



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar
Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék
Műanyag- és Gumiipari Laboratórium

Szálerősítésű hibrid kompozitok: szerkezet és ütésállóság

TDK-dolgozat

Készítette:

Várdai Róbert

Műanyag- és száltechnológiai mérnöki szak, MSc II. évfolyam

Témavezető:

Dr. Renner Károly tudományos főmunkatárs,
BME Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék,
MTA TTK AKI Polimer Fizikai Kutatócsoport

Budapest, 2015

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	2
2. Irodalmi összefoglaló	4
2.1. Polimer keverékek és kompozitok	4
2.2. Töltőanyagot tartalmazó polimerek, polimer keverékek	5
2.3. Töltőanyag jellemzői és hatásuk a kompozit tulajdonságaira.....	6
2.4. A kompozit tulajdonságait meghatározó tényezők	6
2.5. Felületkezelés	11
2.6. Szálerősítésű kompozitok	12
2.7. Mikromechanikai deformációs folyamatok	14
2.8. Akusztikus emisszió	15
2.9. Ütésállóság	17
3. Kísérleti rész.....	19
3.1. Felhasznált anyagok	19
3.2. Mintakészítés	21
3.3. Mérési módszerek	22
4. Eredmények, értékelés.....	23
4.1. Előkísérletek	23
4.2. Hibrid kompozitok mechanikai tulajdonságai	26
4.3. Hibrid kompozitok ütésállósága	31
4.4. Deformációs folyamatok.....	33
5. Összefoglalás.....	42
6. Köszönetnyilvánítás	43
7. Irodalomjegyzék.....	44

1. Bevezetés

A műanyagok igen széles körben elterjedt szerkezeti anyagok, emellett előszeretettel használja őket az autóipar, bútóipar, csomagolóipar, nem beszélve a számítástechnikáról, de megtalálhatóak a háztartásokban is, tehát az élet minden területén jelen vannak. Ha nélkülöznünk kéne a műanyagokat, életünk sokkal bonyolultabbá válna. A modern autók alkotóelemeinek is jelentős része, mintegy 15-20%-a műanyag elem, melyek különböző anyagfajtákból állnak. A világon előállított különböző műanyagok mennyisége, térfogatra vonatkoztatva, ma már meghaladja a legtöbb szerkezeti anyagét, mint például az acél, alumínium vagy a réz mennyiségét is. Magyarországon a műanyagipar a húzóágazatok közé tartozik [1].

A műanyagok globális felhasználásának, alkalmazásának több oka is van, a legkézenfekvőbb a műanyagok által elérhető, igen előnyös teljesítmény/ár arány. Tulajdonképpen ezek az anyagok képesek majdnem minden igény kielégítésére, felveszik a versenyt a hagyományos anyagokkal, olykor olyan fizikai-kémiai tulajdonságokat vagy azok kombinációját kínálják, melyek hagyományos anyagokkal nem, vagy csak igen költségesen valósíthatók meg. Emellett a hatékony gyártástechnológiáknak köszönhetően elérhető áron lehet hozzájutni ezen műanyag termékekhez. Az alkalmazási területek további bővítése érdekében a polimer alapú rendszerek kutatása azonos intenzitással folytatódik. Meg kell említenünk a 2008-as gazdasági válság hatását a különböző ipari ágazatokra, hiszen itt is megfigyelhetjük, hogy a műanyagipar, mint a gazdaság fontos része, milyen stabil. Míg a többi iparág megszenvedte a válság okozta kereslet csökkenést, a műanyagipar termelésén ez alig észrevehető, mondhatni az össztermelés stagnált a 2009-es évben, azóta pedig fokozatosan nő [2].

Társítóanyagokat már igen régóta, a huszadik század első fele óta alkalmaznak, ezeket az anyagokat nagy mennyiségben keverik a műanyagokhoz abból a célból, hogy javítsák azok mechanikai tulajdonságait. További előnye a társítóanyagoknak, hogy csökkentik a műanyag termékek árát, mivel áruk általában jelentősen alacsonyabb, mint a különböző műanyagoké. Az utóbbi évtizedben az ásványi töltőanyagok mellett, környezetvédelmi megfontolások alapján, a természetes erősítőanyagok is előtérbe kerültek. Ebből a szempontból igen nagy jelentőséggel bírnak a természetes szálal anyagok, mint például a faliszt, a len, a rizshéj, a banánhéj vagy a bambusz. Európán belül a legelterjedtebb a faliszt, mivel igen nagy

