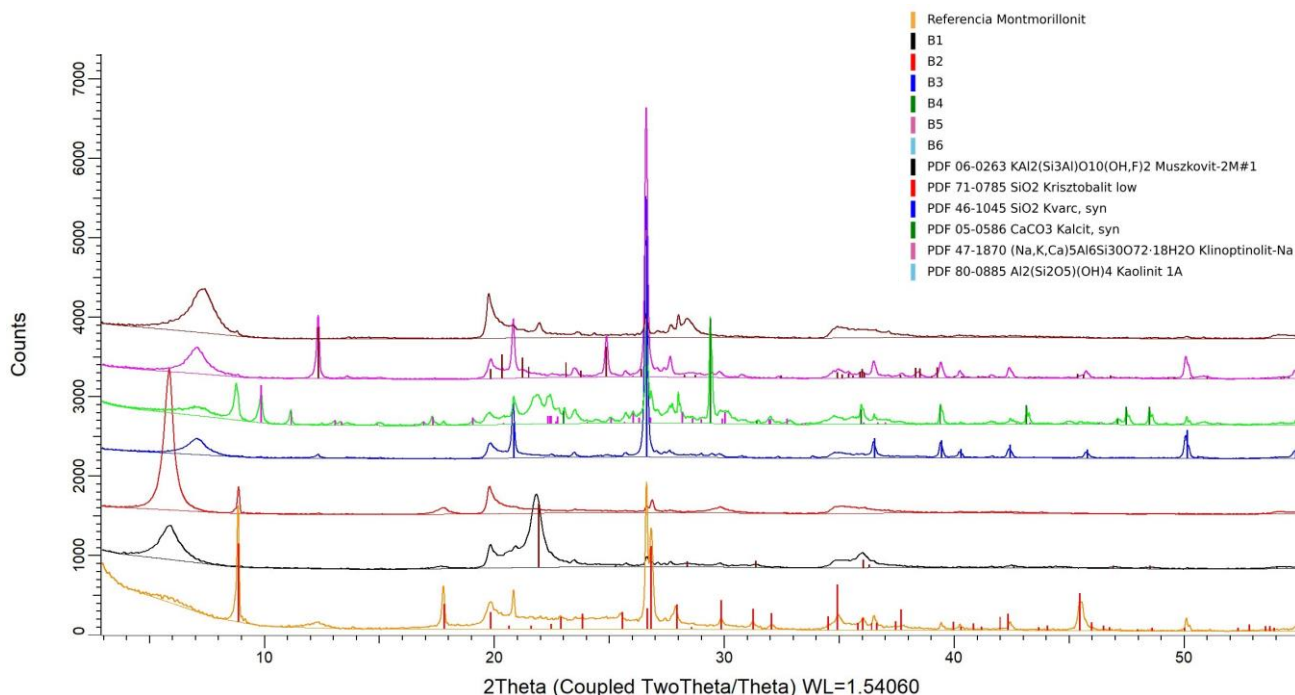
A nátrium ionokat tartalmazó bázikus bentonit emeli a közeg pH-ját, elősegítve ezzel az alkoholcsoportok deprotonálását, és ezáltal fokozza a nukleofil aktivitást. Másrészt gyenge bázisként szerepelhet a protonátmenetek katalizátoraként is, és bizonyos esetekben átmeneti komplexeket stabilizálhat, amelyek kedvezőbbé tehetik az átmeneti állapotok energiaviszonyait, gyorsítva ezzel a reakciót.

Az elektroneloszlási hatások szintén befolyásolják a reakció lefolyását. Induktív (szigma kötések mentén manifesztálódó) hatások szempontjából a deprotonált poliol (alkoxid) jelentősen nagyobb elektronsűrűséggel rendelkezik, ami növeli a nukleofil reaktivitást. A bentonit TOT rétegének negatív töltése szintén hozzájárulhat a helyi elektronfelhő dúsulásához, kedvező reakciókörüzetet teremtve. Mezomer hatások tekintetében az izocianátcsoport rezonanciaszerkezete ($R-N=C=O \leftrightarrow R-N^+-C^--O^-$) szintén elősegíti az elektrofil jelleg fennmaradását. Ez a delokalizált töltéseloszlás érzékenyen reagál a környezet elektrondonor vagy elektronszívó karakterére, így különösen kedvez a reakciónak, ha a közeg elektronban gazdag (pl. alkoxid ion jelenlétében).

Összességében elmondható, hogy a reakció mechanizmusát a pH elsősorban a poliol nukleofilitásának befolyásolása révén szabályozza, míg a nátriumban gazdag bentonit közvetetten, a bázikus karakter biztosítása és protontranszferek facilitálása által gyorsítja a poliuretánképződést. A bentonit TOT rétege negatív töltéseket hordoz, dekompenzált. A pozitív nátrium ionok ugyan helyettesítik a magnézium és kalcium ionokat, de mivel egy vegyértékűek, ekranáló képességük kisebb, mint a II. főcsoport ionjainak. Ezáltal a TOT réteg negativitása jobban érvényesül tehát proton immobilizáló képessége erősebb.

3.4. Röntgendiffrakciós (XRD) elemzés

A B1-B6 bentonitok, illetve a montmorillonit XRD spektrumainak összehasonlítását a 43. ábrán követhetjük nyomon.



43. ábra – Felhasznált fillerek Röntgen-pordiffrakciós spektrumai

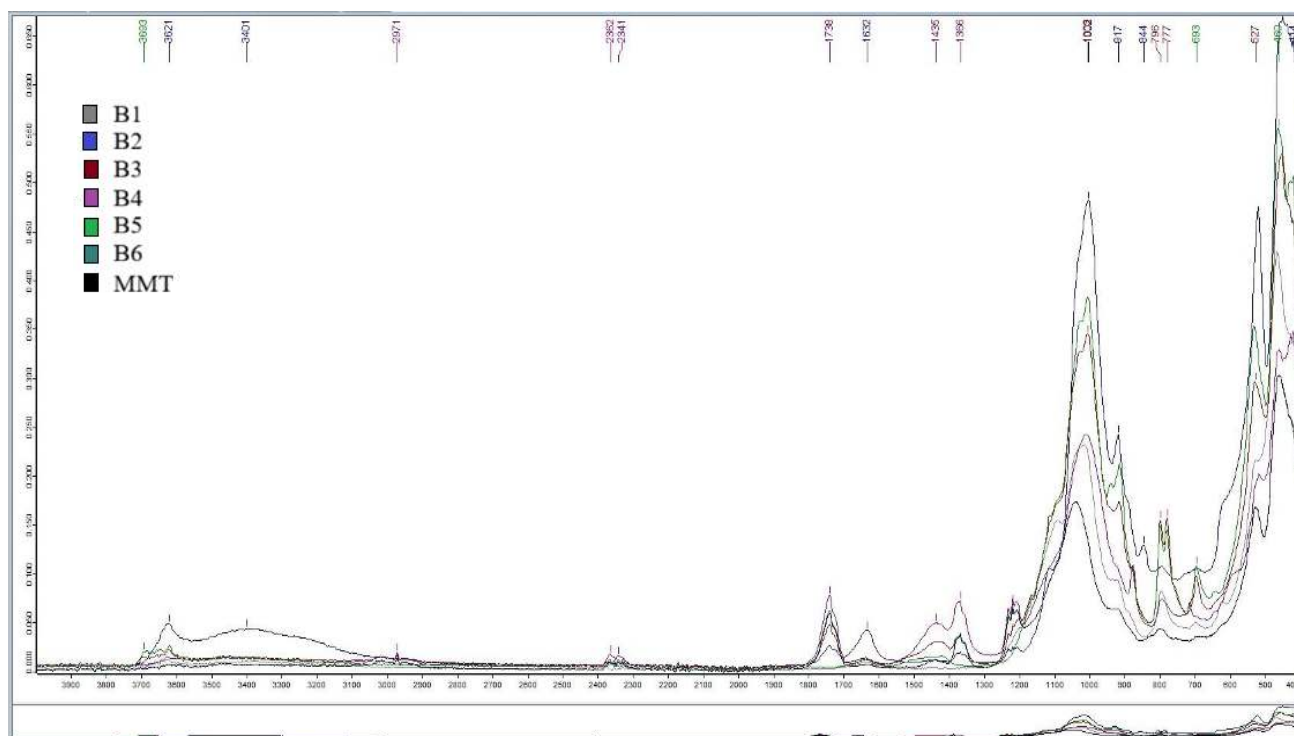
A felvételeket PDF (Powder Diffraction File) elemző programmal értékeltem. A bentonittípusok eltérnek úgy a montmorillonit tartalmat illetően, mint a kísérő ásványok tekintetében. Az összes bentonitnál megtalálható a 6,5-es 2 theta értéknél a jellegzetes montmorillonit csúcs, de nem ugyanolyan intenzitással. Az XRD elemzés a B1, B2 és B4 bentonitnál Ca-montmorillonitot jelez, a B3, B5 és B6 bentonitnál Na-montmorillonit a jellemző. A B6 bentonit esetében természetes nátriumos bányanyers állapotban is fellelhető ionösszetételről van szó, a B3 és B5 típusok pedig mesterségesen, aktivált bentonitok. Ezenfelül, az utóbbi két ásvány esetében a 6,5-es értéknél található montmorillonit csúcs alacsony intenzitású az összes többi csúcsához képest, viszont jelentős mennyiségű mikrokristályos kvarc jellemzi őket. Csak ennél a két bentonitnál nem volt tapasztalható kollapszus és a B3-nak volt egyedül katalitikus hatása a habképződés során.

A mikrokristályos kvarc jelenléte jellemző a mádi bentonitokra. A B3 kristályszerkezetében egyedülálló módon nagy mennyiségű mikrokristályos kvarc található, ami ugyan kémiai szempontból nem katalizátor mivel nem avatkozik be a reakció mechanizmusába, de a kvarc részecskék nukleációs centrumként viselkednek. A reagensek (MDI, poliol) adszorbeálódnak a SiO₂ felületén, és nagyobb lokális koncentrációban jelennek meg. A reakció ezen felületek mentén lokálisan gyorsabb, mert közelebb kerülnek egymáshoz a reagens molekulák. Ez a hatás különösen

fontos lehet a habkezdeményeknél, ahol a reakció hőfejlődéssel jár, és a kvarc hővezetőként is stabilizálhatja a reakciózónát. Mivel a kvarc szingulárisan és nagy mennyiségben van jelen, ez indirekt módon reakciógyorsulásként jelenik meg, vagyis nem kémiaiailag a mechanizmus megváltoztatásával gyorsul a reakció, hanem egyszerre több helyen van nagy intenzitású reakció.

3.5. Infravörös spektroszkópia (FTIR)

A tiszta bentonitok IR spektrumait a 44. ábrán láthatjuk összehasonlításban.



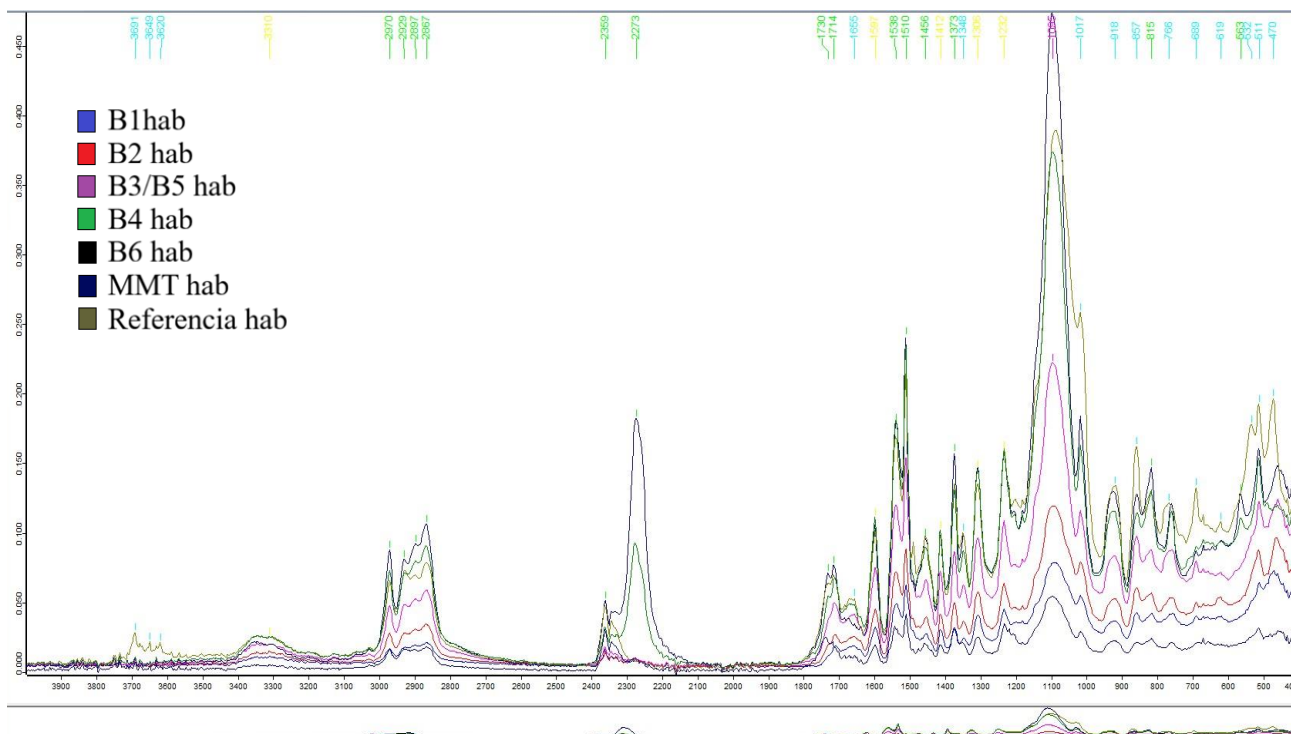
44. ábra – Felhasznált bentonit típusok infravörös spektruma

A bentonitokban előforduló kötések azonosítására a Sigma-Aldrich és a Bruker Optics spektroszkópiás atlaszában, illetve Ravindra Reddy T. munkájában ¹¹¹ található adatok alapján került sor.

A bentonitok ujjlenyomatszerűen hozzák a rájuk jellemző szervesetlen kötések rezgési frekvenciáit. A B3 és B5 bentonitok több olyan kiemelkedően nagy intenzitású csúccsal rendelkeznek, amelyek nem találhatók meg a többi ásvány spektrumában. A 3693 és 3621-es hullámszámoknál található vegyértékrezgéshez (stretching) köthető csúcsok az OH csoportok jelenlétét jelzik, intenzitásukból arra lehet következtetni, hogy az ásvány alumínium hidroxidból nagyobb mennyiséget

tartalmaz a többinél. A 693 és 796 cm^{-1} -nél jelentkező csúcsok az Al-O-Si torziós rezgéseivel azonosíthatók és a szokásosnál erősebb interakciót jeleznek a tetraéderez és oktaéderez rétegek között. Az alumínium hidroxidos rétegre, mikrokristályos kvarc tapad, aminek jelenlétét az XRD is igazolja.

A fillereken kívül a kompozitok szintén FTIR vizsgálatnak voltak alávetve, a lehetséges új kötések kialakulásának feltérképezésére (45. ábra).

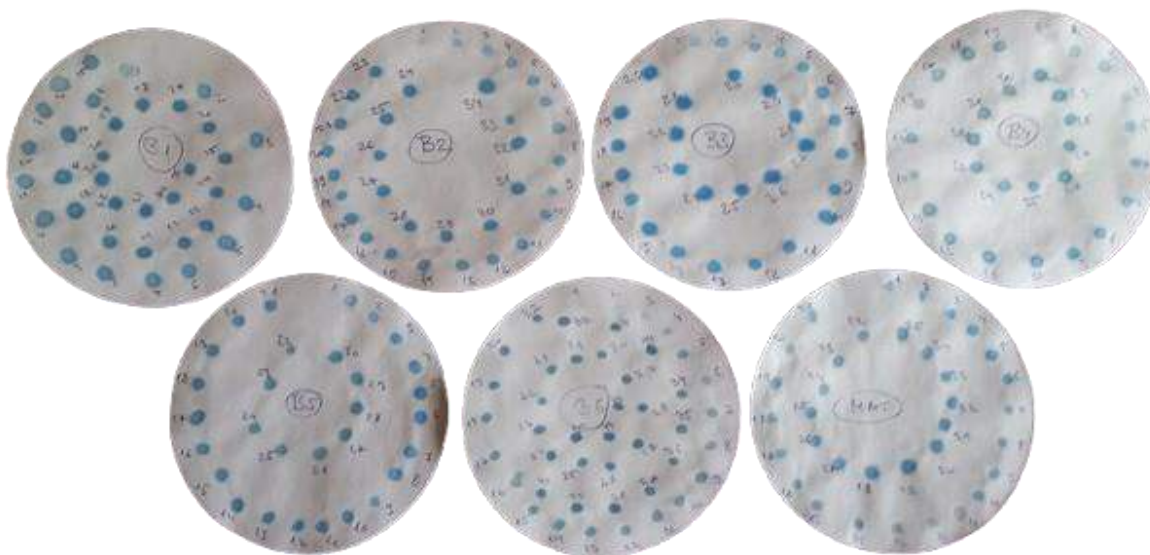


45. ábra – Poliuretán-bentonit kompozit habok IR spektrumai

Az első szembetűnő különbség, a 3691, 3649, 3620-as hullámszámoknál jelentkezik, amelyek az -OH csoportok jelenlétét jelzik. A tiszta referencia minta tartalmaz elreagálatlan hidroxil csoportokat, a kompozitokban ez nem számottevő. Tehát az agyagásványok bár különböző módon változtatnak a sebességen, egységesen növelik a reakció határfokát, a polimerizáció teljesebb, főleg a B3-as bentonitnél. A 2273-as csúcs az izocianát csoportok jelenlétét jelzi, a B4 rákóczibányai és MMT tiszta montmorillonittal készült kompozitnál. A többi kompozitban ez a csúcs nem jelenik meg. Kiemelkedően nagy intenzitású még az 1095-ös csúcs, ami a C-O kötésre jellemző.

3.6. Ioncserélő kapacitás meghatározása

A bentonitokat metilénkék oldattal titrálva a Mechlich módszer szerint határoztam meg az ioncserélő képességet. A 46-os ábra tartalmazza a titrálások végpontjait jelző filterpappírokat a rájuk csepegetett különböző időpontokban vett mintákkal.



46. ábra – Agyagásványok ioncserélő kapacitásának meghatározása Mechlich módszerrel

A titráláshoz elhasznált metilénkék oldat térfogatából a következő képlettel lehet meghatározni az ioncserélő képességet, meq/g-ban kifejezve:

$$IEC = 0,01 V \frac{100}{m}$$

ahol 0,01 az 1 ml metilénkék oldatra vonatkoztatott miliekvivalensek száma, V a titráláshoz elhasznált oldat térfogata, m pedig a 2 ml bentonit szuszpenzió szárazanyag tartalma.

A B6 Wyoming bentonit úgynevezett referencia agyag, ioncserélő képessége kimagasló, de általánosan elmondható, hogy a B3 és B5 kivételével, mindegyiknek 100 meq/g-on felül van a kation cserélő kapacitása (7. táblázat).

7. táblázat – Bentonitok ioncserélő képessége Mechlich módszer szerint meghatározva

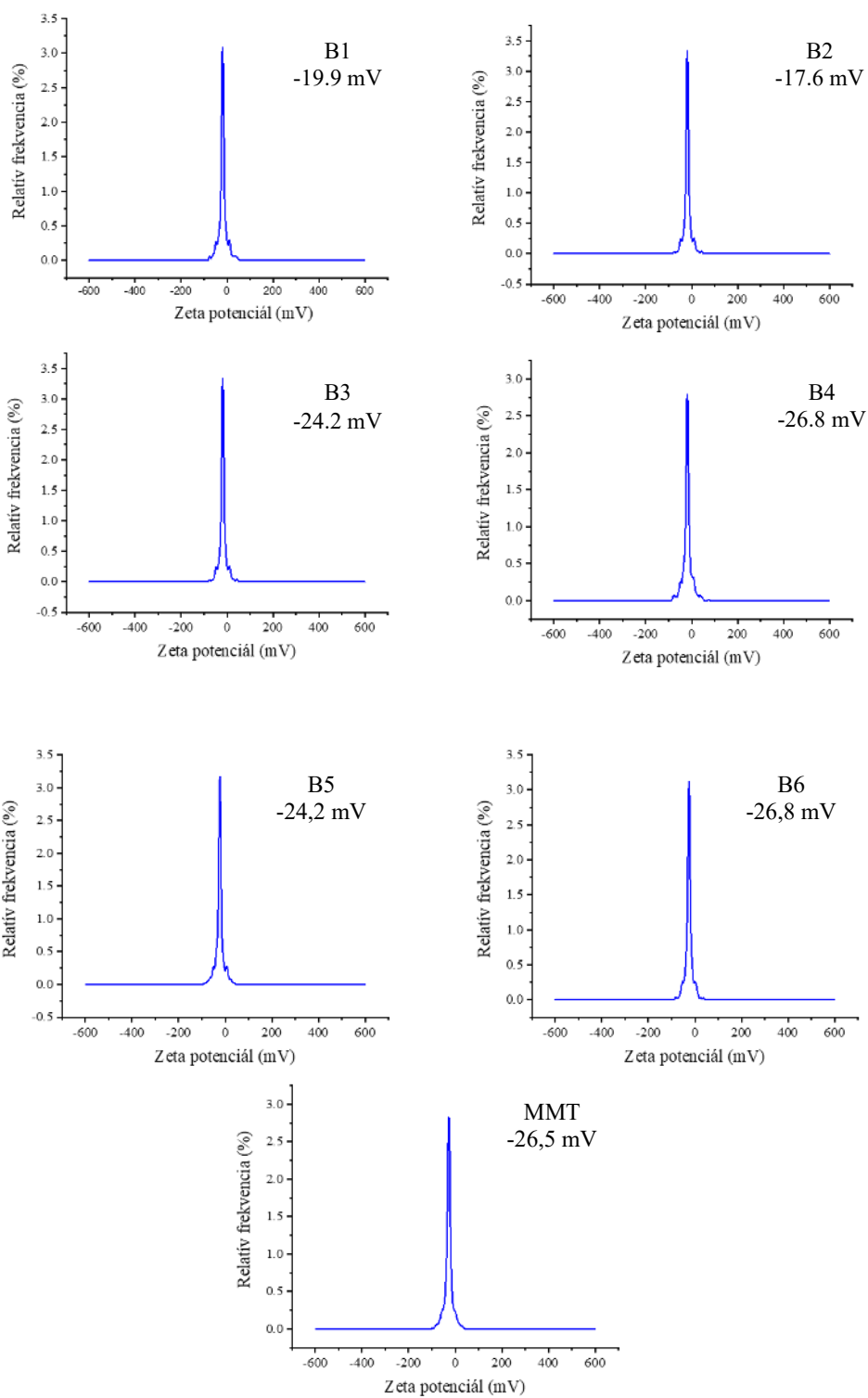
Bentonit	Titrló oldat térfogata (ml)	IEC (meq/g)
B1	17	141.7
B2	21	175.0
B3	9	75.0
B4	22	183.3
B5	10	83.3
B6	41	341.7
MMT	28	233.3

Az alacsony ioncserélő kapacitás jelzi, hogy az interlameláris térben elhelyezkedő Na^+ ionok kötési energiája magasabb a nagyobb ionsugárral rendelkező Ca^{2+} és Mg^{2+} ionokénál ezért nehezebben mobilizálhatóak, viszont méretük folytán kisebb sztérikus gátlást jelentenek a polimerizációban résztvevő szerves molekulák számára így ezek jobban hozzáférnek a negatív centrumokhoz. Ez elősegíti a hidroxil csoportok deprotonálását alkoxid ionokat generálva, amelyek erősebb nukleofil ágensként gyorsítják a reakciót.

3.7. Zeta-potenciál mérése

A bentonit szuszpenziók Zeta-potenciálja is meghatározásra került a 47. ábra grafikonjain ábrázolva.

A Zeta-potenciál, a szuszpendált részecske körül kialakuló kettős elektromos mező potenciálját méri. Értéke arányos a szuszpenzió pillanatnyi stabilitásával. Amennyiben a Zeta-potenciál ± 20 mV-nál kisebb, a rendszer instabil, agglomerációra vagy a későbbiekben szedimentációra hajlamos. Ha ez az érték ± 20 és ± 30 mV között van, a rendszer metastabil, külső befolyásokra érzékeny. Amennyiben a Zeta-potenciál ± 30 -nál nagyobb, a kolloid stabil. A bentonitok esetében, a B1, B2, B4 rendszere instabil, a B3, B5, B6 és MMT metastabil, vagyis befolyásolható (47. ábra). A Zeta-potenciál értéke nem mutatja meg a kompozitok stabilitásának határait, de közvetve utal arra, hogy ezek közül mely rendszerek lehetnek kitéve stabilizáló vagy destabilizáló hatásoknak.



47. ábra – Különböző bentonitok Zeta-potenciálja

A habok stabilitása nem egy egytényezős egyenlettel leírható jelenség. A B1, B2, B4 rendszerei egyértelműen instabilak, amint a kísérleti eredmények is mutatják. A többi kompozit esetében lehet úgy választani a többi paramétert, hogy a rendszereket a szerkezeti és termodinamikai stabilitás irányába vigyék. A mérések során számos paraméter rögzítésre került, amelyek között a vezetőképesség is fontos jelentőséggel bír hiszen a B3 és B5 bentonitok esetében a többi bentonithoz képest 50-60 %-al nagyobb értéket mutat (8. táblázat). Ez átlagosan növeli a reakcióközeg vezetőképességét is és könnyíti a reakció mechanizmusának lefolyását (17. ábra). Az elektroforetikus mobilitás magasabb értékei gyorsabb habösszeomlást okoznak a B6, MMT esetében. A kísérleti eredmények alapján egyértelmű összefüggés állapítható meg a bentonit (és montmorillonit) adalékok elektroforetikus mobilitása, vezetőképessége, valamint a poliuretán (pur) habok koncentrációfüggő stabilitása között. A bentonit szemcsék a purhab rendszerben szilárd fázisú stabilizátorként, úgynevezett *Pickering-részecskék*ként viselkednek, amelyeknek a gáz-folyadék határfelületre (a hab cellafalaira) kell kiülniük a buborékok összeolvadásának (koaleszcenciájának) megakadályozására. A kapott adatok rávilágítanak, hogy a habstabilitás szempontjából létezik egy optimális elektrosztatikus tartomány, míg a szélsőértékek a habstruktúra összeomlásához vezetnek.

A B6 és MMT minták mutatták a legmagasabb abszolút értékű elektroforetikus mobilitást ($-2,0851$ és $-2,0644 \mu\text{m}\cdot\text{cm}/\text{Vs}$), amely értékek kimagasló felületi negatív töltéssűrűsége utalnak. Itt magas a zetapotenciál is. Bár a magas zetapotenciál általában stabil diszperziót eredményez vizes közegben, a purhab képződése során ez a rendkívül magas töltés kontraproduktívnak bizonyult: a habok már alacsony (3%, illetve 10%) bentonit-koncentrációnál összeomlottak.

Ennek fizikai-kémiai oka a DLVO-elmélet (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) alapján a túlzott elektrosztatikus taszításban keresendő. A részecskék közötti extrém taszítóerő megakadályozza, hogy a bentonit lemezek sűrűn, egymáshoz közel rendeződve egy összefüggő, mechanikailag ellenálló burkot alkossanak a buborékok fala körül. Ezt a jelenséget tovább fokozza a minták alacsony vezetőképessége ($0,092$ és $0,111 \text{ mS}/\text{cm}$). Alacsony ionkoncentráció mellett az elektromos kettős réteg (EDL) kiterjedtté (vastaggá) válik, ami gátolja a bentonitot abban, hogy a folyékony polimer mátrixban egy összefüggő, thixotróp gélhálózatot hozzon létre. Gélhálózat hiányában a hab emelkedése során a folyadék szabadon kifolyik a buborékok közül (dréneződés), ami a habstruktúra korai összeomlását okozza.

Ezzel szemben a B3 és B5 minták mutatták a legstabilabb viselkedést, amelyek még kiugróan magas (20%-os) terhelés mellett is stabilak maradtak. Ezek a minták egy optimális „középúton” helyezkednek el: elektroforetikus mobilitásuk mérsékeltebb ($-1,9085$ és $-1,8851 \mu\text{m}\cdot\text{cm}/\text{Vs}$), ugyanakkor vezetőképességük csaknem a duplája a többi mintához képest ($0,172$ és $0,173 \text{ mS}/\text{cm}$). A magasabb ionkoncentráció leányékolja a részecskék közötti túlzott elektrosztatikus taszítást (összenyomja az elektromos kettős réteget). Ez a kiegyensúlyozott ionos környezet lehetővé teszi a bentonit lemezek számára, hogy hatékonyan vándoroljanak a fázishatárra, ott stabil Pickering-réteget képezzenek, és a purhab növekedési fázisában megőrizték a lamellák integritását.

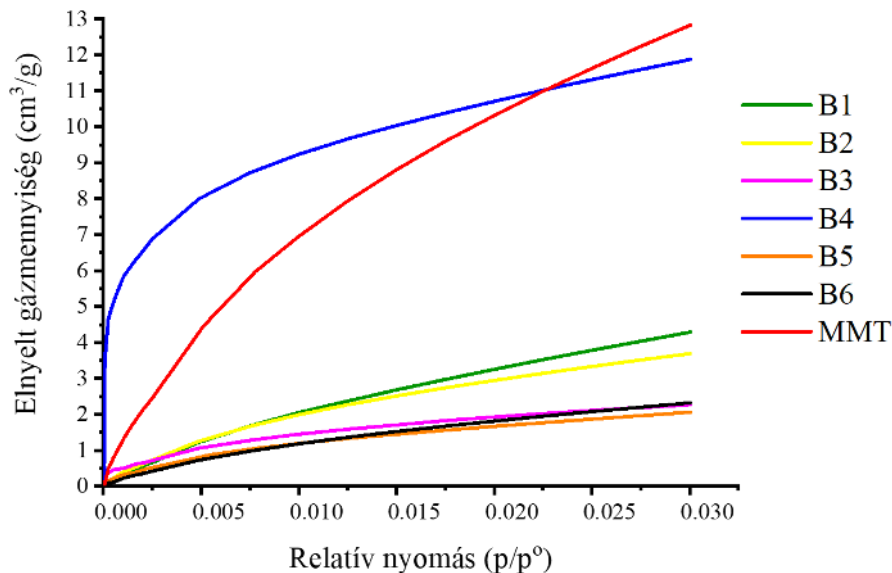
A legkisebb abszolút mobilitású B2 minta ($-1,3689 \mu\text{m}\cdot\text{cm}/\text{Vs}$) korai (3%-os) összeomlása igazolja a jelenségek másik oldalát: a túl alacsony felületi töltés nem biztosít elegendő taszítóerőt az aggregáció megakadályozására, így a szemcsék csomósodnak, és képtelenek egyenletesen eloszlani a habszerkezetben.

8. táblázat – A vizsgált bentonitok elektroforetikus mobilitásának és vezetőképességének mérési eredményei.

Bentonit	Elektroforetikus mobilitás ($\mu\text{m}\cdot\text{cm}/\text{Vs}$)	Vezetőképesség (mS/cm)
B1	-1,5543	0,100
B2	-1,3689	0,092
B3	-1,9085	0,172
B4	-1,4680	0,102
B5	-1,8851	0,173
B6	-2,0851	0,111
MMT	-2,0644	0,092

3.8. Brunauer-Emmet-Teller szorpció analízis

A szorpció méréseket széndioxiddal végeztem, az összes bentonit típuson. A poroziméter által regisztrált izotermákat rögzítettük és összehasonlítottuk (48. ábra).



48. ábra – Bentonit fillerek széndioxid adszorpciós izotermái

Az izotermák mindegyike klasszikus Langmuir típusú görbét mutat ¹¹², növekvő gázadszorpció növekvő relatív nyomáson, a B3, B5 és B6 esetében a felületi szorpció mértéke alacsonyabb a vizsgált nyomástartományban (48. ábra). A B4-es bentonit esetében alacsonyabb nyomáson is nagyobb mennyiségű széndioxid rögzül a felületen, ami több aktív centrum jelenlétét feltételezi és a maximális adszorbeált mennyisége is jelentős. A B4-es zömében mikropórusos anyag, a többi bentonit mezopórusos. Kisebb mértékben ugyan, de a mikropórusosság jelen van a B3 és B5 bentoniteknél is. A legtöbb szén-dioxidot, a tiszta montmorillonit kötötte meg, ami alapján ennek a legnagyobb a fajlagos felülete több mint 80 m²/g (9. táblázat).

9. táblázat – A vizsgált bentonitok fajlagos felülete

Bentonit	Langmuir fajlagos felület m ² /g
B1	36.0797 ± 4.1998 m ² /g
B2	22.0907 ± 1.0672 m ² /g
B3	10.6201 ± 0.4806 m ² /g
B4	51.7434 ± 0.7067 m ² /g
B5	10.5903 ± 0.5512 m ² /g
B6	14.6569 ± 0.9118 m ² /g
MMT	84.6927.7057 m ² /g

A többi bentonit a vizsgálat szempontjából a középmezőnyben helyezkedik el, a B3 és B5 kivételével, amelyeknek igen csekély a széndioxiddal mért fajlagos felülete (48. ábra). Ha a vizsgálati adatokat összehasonlítjuk a habstabilitással (5. táblázat) megállapíthatjuk, hogy a legkisebb fajlagos felülettel rendelkező agyagásványok stabilizálták leginkább a habokat, vagyis ezek voltak azok amelyeknél a legkisebb mértékben sérült a kompozit habok integritása.

A B3 katalitikus hatása tehát nem csak a felületen található aktív centrumok mennyiségével magyarázható, hanem azok minőségével, az XRD difraktogramokon látható mikrokristályos kvarc jelenlétével, és a negatív töltéscentrumok hozzáférhetőségével, amit kiegészít az ásvány előző vizsgálatokban tárgyalt többi szinergikus hatása.

A Micromeritics ASAP 2020 készülék több adottságát felhasználva Dubinin-Radushkevich és Dubinin-Astakhov illesztéseket is alkalmaztam (10. táblázat) a fiziszorpció energiaszintjének, fajlagos felületének és mikropórus térfogatának kiszámítására.

10. táblázat - Dubinin-Radushkevich és Dubinin-Astakhov illesztések paraméter számításai

Bentonit	Paraméter	Dubinin-Radushkevich	Dubinin-Astakhov
B1	Karakterisztikus energia	18.904282 kJ/mol	14.117941 kJ/mol
	Mikropórus kapacitás határérték	8.845581 cm ³ /g STP	16.670081 cm ³ /g STP
	Mikropórus térfogat határérték	0.016193 ± 0.000943 cm ³ /g	0.030516 ± 0.001723 cm ³ /g
	Fajlagos felület	40.408132 m ² /g	64.953623 m ² /g
B2	Karakterisztikus energia	20.318949 kJ/mol	13.782608 kJ/mol
	Mikropórus kapacitás határérték	6.988456 cm ³ /g STP	14.867238 cm ³ /g STP
	Mikropórus térfogat határérték	0.012793 ± 0.000566 cm ³ /g	0.027216 ± 0.000859 cm ³ /g
	Fajlagos felület	31.924467 m ² /g	57.159893 m ² /g
B3	Karakterisztikus energia	28.292378 kJ/mol	13.075709 kJ/mol
	Mikropórus kapacitás határérték	2.793391 cm ³ /g STP	8.080483 cm ³ /g STP

	Mikropórus térfogat határérték	0.005114 ± 0.000408 cm^3/g	$0.014792 \pm 0.001235 \text{ cm}^3/\text{g}$
	Fajlagos felület	$12.760692 \text{ m}^2/\text{g}$	$29.955459 \text{ m}^2/\text{g}$
B4	Karakterisztikus energia	39.267241 kJ/mol	24.357369 kJ/mol
	Mikropórus kapacitás határérték	$13.195902 \text{ cm}^3/\text{g STP}$	$23.597799 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
	Mikropórus térfogat határérték	0.024156 ± 0.000570 cm^3/g	$0.043198 \pm 0.000508 \text{ cm}^3/\text{g}$
	Fajlagos felület	$60.281144 \text{ m}^2/\text{g}$	$107.637891 \text{ m}^2/\text{g}$
B5	Karakterisztikus energia	22.841425 kJ/mol	10.307687 kJ/mol
	Mikropórus kapacitás határérték	$3.255522 \text{ cm}^3/\text{g STP}$	$11.945217 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
	Mikropórus térfogat határérték	0.005960 ± 0.000307 cm^3/g	$0.021867 \pm 0.000695 \text{ cm}^3/\text{g}$
	Fajlagos felület	$14.871784 \text{ m}^2/\text{g}$	$41.046974 \text{ m}^2/\text{g}$
B6	Karakterisztikus energia	20.148756 kJ/mol	10.091187 kJ/mol
	Mikropórus kapacitás határérték	$4.286902 \text{ cm}^3/\text{g STP}$	$15.922755 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
	Mikropórus térfogat határérték	0.007848 ± 0.000487 cm^3/g	$0.029148 \pm 0.001223 \text{ cm}^3/\text{g}$
	Fajlagos felület	$19.583303 \text{ m}^2/\text{g}$	$54.625861 \text{ m}^2/\text{g}$
MMT	Karakterisztikus energia	20.114063 kJ/mol	15.416132 kJ/mol
	Mikropórus kapacitás határérték	$24.877509 \text{ cm}^3/\text{g STP}$	$42.780212 \text{ cm}^3/\text{g STP}$
	Mikropórus térfogat határérték	0.045541 ± 0.001720 cm^3/g	$0.078313 \pm 0.002211 \text{ cm}^3/\text{g}$
	Fajlagos felület	$113.644731 \text{ m}^2/\text{g}$	$171.716187 \text{ m}^2/\text{g}$

A fajlagos felület alternatív mérési eredményei bár abszolút értékben különböznek a Langmuir izotermák adataitól, mégis a tendenciák szintjén hasonló következtetéseket vonhatunk le. A B3 és B5 bentonit esetében tapasztalható a legkisebb felület (9. táblázat). A B1, B2, B4, B6, és MMT

fillerek fajlagos felülete a porozitásnak tudható be elsősorban, a B3, B5 esetében a felületen elhelyezkedő túszerű mikrokristályos kvarc növeli a felületet, ami nyilván szerényebb értékeket mutat.

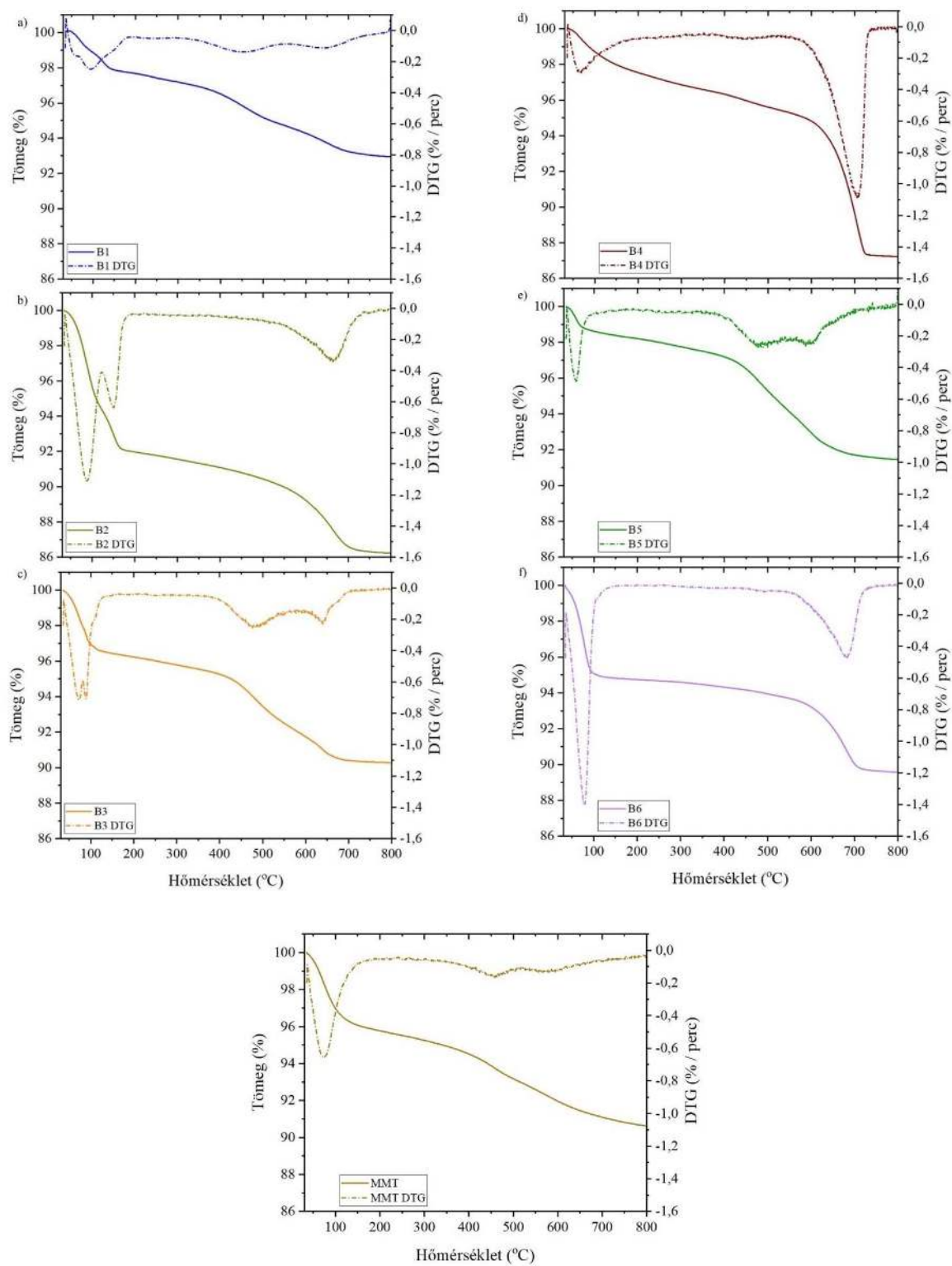
A mikropórusok térfogata mindkét számítási mód esetében a montmorillonitnál a legnagyobb és a B3 illetve B5 bentonitoknál a legkisebb. Ezen adatok alapján kijelenthető, hogy a legnagyobb stabilitást adó bentonitok esetében a legkisebb az érintkezési felület.

A premixek készítésénél a poliol-bentonit keverékekben a nagyobb pórustérfogattal rendelkező anyagok (montmorillonit esetében $24 \text{ cm}^3/\text{g}$) több poliolt tudnak magukba foglalni és jobban lassítják a reakció menetét, jelentősebb befolyással bírnak a habok integritására.

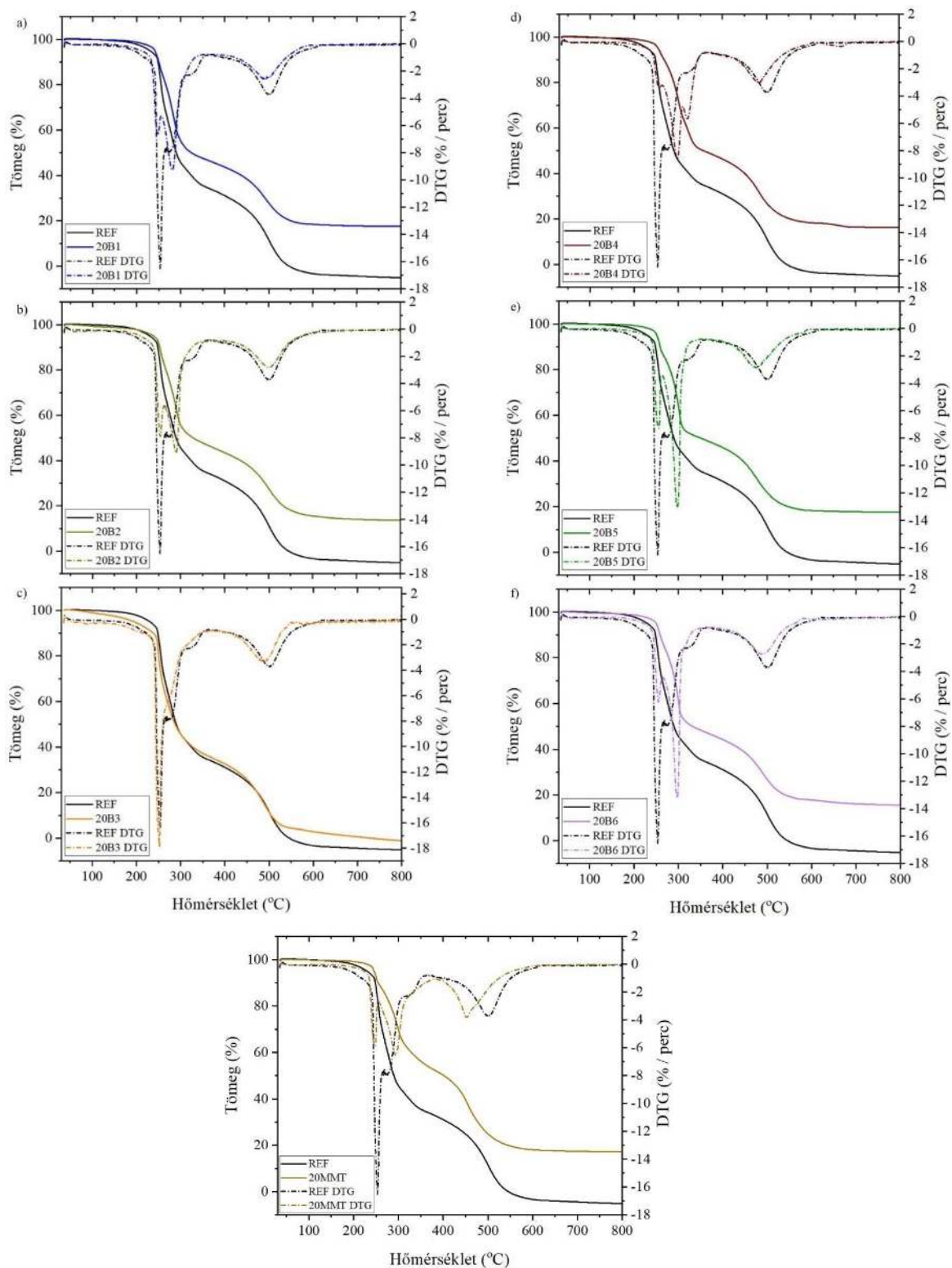
3.9. Derivatográfia

A mintákat termogravimetriás analízisnek (TGA) is alávettem, hogy összehasonlíthassam a különböző poliuretán kompozit habminták, bentonitok és a montmorillonit hőbomlását. A görbék klasszikusan a minták tömegveszteségét és a bomlás sebességét ábrázolják a hőmérséklet függvényében. A lehetséges anyagok közül a bentonitokat, a referencia habot (REF), valamint a 20%-os és 20%-os filler tartalmú habkompozitokat vizsgáltam. Az ábrákon a folytonos vonalak a TGA, míg a szaggatott vonalak a derivált termogravimetriás (DTG) görbéket jelölik amelyek a bomlás intenzitását karakterizálják (49. - 50. ábra).¹¹³

A bentonit minták TG elemzésénél három egymástól elkülöníthető szakasz figyelhető meg (49. ábra). Az első szakaszban a bentonitok nedvességtartalma távozik a rendszerből. Látható, hogy ebben a szakaszban a görbék meredeksége és a száradás időtartama eltérő. Egyrészt különböző intenzitással távozik az enyhén kötött nedvesség, másrészt annak mennyisége mintánként változik. Az első bomlási szakasz különböző hőmérsékleteken fejeződik be: a B1 esetében 130°C -on, a B2-nél 160°C -on, míg a B3 és B4 minták esetében 100°C -on zárul. A B5 minta első tömegcsökkenési szakasza 70°C -on, a B6-os bentonité pedig $90\text{--}100^\circ\text{C}$ -on fejeződik be, mint az MMT esetében. A második szakaszban a bentonitok és az MMT minta kristályrácsában található szerkezeti (konstitúciós) víz távozása figyelhető meg. Ennek a dehidratációs szakasznak a vége típustól függően eltérő: a B1 esetében körülbelül 450°C -on, a B2-nél $500\text{--}600^\circ\text{C}$ között, a B3-nál 430°C -on, a B4-nél $620\text{--}640^\circ\text{C}$ körül, a B5-nél 450°C -on, a B6-nál 600°C -on, míg az MMT esetében $410\text{--}420^\circ\text{C}$ között zárul. A harmadik szakaszban a töltőanyagokban jelen lévő különböző karbonátok bomlása zajlik, illetve folytatódik. A MgCO_3 bomlása már 400°C -on megkezdődik, a többi kísérő karbonát bomlása pedig folytatódik 800°C -ig a mérési tartomány végéig.



49. ábra MMT minta TGA eredménye



50. ábra A referencia hab és a 20%-os MMT tartalmú PUR hab TGA eredménye

Az 50-es ábrán a kompozitok termogravimetriás görbéi láthatóak. Méréseket 10 (grafikonok a mellékletben) és 20 % filler tartalommal rendelkező habokon végeztem, mivel itt lehet jelentősebb interakciókat látni. Általánosságban elmondható, hogy a bentonit fillerek növelik a termostabilitást a referenciához képest, különösen a hosszabb bomlás nélküli platót mutató B4 és B6 esetében.

Valamennyi görbe esetében a 20-200 °C-os tartományban látható az illékony komponensek távozása. Ez az első termogravimetriai intervallum. A platók inklinációja információkat szolgáltat az elimináció sebességére vonatkozólag. Az elsőfokú deriválás itt még nem mutat számottevő változást, tehát a DTG görbékre ebben a fázisban nem hagyatkozhatunk. Összehasonlítva a kompozitok és a megfelelő bentonitok görbéit, megfigyelhető, hogy a fillerek esetében a nedvességtartalom kb. 150 fokig távozik, úgy, hogy ez a DTG görbéken is megjelenik.

Mivel a szárazanyag tartalom a habban 20%, ez a kompozitok görbéin is meg kellene jelenjen. Ez a hiány, arra utal, hogy ez a típusú felületi víztartalom már nincs a kompozitokban. Figyelemre méltó, hogy a referencia habokhoz képest, a kompozitok vonalai néha fedésben, hol feljebb hol lejjebb helyezkednek el. Ilyen szuperpozícionálást láthatunk a B4, B5, B6 és MMT esetében. Ráadásul az első három említett esetben a kompozitok szakaszai hosszabbak a referencia habénál. Némely esetben ezek a szakaszok vízszintesek, azaz nincs tömegvesztés.

Ez gyakorlatilag azt jelenti, hogy bár a habok integritásának szempontjából a legtöbb bentonit nem stabilizátorként hat, de jelentősen csökkenti a VOC kibocsátást. Az illékony komponensek ott maradnak a habokban, csak mivel az agyagásvány is jelen van, ez immobilizálja a távozni kívánó vegyületeket és ez a gátló hatás 200-250 °C-ig fennmarad, ami messze meghaladja a normál felhasználási körülmények hőmérsékleti intervallumát.

A következő etap 250°C-nál indul, amikor a referencia hab meggyullad. A kompozit habok termogravimetriás görbéi valamennyi esetben itt, a referencia hab felett vannak. Ez a tény a DTG görbéken egy magasabb hőmérsékleten megjelenő csúcsként jelenik meg. A kompozit reálisan időben később és magasabb hőfokon gyullad meg. Vagyis elmondható, hogy kivétel nélkül mindegyik bentonit növelte a habok gyulladási hőmérsékletét, azaz javítja a termostabilitást. Kiemelkedő ebből a szempontból a B4, B5, B6 és a montmorillonit (11. táblázat).

11. táblázat – Kompozit habok gyulladási hőmérséklete

Bentonit típusa	Referencia hab gyulladási hőfoka °C	Kompozit hab gyulladási hőfoka °C
B1	250	275
B2		280
B3		275
B4		300
B5		300
B6		300
MMT		310

A 10% töltőanyagot tartalmazó habok esetén a bomlási folyamat intenzívebb, mint amit a DTG görbék élesebb csúcsai mutatnak. Ez azt jelzi, hogy a bomlás szűkebb hőmérsékleti tartományban zajlik le. Ezzel szemben a 20%-os töltőanyagot tartalmazó haboknál a bomlás elnyújtottabb, lassabb, és szélesebb hőmérsékleti tartományban következik be.

Ez a különbség a magasabb bentonitkoncentráció stabilizáló hatásának tudható be, amely csökkenti a bomlási sebességet, és javítja a hőállóságot. Összességében megállapítható, hogy a bentonit tartalmú habkompozitok jelentősebb mértékben javítják a termikus tulajdonságokat és a kezdeti hőmérséklet tartományban általában megjelenik egy plató a referenciához képest és a tömeg alig változik, vagyis a bentonit megköti az illékony komponenseket és késlelteti a VOC kibocsájtást.

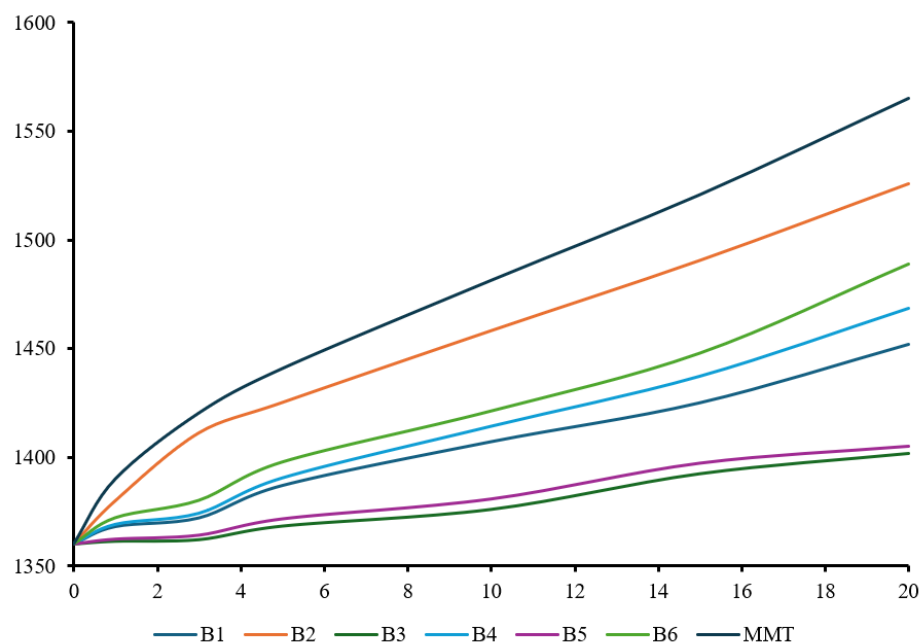
3.10. Felületi feszültség meghatározása

A kompozitok gyártásához felhasznált poliol-bentonit premixek felületi feszültségét 24 órás duzzadási idő eltelte után Biolin tenziométer segítségével mértem szobahőmérsékleten (12. táblázat). Zöld színnel jelöltem azokat a rendszereket, amelyek esetén a hab megmaradt és enyhe pirossal azokat, amelyeknél a habszerkezet integritása sérült, összhangban az 5. -ábrán látható habstabilitási táblázattal.

12. táblázat – Felületi feszültség értékei a vizsgált különböző poliol-bentonit premixeknél.

	Bentonit tömege	Bentonit arány	Felületi feszültség						
Recept	g	%	$\mu\text{Newton/cm}$						
37,5 g poliol			B1	B2	B3	B4	B5	B6	MMT
	0.000	0	1360.26	1360.26	1360.26	1360.26	1360.26	1360.26	1360.26
	0.606	1	1368.30	1380.16	1361.52	1369.32	1362.51	1372.35	1390.14
	1.249	3	1372.26	1411.36	1362.25	1374.39	1364.32	1380.32	1420.41
	1.302	5	1387.20	1425.35	1368.48	1390.65	1371.81	1397.91	1440.84
	3.503	10	1407.35	1458.35	1376.13	1414.39	1380.94	1421.31	1481.32
	3.928	15	1425.26	1490.67	1392.48	1437.40	1397.39	1447.85	1520.65
	4.412	20	1452.16	1525.92	1401.78	1468.62	1405.17	1488.74	1564.91

A mérések alapján, megállapítható, hogy az agyagásványok hozzáadása növeli a rendszer felületi feszültségét (12. táblázat, 51. ábra). A habok integritása akkor sérül, ha a Wilhelmy-plate-el mért felületi feszültség nagyobb mint $1407 \mu\text{N/cm}$. A legnagyobb váltotás a montmorillonit és B2 esetében volt mérhető. A következő hármas csoport a B6, B4, és B1, a legkisebb mértékben pedig a B5 és a B3 befolyásolta a premix felületi feszültségét. A kísérleti adatokból következtetésként levonható, hogy a vizsgált körülmények közt a rendszer stabilitása nagyban függ a felületi feszültség értékétől.



51. ábra - Felületi feszültség változása a bentonit tartalom függvényében

3.11. Elektronmikroszkópos vizsgálatok

Elektronmikroszkópos felvételek mind a bentonitekről, mind pedig a habkompozitokról is készültek (lásd mellékletben).

3.11.1. Agyagásványok elektronmikroszkópiás képe

Az elektronmikroszkópiás felvételek alapján megállapítható, hogy azoknál a bentoniteknél, amelyeknél a hab integritása kisebb töltőanyag koncentrációnál sérült, a részecskék méreteloszlásának uniformitása alacsony (S1-S7 ábrák a mellékletben). A B2-es bentonit esetében az 1500-szoros nagyítású felvételen találunk 32,4 illetve 18,5 μm részecskéket is, de jelen vannak a 10 mikronnál kisebb részecskék is. Hasonlóan, a montmorillonit esetében, inhomogén eloszlás tapasztalható, 23 illetve 27 mikronos részecskék közt 2-10 μm granulákkal.

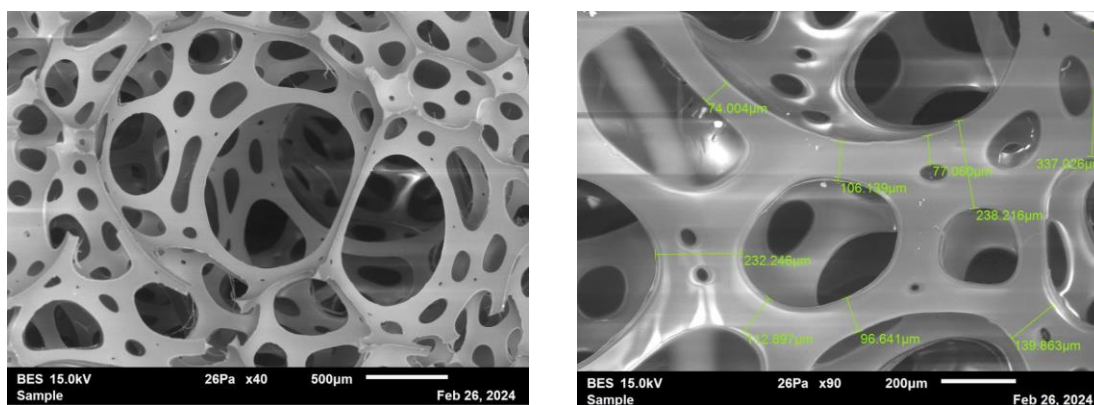
A B1 és B4 bentonitoknál szintén jellemző a széles tartományú szemcseméret eloszlás, bár a határok szűkebbek. A B3 és B5 bentonitok egyenletesebb eloszlást és kisebb szórást mutatnak. Jellemző részecskeméretük a 5 – 10 μm tartományba esik.