mennyiségben áll rendelkezésre, a fakitermelés, illetve a bútoripar melléktermékeként. A fő probléma a természetes szálerősítésű szerkezeti anyagokkal – mely a falisztra különösen igaz – hogy ütésállóságuk meglehetősen rossz. Korábbi tanszéki kutatások során különböző elasztomer társítóanyagok segítségével próbálták az ilyen polimer/faliszt kompozitok törési ellenállását növelni, de a természetes erősítőanyagok relatív kis szilárdsága valamint az elasztomerekhez köthető deformációs folyamatok miatt ez a megközelítés nem volt eredményes. Ezért előtérbe kerültek az eltérő tulajdonságokkal rendelkező erősítőanyagok kombinációjával létrehozott, újfajta, úgynevezett hibrid kompozitok, melyekben az egyes komponensek különböző tulajdonságokkal ruházhatják fel a kompozitot.

Kutatásom során egy olyan hibrid kompozit rendszert vizsgáltam, melyben a faliszt erősítőanyag mellett polietilén-tereftalát szálakat alkalmaztam. A kutatás elsődleges célja a polipropilén/faliszt alapú kompozitban lejátszódó mikromechanikai deformációs folyamatok módosítása volt. Ezt annak érdekében végeztem, hogy a kompozitok ütésállóságát javítsam, ezáltal bővítve a lehetséges alkalmazások körét. Kísérletet tettem a határfelületi kölcsönhatások módosítására a hibrid rendszerekben és emellett vizsgáltam az egyes erősítőanyagok mennyiségének hatását a mechanikai tulajdonságokra. A deformációs folyamatok megváltoztatása által nagyobb ütésállóságú kompozitokat állítottam elő, mint amit az egyes elasztomerek alkalmazásával a korábbi kutatások során elértek.

2. Irodalmi összefoglaló

Irodalmi összefoglalóban először rövid áttekintést nyújtok a polimer keverékekről és kompozitokról, illetve azok töltőanyagairól. Ezután bővebben kifejtem a töltőanyagot tartalmazó polimerek és polimer keverékek jellemzőit, tulajdonságaikat meghatározó tényezőket. A szálerősítésű rendszereket bővebben tárgyalom, mivel a kutatásomat is ezen a területen folytattam.

2.1. Polimer keverékek és kompozitok

Ahogy a bevezetésben említettem, az előállított polimerek igen nagy részét nem önmagukban, hanem egyéb, úgynevezett segédanyagok, adalékok hozzáadásával használják fel. A segédanyagokat különböző célból adagolják, esetenként a polimer feldolgozhatóságát kívánják javítani (lágysítók, csúsztatók) vagy az élettartamát szeretnék növelni (stabilizátor), illetve egyedi tulajdonságokat is adhatnak a rendszernek (vezetőképesség, önkioltó jelleg, szín). Ezeket az adalékokat legtöbbször kis mennyiségben adják a polimerhez, hatásukat így is képesek kifejteni.

A kompozitokban használt társítóanyagok mennyisége nem elhanyagolható, gyakran összemérhető a mátrix polimer mennyiségével. A társítóanyagokra jellemző, hogy az alappolimer bizonyos tulajdonságait nagymértékben javítják, míg másokat kedvezőtlenül befolyásolnak. Ebből adódik, hogy a felhasználás célja határozza meg a használandó társítóanyagot [3-4].

A társított rendszerek elterjedésének több oka van: korábban lényeges tényező volt az ár csökkentése, ezáltal a versenyképesség növelése, hiszen a műanyagiparnak is fő célja a profit előállítása. Ugyanakkor nagyon fontos figyelembe venni, hogy manapság egy új polimer kifejlesztéséhez, egy teljesen új szintézist, egy merőben új eljárást, gyártástechnológiát kifejlesztteni általában 6-8 évet vesz igénybe, nem beszélve a bevezetések felmerülő igen magas beruházási és engedélyezési költségekről. Így sokkal kedvezőbbnek mutatkoznak a társított rendszerek kifejlesztése, amelyekhez esetenként 2-3 év is elegendő lehet, közel azonos eredménnyel [5].