Általánosságban elmondható, hogy a B3, B5 agyagok granulái inkább szférikus jellegűek, felületi porozitásuk kisebb. A B1, B2, B4, B6 és MMT esetében a kristályok hegyesebbek, porózusak, szabálytalan alakúak. A nagyobb felület, jelentősebb interakciókra ad lehetőséget, a B3-al és B5-el szemben.

3.11.2. Kompozit habok elektronmikroszkópiás felvételei

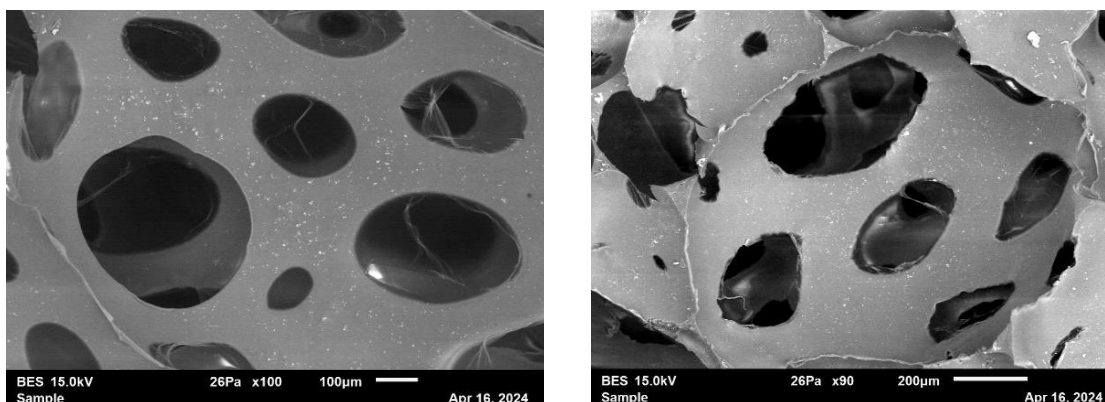
Az ásványok után, sor került a kompozit habok szerkezetének felmérésére is (S8 – S14 ábrák a mellékletben). Az alkalmazott technika az előbbihez hasonló, 15 kV feszültség, 35, 50, 90, 100, 180, 200-szoros nagyítás. Ahol a habszerkezet lehetővé tette, cellaméretet és falvastagságot is mértem.

A referencia hab összefüggő cellaszerkezetet mutat, homogén cellafallal. A polimerizáció alatt alkalmazott 1-es NCO index ami a reagensek sztöchiometrikus arányát feltételezi, a gyakorlatban homogén polimer alveólusokat eredményez, amelyeken nem látszanak poliol vagy izocianát foltok. A komponensek elreagálnak egymással, a hab stabil, szerkezete megtartott. A referencia hab elektronmikroszkópos képeit vizsgáltam. (52. ábra)



52. ábra – Az adalékmentes referencia hab elektronmikroszkópiás képe

A legnagyobb, 20%-os bentonit koncentrációval rendelkező kompozit habokat elemeztem, mivel a kölcsönhatások ebben az esetben vizsgálhatóak a legjobban. A felvételek összhangban vannak a habokkal kapcsolatos gyakorlati tapasztalatokkal. A stabilitást mutató B3 és B5 bentonittal készült habok (53. ábra) is homogén cellaszerkezetet mutatnak. A részecskék beágyazódása a polimer mátrixba megfelelő, a polimer körbeveszi az agyagot és nem emelkedik ki a habszerkezetből. A többi hab anyagában inhomogén, a széles részecske eloszlás változékony struktúrákat hoz létre.

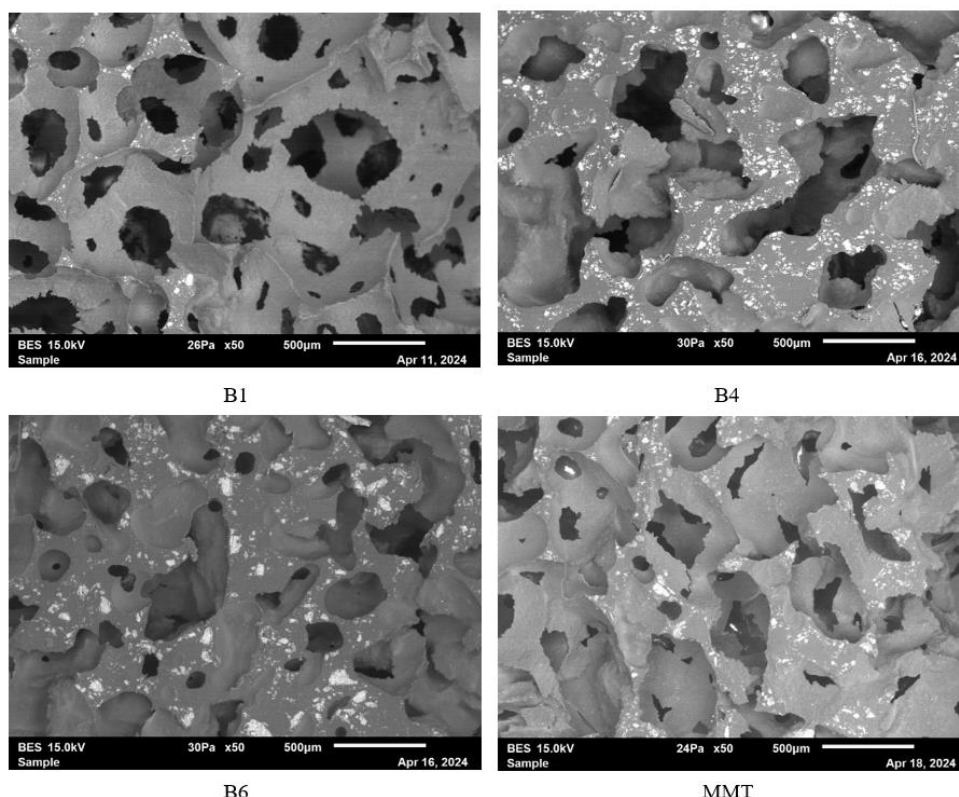


53. ábra – B3 és B5 fillereket tartalmazó kompozit habok elektronmikroszkópiás képe

A B1 bentonit segítségével létrehozott kompozit cellái szekunder üreges szerkezetűek, a cellák felszakadása egyesíti a tereket és nagyobb üregek jönnek létre. A jelenség a szakítószilárdság megváltozásával magyarázható, az éppen kialakulóban levő polimer szálak a megnövekedett viszkozitás miatt elszakadnak, a polimer anyagában nem tudja követni a lánc növekedését és elszakad.

A B1 kompozit celláinak falvastagsága átlagosan 90-120 μm , a cellákat összekötő hidak 250-300 μm -esek. A metszeteket nagyfokú szerkezeti inhomogenitás jellemzi. Hasonló jelenséget figyelhetünk meg a B2 kompozitjainál is, 110-200-as falvastagság mellett 280-as hidak alakulnak ki, szemben a B3 510 μm -es hídjaival és 90-140 μm -es falvastagságával. Ez alátámasztja azt az előző megállapítást, miszerint a viszkoplasztikus komponens csökkenésével, csökken a bentonit visszahúzó ereje, a polimerrel együtt mozog a filler, nem gátolja a láncnövekedést és a kis reológiai hiszterézis rugalmasságot ad a kialakuló habnak. (54. ábra)

A B3 és B5 kompozitokban a polimer mátrix szerkezete sokkal egyenletesebb, metszetben sem látszik inhomogenitás, csak egyetlen pontban. Az összes vizsgált bentonit esetében a szemcseméret 63 μm alatti, az őrlés ugyanolyan feltételek mellett zajlott, de a nagyobb interakciót kiváltó bentonitok esetében jellemző az agglomerációra való hajlam a hosszú duzzadási idő ellenére. A B4 és B6-os habok valamint a montmorillonitos kompozitok teljes összeomlást mutatnak. Ezeknél már nem fedezhető fel reguláris cellaszerkezet. Az MMT mutat még 110-180 μm -es falvastagságot helyenként, de a B4 és különösen a B6 inhomogén konglomerátumok rendszertelen képét mutatja. (54. ábra).



54. ábra. – B1, B4, B6 bentonit, Montmorillonittal készült kompozitok elektronmikroszkópiás felvétele (20%)

A B3 és B5 bentonitok esetében a cellák integritása megtartott, az ívek folytonos vonalúak, a szakadások a habnövekedésből erednek. A B1, B2, és MMT kompozitjainak cellafala felületi rugozitással bír, az ívek szabdaltak, csipkézettek, mechanikusan molekuláris szinten gátolt polimerizáció nyomait mutatják. Összességében elmondható, hogy a B3 és B5-ös bentonitok kompozitjai alkották a referenciához szerkezetileg legközelebb álló cellákat (53. ábra).

3.12. Poliol - ásványi anyag premixek reológiai jellemzése

3.12.1. Reológiai jellemzés rotációs viszkoziméter segítségével, reológiai tulajdonságok hatása a habszerkezetre

A tiszta polioloak esetében a nyírófeszültség-nyírási sebesség kapcsolat reogramján ábrázolt függvény logaritmikus függést mutat. Nagyobb sebességek esetén egy platót képez, és erősebb áramlásoknál nem mutat nagyobb ellenállást. A bentonit hozzáadása megváltoztatja a görbe jellegét, és azt folyamatosan emelkedővé teszi. Minél nagyobb az ásványi anyag duzzadása a poliolos közegben, annál nagyobb a változás.

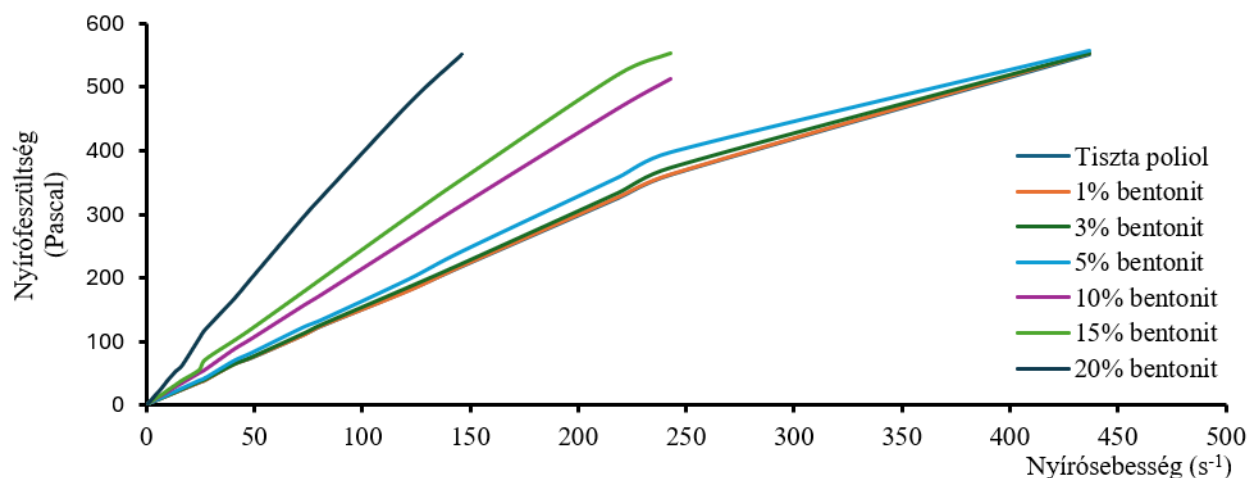
A nagyobb kristályon belüli rétegközi térrel rendelkező agyagok jobb eséllyel alakítanak ki inklúziós vegyületeket, ami gyakorlatilag poliol molekulák beékelődését és/vagy részleges immobilizációját jelenti a kristályban. Ez nagyobb aggregátumok kialakulásához vezet és növeli a folyadék belső súrlódását, ami a nyírófeszültség növekedését eredményezi a nyírósebesség növekedésével. A B1 bentonit közel 3000, a B2 közel 2500-as tartományig növeli a τ értékét.

A premixek reológiai tulajdonságai és a habképződés dinamikája közt szoros összefüggés van. A poliuretán hab előállítása egy egyensúlyi folyamat eredménye, amely két egymással kompetitivitást mutató reakció előrehaladása alakít. Az egyik a gélesedési folyamat, amely során kialakul a polimer lánc szerkezete és ez a tulajdonképpeni polimerizáció. A másik folyamat a habképződésben, a habosító szer megjelenése, amely kialakítja a szerkezetben megjelenő cellákat. Mint tudjuk a habosítás lehet kémiai vagy fizikai egyszerű elpárologtatással például pentán alkalmazásával. A vizsgált receptúrában, kémiai habosítást alkalmaztam, ami azt jelenti, hogy a cellaképző szén-dioxid kémiai reakció során áll elő. Ezért található a poliol premix rendszerben víz, amely az izocianát csoporttal reagálva szén-dioxidot állít elő terminációt eredményezve a lánc végén.

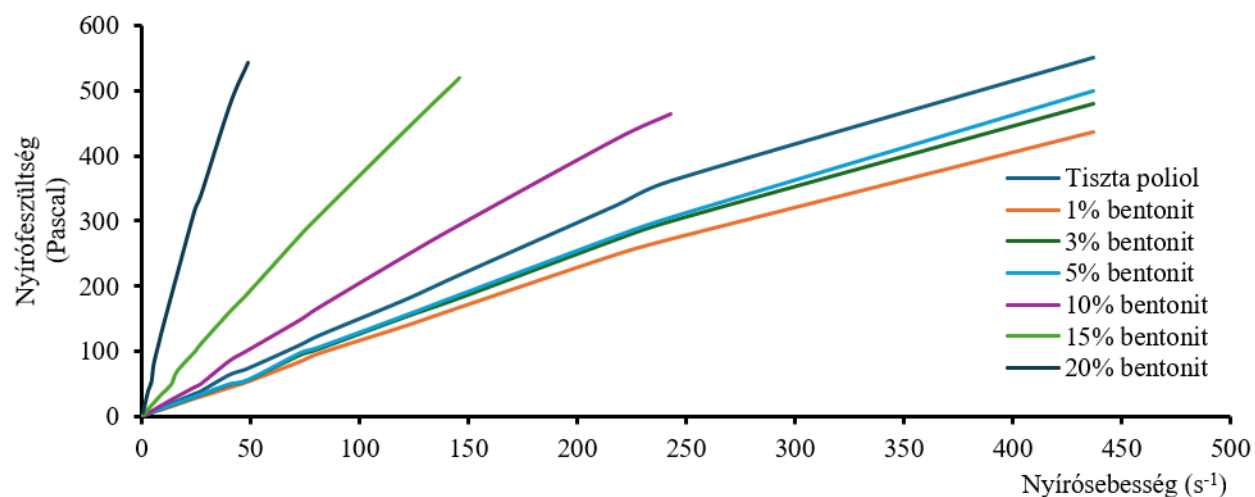
Ez a két egymással antagonista és kompetitív folyamat csak bizonyos reológiai tulajdonságok megléte esetén eredményez stabil és reprodukálható habot. Amennyiben a polimerizáció túlságosan lassú nem képződik elegendő polimer a cella falak megtartására és a szén-dioxid a légkörbe távozik. Amennyiben a gázfejlesztő folyamat lassúbb, a hab nem növekedik meg kellőképpen, sűrűsége megnövekszik, cella mérete egyenlőtlen elosztást mutat és zárt mikrocellás szerkezet alakul ki, ami a habszerkezet összeomlását eredményezi. Az, hogy ezek a folyamatok milyen módon mennek végbe, függ a rendszer viszkozitásától, nyilván minél nagyobb ez a viszkozitás annál inkább kedvez a gélesedésnek, minél kisebb annál inkább előtérbe kerül a habosodás. A cellák kialakulását meghatározza a folyadékban fellépő feszültségek modulusza és azok időbeli változása.

3.12.2. A minták reológiai profilja

A kísérleti adatokat táblázat formájában (ST1, ST2, ST3) a melléklet tartalmazza. ¹¹⁴ A viszkozitási tartomány lehetővé tette egyetlen hengerpár (S/S2) használatát, ami által csökken a hibák lehetősége. A kísérleti adatok grafikai reprezentációja (55. – 61. ábrák) reogrammák felállítását teszi lehetővé, amelyek a nyírófeszültség nyírósebesség függvényében történő változásait rögzítik, és a generált feszültségek arányosak a rendszerben fellépő viszkozitással.

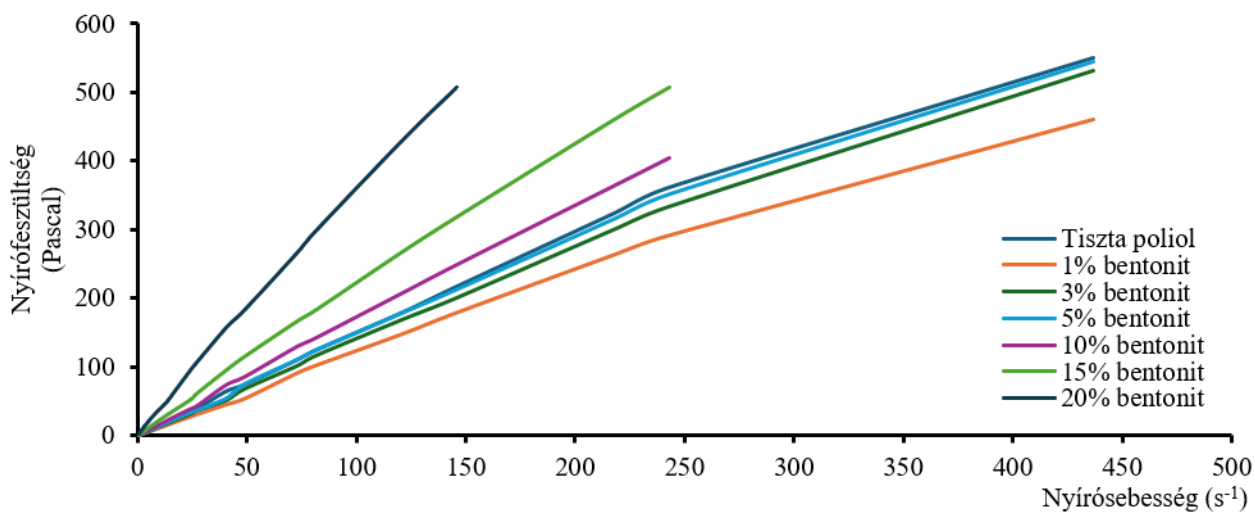


55. ábra – B1 bentonittal készített premixek reológiai adatai

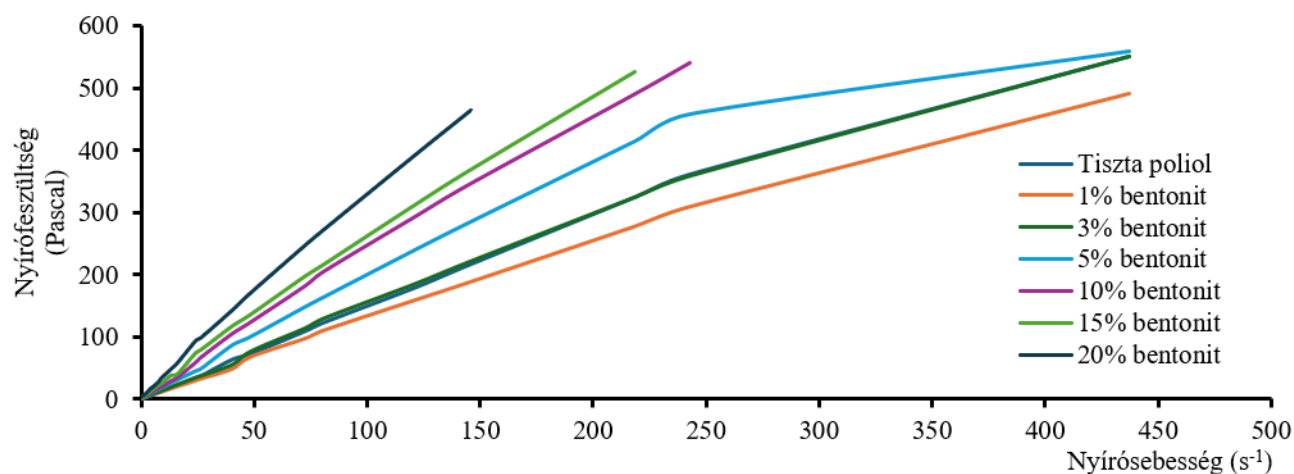


56. ábra – B2 bentonittal készített premixek reológiai adatai

Első következtetésként kiemelhető, hogy a bentonit hozzáadása általában növeli a rendszer belső súrlódását és feszültségeket indukál a folyadékrétegek közt. Ez a befolyás, azonban differenciáltan jelentkezik a különböző bentonitok esetében és mértéke is eltérő. A B1 (55. ábra) és B6 (60. ábra) esetében a hatás már 1%-tól érzékelhető, és a görbék szintje egyre emelkedik a szilárd komponens hozzáadásával.

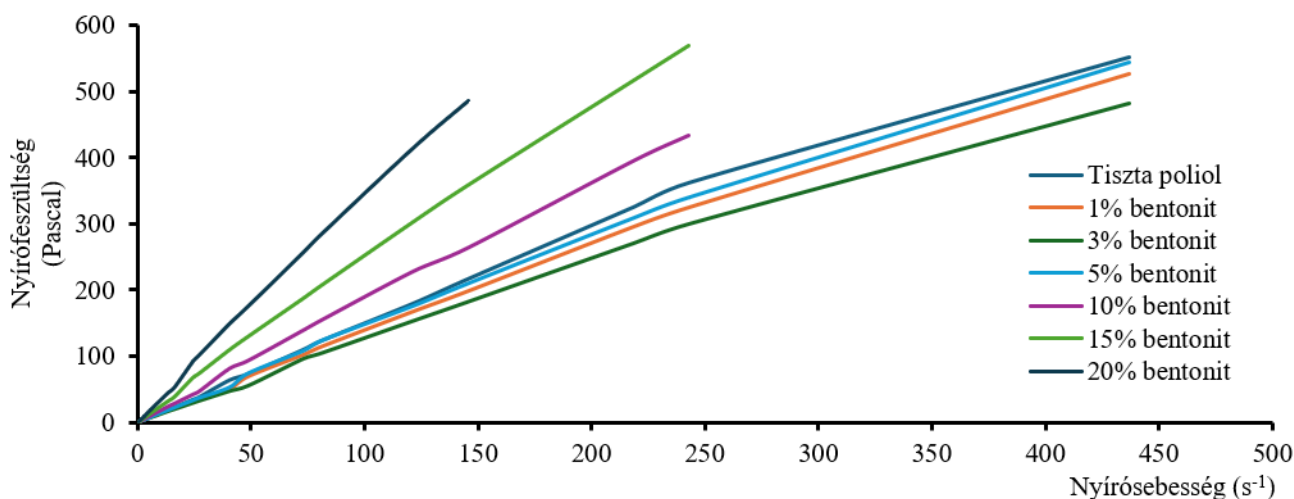


57. ábra – B3 bentonittal készített premixek reológiai adatai

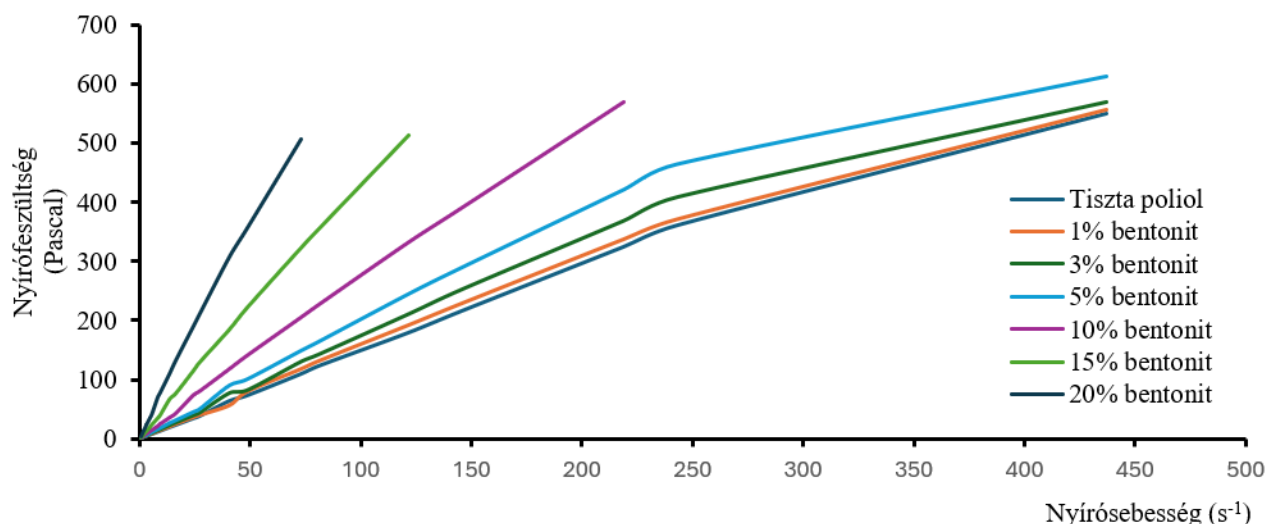


58. ábra – B4 bentonittal készített premixek reológiai adatai

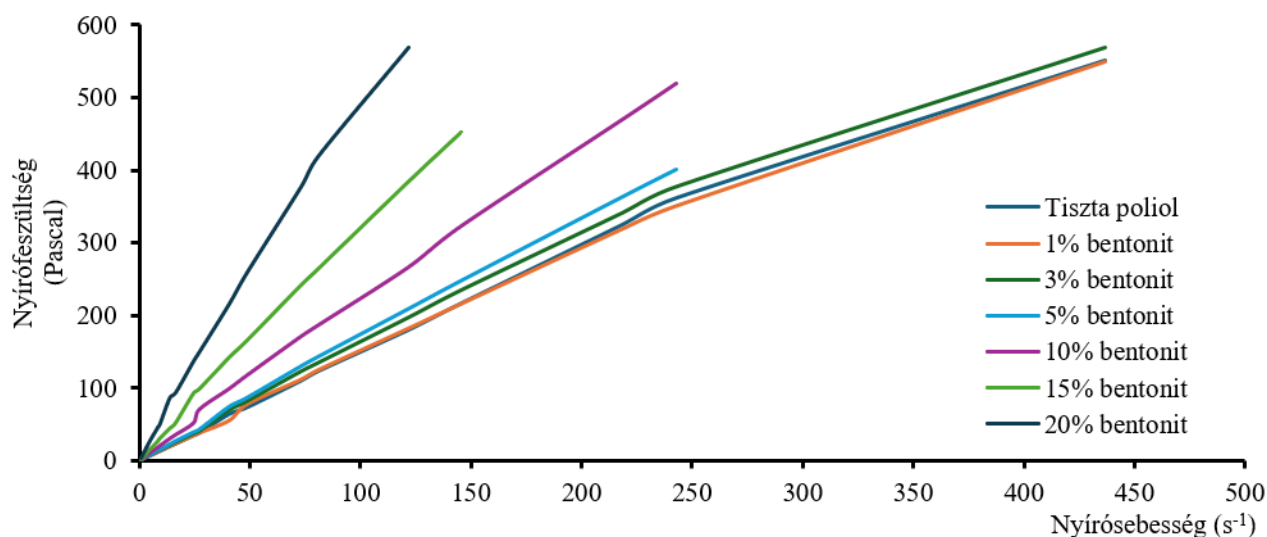
Más bentonitok azonban épp ellenkezőleg, csökkentik ezt a belső feszültséget. A B2 (56. ábra), B3 (57. ábra) és B5 (59. ábra), 1%, 3% illetve 5%-os részarányban csökkentik a folyadékban fellépő tenziókat míg a B4 (58. ábra) és a tiszta montmorillonit (61. ábra) csak 1%-os arány esetében teszi ugyanezt. Ezek a fillerek csökkentik a rétegek közti súrlódást, jellemzően a 3-10% feletti részarányú kompozitok esetében láthatunk viszkozitás emelkedést.



59. ábra – B5 bentonittal készített premixek reológiai adatai



60. ábra – B6 bentonittal készített premixek reológiai adatai



61. ábra – MMT tiszta montmorillonittal készült FFP poliol premix reológiai adatai

Az általános képet tovább árnyalja, ha a maximálisan generált nyírófeszültséget próbáljuk elemezni. Célszerűen, a 20 %-os premixek grafikonjain látható a legnagyobb hatás, tehát ezek bizonyos egyenesnek tekinthető szakaszait modelleztem lineáris függvénnyel (13. táblázat), mert annak meredeksége egyenesen arányos a bentonit feszültség növelő hatásával és jól illeszthető a görbékre.

13. táblázat – Poliol-bentonit filler premixek nyírófeszültség-nyírósebesség illesztései. Feszültség indukáló hatás bemutatása különböző fillerek esetében.

Poliol-bentonit premix	20%-os premix egyenlete
Poliol-B1	$\tau = 3,8806 \gamma' + 3,2100$
Poliol-B2	$\tau = 11,609 \gamma' + 12,0370$
Poliol-B3	$\tau = 3,5207 \gamma' + 4,9166$
Poliol-B4	$\tau = 3,2294 \gamma' + 4,0947$
Poliol-B5	$\tau = 3,3928 \gamma' + 2,8778$
Poliol-B6	$\tau = 7,1357 \gamma' + 7,3543$
Poliol-MMT	$\tau = 4,8737 \gamma' + 8,9381$

Összevetve a 5. táblázat adataival, általában azoknál a bentonitoknál találunk korai kollapszust, amelyeknél a merekségi tényező 4-nél nagyobb (B2, B6 és MMT). Mivel ezen anyagok növelik legjobban a premixben keletkező feszültségeket, itt lesz a legjelentősebb a hab növekedésének gátlása.

Az egyenletekből kikövetkeztethető a nyírófeszültség tengelyével való metszéspont is. Ha a nyírósebességet nullával tesszük egyenlővé, a feszültség értéke megfelel a szabad tag értékének. Viszkoplasztikus folyadékok esetén (mint a premixek is) azt a minimális nyírófeszültséget, amelynél a folyadék folyni kezd, folyási küszöbértéknek nevezzük. Ha nulla a nyírósebesség, a folyadék nem mozog, amint viszont ez az érték nőni kezd, tehát a legkisebb mozgás elindul, azt csak a függőleges tengelymetszetenél lehet kezdeni, azaz a szabad tag értéke megfelel a folyási küszöb értékének.

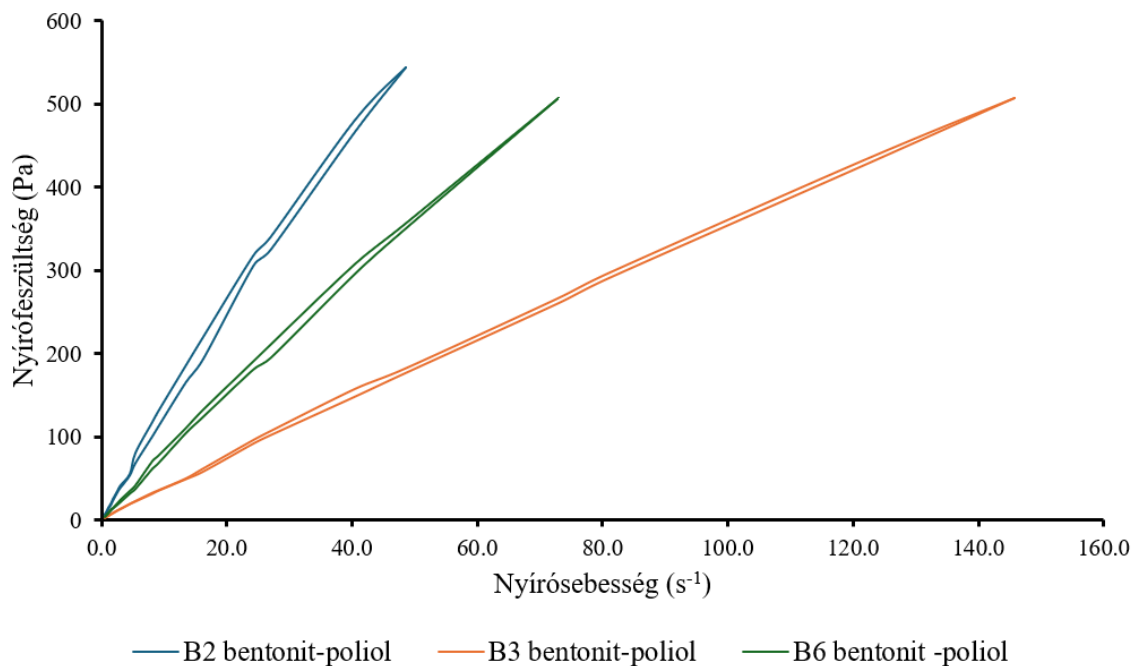
Ugyanezen B2, B6, MMT anyagok esetében láthatjuk a folyási küszöb értékének megnövekedését. Gyakorlati szempontból ez a feszültség érték egyenértékű azzal, amit a habba növekedő folyadéknak le kell győznie. Ez a tény részben magyarázatul szolgál miért sérül bizonyos habok integritása (5. táblázat).

3.12.3. Hiszterézis grafikonok és a kölcsönhatások elemzése

A nyírósebesség változtatásával nem csak növekvő, hanem visszafelé, csökkenő lépésekben is pásztáztam a mérési pontokat és megállapítottam, hogy a premixek nem csak nem-Newtoni viselkedést mutatnak, hanem időfüggőek is. Mivel a visszatérő ágon a feszültségek kisebbek voltak, a fluidum viselkedése tixotróp.

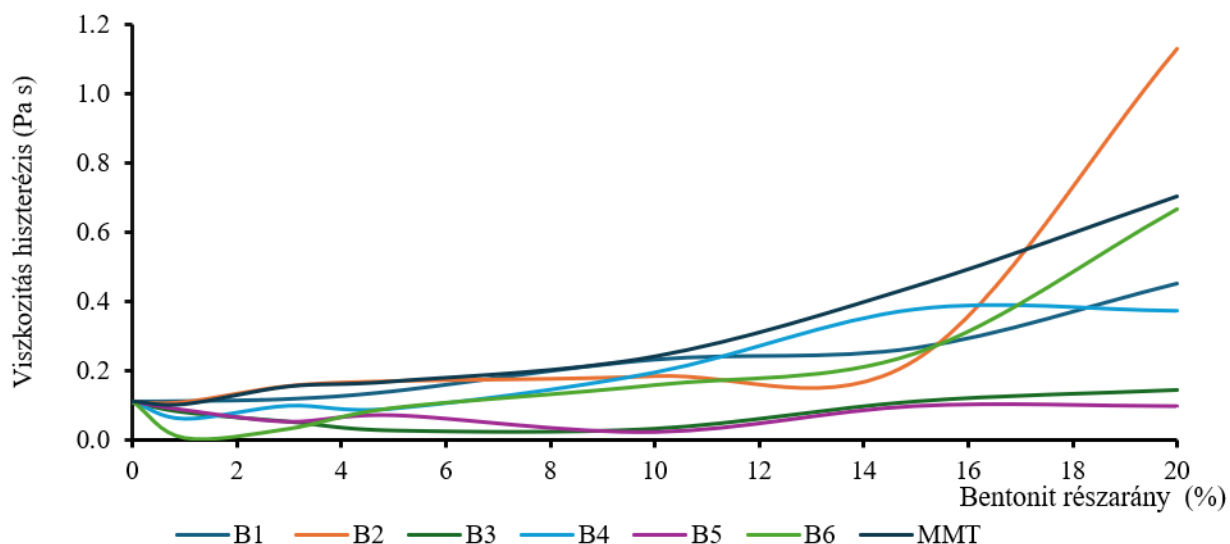
A növekvő és csökkenő nyírósebesség által generált nyírófeszültségek görbéi közti különbséget hiszterézisnek nevezzük. Ezt a területet felmérhetjük úgy, hogy a két görbe egyenleteit integráljuk a nyírófeszültség határai között és a kapott értékeket kivonjuk egymásból, azonban ez a módszer összehasonlító vizsgálatokra csak akkor alkalmazható, ha minden görbe esetében ugyanaddig a nyírófeszültségig megyünk el. Gyakorlatban ez nehezen kivitelezhető a méréshatárok és skála-, illetve esetleges hengerpárváltások miatt. Ezenfelül, a matematikai modellezés nem illeszkedik teljesen a valós értékekhez, csupán tetszőleges mértékben közelíti azokat, vagyis az integrálok nem valós függvényekkel operálnak csupán a fizikai valóság egy matematikai leképezésével.

Egyszerűbb és pontosabb eljárás a mérési pontok értékeinek kivonása és visszaosztása azok számával, azaz a számtani középáryost számolni. A premixek mindegyike és az eredeti poliol is mutat hiszterézist (62. ábra). Ez a módszer pontosabb mivel a dependenciák görbülete kis mértékű.

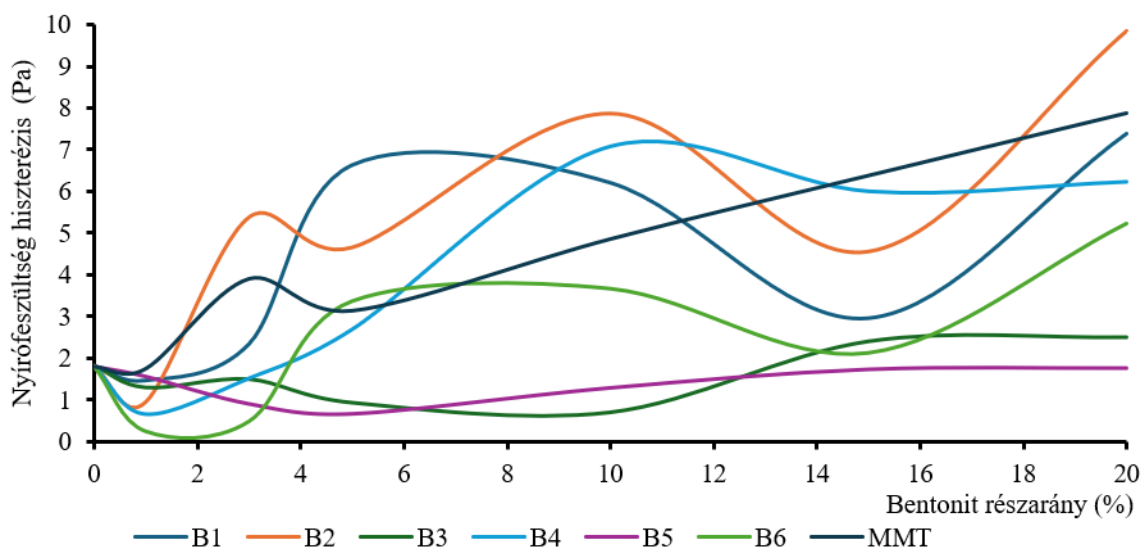


62. ábra – Különféle bentonit-poliol premixek reológiai viselkedése variábilis stresszre

Ábrázolva a viszkozitás és feszültség görbék számszerűsített hiszterézis értékeit, láthatóvá válik a habok stabilitásának egyik legmeghatározó faktora (63. ábra).



63. ábra - Viskozitás görbék hiszterézis értékének változása

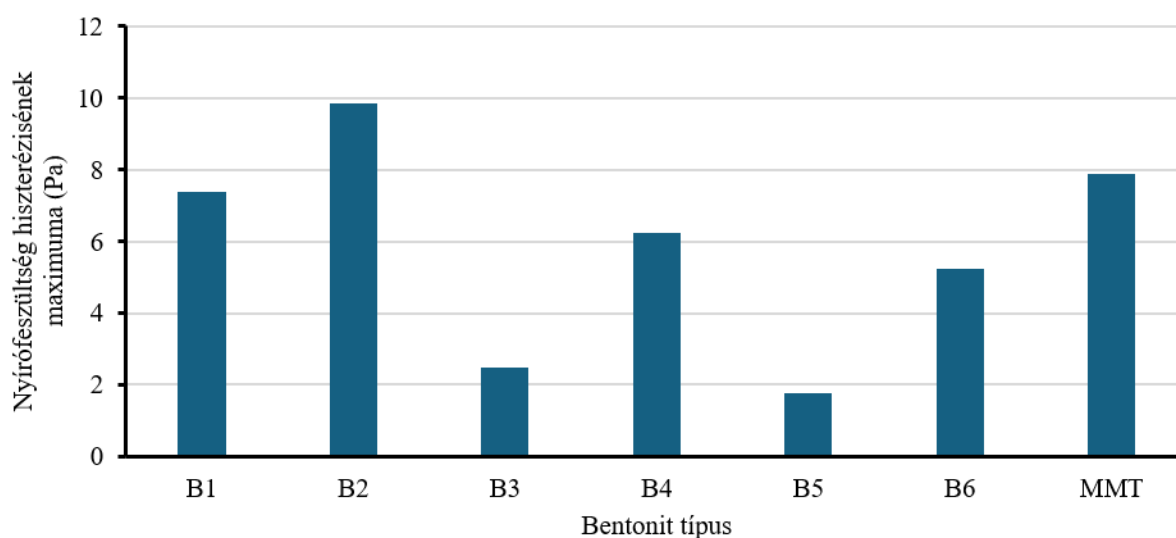


64. ábra - Tenzió görbék hiszterézis értékének változása

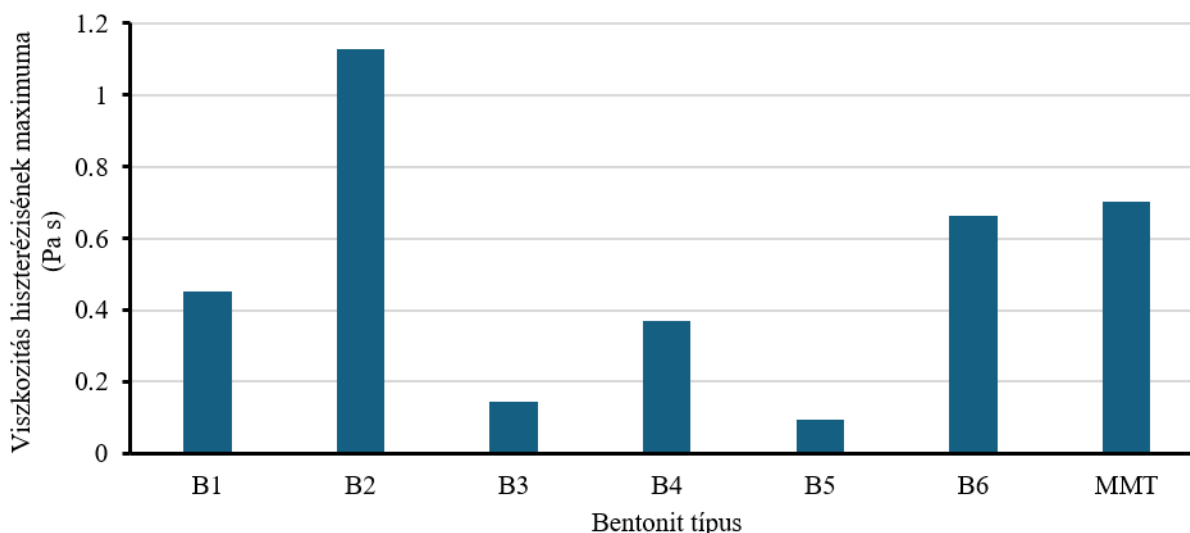
A görbék pozícióit elemezve, kijelenthető, hogy a legkisebb viszkozitás és nyírófeszültség hiszterézist a B3 és B5 bentonit típusok generálják, amelyek esetében a legnagyobb habstabilitás biztosított (64. ábra és ST4 táblázat-melléklet). A habok növekedése, egy összetett folyamat, amely nem folyamatos növekedés, hanem a habszerkezetben növekedési és relaxációs fázisok ismétlődnek, a

cellák tetején növekvő, azok alján csökkenő feszültség van. Vagyis a habok előállításánál nem csak a konkrét tenzió vagy viszkozitás érték a meghatározó, hanem a folyadék plasztikus, rugalmas és viszkózus komponenseinek együtthatása, amely makroszkópiusan legjobban a hiszterézis fogalmával jellemezhető. A rugalmasabb, kisebb hiszterézissel rendelkező habok esetében a bentonit együtt mozog a habbal. Nem képvisel visszatartó erőt, nem lép interkalációs interakcióba a polimerekkel. A jelentősebb hiszterézissel, azaz viszkoplasztikus komponenssel rendelkező haboknál nincs meg a klasszikus cellanövekedési feltétel, a hab nehezen növekszik, a polimer láncok mozgása korlátozott, a rendszer jellemzően plasztikus, rugalmatlan.

A viszkozitás hiszterézisének megállapítható egy határérték, 0,15 Pa·s amely felett a habok integritása sérül. Az eredeti adalékmentes poliol hiszterézisének értéke 0,1084 Pa·s. A kísérleti adatok arra engednek következtetni, hogy amennyiben a viszkozitás-nyírósebesség reogrammak felmenő és visszatérő ága közti hiszterézis filler hatás miatti növekedése meghaladja az eredeti érték 38 %-át, az a poliuretán kompozit hab kollapszusához vezet. Ha csak a hiszterézisek abszolút értékeit vesszük figyelembe a 65. és 66. ábra alapján, a különbség akkor is szembeűnő.



65. ábra – Nyírófeszültség hiszterézis maximumok a különböző premixeknél



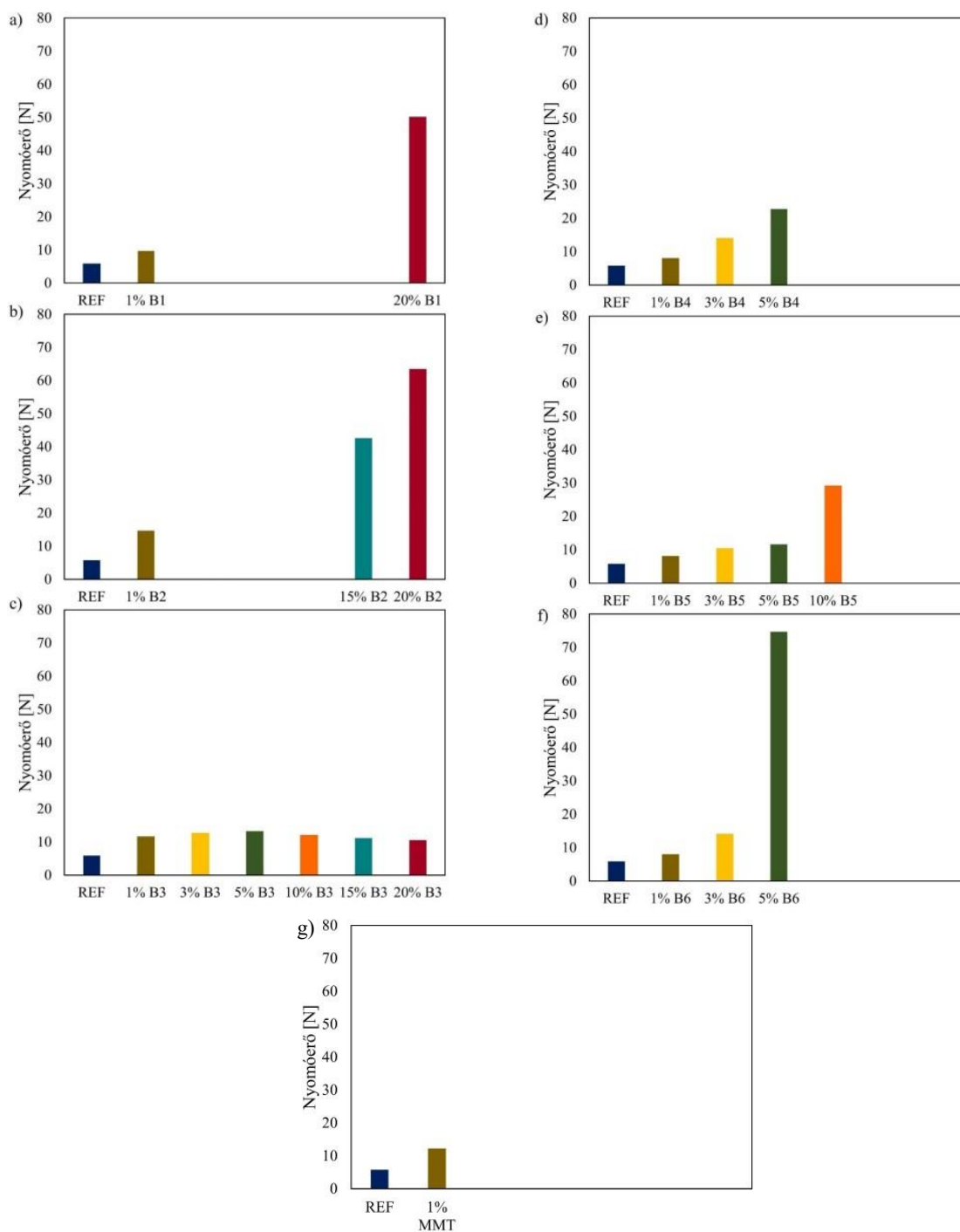
66. ábra – Viszkózitás hiszterézis maximumok a különböző premixeknél

Összességében elmondható, hogy a legkisebb hiszterézis generáló agyagásványok (ST5 táblázat - melléklet) biztosítják a legnagyobb habstabilitást.¹¹⁵

3.13. Mechanikai mérések, habszilárdság

A poliuretán habok mechanikai tulajdonságait, beleértve a nyomóerővel szembeni ellenállást, jelentős mértékben befolyásolják az alkalmazott adalékanyagok és azok koncentrációja. A referenciahab alacsony nyomóereje jól mutatja, hogy a bentonit nélküli poliuretán hab rugalmas és alacsony mechanikai szilárdságú, ami jellemző a nyitott cellás, alacsony sűrűségű habokra.

Mechanikai tulajdonságokat azokban az esetekben mértem, amelyekben lehetőség nyílt a ASTM D3574 C szabványnak megfelelő 3x3 cm-es habhengerek kivágására. Némely kollapszust szenvedett hab esetében is ki lehetett vágni ilyen próbatesteket, de a legtöbb összeomlott habnál többszöri szintézis után sem sikerült homogén összefüggő részeket találni. A habok felületéről a bőrréteget eltávolítottam, mert ez inhomogenitást visz be a rendszerbe, ami mérési hibához vezet és torzítja az eredményeket.



67. a) – f) ábra Kompozit habok ASTM D3574 C szabvány szerinti mechanikai vizsgálati eredményei

A 67. a) ábrán látható az első vizsgálat eredménye, amelyből kitűnik hogy 1 % B1 bentonit közel megduplázza a referencia hab szilárdságát az integritás megtartása mellett. A későbbiekben, ahol már a kollapszus bekövetkezett 20 %-os kompozitnál 9-szer 10-szer nagyobb nyomó szilárdságot

kapunk, de itt már nyilván nem beszélünk hab állapotról. Amennyiben habot szeretnénk gyártani lehetőség van kisebb mennyiségű bentonit hozzáadására, ami nem befolyásolja a habszerkezet integritását, de növeli a nyomószilárdságot viszont ha a filler mennyiségét növeljük a kompozitban, lehetőség nyílik nagyszilárdságú anyagok előállítására. Ugyanennek az ábrának a b) grafikonján, ahol a B2 bentonittal kapott eredmények láthatók, a nyomószilárdság háromszorozódik már 1% filler tartalomnál. Az összeomlott kompozitok nyomószilárdsága a B1-hez hasonlóan tízszerese a referenciaértéknek. A c) grafikonon látható 5 % B3 bentonitot tartalmazó minta duplájára növeli a nyomószilárdságot. A teljes vizsgált tartományban megfigyelhető, hogy a habszerkezet megtartása mellett a nyomószilárdság értékek kiegyensúlyozottak. Ez elsősorban azzal magyarázható, hogy a habtérfogat egyenletesen növekedett, a sűrűség megtartott, ami közel azonos nyomószilárdságot biztosít. Ez a bentonit alkalmas kisebb ökológiai lábnyommal rendelkező habok előállítására mivel részaránya a kompozitban akár 20 %-ra is növelhető. A B5 esetében szintén az 5%-os minta bírt a legnagyobb szilárdsággal (67. e) ábra)

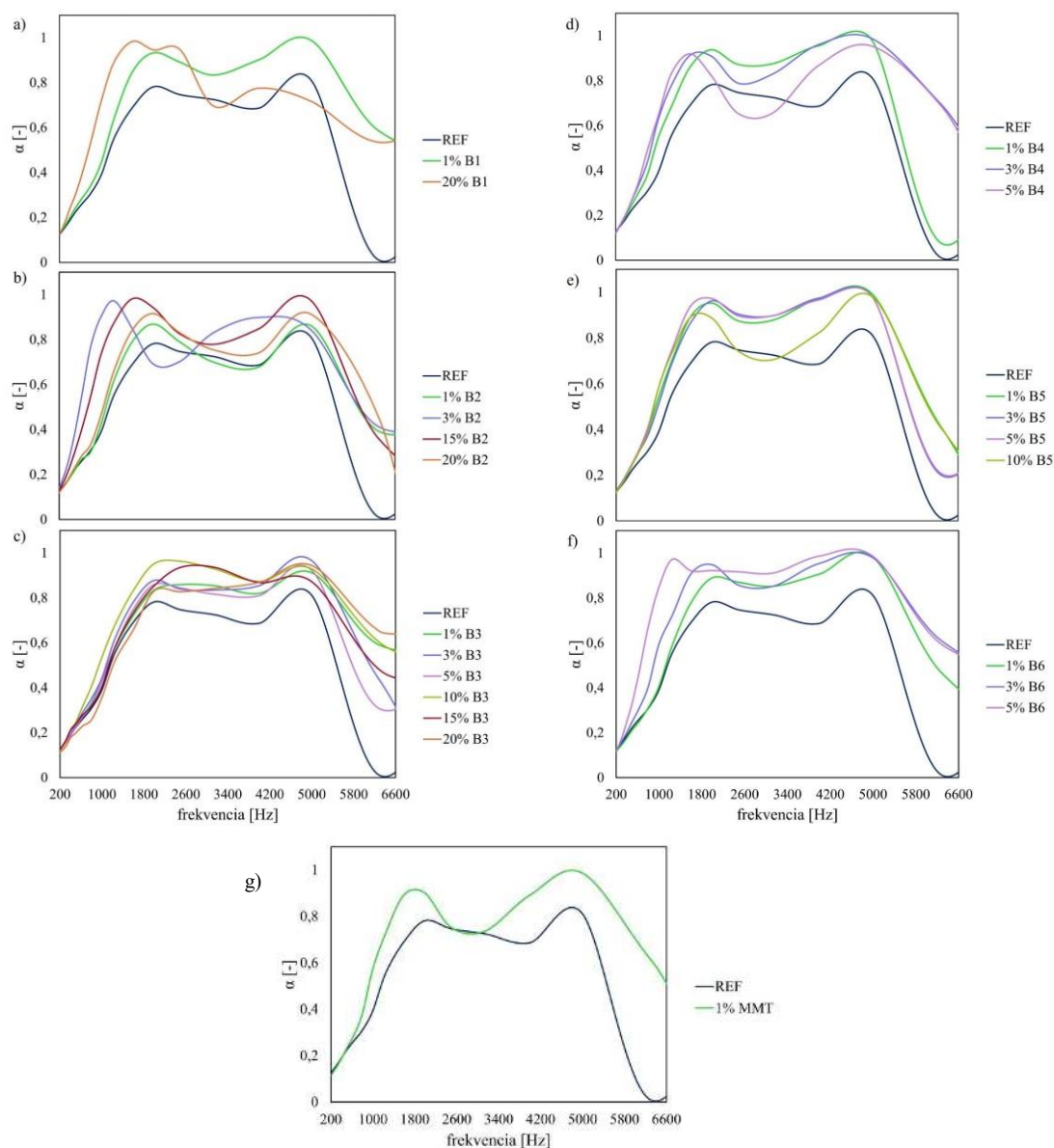
A 67. d) ábra a rákócibányai bentonittal készült kompozitok nyomószilárdságának egyenletes növekedését mutatja a referencia érték ötszöröséig, 5% alkalmazása esetén. A hiányzó adatok arra utalnak, hogy nem sikerült megfelelő mintát készíteni a kompozitból. A B5 esetén szintén egy kiegyensúlyozott növekedésről beszélhetünk a 10 %-os minta hatszorosára növeli a nyomószilárdságot úgy, hogy a habszerkezet teljesen megtartott. Ezek alapján a két mádi bentonitból készült kompozit alkalmas nagyszilárdságú habok és rugalmas habok gyártására jelentős mennyiségű környezetbarát természetes anyag hozzáadásával. A B6-os (67. f) ábra) bentonit szintén alkalmas nagy szilárdságú kompozitok gyártására mivel 5 %-os arányban a habok integritása még megtartott és 15-szörösére növeli a kompozit nyomószilárdságát.

A tiszta montmorillonit (67. g) ábra) ipari alkalmazása nem javasolt nemcsak költséghatékonysági szempontból hanem azért sem, mert viszonylag könnyen kollapszust idéz elő és már 1 % is jelentősen lassítja a reakciót.

3.14. Akusztikai mérések eredményei

A 68. ábrán a habminták akusztikai vizsgálatainak eredményei láthatók. Az x tengely a frekvenciát (Hertzben, Hz), az y tengely pedig a hangelnyelési együtthatót (α) rögzíti. A referencia hab (REF) hangelnyelési együtthatója a teljes vizsgált frekvenciatartományban alacsonyabb, mint a

bentonittal módosított haboké. A REF hab hangelnyelési csúcsa hozzávetőlegesen 0,8 körüli értéken van, ami azt jelzi, hogy a hanghullámok jelentős része visszaverődik, nem pedig elnyelődik.