2.2. Töltőanyagot tartalmazó polimerek, polimer keverékek

A töltőanyagot tartalmazó polimereket előszeretettel alkalmazzák. Európa töltőanyag felhasználása körülbelül 4,8 millió tonna [6]. Ennek ellenére újabb és újabb anyagok, mint a nanokompozitok, vagy a természetes szálerősített kompozitok kerülnek előtérbe vagy környezetvédelmi okokból, vagy azért mert valamilyen funkcionális tulajdonságot képesek a kompozitnak kölcsönözni. Míg régebben a töltőanyagok alkalmazásának elsődleges célja a termék árának csökkentése volt, ma már minden lehetséges előnyüket megpróbálják kihasználni, mint például a merevség növelése, a hőalaktartóság javítása, a zsugorodás csökkentése vagy a termelékenység javítása [6-9]. Jelenleg a legnagyobb mennyiségben használt töltőanyag a kalcium-karbonát. Jelentős még a talkum felhasználása, illetve a kaolin és az alumínium-trihidrát alkalmazása is. A talkum ellentétben a CaCO_3 -tal anizotrop, lemezes szerkezettel rendelkezik, így anizotrópiája révén erősítő hatást is biztosít, illetve további előnye még, hogy gócképző hatása is van a polipropilénben, így növeli az előállított termék merevségét és szilárdságát. A kalcium-karbonát gyűjtőnév sok típust foglal magában, ezek a típusok különböznek a kristálmódosulatban, előállításban valamint szemcseszerkezeti jellemzőkben is [10-11].

A polimer keverékek fejlődése az elmúlt két-három évtizedben vált igazán látványossá, nagyon sok új termék jelent meg a piacon, főleg a műszaki műanyagok területén. Ennek okai a korábban már említett gazdasági megfontolások voltak, mivel a műszaki műanyagok önmagukban igen drágák. A legnagyobb mennyiségben viszont továbbra is a tömegműanyagokból előállított polimer keverékek vannak jelen a piacon. Ahogy azzal sem vagyunk tisztában, hogy mennyi műanyagból készült termék vesz minket körül, úgy a mindennapi életben azt sem vesszük észre, ha polimer keverékkel van éppen dolgunk. A heterogén polimer rendszerek nem minden esetben keverékek, előállíthatók polimerizáció során is [12].

2.3. Töltőanyag jellemzői és hatásuk a kompozit tulajdonságaira

A töltőanyagok egyszerre befolyásolják a kompozit több tulajdonságát. Egy részüket az alkalmazás szempontjából előnyösen módosítják – hiszen ezért társítják a polimerhez – más részüket viszont kedvezőtlenül változtatják. Például egy töltőanyag képes növelni a kompozit merevségét, viszont legtöbbször ezzel egyidejűleg csökkenti az ütésállóságát [13].

A kémiai összetétel, valamint a töltőanyag tisztasága hatással van a kompozit tulajdonságaira. A szennyeződések kihathatnak a kompozit színére, de esetleges hibahelyként is hathatnak és elősegítik a termék idő előtti tönkremenetelét. A szemcseméret, valamint a szemcseméret-eloszlás is fontos paraméter. A szemcseméret csökkenésével a szilárdság, és bizonyos esetekben a modulus is nő, viszont a deformálhatóság és ütésállóság csökken, mivel a kis szemcsék aggregálódhatnak és hibahelyeket hozhatnak létre. A fajlagos felület, mint a töltőanyag jellemzője, abból a szempontból fontos, hogy az adalékanyagok, amik a mechanikai tulajdonságokért is felelősek, a töltőanyag felületén kötődnek meg, azaz adszorbeálódnak, így tudják majd kifejteni hatásukat, ezért nem elhanyagolható az egyes töltőanyagok fajlagos felülete. A szemcsék alakja szintén nagyon fontos tényező, az erősítő hatás növekszik a szemcse anizotrópiája következtében. Az anizotrópia mennyiségi jellemzésére az alakú tényezőt használják, ez az érték a szemcse legnagyobb és legkisebb méretének a hányadosából áll. A merevség, azaz a modulus növekszik az alakú tényező növekedésével, de nagyban befolyásoló tényező az orientáció is. A határfelületi kölcsönhatások ismerete talán az egyik legfontosabb tulajdonság egy polimer kompozit esetében, ugyanis az egyes komponensek kölcsönhatása egymással igen nagymértékben befolyásolja a kialakuló tulajdonságokat. Az uralkodó mikromechanikai deformációs folyamatok is megváltozhatnak, ha a határfelületi kölcsönhatásokat befolyásolni tudjuk. Erre a legalkalmasabb módszer a töltőanyagok felületkezelése [14-18].

2.4. A kompozit tulajdonságait meghatározó tényezők

A polimer társítása során további komponenseket keverünk nagy mennyiségben a polimerhez, mely a legtöbb esetben többkomponensű, heterogén rendszer kialakulását eredményezi. A heterogén rendszerek tulajdonságait négy tényező határozza meg: a komponensek tulajdonsága, az összetétel, a szerkezet és a határfelületi kölcsönhatások. Az egyes tényezők tulajdonságokra gyakorolt hatását az alábbiakban foglalom össze.

Komponensek tulajdonságai

A mátrix jellemzői erősen befolyásolják a töltőanyag vagy a szál hatását a kompozit tulajdonságaira. Amennyiben csökken a mátrix merevsége, a szál által elérhető erősítő hatás növekszik. Merev mátrixban könnyebben bekövetkezhet a szálak szakadása, mely után a szál már nem tudja teherhordó hatását kifejteni. A szálak jellemzői, mint a kémiai összetételük vagy a felületi szabadenergiájuk, ugyancsak befolyásolják a kompozit tulajdonságait. A kisebb méretű részecskék aggregálódnak, míg a nagyobbak a rossz mátrix-részecske kölcsönhatás miatt elváláshoz vezetnek. Az anizotróp részecskék a feldolgozás során orientálódnak, így az erősítés irányfüggővé válik. Az erősítést általában a tulajdonságok százalékos növekedésével adják meg.

Mátrix tulajdonságai

A polimer merevsége az egyik legfontosabb a mátrix tulajdonságai közül. A kompozit merevségének növekedése fordítottan arányos a mátrix merevségével. Ezt a hatást igazolta Bornaud és Pimber [19], akik PP-ben egy 2,5-ös relatív merevséget 1,05 GPa-os mátrix modulus mellett, PLA-ban viszont 2-es relatív merevségnél 3,4 GPa-os modult mértek. Mindkét esetben 40 m/m% volt a faliszt tartalom. Hasonló eredményeket értek el más mátrixú rendszerekben is természetes erősítőanyagokkal, mint PU/cellulóz, PE/cellulóz.

Faliszt tulajdonságai

A fa kémiai összetétele és szerkezete sokkal összetettebb, mint a szintetikus, vagy ásványi töltőanyagoké. Fő alkotói: kristályos cellulóz, amorf hemicellulóz, lignin, kísérő komponensek. A természetes szálak pektin- és a hamutartalmát szokták vizsgálni [20], míg egyes esetekben az extraktum-tartalom is fontos lehet [21]. A természetes erősítőanyagok iránti nagy érdeklődés miatt sok – a kereskedelmi forgalomban kapható – fa és egyéb lignocellulóz töltőanyag áll rendelkezésre. Általában őrléssel állítják elő, majd további lépésekben kezelésnek vetik alá őket, így eltérő kémiai szerkezeteket és részecske tulajdonságokat alakítanak ki. A részecske jellemzői jelentős mértékben befolyásolják a polimer kompozitok szilárdságát. Az erősítés mértéke nagyban függ a határfelületi kölcsönhatásoktól is, ezért ennek javítása érdekében speciális, funkcionizált polimereket adnak az ilyen rendszerekhez. Mivel a méret és a töltőanyag tartalom is nagy hatással van a tulajdonságokra, így társítóanyagnak egyre kisebb és kisebb szerkezeti egységeket nyertek ki a természetes szálakból. Minél kisebb az egység, annál kisebb a merevsége.

A hatékony feszültségátvitelhez hosszú szálakra van szükség. A szál-mátrix arány meghatározza a szál által viselt terhelést. A szálátmérő és szálhossz változtatásával ez is változik. Nanoszálaknál az erősítés eléréséhez szükséges a kritikus szálhossz elérése. A nanoszálakat illetően intenzív kutatás folyik a mikrokristályos cellulózzal, illetve cellulóz szálakkal erősített nanokompozitok előállítására [22-25].