68. ábra Kompozit habok hangelnyelési együttható (α) görbéi a 200–6600 Hz-es frekvenciatartományban

A 68. ábra a) grafikonján megfigyelhető 1% B1 minta a REF habhoz képest már jelentős növekedést mutat az elnyelési együtthatóban, különösen a 4500–5000 Hz-es tartományban. Már alacsony filler koncentráció is jelentősen javítja a hangelnyelési képességet, olyannyira, hogy ebben a

frekvenciatartományban az elnyelési együttható eléri az 1-es értéket, ami teljes hangelnyelést jelent. A 20%-os mintánál azonban az látható, hogy 1000-3000 közötti tartományban megközelíti az $\alpha=1$ értéket, de nem éri el, ami a hab keménységének növekedésével függ össze. Az, hogy a keményebb habok is jobban elnyelik a hangot, az részben a nagyobb sűrűségnek részben pedig a bentonit réteges szerkezetének köszönhető. Magasabb frekvenciákon a B1 inkább visszaveri a hanghullámokat, mintsem elnyelné azokat. A két minta eredményének különbsége arra utal, hogy a túl magas B1 bentonit tartalom több szempontból negatív: kollapszust idéz elő a cellákban és csökkenti a hangelnyelés hatékonyságát. A 68. b) ábra B2 mintáinál látható, hogy a koncentrációk növekedésével a hangelnyelési együttható is fokozatosan nő egészen 15%-os összetételig, de a 20%-os koncentráció már nem jelent további javulást. A magasabb frekvenciákon csak a 15%-os minta éri el az $\alpha = 1$ értéket, míg az alacsonyabb tartományban csak megközelíti ezt az értéket, a 3%-os mintával együtt. A 68. c) ábrán látható eredmények alapján kijelenthető, hogy a különböző koncentrációjú B3 bentonitot tartalmazó minták elnyelési együtthatói több frekvenciatartományban is hasonlóan alakulnak, különösen az 1800–2200 Hz és 4500–5000 Hz közötti sávban, ahol a görbék szinte összeolvadnak. Ez arra utal, hogy egyik minta sem ér el a teljes hangelnyelést ezen a frekvencián, bár valamivel jobban teljesítenek a referencia habhoz képest, amelynek görbáját követik, kissé javítva annak értékeit. A B3 bentonit szerkezete vagy tulajdonságai nem változtatják meg jelentősen a poliuretán hab alapvető akusztikai jellemzőit, csak enyhén javítják azokat. A bentonit koncentráció növelése esetén sem figyelhető meg lényeges javulás a hangelnyelésben vagyis a cellaszerkezet hasonló a referencia habéhoz.

A 68. d) esetén látható B4 típusú poliuretán habkompozitok a korábbiaknál jobb eredményeket mutatnak. Az alacsony frekvenciatartományban a filler koncentrációjának növelésével a hangelnyelési együttható is emelkedik. Magasabb frekvenciákon ez a tendencia megváltozik: bár az elnyelési értékek növekednek, az 5%-os B4 minta már jobban visszaveri a hangot, mint az alacsonyabb koncentrációjú minták. Az 1% és 3%-os B4 minták közel 5000 Hz-nél eléri az $\alpha = 1$ értéket. A B5 kompozit esetében (68. e) ábra) megfigyelhető, hogy a magasabb bentonit-koncentrációk gyengébb eredményeket biztosítanak, bár 5000 Hz-nél mind a négy B5 habkompozit teljes hangelnyelést ér el. Az alacsonyabb frekvenciatartományban azonban a 10%-os B5 minta teljesít a leggyengébben, míg az 1% és 3%-os minták szinte azonos módon viselkednek. A 68. f) ábra alapján megállapítható, hogy a B6 típusú bentonit koncentrációjának növelése pozitív hatással van a hangelnyelési teljesítményre. A 3% és 5%-os minták kiemelkedően jó hangelnyelési képességeket mutatnak, ami arra utal, hogy a B6 típusú

bentonit szerkezete különösen kedvező a hangelnyelés szempontjából, és magasabb koncentrációk mellett sem rontja a hang elnyelési hatékonyságát.

Mivel a montmorillonit (68 g). ábra) és más bentonitokat tartalmazó minták mind körülbelül 5000 Hz körüli frekvenciánál érik el a közel teljes hangelnyelést ($\alpha = 1$), feltételezhető, hogy a montmorillonit különleges szerkezeti és anyagi tulajdonságai közvetlenül hozzájárulnak a bentonit alapú habok hangelnyelési teljesítményéhez. A montmorillonit szerkezete réteges és nagy fajlagos felülettel rendelkezik, amely elősegítheti a hanghullámok szétszóródását és elnyelését. Ez a réteges szerkezet olyan cellaszerkezetet hozhat létre a poliuretán habban, amely hatékonyan csillapítja a hanghullámokat, különösen a magasabb frekvenciákon.

4. Új tudományos eredmények

1. tézis – A bentonit alapú kompozit habok stabilitása előrejelezhető a poliol-bentonit rendszer (premix) reológiai hiszterézisének mértéke alapján; a kisebb hiszterézis nagyobb stabilitást eredményez, a magasabb értékek negatívan befolyásolják a habok integritását.

Alátámasztás: A reológiai vizsgálatok bebizonyították, hogy a premixek viszkozitási és nyírófeszültségi hiszterézise döntően befolyásolja a habok integritását. Az eredmények az mutatják, hogy azok a habok nem szenvedtek összeomlást, amelyek kiindulási premixeinek hiszterézise a legkisebb volt. A vizsgált rendszerben amennyiben az eredeti tiszta poliol hiszterézis értékéhez képest a kompozit premixének hiszterézise több mint 38 %-al növekszik, az biztosan összeomláshoz vezet a szintézis utáni 24 órán belül.

2. tézis – A bentonit-PUR hab rendszerek stabilitása fordítottan arányos a poliol-bentonit heterodiszperz rendszer folyásgörbéjének meredekségével és a folyási küszöb értékével.

Alátámasztás: A nyírófeszültség-nyírósebesség dependencia grafikus ábrázolásán a lineárisnak vehető szakaszok trendvonalai elsőfokú egyenesekként illeszkednek a mérési pontokra. Ezen egyenletek együtthatóinak értéke modulusban egyértelműen összefüggésben állnak a habok integritásával. Minél kisebb a meredekség és a folyási küszöb, a hab annál stabilabb. A habnövekedés szakaszában, a legyőzendő folyási ellenállás mértéke döntően befolyásolja a hab pillanatnyi és későbbi stabilitását.

3. tézis – A nátrium ioncserélt bentonitok katalizálják az uretán kötés kialakulását és ezt a hatást a mikrokristályos kvarc jelenléte fokozza.

Alátámasztás: A B3 és B5 aktivált bentonit Na iontartalma miatt hajlamosabb az exfoliálásra, a TOT lemezek hamarabb szétesnek és a szerves molekulák közelebb kerülhetnek a TOT rétegek töltések szempontjából dekompenzált negatív centrumaihoz, azaz a hidroxil csoportok deprotonálása favorizálva van. A röntgendiffrakciós elemzések leginkább a B3 esetében nagy mennyiségű mikrokristályos kvarc jelenlétét bizonyították. Ezeken a szilícium-dioxidos felületeken adszorbeálódva a poliol és izocianát molekulái egymáshoz közelebb és kinetikailag favorizált pozíciókba kerülve gyorsabb reakciót eredményeznek. Ezenfelül a hővezetés miatt az exoterm polimerizáció reakcióhőjét elvezetve az egyensúlyt a makromolekulák képződése felé tolják. Ezért csökken az FTIR spektrumokon a poliolból származó hidroxil csoportokhoz tartozó csúcs intenzitása.

4. tézis – A bentonit hozzáadása növeli a poliuretán kompozit habok hangszigetelési képességét.

Alátámasztás: Általánosságban megfigyelhető a bentonitot tartalmazó haboknál a hangelnyelési képesség javulása. Azok az ásványok, amelyek nagy koncentrációban kollapszust idéznek elő, kis koncentrációban jelentősen javítják a hangelnyelést, az 1-es értéket is elérve, ami teljes hangszigetelést jelent. Az ásványok réteges szerkezete jól illeszthető alacsony compoundálási tartományban a poliuretán habok cellás szerkezetével és olyan struktúrák jönnek létre, amelyek teljes hangelnyelést tesznek lehetővé.

5. tézis – A bentonit hozzáadása csökkenti a kompozitok VOC emisszióját.

Alátámasztás: A termogravimetriás mérések grafikonjainak elemzése során úgy a TG mint a DTG görbék az első 200 °C-ig terjedő hőmérséklet tartományban a referencia habhoz képest jelentősen lassabb illékony anyag veszteséget jeleznek. Az emisszió részben magasabb hőmérsékleten, részben időben eltolva jelentkezik. Ennek oka az illékony komponensek (*guest molecules*) retenciója a bentonit kristályaiban (*host molecules*).

6. tézis – A Ca^{2+} , Mg^{2+} ionokat tartalmazó magas ioncserélő képességű natív bentonit inhibálja az uretán kötés képződését.

Alátámasztás: Az 5-ös táblázat, valamint a 36-42. ábrák alapján egyértelműen látható, hogy a B1, B2, B4, B6, MMT adalékok jelentősen csökkentik a reakciósebességet. A referencia hab 1,05 mm/s körüli maximális habemelkedési sebességét a B1 3%-on 0,3 mm/s-ra csökkenti időeltolódással (36. ábra), a B2 esetében ez már 1%-on 0,45 mm/s értékre zuhan (37. ábra), a B4 3%-nál 0,4 mm/s habemelkedést eredményez (39. ábra). Hasonló tendenciákat látunk a magas ioncserélő képességű B6 és a montmorillonit esetében is ahol 1% ásvány 0,6 mm/s-os habemelkedési sebességet eredményez (42. ábra). A 7. táblázat adatai szerint a magasabb ioncserélő kapacitás az 5.-ös táblázattal összevetve negatívan hat a habok integritására.

5. Összefoglaló

A kísérleti eredmények átfogó képet adnak a nyersanyagok és premixek azon tulajdonságairól, amelyek döntően befolyásolják a habok stabilitását és betekintést engednek a PUR kompozitok szerkezetébe, feltárva a fizikai-kémiai összefüggéseket.

Talán a legfontosabb megállapítás az, hogy a habok stabilitása nem egy monodependencia, hanem több tényező együttes hatása befolyásolja a kompozitok végső tulajdonságait, és a bentonit szerkezet ásványi összetétele meghatározó a habok intergritása szempontjából. A polimerizáció kinetikai folyamataiba a habmagasság mérése és az emelkedés dinamikájának megjelenítése által kaptunk betekintést. Megállapítható, hogy az kalcium és magnézium ionokat tartalmazó ásványi struktúrák kevésbé kompatibilisek a kialakuló polimer mátrixszal, hajlamosak inklúziós vegyületeket létrehozni, ami által poliol és/vagy izocianát láncok kerülnek a montmorillonit interlamelláris terébe, blokkolva a reakció aktív centrumait, és sztérikusán gátolva a polimerizációt. Ez a későbbiekben a habok szerkezetének az összeomlásához vezet. A nagyobb rétegeközi térrel bíró ásványok jelentősebben befolyásolják a kompozit stabilitását. A nátrium ionokat tartalmazó bentonitok esetében a TOT szerkezet kisebb interlamelláris teret biztosít és kevesebb az interakció a poliol láncokkal. Ezt támasztja alá a fajlagos felület mérése is, amely a B3 és B5 bentonitok esetében volt a legkisebb, amelyek a legnagyobb stabilitást adták. A kompozit habok stabilitása függ tehát a filler részecskék fajlagos felületétől és pórustérfogatától is. A kisebb fajlagos felülettel rendelkező szemcsés anyagok nagyobb stabilitást adnak.

Ugyanakkor a szintézis során fény derült bizonyos bentonit típusok katalitikus hatásaira is, nevezetesen a B3 bentonit jelentősen gyorsítja a reakciót mivel deprotonálja a poliol hidroxil csoportjait és erősebb nukleofil ágenst hoz létre. A TOT rétegek nem exfoliált állapotban, hanem 5-20-as kötegekben úgynevezett taktidokban vannak jelen az ásványokban. A Na-bentonit taktidjai könnyebben exfoliálhatóak ezért a szerves molekulák hozzáférése az aktív centrumokhoz, ahol zajlik a deprotonálódás, sztérikusán kedvezményezett.

A taktidok közzé integrált mikrokristályos kvarc szintén hozzájárul a stabil habkompozit sikeres szintéziséhez és a reakció gyorsításához.

A B3 kristályszerkezetében egyedülálló módon nagy mennyiségű mikrokristályos kvarc található, ami ugyan kémiai szempontból nem katalizátor mivel nem avatkozik be a reakció mechanizmusába, de a kvarc részecskék nukleációs centrumként viselkednek. A reagensek (MDI, poliol) adszorbeálódnak a SiO_2 felületén, és nagyobb lokális koncentrációban jelenhetnek meg. A

reakció ezen felületek mentén lokálisan gyorsabb, mert közelebb kerülnek egymáshoz a reagens molekulák. Ez a hatás különösen fontos lehet a habkezdeményeknél, ahol a reakció hőfejlődéssel jár, és a kvarc hővezetőként is stabilizálhatja a reakciózónát. Mivel a kvarc a taktidokon szingulárisan és nagy mennyiségben van jelen, ez indirekt módon reakciógyorsulásként jelenik meg.

A natív savas montmorillonit mennyiségének növekedése az agyagásványban, egyenesen arányos a kollapszus bekövetkezésének valószínűségével.

Az ioncserélő képesség tekintetében a 100 meq/g érték feletti kationcserélő képességgel rendelkező bentonitok, amennyiben részarányuk meghaladja az 5%-ot, kollapszust idéznek elő a kompozit habokban. Az alacsony ioncserélő kapacitás jelzi, hogy az interlameláris térben elhelyezkedő Na^+ ionok kötési energiája magasabb a nagyobb ionsugárral rendelkező Ca^{2+} és Mg^{2+} ionokénál ezért nehezebben mobilizálhatóak, viszont méretük folytán kisebb sztérikus gátlást jelentenek a polimerizációban részt vevő szerves molekulák számára így ezek jobban hozzáférnek a negatív centrumokhoz. Ez elősegíti a hidroxil csoportok deprotonálását alkoxid ionokat generálva, amelyek erősebb nukleofil ágensként gyorsítják a reakciót.

A poliuretán-bentonit kompozit habok stabilitása, amint az előzőleg említésre került, többfaktoros interdependens jelenség, amelyekben a habintegritás metastabil $|20|$ -nál illetve stabil $|30|$ -nál nagyobb Zeta-potenciállal jellemzett polidiszperz premix rendszerek esetén érhető el. Ha a rendszer kolloid szempontból instabil, az ülepedő vagy agglomerálódó részecskék instabillá teszik a habképződést.

Ugyanakkor figyelembe kell venni azt a tényt is, hogy az agyagásványok hozzáadása növeli a rendszer felületi feszültségét. A habok integritása a vizsgált rendszerben akkor sérül, ha a Wilhelmy-plate-et a folyadékfelszíntől elválasztani szükséges erő több mint $1407 \mu\text{N}$. Nyilván egy többfaktoros rendszer egy bizonyos mennyiségű emulgeátort tartalmaz, amely meghatározott határokon belül képes stabilizálni a habot. Ha a rendszer felületi feszültsége túllép egy adott intervallumot akkor az emulgátorok nem tudják megfelelő értéken tartani a képződő kompozit felületi feszültségét. Ugyanakkor, az emulgátor mennyisége nem növelhető korlátlanul, mivel befolyásolja a gélesedés folyamatát is és egészében a rendszer stabilitását.

A kompozit habok stabilitása függ a filler részecskék szemcseméret eloszlásától és a rendelkezésre álló kontakt felülettől is. Ahogy az várható volt, az egyenletesebb eloszlás rendezettebb struktúrákat eredményez.

Az egyik legfontosabb elemzésnek a reológiai profil felmérése bizonyult. A kísérletek az ipari gyártás körülményeit szimulálják, amelynek során a poliur-bentonit premixek reológiai viselkedését

vizsgáltam a kompozitok végső filler tartalmát alapul véve. Valamennyi premix tixotróp viselkedést mutat, nem-Newtoni idődependens folyási dinamikát. A keletkező feszültségek nyírósebesség függvényében történő ábrázolásának van jelentősége, de nem ad kielégítő magyarázatot a habok integritási adatokat tartalmazó 5. táblázatára. A folyadékra ható növekvő, illetve csökkenő terhelésre más-más feszültségek megjelenése a válasz. A feszültségek felszálló és leszálló ága közötti különbség a reogramma ábrázolása során hiszterézisként jelentkezik és ennek viszont meghatározó szerepe van a kompozitok stabilitásában. A habnövekedés során a habbal együtt mozgó kisebb reológiai hiszterézist mutató bentonitok kevesebb szerkezeti inhomogenitást indukálnak a kompozitban így stabilabb anyagszerkezethez vezetnek. Az adatok elemzéséből kiderült, hogy a nyírófeszültség-nyírósebesség reogrammjaiban ha az egyenesek meredeksége meghaladja a 4-es értéket, a folyási küszöb pedig a 7-es értéket, a habok integritása biztosan sérül. Továbbá a viszkozitás hiszterézisének megállapítható egy határérték (0,15 Pa s) amely felett a habok stabilitása nem biztosított. Amennyiben a viszkozitás-nyírósebesség reogrammák felmenő és visszatérő ága közti hiszterézis filler hatás miatti növekedése meghaladja az eredeti referencia érték 38 %-át, az a poliuretán kompozit hab kollapszusához vezet. Mindezek alapján a reológiai mérések eredményeit figyelembe véve tervezni lehet a habok összetételét, a stabilitási kritériumoknak megfelelően.

A termogravimetriás mérések bebizonyították, hogy a bentonitok általában növelik a kompozit habok termostabilitását és csökkentik a szabad VOC mennyiségét illetve növelik azok kibocsátási hőmérsékletét.

A habok többségénél a bentonit növekvő mennyiségével arányosan nőtt a kompozitok mechanikai szilárdsága, kollapszus után pedig tömör kompozitok előállítására nyílik lehetőség. A nyomószilárdsághoz hasonlóan az akusztikai vizsgálatok alátámasztották, hogy jelentősen javult a habok hangelnyelése. Már kis mennyiségű bentonit is jelentősen növelte a habok hangtompítását, némely esetben teljes hangelnyelést biztosítva.

Összességében megállapítható, hogy az agyagásványok mint természetes adalékanyagok, csökkentik a habok ökológiai lábnyomát, erősítik a szerkezetet, esetenként aktívan katalizátorként növelik a reakciósebességet, javítják a habok mechanikai és akusztikai tulajdonságait. Környezetbarát kompozitok előállítását teszik lehetővé a felhasználók szempontjából fontos tulajdonságok erősítése mellett. Sikert ért el tisztázni a poliuretánok filler jelenlétében lejátszódó képződési folyamatainak részleteit, ami által a doktori értekezés kezdeti kitűzött céljai, megvalósultak.

5. Summary

The experimental results provide a comprehensive overview of the properties of raw materials and premixes that decisively influence foam stability, while granting insight into the structure of PUR composites and revealing the underlying physico-chemical correlations.

Perhaps the most important finding is that foam stability is not a monodependent phenomenon; rather, the combined effect of multiple factors influences the final properties of the composites, with the mineral composition of the bentonite structure playing a decisive role in foam integrity. Insights into the kinetic processes of polymerization were gained by measuring foam height and visualizing expansion dynamics. It can be established that mineral structures containing calcium and magnesium ions are less compatible with the developing polymer matrix and tend to form inclusion compounds, whereby polyol and/or isocyanate chains enter the interlamellar space of montmorillonite, blocking the active centers of the reaction and sterically hindering polymerization. Subsequently, this leads to the collapse of the foam structure. Minerals with a larger interlayer spacing exert a more significant influence on composite stability. In the case of sodium-containing bentonites, the TOT structure provides a smaller interlamellar space and lower interaction with the polyol chains. This is supported by specific surface area measurements, which were lowest for the B3 and B5 bentonites that yielded the highest stability. Thus, the stability of composite foams also depends on the specific surface area and pore volume of the filler particles. Granular materials with a smaller specific surface area confer greater stability.

At the same time, the synthesis shed light on the catalytic effects of certain bentonite types; specifically, bentonite B3 significantly accelerates the reaction by deprotonating the hydroxyl groups of the polyol, thereby generating a stronger nucleophilic agent. The TOT layers are present in the minerals not in an exfoliated state, but in bundles of 5–20 layers referred to as tactoids. The tactoids of Na-bentonite are more easily exfoliated, meaning that the access of organic molecules to the active centers where deprotonation takes place is sterically favored. Microcrystalline quartz integrated among the tactoids also contributes to the successful synthesis of stable foam composites and the acceleration of the reaction.

In a unique manner, the crystal structure of B3 contains a large amount of microcrystalline quartz, which, although not a catalyst from a chemical standpoint as it does not interfere with the reaction mechanism, acts as nucleation centers. The reactants (MDI, polyol) adsorb onto the surface of SiO_2 and can appear in higher local concentrations. The reaction is locally faster along these surfaces

because the reactant molecules are brought into closer proximity. This effect can be particularly important in foam nucleation sites, where the reaction is exothermic, and quartz can also stabilize the reaction zone as a thermally conductive medium. Since quartz is present singularly and in large quantities on the tactoids, this manifests indirectly as reaction acceleration.

The increase in the amount of native acidic montmorillonite in the clay mineral is directly proportional to the probability of collapse occurrence.

Regarding ion exchange capacity, bentonites with a cation exchange capacity exceeding 100 meq/g, if their proportion exceeds 5%, induce collapse in the composite foams. The low ion exchange capacity indicates that the binding energy of Na^+ ions located in the interlamellar space is higher than that of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions with larger ionic radii, making them less mobile; however, due to their size, they present lesser steric hindrance for organic molecules participating in polymerization, allowing better access to negative centers. This promotes the deprotonation of hydroxyl groups, generating alkoxide ions that accelerate the reaction as stronger nucleophilic agents.

As mentioned previously, the stability of polyurethane-bentonite composite foams is a multifactorial, interdependent phenomenon, in which foam integrity is achieved in polydisperse premix systems characterized by a Zeta potential greater in magnitude than $|20|$ mV for metastable states and $|30|$ mV for stable states. If the system is colloiddally unstable, sedimenting or agglomerating particles destabilize foam formation.

At the same time, the fact that the addition of clay minerals increases the surface tension of the system must also be taken into account. In the investigated system, foam integrity is compromised when the force required to separate the Wilhelmy plate from the liquid surface exceeds $1407 \mu\text{N}$. Obviously, a multifactorial system contains a certain amount of emulsifier capable of stabilizing the foam within specific limits. If the surface tension of the system exceeds a given interval, the emulsifiers cannot maintain the surface tension of the forming composite at the appropriate value. However, the amount of emulsifier cannot be increased indefinitely, as it also affects the gelation process and the overall stability of the system.

The stability of the composite foams also depends on the particle size distribution of the filler particles and the available contact surface area. As expected, a more uniform distribution results in more ordered structures.

Evaluating the rheological profile proved to be one of the most important analyses. The experiments simulate industrial production conditions, during which the rheological behavior of polyol-

bentonite premixes was examined based on the final filler content of the composites. All premixes exhibit thixotropic behavior, demonstrating non-Newtonian, time-dependent flow dynamics. Plotting the resulting stresses as a function of shear rate is significant, but it does not provide a satisfactory explanation for Table 5, which contains data on foam integrity. The appearance of different stresses under increasing and decreasing loads acting on the fluid is the response. The difference between the ascending and descending branches of the stresses appears as hysteresis during the plotting of the rheogram, which in turn plays a decisive role in the stability of the composites. During foam growth, bentonites moving together with the foam and exhibiting lower rheological hysteresis induce fewer structural inhomogeneities in the composite, thereby leading to a more stable material structure. Data analysis revealed that on shear stress-shear rate rheograms, if the slope of the lines exceeds 4 and the yield stress exceeds 7, foam integrity is certainly compromised. Furthermore, a threshold value ($0.15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) can be established for viscosity hysteresis, above which foam stability is not guaranteed. If the increase in hysteresis between the ascending and descending branches of the viscosity-shear rate rheograms due to the filler effect exceeds 38% of the original reference value, it leads to the collapse of the polyurethane composite foam. Based on all these findings, taking the results of rheological measurements into account, foam composition can be designed in compliance with stability criteria. Thermogravimetric measurements demonstrated that bentonites generally increase the thermal stability of the composite foams, reduce the amount of free VOCs, and increase their emission temperature.

For the majority of the foams, the mechanical strength of the composites increased proportionally with the increasing amount of bentonite, and following collapse, the production of solid composites becomes feasible. Similarly to compressive strength, acoustic tests confirmed that the sound absorption of the foams improved significantly. Even a small amount of bentonite substantially increased the sound attenuation of the foams, in some cases providing complete sound absorption.

Overall, it can be concluded that clay minerals, as natural additives, reduce the ecological footprint of the foams, reinforce the structure, occasionally actively increase the reaction rate as catalysts, and improve the mechanical and acoustic properties of the foams. They enable the production of environmentally friendly composites while enhancing properties of importance to users. The details of the formation processes of polyurethanes taking place in the presence of a filler were successfully clarified, thereby realizing the initial objectives set forth in the doctoral dissertation.

6. Köszönetnyilvánítás

Első sorban köszönetet szeretnék mondani a témavezetőimnek Prof. Dr. Fiser Bélának és Prof. Dr. Viskolcz Bélának a munkám során adott segítségért és támogatásért. Külön köszönet a Kémiai Intézet és a FIEK minden munkatársának, akik szerepet vállaltak abban, hogy a disszertációm létrejöhessen, vagy bármilyen módon támogattak és olyan pozitív, konstruktív és segítőkész légkört hoztak létre, amelyben öröm volt dolgozni.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm a támogatást feleségemnek Gabinak és gyermekeimnek Máténak, Balázsnak és Kristófnak, akik mellettem álltak és akik nélkül ez a munka nem jöhetett volna létre.

7. Publikációk listája

Értekezés alapjául szolgáló közlemények

1. Hatvani-Nagy, A. F.; Kristály, F.; Viskolcz, B.; Fiser, B. Polyurethane composite behavior influenced by the characteristics of the employed bentonite filler. *Sci. Rep.* **2025**, *15*, 33418.
2. Hatvani-Nagy, A. F.; Hajdu, V.; Ilosvai, Á. M.; Muránszky, G.; Sikora, E.; Kristály, F.; Daróczy, L.; Viskolcz, B.; Fiser, B.; Vanyorek, L. Bentonite as eco-friendly natural mineral support for Pd/CoFe₂O₄ catalyst applied in toluene diamine synthesis. *Sci. Rep.* **2024**, *14*, 4193.
3. Hatvani-Nagy, A.; Mester, E.; Varga, M.; Viskolcz, B.; Fiser, B. Poliuretán-Montmorillonit Kompozitok Előállítási Lehetőségeinek és Tulajdonságainak Vizsgálata. In *Symposium on Polyurethane Innovation - SPI 2022, Conference publications*; Hornyák-Mester, E., Mentés, D., Nagy, M., Fiser, B., Viskolcz, B., Eds.; University of Miskolc: Miskolc-Egyetemváros, Hungary, **2022**; pp 197–202.
4. Hatvani-Nagy, A.; Varga, M.; Mentés, D.; Hornyák-Mester, E.; Fiser, B.; Viskolcz, B. Agyagásványok Szerkezet Módosító Hatása Poliuretán Hab Kompozitokban. In *Symposium on Polyurethane Innovation 2023 - Conference Booklet*; Mentés, D., Hornyák-Mester, E., Fiser, B., Viskolcz, B., Varga, M., Farkas, L., Jordán, A., Eds.; University of Miskolc: Miskolc-Egyetemváros, Hungary, **2023**; pp 112–120.
5. Farkas, Z.; Hatvani-Nagy, A.; Fiser, B.; Viskolcz, B. Application of natural mineral fillers in the production of polyurethane composites. In *Symposium on Polymer(s) Innovation 2024 & Energy, Mitigation, Storage: Conference booklet*; Mentés, D., Jordán, A., Farkas, L., Fiser, B., Mizsey, P., Viskolcz, B., Eds.; University of Miskolc: Miskolc-Egyetemváros, Hungary, **2024**; pp 5–11.
6. Hatvani-Nagy, A. F.; Fiser, B.; Viskolcz, B. Poliuretán - ásványi anyag prekompozitok reológiai vizsgálata. *Doktorandusz Almanach 2023: 1* **2023**, 64–69.
7. Hatvani-Nagy, A.; Varga, M.; Mentés, D.; Hornyák-Mester, E.; Fiser, B.; Viskolcz, B. Effect of Clay Minerals in Polyurethane Foam Composites (Abstract). In *Symposium on Polyurethane Innovation 2023 - Conference Booklet*; Mentés, D., Hornyák-Mester, E., Fiser, B., Viskolcz, B., Varga, M., Farkas, L., Jordán, A., Eds.; University of Miskolc: Miskolc-Egyetemváros, Hungary, **2023**; p 16.

8. Alpár Ferencz Hatvani-Nagy, Enikő Hornyák-Mester, László Farkas „Rheological analysis of mixtures of polyols with powdered minerals” in X. Doctoral Symposium on Chemistry in Lodz, Poland, Conference volume, page 80, 2023
9. Hatvani-Nagy, A. F.; Viskolcz, B.; Fiser, B. The effect of different components in polyurethane foam stability. *Doktorandusz Almanach 1* **2024**, 151–156.
10. Hatvani-Nagy, A. F.; Fiser, B.; Viskolcz, B. Bentonit és más ásványok töltőanyagként történő alkalmazásának hatása poliuretán habokra és kompozitokra. *Doktorandusz Almanach 2* **2024**, 163–170.

Egyéb közlemények

11. Hatvani-Nagy, A. F.; Fiser, B.; Viskolcz, B. Procédé de synthèse d'engrais à libération lente et importance des composites dans l'agriculture moderne. Research Report, Université de Sfax, Sfax, Tunisia, **2025**.
12. Hatvani-Nagy, A. F.; Jordán, A.; Viskolcz, B.; Fiser, B.; Vanyorek, L. Chemical Invention in Precision Agriculture. In *Symposium on Polymer(s) Innovation & Soil Innovation for Regenerative Agriculture booklet SPI-SIRA 2025*; Mentés, D., Jordán, A., Farkas, L., Fiser, B., Viskolcz, B., Eds.; University of Miskolc: Miskolc-Egyetemváros, Hungary, **2025**; pp 46–53.
13. Szobonya, K.; Hatvani-Nagy, A. F.; Fiser, B.; Viskolcz, B.; Hornyák-Mester, E. Bentonit alapú lassú feltáródású műtrágyák vizsgálati módszerei. *Doktorandusz Almanach 2* **2025**, 80–85.
14. Viskolcz, B.; Fiser, B.; Babak, M.; Ragulszky, G.; Hatvani-Nagy, A. Lignit-szénhidrát-karbamidtartalmú kompozit műtrágya, eljárás annak előállítására és mezőgazdasági alkalmazása. Hungarian Patent P2500395, **2025**.
15. Hatvani-Nagy, A. F.; Fiser, B.; Viskolcz, B. Lassú feltáródású műtrágyák előállítása és jelentősége a korszerű mezőgazdaságban. In *Symposium on Polymer(s) Innovation 2024 & Energy, Mitigation, Storage: Conference booklet*; Mentés, D., Jordán, A., Farkas, L., Fiser, B., Mizsey, P., Viskolcz, B., Eds.; University of Miskolc: Miskolc-Egyetemváros, Hungary, **2024**; pp 154–160.
16. Hornyák-Mester, E.; Varga, M.; Sörös-Tölle, L. M.; Mentés, D.; Hatvani-Nagy, A. F.; Groh, P. W.; Viskolcz, B.; Muránszky, G.; Fiser, B. Comparative analysis of thermal degradation effects on traditional and low-emission flexible polyurethane foams. *Express Polym. Lett.* **2024**, *18*, 964–975.

17. Hornyák-Mester, E.; Mentés, D.; Hatvani-Nagy, A. F.; Varga, M.; Farkas, L.; Fiser, B.; Viskolcz, B.; Muránszky, G. Evaluation of emissions from polyurethane car seat foams. Unpublished Work / Technical Report, **2023**.
18. Hornyák-Mester, E.; Mentés, D.; Farkas, L.; Hatvani-Nagy, A. F.; Varga, M.; Viskolcz, B.; Muránszky, G.; Fiser, B. Volatile emissions of flexible polyurethane foams as a function of time. *Polym. Degrad. Stab.* **2023**, *216*, 110507.
19. Sörös-Tölle, L. M.; Hornyákné Mester, E.; Mentés, D.; Jordán, A. C.; Varga, M.; Farkas, L.; Farkas, Z.; Hatvani-Nagy, A.; Viskolcz, B.; Fiser, B. Spirulina and Chlorella algae-filled Polyurethane Foam Composites. Hungarian Patent P2300412, **2023**.
20. Farkas, Z.; Hatvani-Nagy, A.; Viskolcz, B.; Fiser, B. Utilizing Agro-Industrial Residues for the Production of Biopolyols and Polyurethane (Abstract). In *Symposium on Polyurethane Innovation 2023 - Conference Booklet*; Mentés, D., Hornyák-Mester, E., Fiser, B., Viskolcz, B., Varga, M., Farkas, L., Jordán, A., Eds.; University of Miskolc: Miskolc-Egyetemváros, Hungary, **2023**; p 46.
21. Hatvani-Nagy, A. F. Vízmentes aktivált bentonit előállítási eljárása. Romanian Patent RO 125665 B1, **2016**.
22. Hatvani-Nagy, A. F.; Hatvani-Nagy, G. Perlit alapú kompozit anyag és előállítása. Romanian Patent RO 128744 A0, **2012**.
23. Hatvani-Nagy, A. F. Szuperabszorbens bentonit alapú inklúziós vegyület előállítása. Romanian Patent RO 121131 B1, **2006**.
24. Hatvani-Nagy, A. F. Bentonit alapú retard kompozit anyag és előállítása. Romanian Patent RO 120705 B1, **2006**.
25. Bucevschi, M. D.; Colt, M.; Hatvani-Nagy, G. Á.; Hatvani-Nagy, A. F. Kompozit töltőanyag. Romanian Patent RO 118307 B1, **2003**.
26. Hatvani-Nagy, G. Á.; Hatvani-Nagy, A. F. Biológiai víztisztítási eljárás szintetikus polimer-fehérje alapú kemopozittal és előállítási eljárása. Romanian Patent RO 117367 B, **2002**.
27. Atyim, P.; Leiti, S.; Hatvani, A. F.; Pop, O. Kompozit kenőanyag és előállítása. Romanian Patent RO 114944 B, **1999**.
28. Bucevschi, M. D.; Timofte, A.; Hatvani-Nagy, G. Á.; Hatvani-Nagy, A. F.; Negru, D.; Grigoriu, I.; Petcu, D. Ragasztó keverék és előállítása. Romanian Patent RO 112430 B, **2000**.
29. Hatvani-Nagy, A. F.; Hatvani-Nagy, G. Á.; Bucevschi, M. D.; Colt, M. Biológiai víztisztítási eljárás. Romanian Patent RO 96-01916 A, **1998**.

- 30.** Hatvani-Nagy, A. F. Vinil alapú ragasztó és előállítási eljárása. Romanian Patent RO 96-01465 A, **1998**.
- 31.** Nagy, G. Á.; Bucevschi, M. D.; Hatvani, A. F.; Acatrinei, E.; Colt, M. Ipari szennyvizek krómtartalmának csökkentése. Romanian Patent RO 114983 B, **1996**.
- 32.** Hatvani-Nagy, A. F.; Hatvani-Nagy, G. Á.; Bucevschi, M. D.; Flocea, P. PVC kompozit latex előállítása. Romanian Patent RO 118078 B, **1997**.
- 33.** Sőrés-Tölly, L. M.; Hornyákné Mester, E.; Mentés, D.; Jordán, A. C.; Varga, M.; Farkas, L.; Farkas, Z.; Hatvani-Nagy, A.; Viskolcz, B.; Fiser, B. Algaporral erősített poliuretán hab kompozitok és előállításuk. Hungarian Patent P2400350, **2024**.
- 34.** Julie Mallouhi, Alpar Ferencz Hatvani-Nagy, Babak Minofar, Béla Viskolcz, Emma Szőri-Dorogházi, Sarra Gaspard, Francesca Goudou & Béla Fiser Evaluating the effects of deep eutectic solvents on the germination rate and root elongation of *Sinapis alba*, Nature – Scientific Reports, 2026,

8. Irodalomjegyzék

- (1) Plastics Europe: Plastics-the Facts 2021, An analysis of European plastics production, demand and waste data. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/> (accessed 2022-10-24).
- (2) Polyurethane Market - Global Industry Analysis and Forecast (2022-2029). <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-polyurethane-market/70607/> (accessed 2022-10-24).
- (3) <https://www.grandviewresearch.com/horizon/outlook/polyurethane-market/europe>.
- (4) Farkas Ferenc. Poliuretánok; KémSzám Bt, Ed.; Budapest, 2004.
- (5) Alan J. Rocke. Adolphe Wurtz and the Battle for French Chemistry. *The British Journal for the History of Science* **2001**, 34, 476–478.
- (6) Wang, J.; Zhang, C.; Deng, Y.; Zhang, P. A Review of Research on the Effect of Temperature on the Properties of Polyurethane Foams. *Polymers (Basel)*. **2022**, 14 (21), 4586. <https://doi.org/10.3390/polym14214586>.
- (7) Michael Szycher. *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, Second.; Taylor & Francis Group, LLC: New York, 2012.
- (8) Gama, N. V.; Ferreira, A.; Barros-Timmons, A. Polyurethane Foams: Past, Present, and Future. *Materials* **2018**, 11 (10), 1841. <https://doi.org/10.3390/ma11101841>.
- (9) Gama, N. V.; Ferreira, A.; Barros-Timmons, A. Polyurethane Foams: Past, Present, and Future. *Materials* **2018**, 11 (10), 1841. <https://doi.org/10.3390/ma11101841>.
- (10) Anshula Mandaokar. Toluene Diisocyanates Market Research Report Information By Forms (2,4 Toluene Diisocyanate and 2,6 Toluene Diisocyanate) by Application And By Region - Market Forecast Till 2032 , First.; Market Research Future, 2023; Vol. 1.
- (11) Guo, Z.; Ding, X.; Wang, Y. How To Get Isocyanate? *ACS Omega* **2024**, 9 (10), 11168–11180. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c10069>.
- (12) Sharmin, E.; Zafar, F. Polyurethane: An Introduction. In *Polyurethane*; InTech, 2012. <https://doi.org/10.5772/51663>.
- (13) Caraculacu, A. A.; Coseri, S. Isocyanates in Polyaddition Processes. Structure and Reaction Mechanisms. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26 (5), 799–851. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00033-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00033-2).
- (14) de Souza, F. M.; Kahol, P. K.; Gupta, R. K. Introduction to Polyurethane Chemistry; 2021; pp 1–24. <https://doi.org/10.1021/bk-2021-1380.ch001>.

- (15) Delebecq, E.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F. On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-Isocyanate Polyurethane. *Chem. Rev.* **2013**, 113 (1), 80–118. <https://doi.org/10.1021/cr300195n>.
- (16) Ghoreishi, R.; Suppes, G. J. Chain Growth Polymerization Mechanism in Polyurethane-Forming Reactions. *RSC Adv.* **2015**, 5 (84), 68361–68368. <https://doi.org/10.1039/C5RA10725C>.
- (17) Kiss, G.; Rusu, G.; Bandur, G.; Hulka, I.; Romecki, D.; Péter, F. Advances in Low-Density Flexible Polyurethane Foams by Optimized Incorporation of High Amount of Recycled Polyol. *Polymers (Basel)*. **2021**, 13 (11), 1736. <https://doi.org/10.3390/polym13111736>.
- (18) de Souza, F. M.; Kahol, P. K.; Gupta, R. K. Polyols from Sustainable Resources; 2021; pp 25–49. <https://doi.org/10.1021/bk-2021-1380.ch002>.
- (19) Peyrton, J.; Chambaretaud, C.; Sarbu, A.; Avérous, L. Biobased Polyurethane Foams Based on New Polyol Architectures from Microalgae Oil. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, 8 (32), 12187–12196. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c03758>.
- (20) Entelis, S. G.; Nesterov, O. V.; Tiger, R. P. Mechanism of the Effect of Organotin Catalysts in a Reaction Between NCO-and Hydroxy-Groups. **1967**.
- (21) Ionescu, Mihail. Polyols for Polyurethanes : Chemistry and Technology. Volume 1; De Gruyter, 2019.
- (22) Dworakowska, S.; Bogdał, D.; Zaccheria, F.; Ravasio, N. The Role of Catalysis in the Synthesis of Polyurethane Foams Based on Renewable Raw Materials. *Catal. Today* **2014**, 223, 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.054>.
- (23) Rothe, Jü.; Cordelair, H.; Wehman, C. New Catalysts for Low VOC in Flexible Slabstock Foam. *Journal of Cellular Plastics* **2001**, 37 (3), 207–220. <https://doi.org/10.1106/X6BV-73PB-6FQC-KCRN>.
- (24) Wianowski, L.; Bialkowska, A.; Dobrowolski, L.; Zarzyka, I. Physical Blowing Agents for Polyurethanes. *Polimery* **2020**, 65 (02), 83–94. <https://doi.org/10.14314/polimery.2020.2.1>.
- (25) Volkert, O. PUR Foams Prepared with Emulsified Perfluoroalkanes as Blowing Agents. *Journal of Cellular Plastics* **1992**, 28 (5), 486–495. <https://doi.org/10.1177/0021955X9202800503>.
- (26) Maamoun, A. A.; Arafa, M.; Esawi, A. M. K. Flexible Polyurethane Foam: Materials, Synthesis, Recycling, and Applications in Energy Harvesting – a Review. *Mater. Adv.* **2025**, 6 (6), 1842–1858. <https://doi.org/10.1039/D4MA01026D>.
- (27) Pinto, M. L. Formulation, Preparation, and Characterization of Polyurethane Foams. *J. Chem. Educ.* **2010**, 87 (2), 212–215. <https://doi.org/10.1021/ed8000599>.
- (28) Zhang, X. D.; Macosko, C. W.; Davis, H. T.; Nikolov, A. D.; Wasan, D. T. Role of Silicone Surfactant in Flexible Polyurethane Foam. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 215 (2), 270–279. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6233>.

- (29) Kaushiva, B. D.; McCartney, S. R.; Rossmly, G. R.; Wilkes, G. L. Surfactant Level Influences on Structure and Properties of Flexible Slabstock Polyurethane Foams. *Polymer (Guildf)*. **2000**, 41 (1), 285–310. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00135-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00135-4).
- (30) Guliyev, R.; Tekin, N.; Bora, M. Ö.; Yağcı, Y. E. Effect of Expanded Perlite as an Environmentally Friendly Flame-retardant in Semi-rigid Polyurethane Foam. *J. Appl. Polym. Sci.* **2025**, 142 (2). <https://doi.org/10.1002/app.56350>.
- (31) TÜMÜK, S.; GÜZEL, B.; DELİL, E. EFFECT OF BENTONITE AND DOLOMITE ADDITIVES ON RIGID POLYURETHANE. *Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology A - Applied Sciences and Engineering* **2023**, 24, 1–8. <https://doi.org/10.18038/estubtda.1367889>.
- (32) Li, T.; Zhang, X.; Wang, Z.; Ren, H.; Peng, H.; Shiu, B.; Lou, C.; Lin, J. Study on Melamine/Bentonite Polyurethane Porous Composite Foam: Pb²⁺ Adsorption and Mechanical Properties. *Polym. Adv. Technol.* **2021**, 32 (5), 2061–2071. <https://doi.org/10.1002/pat.5235>.
- (33) Lu, Y. C.; Pilla, S. The Use of Nano Composites in Automotive Applications; SAE International: Warrendale, PA, 2015. <https://doi.org/10.4271/PT-172>.
- (34) Wang Zhiyu Shi Weiping Wang Xiaoshan Ruan Hua. Expanded Perlite-Polyurethane Composite Insulating Board and Manufacturing Technique Thereof. CN101139186A, 2007.
- (35) Thirumal, M.; Khastgir, D.; Singha, N. K.; Manjunath, B. S.; Naik, Y. P. Mechanical, Morphological and Thermal Properties of Rigid Polyurethane Foam: Effect of the Fillers. *Cellular Polymers* **2007**, 26 (4), 245–259. <https://doi.org/10.1177/026248930702600402>.
- (36) Pinto, M. L.; Pires, J.; Carvalho, A. P.; de Carvalho, M. B.; Bordado, J. C. Synthesis and Regeneration of Polyurethane/Adsorbent Composites and Their Characterization by Adsorption Methods. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, 89 (1–3), 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.10.035>.
- (37) Bates, S. H.; Moore, P. D.; Miley, J. W. The Advantages of a Color System for Polyurethanes Using Polyol-Bound Colorants. *Journal of Cellular Plastics* **1989**, 25 (2), 103–116. <https://doi.org/10.1177/0021955X8902500201>.
- (38) Rossmly, G.; Kollmeier, H. J.; Lidy, W.; Schator, H.; Wiemann, M. Mechanism of the Stabilization of Flexible Polyether Polyurethane Foams by Silicone-Based Surfactants. *Journal of Cellular Plastics* **1981**, 17 (6), 319–327. <https://doi.org/10.1177/0021955X8101700602>.
- (39) Christenson, E. M.; Anderson, J. M.; Hiltner, A. Biodegradation Mechanisms of Polyurethane Elastomers. *Corrosion Engineering, Science and Technology* **2007**, 42 (4), 312–323. <https://doi.org/10.1179/174327807X238909>.
- (40) Stokes, K.; McVenues, R.; Anderson, J. M. Polyurethane Elastomer Biostability. *J. Biomater. Appl.* **1995**, 9 (4), 321–354. <https://doi.org/10.1177/088532829500900402>.

- (41) Gunatillake, P. A.; Dandeniyage, L. S.; Adhikari, R.; Bown, M.; Shanks, R.; Adhikari, B. Advancements in the Development of Biostable Polyurethanes. *Polymer Reviews* **2019**, 59 (3), 391–417. <https://doi.org/10.1080/15583724.2018.1493694>.
- (42) Yadav, A.; de Souza, F. M.; Dawsey, T.; Gupta, R. K. Recent Advancements in Flame-Retardant Polyurethane Foams: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2022**, 61 (41), 15046–15065. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c02670>.
- (43) Sardon, H.; Pascual, A.; Mecerreyes, D.; Taton, D.; Cramail, H.; Hedrick, J. L. Synthesis of Polyurethanes Using Organocatalysis: A Perspective. *Macromolecules*. American Chemical Society May 26, 2015, pp 3153–3165. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00384>.
- (44) Sardon, H.; Pascual, A.; Mecerreyes, D.; Taton, D.; Cramail, H.; Hedrick, J. L. Synthesis of Polyurethanes Using Organocatalysis: A Perspective. *Macromolecules* **2015**, 48 (10), 3153–3165. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00384>.
- (45) Ghanbari, R.; Serajian, A.; Ataei, S.; Nazarzadeh Zare, E. Intrinsic Self-Healing Polyurethanes: Advances, Applications, and Future Prospects. *Eur. Polym. J.* **2024**, 221, 113566. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.113566>.
- (46) Sardon, H.; Pascual, A.; Mecerreyes, D.; Taton, D.; Cramail, H.; Hedrick, J. L. Synthesis of Polyurethanes Using Organocatalysis: A Perspective. **2015**. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00384>.
- (47) Chen, Y.; Zhou, S.; Yang, H.; Gu, G.; Wu, L. Preparation and Characterization of Nanocomposite Polyurethane. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 279 (2), 370–378. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.06.074>.
- (48) Tien, Y. I.; Wei, K. H. Hydrogen Bonding and Mechanical Properties in Segmented Montmorillonite/Polyurethane Nanocomposites of Different Hard Segment Ratios; Hsinchu, 30049, Taiwan, 2000. www.elsevier.nl/locate/polymer.
- (49) Seydibeyoğlu, M. Ö.; Işçi, S.; Güngör, N.; Ece, O. I.; Güner, F. S. Preparation of Polyurethane/Hectorite, Polyurethane/Montmorillonite, and Polyurethane/Laponite Nanocomposites without Organic Modifiers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 116 (2), 832–837. <https://doi.org/10.1002/app.31532>.
- (50) Punia Bangar, S.; Whiteside, W. S.; Chaudhary, V.; Parambil Akhila, P.; Sunooj, K. V. Recent Functionality Developments in Montmorillonite as a Nanofiller in Food Packaging. *Trends Food Sci. Technol.* **2023**, 140, 104148. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2023.104148>.
- (51) Fu, M. H.; Zhang, Z. Z.; Low, P. F. Changes in the Properties of a Montmorillonite-Water System during the Adsorption and Desorption of Water: Hysteresis. *Clays Clay Miner.* **1990**, 38 (5), 485–492. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1990.0380504>.
- (52) Cai, Y.; Hu, Y.; Song, L.; Liu, L.; Wang, Z.; Chen, Z.; Fan, W. Synthesis and Characterization of Thermoplastic Polyurethane/ Montmorillonite Nanocomposites Produced by Reactive Extrusion. *J. Mater. Sci.* **2007**, 42 (14), 5785–5790. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0634-2>.

- (53) Peng, C.; Min, F.; Liu, L.; Chen, J. A Periodic DFT Study of Adsorption of Water on Sodium-Montmorillonite (001) Basal and (010) Edge Surface. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 387, 308–316. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.079>.
- (54) Kozak, M.; Domka, L. Adsorption of the Quaternary Ammonium Salts on Montmorillonite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, 65 (2–3), 441–445. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.09.015>.
- (55) 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.* **2004**, 40 (1), 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.09.010>.
- (56) Rehab, A.; Salahuddin, N. Nanocomposite Materials Based on Polyurethane Intercalated into Montmorillonite Clay. *Materials Science and Engineering A* **2005**, 399 (1–2), 368–376. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.04.019>.
- (57) Han, B.; Cheng, A.; Ji, G.; Wu, S.; Shen, J. Effect of Organophilic Montmorillonite on Polyurethane/ Montmorillonite Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 2536–2542.
- (58) Chun, B. C.; Cho, T. K.; Chong, M. H.; Chung, Y. C.; Chen, J.; Martin, D.; Cieslinski, R. C. Mechanical Properties of Polyurethane/Montmorillonite Nanocomposite Prepared by Melt Mixing. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 106 (1), 712–721. <https://doi.org/10.1002/app.26721>.
- (59) Xiong, J.; Zheng, Z.; Jiang, H.; Ye, S.; Wang, X. Reinforcement of Polyurethane Composites with an Organically Modified Montmorillonite. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2007**, 38 (1), 132–137. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.01.014>.
- (60) Gaidukov, S.; Maksimov, R. D.; Cabulis, U.; Plume, E.; Stunda-Zujeva, A. MECHANICAL PROPERTIES OF A RIGID POLYURETHANE/ MONTMORILLONITE COMPOSITE PREPARED BY USING A BIOPOLYOL. *Mekhanika Kompozitnykh Materialov* **2013**, 49 (4), 501–518.
- (61) Maksimov, R. D.; Plume, E. ELASTIC PROPERTIES OF A POLYURETHANE/ MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITE. *Mekhanika Kompozitnykh Materialov* **2012**, 48 (5), 713–728.
- (62) Pinto, F. C. H.; Silva-Cunha, A.; Pianetti, G. A.; Ayres, E.; Oréface, R. L.; Da Silva, G. R. Montmorillonite Clay-Based Polyurethane Nanocomposite As Local Triamcinolone Acetonide Delivery System. *J. Nanomater.* **2011**, 2011, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2011/528628>.
- (63) Hsissou, R.; Seghiri, R.; Benzekri, Z.; Hilali, M.; Rafik, M.; Elharfi, A. Polymer Composite Materials: A Comprehensive Review. *Compos. Struct.* **2021**, 262, 113640. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>.
- (64) F.C.Campbell. Introduction to Composite Materials. In *Structural Composite Materials*; ASM International, 2010; pp 1–29. <https://doi.org/10.31399/asm.tb.scm.t52870001>.

- (65) Abramovich, H. Introduction to Composite Materials. In *Stability and Vibrations of Thin Walled Composite Structures*; Elsevier, 2017; pp 1–47. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100410-4.00001-6>.
- (66) Hsissou, R.; Seghiri, R.; Benzekri, Z.; Hilali, M.; Rafik, M.; Elharfi, A. Polymer Composite Materials: A Comprehensive Review. *Compos. Struct.* **2021**, 262, 113640. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>.
- (67) Chowdhury, N.; Ghasemi-Fare, O. Microstructural Analysis of the Pore Size and Volume Distribution of Bentonite at Two Different Hydraulic States Utilizing Different Drying Techniques. *Constr. Build. Mater.* **2024**, 438, 137223. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.137223>.
- (68) Mkrtchyan, L.; Maier, M.; Huber, U. Structural Polyurethane Foam: Testing and Modelling for Automotive Applications. *International Journal of Crashworthiness* **2008**, 13 (5), 523–532. <https://doi.org/10.1080/13588260802221310>.
- (69) Institutul Roman de Standardizare. Bentonite Pentru Turnatorie. *Conditii Tehnice Generale de Calitate*, 2nd ed.; Editura Tehnica: Bucharest, 1974; Vol. 1.
- (70) Kaya, F.; Halisdemir, U.; Taşar, Ş.; Taşar, B. Understanding the PH-Responsive Behavior of Sodium Bentonite: Experimental Characterization and Machine Learning Modeling for Process Optimization. *J. Environ. Chem. Eng.* **2025**, 13 (6), 120177. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.120177>.
- (71) Xiong, X.; Lee, K. J. Analytical Modeling of Bentonite Swelling with Experimental Validations through Hydrothermal Reaction and Free Swelling Index Measurement. *Progress in Nuclear Energy* **2024**, 169, 105066. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2024.105066>.
- (72) Wang, Q.; Tang, A. M.; Cui, Y.-J.; Delage, P.; Gatmiri, B. Experimental Study on the Swelling Behaviour of Bentonite/Claystone Mixture. *Eng. Geol.* **2012**, 124, 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2011.10.003>.
- (73) Cuevas, J.; Cabrera, M. Á.; Fernández, C.; Mota-Heredia, C.; Fernández, R.; Torres, E.; Turrero, M. J.; Ruiz, A. I. Bentonite Powder XRD Quantitative Analysis Using Rietveld Refinement: Revisiting and Updating Bulk Semiquantitative Mineralogical Compositions. *Minerals* **2022**, 12 (6), 772. <https://doi.org/10.3390/min12060772>.
- (74) Villar, M. V.; Gómez-Espina, R.; Gutiérrez-Nebot, L. Basal Spacings of Smectite in Compacted Bentonite. *Appl. Clay Sci.* **2012**, 65–66, 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.05.010>.
- (75) Gong, Z.; Liao, L.; Lv, G.; Wang, X. A Simple Method for Physical Purification of Bentonite. *Appl. Clay Sci.* **2016**, 119, 294–300. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.031>.
- (76) Önal, M.; Sarıkaya, Y. Preparation and Characterization of Acid-Activated Bentonite Powders. *Powder Technol.* **2007**, 172 (1), 14–18. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.10.034>.

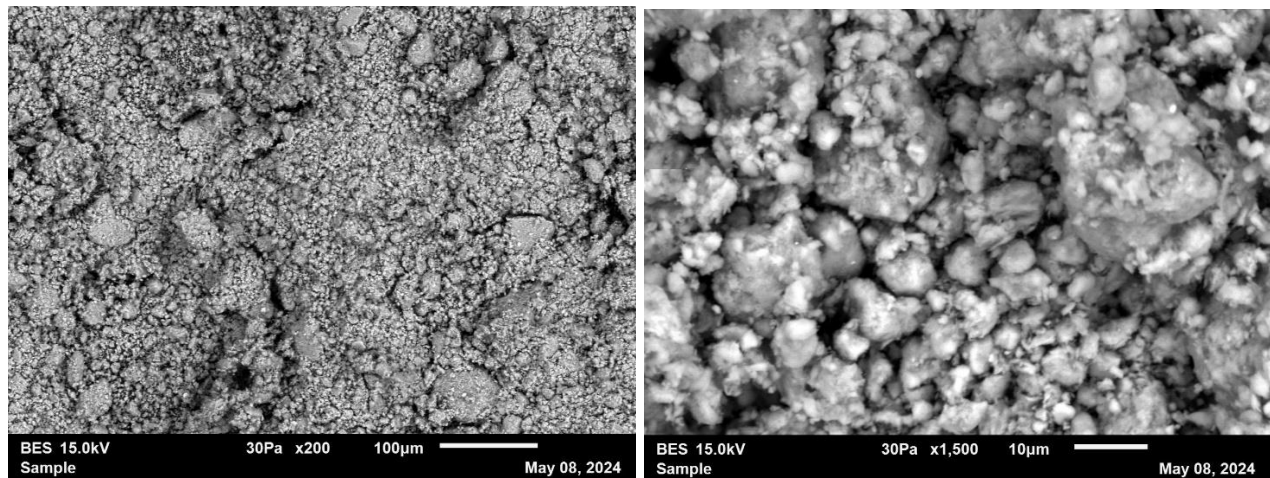
- (77) Bunaciu, A. A.; Udriștioiu, E. gabriela; Aboul-Enein, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2015**, 45 (4), 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>.
- (78) Galgács Gábor. 7.3. Röntgendiffrakció (XRD). <https://www2.sci.u-szeged.hu/inorg/MOMA/ch07s03.html> (accessed 2024-01-09).
- (79) Epp, J. X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*; Elsevier, 2016; pp 81–124. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>.
- (80) Xia, J.; Xiong, Y.; Min, S.; Li, J. A Review of Recent Infrared Spectroscopy Research for Paper. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2023**, 58 (10), 738–754. <https://doi.org/10.1080/05704928.2022.2142939>.
- (81) Madejová, J. FTIR Techniques in Clay Mineral Studies. *Vib. Spectrosc.* **2003**, 31 (1), 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6).
- (82) Murray, H. H. Chapter 2 Structure and Composition of the Clay Minerals and Their Physical and Chemical Properties; 2006; pp 7–31. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(06\)02002-2](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(06)02002-2).
- (83) Kahr, G.; Madsen, F. T. Determination of the Cation Exchange Capacity and the Surface Area of Bentonite, Illite and Kaolinite by Methylene Blue Adsorption. *Appl. Clay Sci.* **1995**, 9 (5), 327–336. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(94\)00028-O](https://doi.org/10.1016/0169-1317(94)00028-O).
- (84) Magyar Szabványügyi Testület. Kőanyag-halmazok Geometriai Tulajdonságainak Vizsgálata. A Finomszemtartalom Meghatározása. Metilénkékmódszer., 1st ed.; MSZT, Ed.; Budapest, 2022; Vol. 1.
- (85) Vane, L. M.; Zang, G. M. Effect of Aqueous Phase Properties on Clay Particle Zeta Potential and Electro-Osmotic Permeability: Implications for Electro-Kinetic Soil Remediation Processes. *J. Hazard. Mater.* **1997**, 55 (1–3), 1–22. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(97\)00010-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(97)00010-1).
- (86) Goh, R.; Leong, Y.-K.; Lehan, B. Bentonite Slurries—Zeta Potential, Yield Stress, Adsorbed Additive and Time-Dependent Behaviour. *Rheol. Acta* **2011**, 50 (1), 29–38. <https://doi.org/10.1007/s00397-010-0498-x>.
- (87) Goh, R.; Leong, Y.-K.; Lehan, B. Bentonite Slurries—Zeta Potential, Yield Stress, Adsorbed Additive and Time-Dependent Behaviour. *Rheol. Acta* **2011**, 50 (1), 29–38. <https://doi.org/10.1007/s00397-010-0498-x>.
- (88) Suárez, M.; Lorenzo, A.; García-Vicente, A.; Morales, J.; García-Rivas, J.; García-Romero, E. New Data on the Microporosity of Bentonites. *Eng. Geol.* **2022**, 296, 106439. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2021.106439>.
- (89) Hayati-Ashtiani, M. Characterization of Nano-Porous Bentonite (Montmorillonite) Particles Using FTIR and BET-BJH Analyses. *Particle & Particle Systems Characterization* **2011**, 28 (3–4), 71–76. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201100030>.
- (90) Ikhtiyarova, G. A.; Özcan, A. S.; Gök, Ö.; Özcan, A. Characterization of Natural- and Organobentonite by XRD, SEM, FT-IR and Thermal Analysis Techniques and Its Adsorption

- Behaviour in Aqueous Solutions. *Clay Miner.* **2012**, 47 (1), 31–44. <https://doi.org/10.1180/claymin.2012.047.1.31>.
- (91) Agboola, O. D.; Benson, N. U. Physisorption and Chemisorption Mechanisms Influencing Micro (Nano) Plastics–Organic Chemical Contaminants Interactions: A Review. *Front. Environ. Sci.* **2021**, 9. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.678574>.
 - (92) Donohue, M. D.; Aranovich, G. L. Classification of Gibbs Adsorption Isotherms. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, 76–77, 137–152. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00044-X).
 - (93) Zivica, V.; Palou, M. T. Physico-Chemical Characterization of Thermally Treated Bentonite. *Compos. B Eng.* **2015**, 68, 436–445. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.07.019>.
 - (94) Saadatkhan, N.; Carillo Garcia, A.; Ackermann, S.; Leclerc, P.; Latifi, M.; Samih, S.; Patience, G. S.; Chaouki, J. Experimental Methods in Chemical Engineering: Thermogravimetric Analysis—TGA. *Can. J. Chem. Eng.* **2020**, 98 (1), 34–43. <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>.
 - (95) Osawa, Z.; Cheu, E.; Nagashima, K. Study of the Degradation of Polyurethanes. III. Mechanism of the Photodegradation of Polyurethane. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1977**, 15 (2), 445–450. <https://doi.org/10.1002/pol.1977.170150219>.
 - (96) Netzsch. <https://particletechlabs.com/analytical-testing/thermogravimetric-analysis/>.
 - (97) Kaushik, J. K.; Bhat, R. Thermal Stability of Proteins in Aqueous Polyol Solutions: Role of the Surface Tension of Water in the Stabilizing Effect of Polyols. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102 (36), 7058–7066. <https://doi.org/10.1021/jp981119l>.
 - (98) Arciniega Saavedra, O.; Gracia Fadrique, J. Surface Tension and Foam Stability Prediction of Polydimethylsiloxane–Polyol Systems. *Open J. Phys. Chem.* **2012**, 02 (04), 189–194. <https://doi.org/10.4236/ojpc.2012.24026>.
 - (99) Pusch, R.; Güven, N. Electron Microscopic Examination of Hydrothermally Treated Bentonite Clay. *Eng. Geol.* **1990**, 28 (3–4), 303–314. [https://doi.org/10.1016/0013-7952\(90\)90015-S](https://doi.org/10.1016/0013-7952(90)90015-S).
 - (100) Pusch, R.; Güven, N. Electron Microscopic Examination of Hydrothermally Treated Bentonite Clay. *Eng. Geol.* **1990**, 28 (3–4), 303–314. [https://doi.org/10.1016/0013-7952\(90\)90015-S](https://doi.org/10.1016/0013-7952(90)90015-S).
 - (101) Kumar, R.; Kumar, V.; Rajak, D. K.; Guria, C. An Improved Estimation of Shear Rate Using Rotating Coaxial-Cylinder Fann Viscometer: A Rheological Study of Bentonite and Fly Ash Suspensions. *Int. J. Miner. Process.* **2014**, 126, 18–29. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.11.004>.
 - (102) Kelessidis, V. C.; Maglione, R. Yield Stress of Water–Bentonite Dispersions. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, 318 (1–3), 217–226. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.12.050>.
 - (103) Kumar, R.; Kumar, V.; Rajak, D. K.; Guria, C. An Improved Estimation of Shear Rate Using Rotating Coaxial-Cylinder Fann Viscometer: A Rheological Study of Bentonite and Fly Ash Suspensions. *Int. J. Miner. Process.* **2014**, 126, 18–29. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.11.004>.

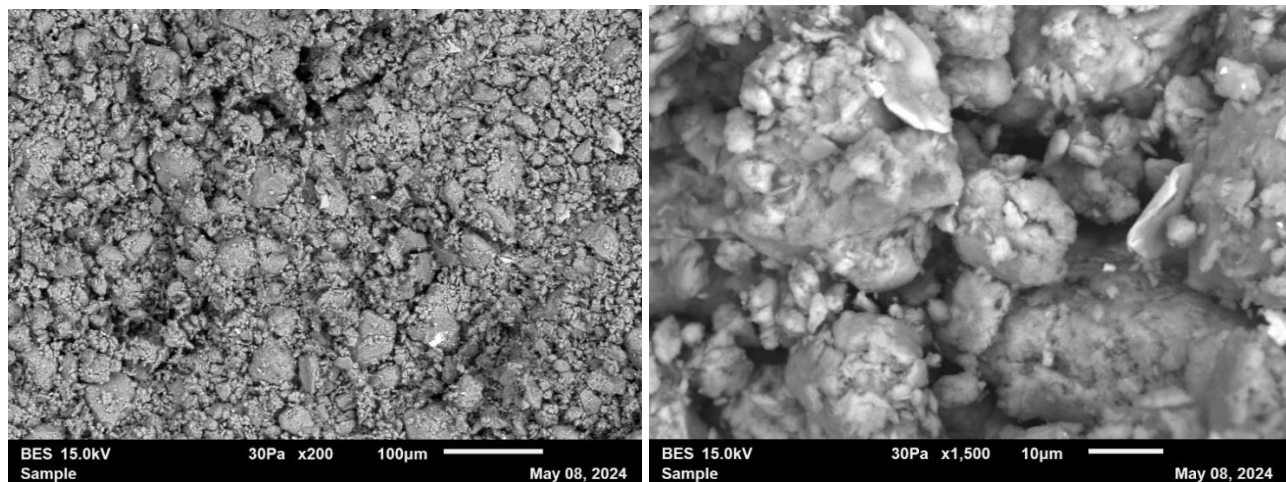
- (104) Markgraf, W.; Horn, R.; Peth, S. An Approach to Rheometry in Soil Mechanics—Structural Changes in Bentonite, Clayey and Silty Soils. *Soil Tillage Res.* **2006**, 91 (1–2), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.still.2006.01.007>.
- (105) Marum, D. M.; Afonso, M. D.; Ochoa, B. B. Rheological Behavior of a Bentonite Mud. *Applied Rheology* **2020**, 30 (1), 107–118. <https://doi.org/10.1515/arh-2020-0108>.
- (106) Test Methods for Flexible Cellular Materials Slab, Bonded, and Molded Urethane Foams. ASTM International: West Conshohocken, PA March 1, 2017. <https://doi.org/10.1520/D3574-17>.
- (107) Linul, E.; Marsavina, L.; Voiconi, T.; Sadowski, T. Study of Factors Influencing the Mechanical Properties of Polyurethane Foams under Dynamic Compression. *J. Phys. Conf. Ser.* **2013**, 451, 012002. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/451/1/012002>.
- (108) Park, K.-B.; Kim, H.-T.; Her, N.-Y.; Lee, J.-M. Variation of Mechanical Characteristics of Polyurethane Foam: Effect of Test Method. *Materials* **2019**, 12 (17), 2672. <https://doi.org/10.3390/ma12172672>.
- (109) Salino, R. E.; Catai, R. E. A Study of Polyurethane Waste Composite (PUR) and Recycled Plasterboard Sheet Cores with Polyurethane Foam for Acoustic Absorption. *Constr. Build. Mater.* **2023**, 387, 131201. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131201>.
- (110) Reddy T, R.; S, K.; T, E.; Reddy S, L. Spectroscopic Characterization of Bentonite. *J. Lasers Opt. Photonics* **2017**, 04 (03). <https://doi.org/10.4172/2469-410X.1000171>.
- (111) Storck, S.; Bretinger, H.; Maier, W. F. Characterization of Micro- and Mesoporous Solids by Physisorption Methods and Pore-Size Analysis. *Appl. Catal. A Gen.* **1998**, 174 (1–2), 137–146. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00164-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00164-1).
- (112) Principles and Applications of Thermal Analysis; Gabbott, P., Ed.; Wiley, 2008; Vol. 1. <https://doi.org/10.1002/9780470697702>.
- (113) Luckham, P. F.; Rossi, S. The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspensions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, 82 (1–3), 43–92. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00005-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00005-6).
- (114) Hatvani-Nagy, A. F.; Kristály, F.; Viskolcz, B.; Fiser, B. Polyurethane Composite Behavior Influenced by the Characteristics of the Employed Bentonite Filler. *Sci. Rep.* **2025**, 15 (1), 33418. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-18822-0>.

9. Melléklet

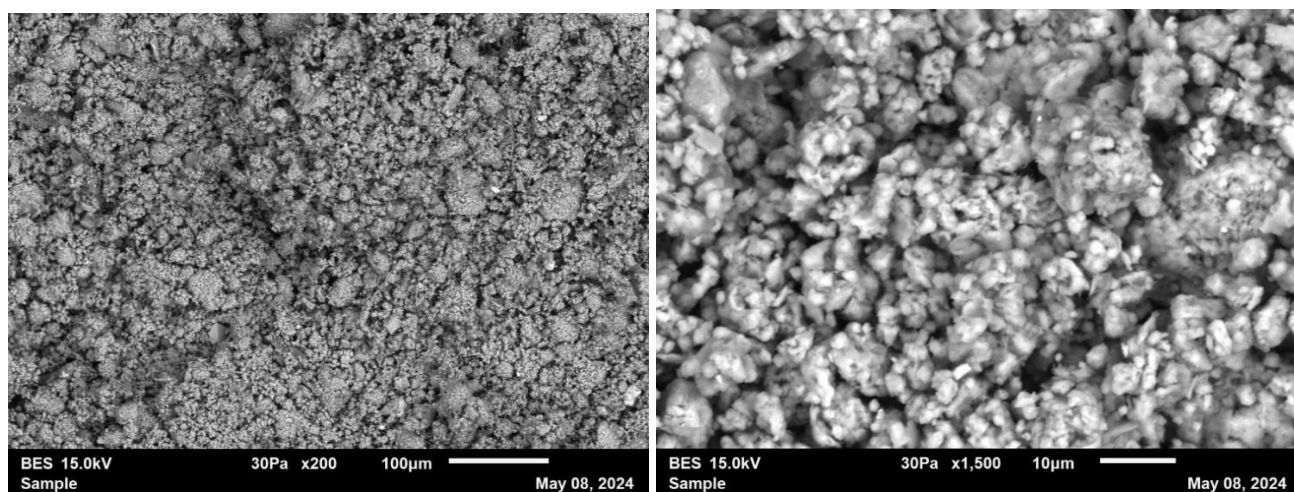
Bentonit minták elektronmikroszkópiás képei



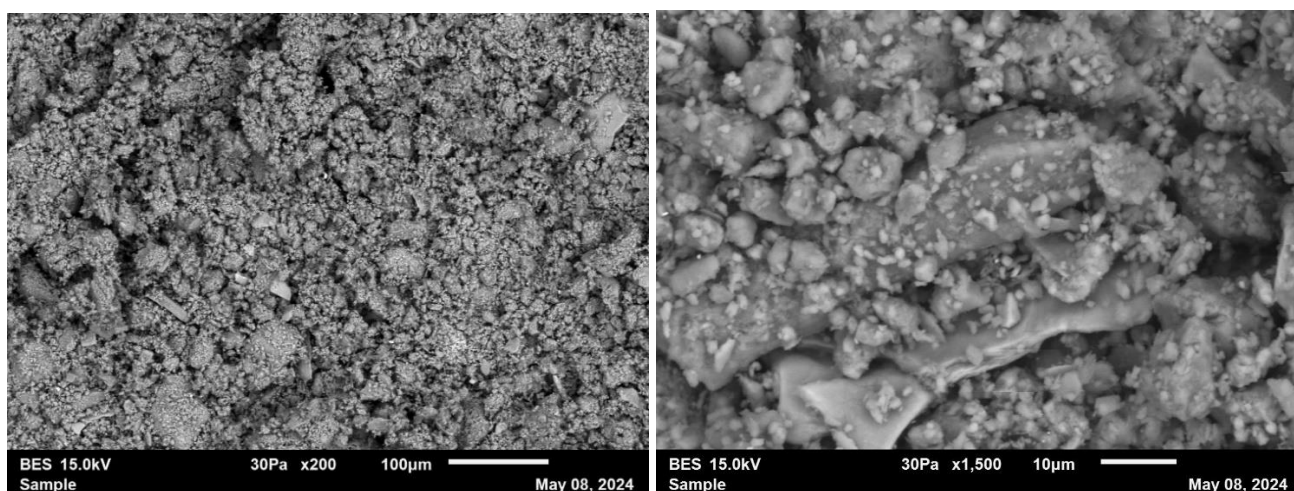
S1. ábra – B1 bentonit elektronmikroszkópiás képe



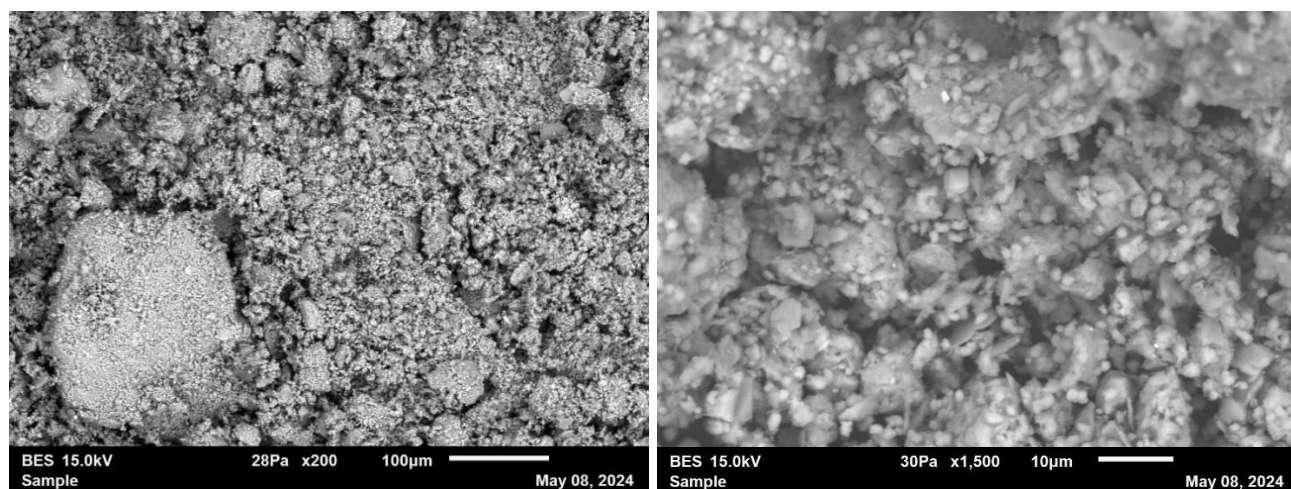
S2. ábra – B2 bentonit elektronmikroszkópiás képe



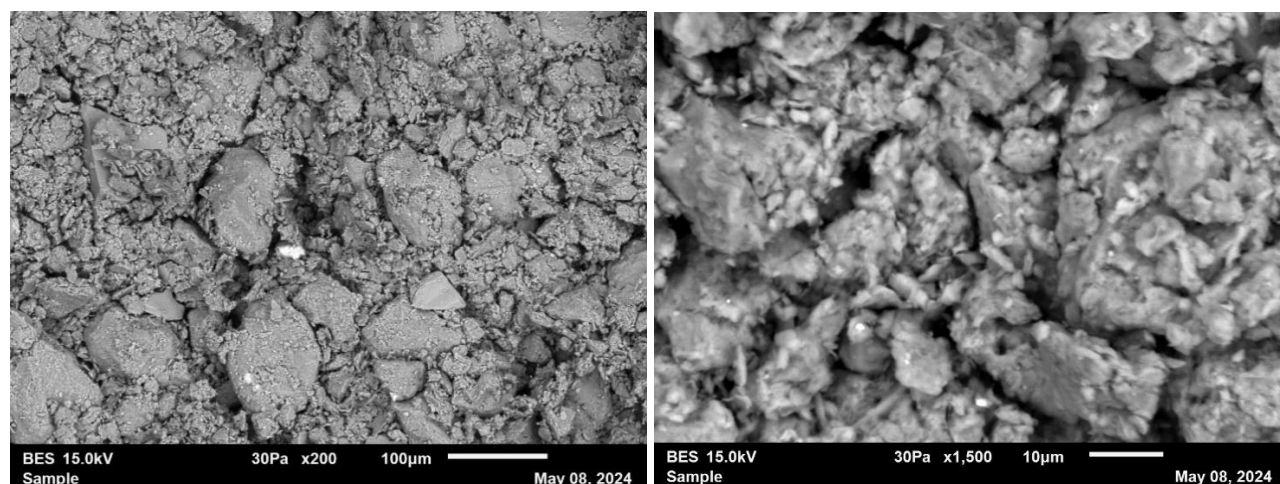
S3. ábra – B3 bentonit elektronmikroszkópiás képe



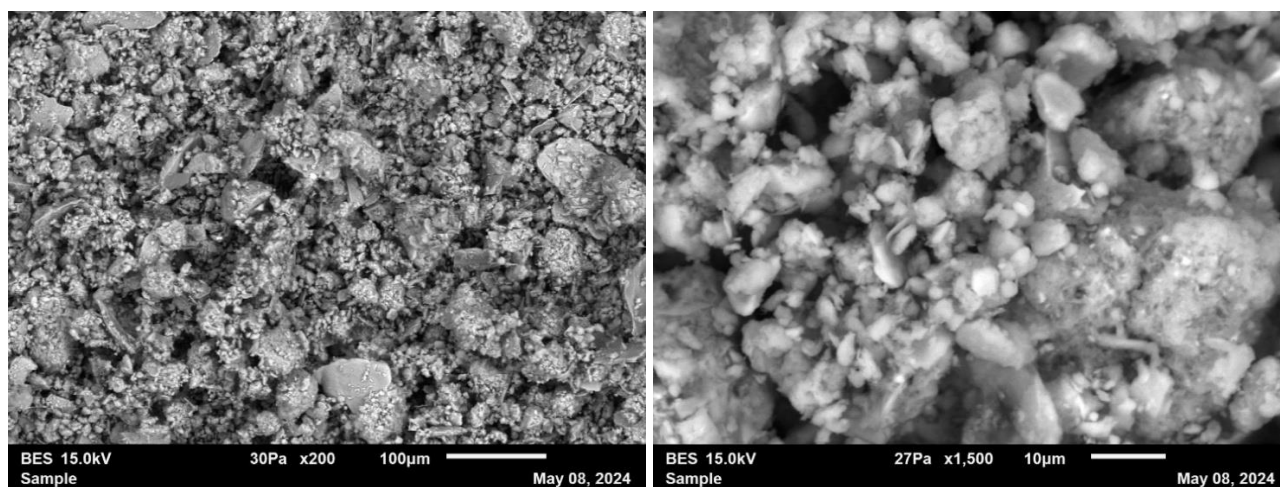
S4. ábra – B4 bentonit elektronmikroszkópiás képe



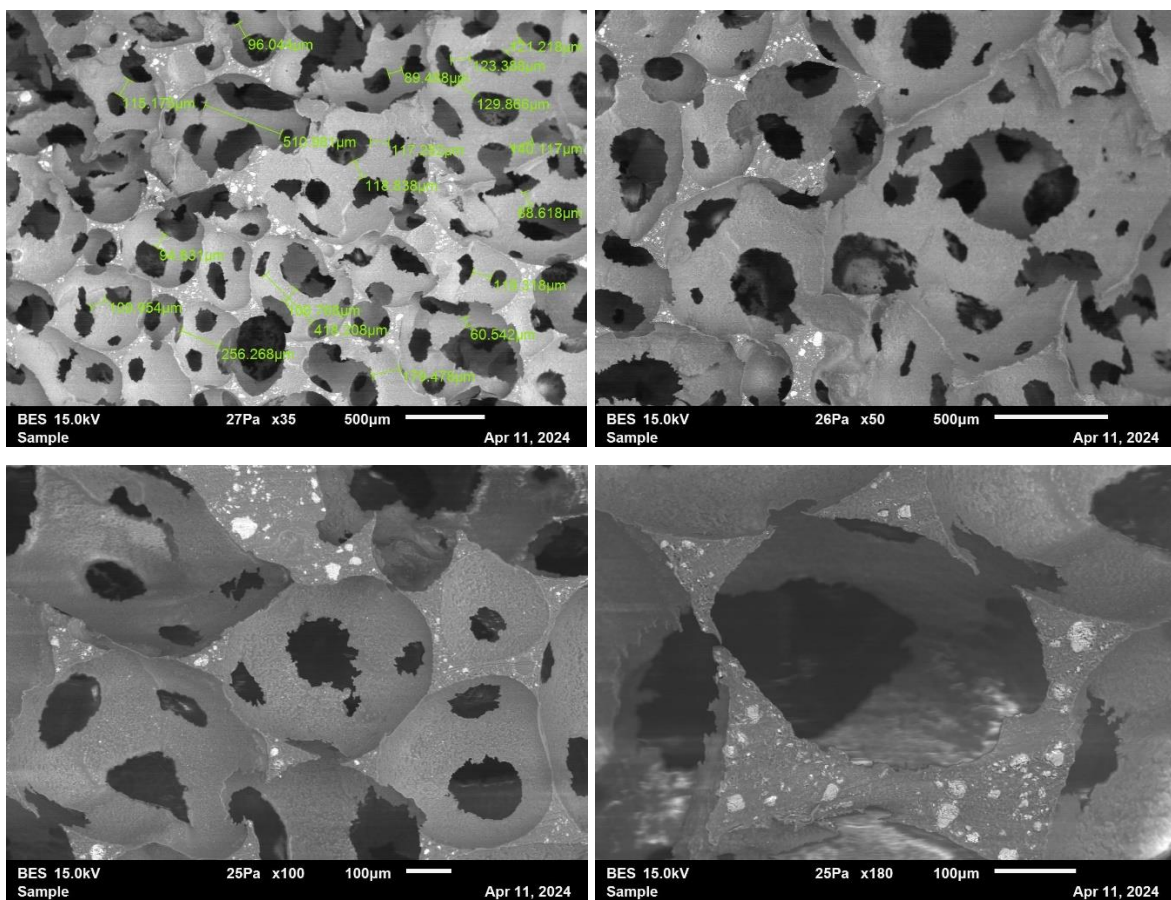
S5. ábra – B5 bentonit elektronmikroszkópiás képe



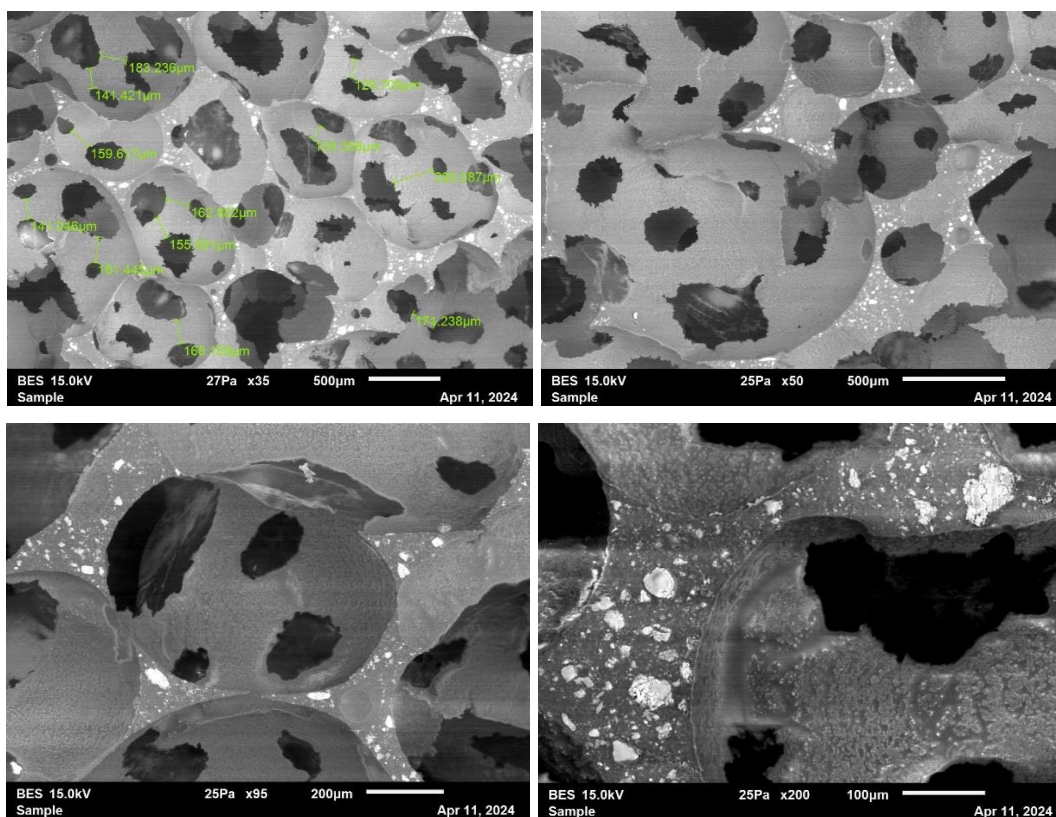
S6. ábra – B6 bentonit elektronmikroszkópiás képe



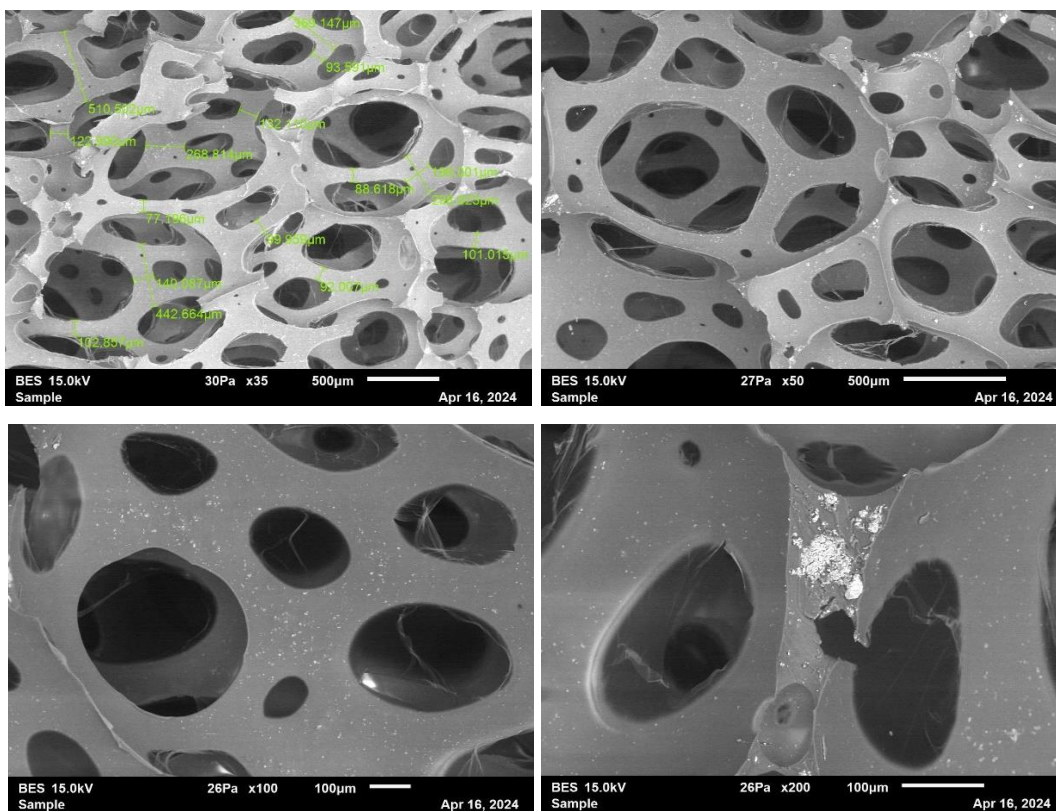
S7. ábra – MMT montmorillonit elektronmikroszkópiás képe



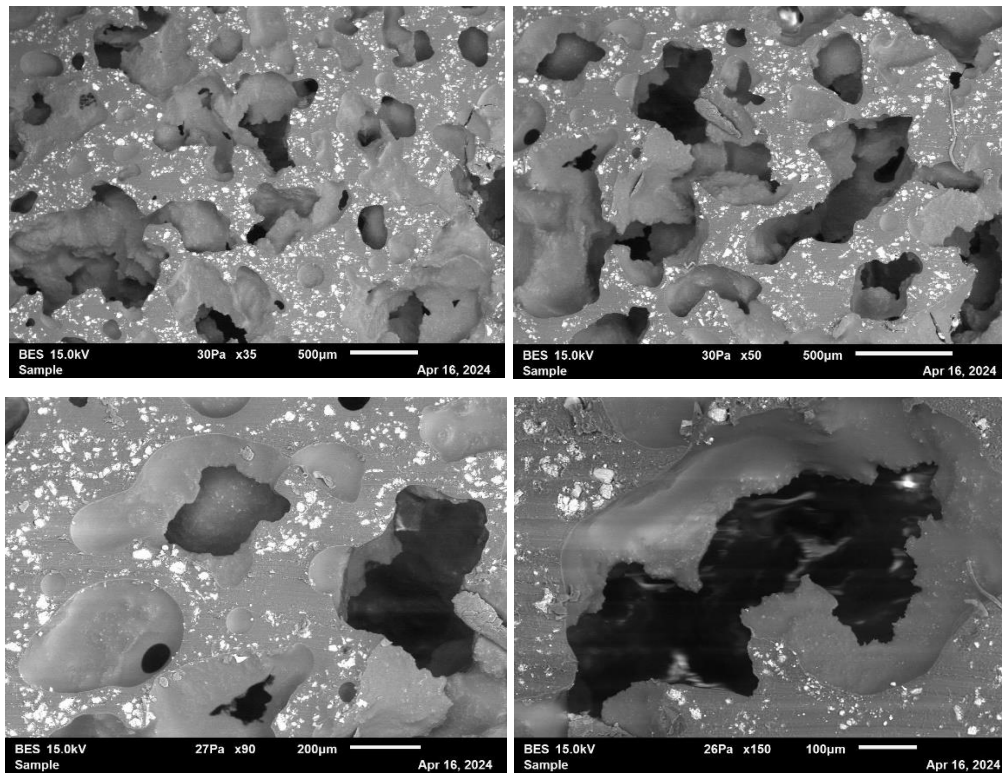
S8. ábra – B1 bentonittal készült kompozit hab elektronmikroszkópiás képe



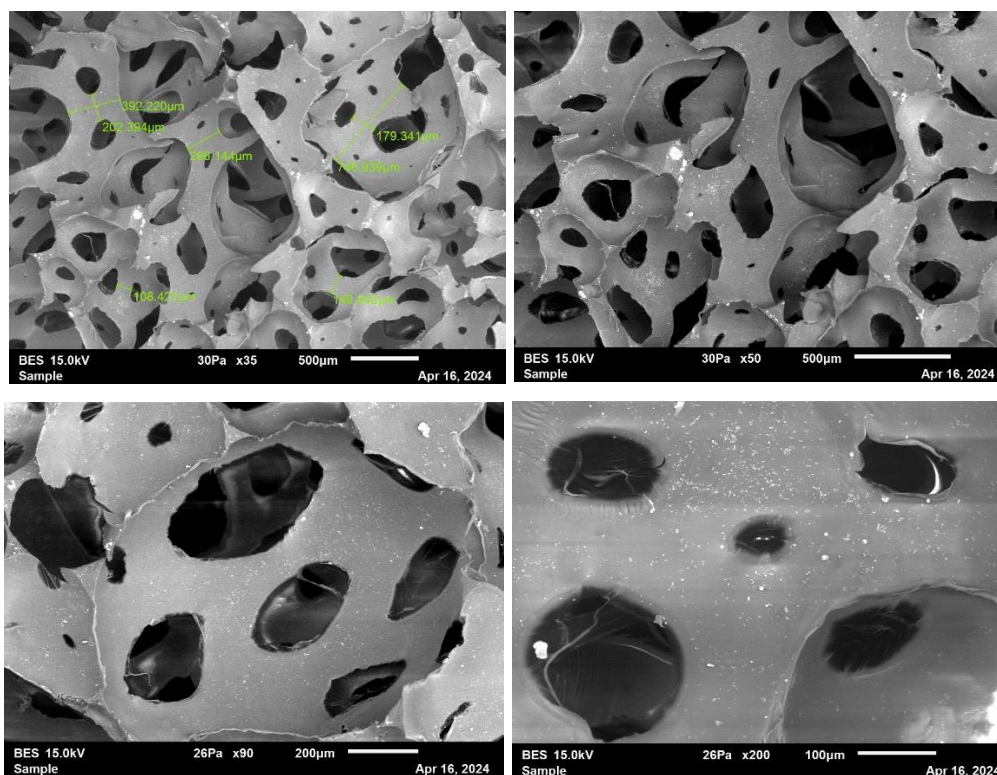
S9. ábra – B2 bentonittal készült kompozit hab elektronmikroszkópiás képe



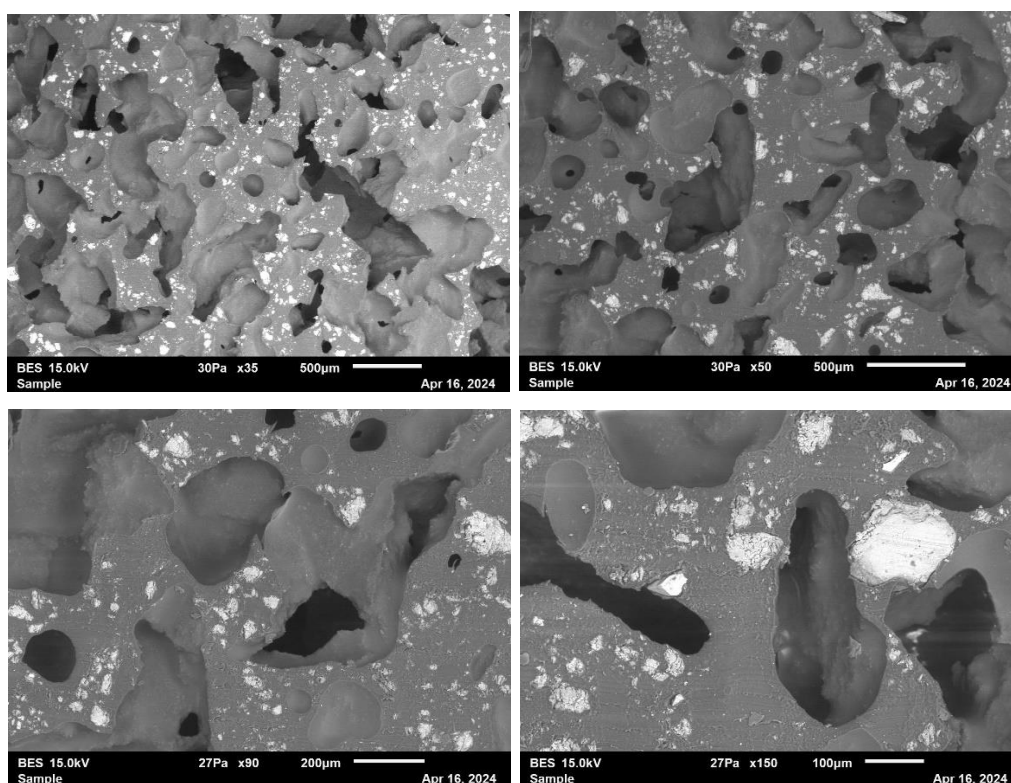
S10. ábra – B3 bentonittal készült kompozit hab elektronmikroszkópiás képe



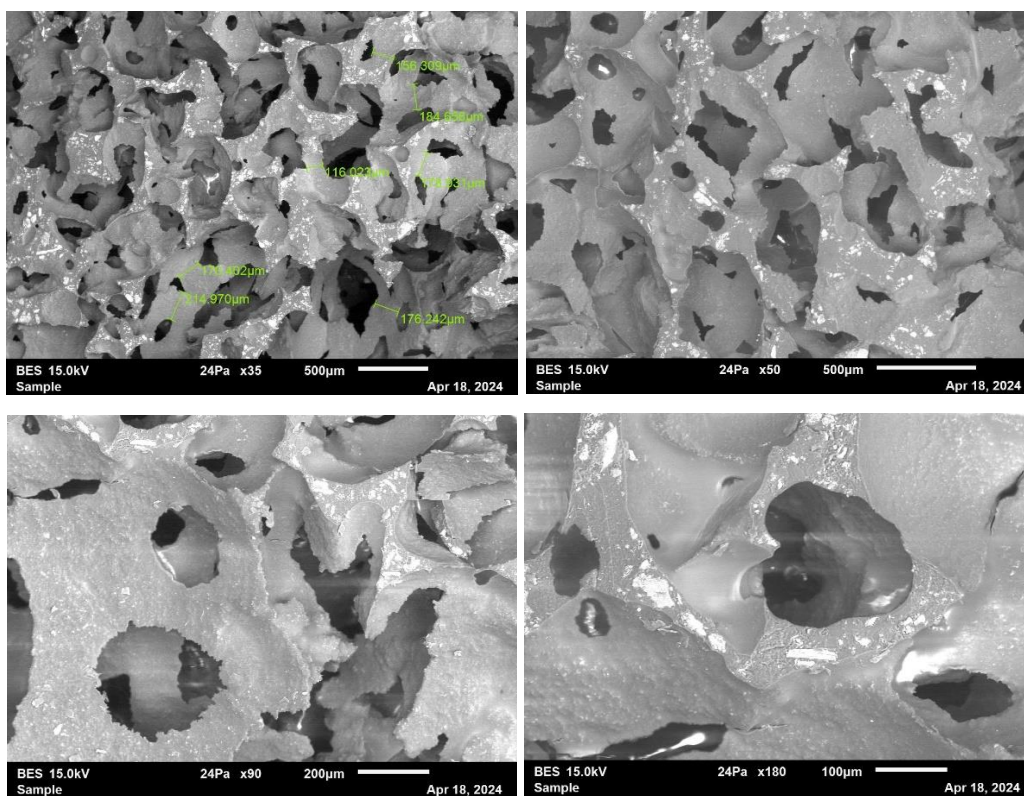
S11. ábra – B4 bentonittal készült kompozit hab elektronmikroszkópiás képe



S12. ábra – B5 bentonittal készült kompozit hab elektronmikroszkópiás képe



S13. ábra – B6 bentonittal készült kompozit hab elektronmikroszkópiás képe



S14. ábra – MMT montmorillonittal készült kompozit hab elektronmikroszkópiás képe

Poloid - B1 - anteniti telas redolpa S82 Bengaspe - a erabek									
Nyiss fakaz aovok	Nyiss fakaz aovok	Nyiss fakaz aovok	Nyiss fakaz aovok	Nyiss fakaz aovok	Nyiss fakaz aovok	Nyiss fakaz aovok	Nyiss fakaz aovok	Nyiss fakaz aovok	Nyiss fakaz aovok
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
101	102	103	104	105	106	107	108	109	110
111	112	113	114	115	116	117	118	119	120
121	122	123	124	125	126	127	128	129	130
131	132	133	134	135	136	137	138	139	140
141	142	143	144	145	146	147	148	149	150
151	152	153	154	155	156	157	158	159	160
161	162	163	164	165	166	167	168	169	170
171	172	173	174	175	176	177	178	179	180
181	182	183	184	185	186	187	188	189	190
191	192	193	194	195	196	197	198	199	200
201	202	203	204	205	206	207	208	209	210
211	212	213	214	215	216	217	218	219	220
221	222	223	224	225	226	227	228	229	230
231	232	233	234	235	236	237	238	239	240
241	242	243	244	245	246	247	248	249	250
251	252	253	254	255	256	257	258	259	260
261	262	263	264	265	266	267	268	269	270
271	272	273	274	275	276	277	278	279	280
281	282	283	284	285	286	287	288	289	290
291	292	293	294	295	296	297	298	299	300
301	302	303	304	305	306	307	308	309	310
311	312	313	314	315	316	317	318	319	320
321	322	323	324	325	326	327	328	329	330
331	332	333	334	335	336	337	338	339	340
341	342	343	344	345	346	347	348	349	350
351	352	353	354	355	356	357	358	359	360
361	362	363	364	365	366	367	368	369	370
371	372	373	374	375	376	377	378	379	380
381	382	383	384	385	386	387	388	389	390
391	392	393	394	395	396	397	398	399	400
401	402	403	404	405	406	407	408	409	410
411	412	413	414	415	416	417	418	419	420
421	422	423	424	425	426	427	428	429	430
431	432	433	434	435	436	437	438	439	440
441	442	443	444	445	446	447	448	449	450
451	452	453	454	455	456	457	458	459	460
461	462	463	464	465	466	467	468	469	470
471	472	473	474	475	476	477	478	479	480
481	482	483	484	485	486	487	488	489	490
491	492	493	494	495	496	497	498	499	500
501	502	503	504	505	506	507	508	509	510
511	512	513	514	515	516	517	518	519	520
521	522	523	524	525	526	527	528	529	530
531	532	533	534	535	536	537	538	539	540
541	542	543	544	545	546	547	548	549	550
551	552	553	554	555	556	557	558	559	560
561	562	563	564	565	566	567	568	569	570
571	572	573	574	575	576	577	578	579	580
581	582	583	584	585	586	587	588	589	590
591	592	593	594	595	596	597	598	599	600
601	602	603	604	605	606	607	608	609	610
611	612	613	614	615	616	617	618	619	620
621	622	623	624	625	626	627	628	629	630
631	632	633	634	635	636	637	638	639	640
641	642	643	644	645	646	647	648	649	650
651	652	653	654	655	656	657	658	659	660
661	662	663	664	665	666	667	668	669	670
671	672	673	674	675	676	677	678	679	680
681	682	683	684	685	686	687	688	689	690
691	692	693	694	695	696	697	698	699	700
701	702	703	704	705	706	707	708	709	710
711	712	713	714	715	716	717	718	719	720
721	722	723	724	725	726	727	728	729	730
731	732	733	734	735	736	737	738	739	740
741	742	743	744	745	746	747	748	749	750
751	752	753	754	755	756	757	758	759	760
761	762	763	764	765	766	767	768	769	770
771	772	773	774	775	776	777	778	779	780
781	782	783	784	785	786	787	788	789	790
791	792	793	794	795	796	797	798	799	800
801	802	803	804	805	806	807	808	809	810
811	812	813	814	815	816	817	818	819	820
821	822	823	824	825	826	827	828	829	830
831	832	833	834	835	836	837	838	839	840
841	842	843	844	845	846	847	848	849	850
851	852	853	854	855	856	857	858	859	860
861	862	863	864	865	866	867	868	869	870
871	872	873	874	875	876	877	878	879	880
881	882	883	884	885	886	887	888	889	890
891	892	893	894	895	896	897	898	899	900
901	902	903	904	905	906	907	908	909	910
911	912	913	914	915	916	917	918	919	920
921	922	923	924	925	926	927	928	929	930
931	932	933	934	935	936	937	938	939	940
941	942	943	944	945	946	947	948	949	950
951	952	953	954	955	956	957	958	959	960
961	962	963	964	965	966	967	968	969	970
971	972	973	974	975	976	977	978	979	980
981	982	983	984	985	986	987	988	989	990
991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000
1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010
1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020
1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030
1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040
1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050
1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060
1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070
1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080
1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090
1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100
1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110
1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120
1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130
1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140
1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150
1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160
1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170
1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180
1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190
1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200
1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210
1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220
1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230
1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240
1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250
1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260
1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270
1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280
1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290
1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300
1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310
1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320
1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	1328	1329	1330
1331	1332	1333	1334	1335	1336	1337	1338	1339	1340
1341	1342	1343	1344	1345	1346	1347	1348	1349	1350
1351	1352	1353	1354	1355	1356	1357	1358	1359	1360
1361	1362	1363	1364	1365	1366	1367	1368	1369	1370
1371	1372	1373	1374	1375	1376	1377	1378	1379	1380
1381	1382	1383	1384	1385	1386	1387	1388	1389	1390
1391	1392	1393	1394	1395	1396	1397	1398	1399	1400
1401	1402	1403	1404	1405	1406	1407	1408	1409	1410
1411	1412	1							

ST1. táblázat - B1, B2 és B3 bentonitok reológiai profiljának növekvő és csökkenő nyírósebesség esetén.

Pótló - B4-as bentonit teljes reológia S23 bentonit - a értékek									
Nyíró- feszültség (σ')	Iszapoló feszültség (Pa)	Nyíró- feszültség (Pa)	Nyíró- feszültség (Pa)	Nyíró- feszültség (Pa)	Nyíró- feszültség (Pa)	Nyíró- feszültség (Pa)	Nyíró- feszültség (Pa)	Nyíró- feszültség (Pa)	Nyíró- feszültség (Pa)
0	0,5	2,7	1,57	1,48	0,87	1,72	1,50	1,11	1,00
10	0,9	3,4	2,30	2,24	1,50	1,72	1,50	1,11	1,00
20	1,3	4,1	3,03	2,97	2,03	1,72	1,50	1,11	1,00
30	1,6	4,8	3,76	3,70	2,76	1,72	1,50	1,11	1,00
40	1,9	5,5	4,49	4,43	3,49	1,72	1,50	1,11	1,00
50	2,2	6,2	5,22	5,16	4,22	1,72	1,50	1,11	1,00
60	2,5	6,9	5,95	5,89	4,95	1,72	1,50	1,11	1,00
70	2,8	7,6	6,68	6,62	5,68	1,72	1,50	1,11	1,00
80	3,1	8,3	7,41	7,35	6,41	1,72	1,50	1,11	1,00
90	3,4	9,0	8,14	8,08	7,14	1,72	1,50	1,11	1,00
100	3,7	9,7	8,87	8,81	7,87	1,72	1,50	1,11	1,00
110	4,0	10,4	9,60	9,54	8,60	1,72	1,50	1,11	1,00
120	4,3	11,1	10,33	10,27	9,33	1,72	1,50	1,11	1,00
130	4,6	11,8	11,06	11,00	10,06	1,72	1,50	1,11	1,00
140	4,9	12,5	11,79	11,73	10,79	1,72	1,50	1,11	1,00
150	5,2	13,2	12,52	12,46	11,52	1,72	1,50	1,11	1,00
160	5,5	13,9	13,25	13,19	12,25	1,72	1,50	1,11	1,00
170	5,8	14,6	13,98	13,92	12,98	1,72	1,50	1,11	1,00
180	6,1	15,3	14,71	14,65	13,71	1,72	1,50	1,11	1,00
190	6,4	16,0	15,44	15,38	14,44	1,72	1,50	1,11	1,00
200	6,7	16,7	16,17	16,11	15,17	1,72	1,50	1,11	1,00
210	7,0	17,4	16,90	16,84	15,90	1,72	1,50	1,11	1,00
220	7,3	18,1	17,63	17,57	16,63	1,72	1,50	1,11	1,00
230	7,6	18,8	18,36	18,30	17,36	1,72	1,50	1,11	1,00
240	7,9	19,5	19,09	19,03	18,09	1,72	1,50	1,11	1,00
250	8,2	20,2	19,82	19,76	18,82	1,72	1,50	1,11	1,00
260	8,5	20,9	20,55	20,49	19,55	1,72	1,50	1,11	1,00
270	8,8	21,6	21,28	21,22	20,28	1,72	1,50	1,11	1,00
280	9,1	22,3	22,01	21,95	21,01	1,72	1,50	1,11	1,00
290	9,4	23,0	22,74	22,68	21,74	1,72	1,50	1,11	1,00
300	9,7	23,7	23,47	23,41	22,47	1,72	1,50	1,11	1,00
310	10,0	24,4	24,20	24,14	23,20	1,72	1,50	1,11	1,00
320	10,3	25,1	24,93	24,87	23,93	1,72	1,50	1,11	1,00
330	10,6	25,8	25,66	25,60	24,66	1,72	1,50	1,11	1,00
340	10,9	26,5	26,39	26,33	25,39	1,72	1,50	1,11	1,00
350	11,2	27,2	27,12	27,06	26,12	1,72	1,50	1,11	1,00
360	11,5	27,9	27,85	27,79	26,85	1,72	1,50	1,11	1,00
370	11,8	28,6	28,58	28,52	27,58	1,72	1,50	1,11	1,00
380	12,1	29,3	29,31	29,25	28,31	1,72	1,50	1,11	1,00
390	12,4	30,0	30,04	29,98	29,04	1,72	1,50	1,11	1,00
400	12,7	30,7	30,77	30,71	29,77	1,72	1,50	1,11	1,00
410	13,0	31,4	31,50	31,44	30,50	1,72	1,50	1,11	1,00
420	13,3	32,1	32,23	32,17	31,23	1,72	1,50	1,11	1,00
430	13,6	32,8	32,96	32,90	31,96	1,72	1,50	1,11	1,00
440	13,9	33,5	33,69	33,63	32,69	1,72	1,50	1,11	1,00
450	14,2	34,2	34,42	34,36	33,42	1,72	1,50	1,11	1,00
460	14,5	34,9	35,15	35,09	34,15	1,72	1,50	1,11	1,00
470	14,8	35,6	35,88	35,82	34,88	1,72	1,50	1,11	1,00
480	15,1	36,3	36,61	36,55	35,61	1,72	1,50	1,11	1,00
490	15,4	37,0	37,34	37,28	36,34	1,72	1,50	1,11	1,00
500	15,7	37,7	38,07	38,01	37,07	1,72	1,50	1,11	1,00
510	16,0	38,4	38,80	38,74	37,80	1,72	1,50	1,11	1,00
520	16,3	39,1	39,53	39,47	38,53	1,72	1,50	1,11	1,00
530	16,6	39,8	40,26	40,20	39,26	1,72	1,50	1,11	1,00
540	16,9	40,5	40,99	40,93	39,99	1,72	1,50	1,11	1,00
550	17,2	41,2	41,72	41,66	40,72	1,72	1,50	1,11	1,00
560	17,5	41,9	42,45	42,39	41,45	1,72	1,50	1,11	1,00
570	17,8	42,6	43,18	43,12	42,18	1,72	1,50	1,11	1,00
580	18,1	43,3	43,91	43,85	42,91	1,72	1,50	1,11	1,00
590	18,4	44,0	44,64	44,58	43,64	1,72	1,50	1,11	1,00
600	18,7	44,7	45,37	45,31	44,37	1,72	1,50	1,11	1,00
610	19,0	45,4	46,10	46,04	45,10	1,72	1,50	1,11	1,00
620	19,3	46,1	46,83	46,77	45,83	1,72	1,50	1,11	1,00
630	19,6	46,8	47,56	47,50	46,56	1,72	1,50	1,11	1,00
640	19,9	47,5	48,29	48,23	47,29	1,72	1,50	1,11	1,00
650	20,2	48,2	49,02	48,96	48,02	1,72	1,50	1,11	1,00
660	20,5	48,9	49,75	49,69	48,75	1,72	1,50	1,11	1,00
670	20,8	49,6	50,48	50,42	49,48	1,72	1,50	1,11	1,00
680	21,1	50,3	51,21	51,15	50,21	1,72	1,50	1,11	1,00
690	21,4	51,0	51,94	51,88	50,94	1,72	1,50	1,11	1,00
700	21,7	51,7	52,67	52,61	51,67	1,72	1,50	1,11	1,00
710	22,0	52,4	53,40	53,34	52,40	1,72	1,50	1,11	1,00
720	22,3	53,1	54,13	54,07	53,13	1,72	1,50	1,11	1,00
730	22,6	53,8	54,86	54,80	53,86	1,72	1,50	1,11	1,00
740	22,9	54,5	55,59	55,53	54,59	1,72	1,50	1,11	1,00
750	23,2	55,2	56,32	56,26	55,32	1,72	1,50	1,11	1,00
760	23,5	55,9	57,05	56,99	56,05	1,72	1,50	1,11	1,00
770	23,8	56,6	57,78	57,72	56,78	1,72	1,50	1,11	1,00
780	24,1	57,3	58,51	58,45	57,51	1,72	1,50	1,11	1,00
790	24,4	58,0	59,24	59,18	58,24	1,72	1,50	1,11	1,00
800	24,7	58,7	59,97	59,91	58,97	1,72	1,50	1,11	1,00
810	25,0	59,4	60,70	60,64	59,70	1,72	1,50	1,11	1,00
820	25,3	60,1	61,43	61,37	60,43	1,72	1,50	1,11	1,00
830	25,6	60,8	62,16	62,10	61,16	1,72	1,50	1,11	1,00
840	25,9	61,5	62,89	62,83	61,89	1,72	1,50	1,11	1,00
850	26,2	62,2	63,62	63,56	62,62	1,72	1,50	1,11	1,00
860	26,5	62,9	64,35	64,29	63,35	1,72	1,50	1,11	1,00
870	26,8	63,6	65,08	65,02	64,08	1,72	1,50	1,11	1,00
880	27,1	64,3	65,81	65,75	64,81	1,72	1,50	1,11	1,00
890	27,4	65,0	66,54	66,48	65,54	1,72	1,50	1,11	1,00
900	27,7	65,7	67,27	67,21	66,27	1,72	1,50	1,11	1,00
910	28,0	66,4	68,00	67,94	67,00	1,72	1,50	1,11	1,00
920	28,3	67,1	68,73	68,67	67,73	1,72	1,50	1,11	1,00
930	28,6	67,8	69,46	69,40	68,46	1,72	1,50	1,11	1,00
940	28,9	68,5	70,19	70,13	69,19	1,72	1,50	1,11	1,00
950	29,2	69,2	70,92	70,86	69,92	1,72	1,50	1,11	1,00
960	29,5	69,9	71,65	71,59	70,65	1,72	1,50	1,11	1,00
970	29,8	70,6	72,38	72,32	71,38	1,72	1,50	1,11	1,00
980	30,1	71,3	73,11	73,05	72,11	1,72	1,50	1,11	1,00
990	30,4	72,0	73,84	73,78	72,84	1,72	1,50	1,11	1,00
1000	30,7	72,7	74,57	74,51	73,57	1,72	1,50	1,11	1,00
1010	31,0	73,4	75,30	75,24	74,30	1,72	1,50	1,11	1,00
1020	31,3	74,1	76,03	75,97	75,03	1,72	1,50	1,11	1,00
1030	31,6	74,8	76,76	76,70	75,76	1,72	1,50	1,11	1,00
1040	31,9	75,5	77,49	77,43	76,49	1,72	1,50	1,11	1,00
1050	32,2	76,2	78,22	78,16	77,22	1,72	1,50	1,11	1,00
1060	32,5	76,9	78,95	78,89	77,95	1,72	1,50	1,11	1,00
1070	32,8	77,6	79,68	79,62	78,68	1,72	1,50	1,11	1,00
1080	33,1	78,3	80,41	80,35	79,41	1,72	1,50	1,11	1,00
1090	33,4	79,0	81,14	81,08	80,14	1,72	1,50	1,11	1,00
1100	33,7	79,7	81,87	81,81	80,87	1,72	1,50	1,11	1,00
1110	34,0	80,4	82,60	82,54	81,60	1,72	1,50	1,11	1,00
1120	34,3	81,1	83,33	83,27	82,33	1,72	1,50	1,11	1,00
1130	34,6	81,8	84,06	84,00	83,06	1,72	1,50	1,11	1,00
1140	34,9	82,5	84,79	84,73	83,79	1,72	1,50	1,11	1,00
1150	35,2	83,2	85,52	85,46	84,52	1,72	1,50	1,11	1,00
1160	35,5	83,9	86,25	86,19	85,25	1,72	1,50	1,11	1,00
1170	35,8	84,6	86,98	86,92	85,98	1,72	1,50	1,11	1,00
1180	36,1	85,3	87,71	87,65	86,71	1,72	1,50	1,11	1,00
1190	36,4	86,0	88,44	88,38	87,44	1,72	1,50	1,11	1,00
1200	36,7	86,7	89,17	89,11	88,17	1,72	1,50	1,11	1,00
1210	37,0	87,4	89,90	89,84	88,90	1,72	1,50	1,11	1,00
1220	37,3	88,1	90,63	90,57	89,63	1,72	1,50	1,11	1,00
1230	37,6	88,8	91,36	91,					

[illegible]

ST3. táblázat MMT reológiai profiljának adatai lépcsőzetesen növekvő és csökkenő nyírósebesség esetén.

ST4, táblázat – Hiszterézis értékek különböző bentonit mennyiségenknél

Adalék %	Nyíró feszültség hiszterézi	Viszkozitás hiszterézis	Nyíró feszültség hiszterézi	Viszkozitás hiszterézis	Nyíró feszültség hiszterézi	Viszkozitás hiszterézis	Nyíró feszültség hiszterézi	Viszkozitás hiszterézis	Nyíró feszültség hiszterézi	Viszkozitás hiszterézis	Nyíró feszültség hiszterézi	Viszkozitás hiszterézis	Nyíró feszültség hiszterézi	Viszkozitás hiszterézis
0	1.81	0.1084	1.8099	0.1084369	1.809863	0.1084369	1.809863	0.1084369	1.809863	0.1084369	1.809863	0.1084369	1.809863	0.1084369
1	1.46	0.1096	0.9379	0.1092623	1.298275	0.078107	0.667213	0.0585123	1.566175	0.083859	0.249554	0.002401	1.761942	0.1004848
3	2.33	0.1158	5.3783	0.1556321	1.496538	0.0506555	1.52495	0.0963512	0.906867	0.0500152	0.48925	0.0289784	3.914875	0.1519784
5	6.62	0.1384	4.6542	0.1696967	0.93765	0.0248177	2.696846	0.0881856	0.667421	0.0687738	3.376204	0.0891709	3.150426	0.166418
10	6.19	0.2304	7.8734	0.1839328	0.7092	0.03001	7.073209	0.192656	1.292604	0.0201975	3.674827	0.1552831	4.867604	0.2384866
15	2.95	0.2644	4.5537	0.231137	2.392304	0.1102763	5.99975	0.3760705	1.738839	0.0954289	2.13305	0.2471668	6.387714	0.4423611
20	7.37	0.4517	9.8570	1.1289	2.490114	0.1437669	6.226452	0.3714516	1.769233	0.0949523	5.237361	0.6632084	7.8833	0.7018677
Bentonit	B1		B2		B3		B4		B5		B6		MMT	

ST5. – táblázat – Tenzió és viszkozitás hiszterézis maximumok a különböző premixeknél

Bentonit	B1	B2	B3	B4	B5	B6	MMT
Tenzió hiszt.	7.37	9.85	2.49	6.22	1.76	5.23	7.88
Viszkozitás hiszt.	0.45	1.12	0.14	0.37	0.09	0.66	0.70