Összetétel

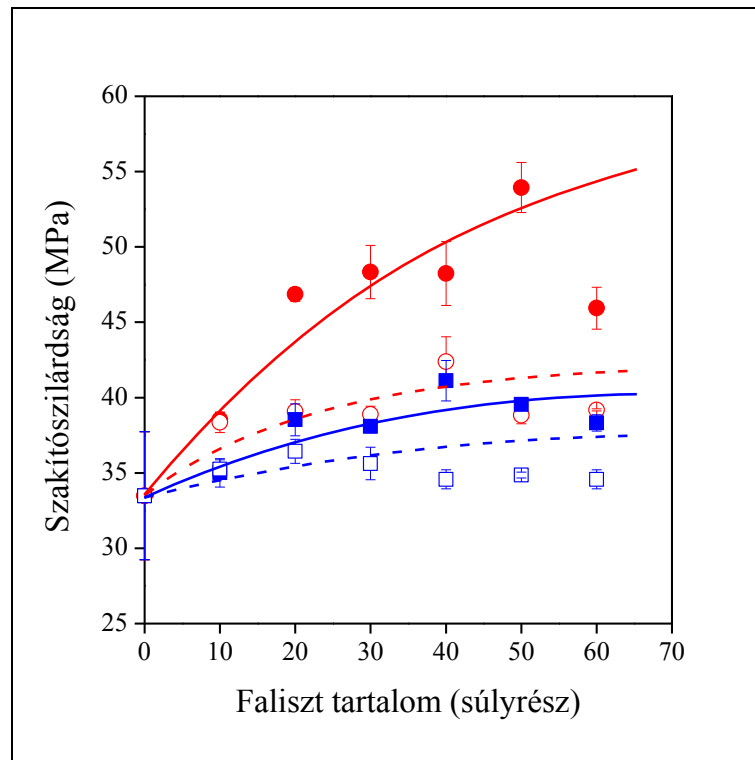
A töltőanyag tartalom igen széles határok között változhat, faliszttal töltött kompozitokban akár 70 m/m% is lehet, nanokompozitok esetében viszont ez egy szűk tartomány, maximum 10 m/m%. Mivel számos tulajdonság különböző módon függ a töltőanyag tartalomtól, ezért a kompozitok tulajdonságait mindig az összetétel függvényében adjuk meg.

Szerkezet

A szemcsékkel töltött és a rövid szállal erősített műanyagok szerkezete egyszerű, legtöbb esetben homogén eloszlást feltételezünk a rendszerben. A részecskék között a legjellemzőbb szerkezeti hatás az aggregáció és az anizotróp részecskék orientációja. Amennyiben elasztomert adnak a rendszerhez az ütésállóság növelésének céljából, a szerkezet igen bonyolulttá válik a nagyszámú komponens jelenléte miatt.

A töltő és erősítőanyagok nem csak a mátrixszal lépnek kölcsönhatásba, hanem egymással is. Többféle erő hat a részecskék között, a két legfontosabb az adhéziós, ami a részecskék összetartásáért, és a hidrodinamikai erő, ami a részecskék taszításáért, szeparálásáért felelős. Az aggregációt ennek a két erőnek az aránya határozza meg. A nem reaktív felület kezelés csökkenti a felületi feszültséget és ezáltal az aggregáció kialakulásának esélyét. A fa-polimer kompozitokban kialakuló aggregációval számos tanulmány foglalkozik: Couturier a viszkozitás növekedését vizsgálta a részecskék aggregációjával a feldolgozás során [26]. Drzal és társai több cikkükben említést tesznek erről a jelenségről, és megállapítottak egy tendenciát, miszerint megfelelő kapcsolóanyag használatával csökkenthető a mértéke, de teljesen nem elkerülhető [27-29]. Fontos megjegyeznünk, hogy CaCO_3 töltőanyagot tartalmazó kompozitok esetén az aggregáció a töltőanyag nagy felületi energiája miatt alakulhat ki kis szemcseméretűk esetén, de faliszt és természetes töltőanyagok szemcsemérete ennél a tartománynál legtöbbször lényegesen nagyobb. Ilyen esetben az aggregáció tisztán geometria okokból (nagy töltőanyag tartalom mellett a szemcsék összeérnek) és nem megfelelő feldolgozási eljárás esetén is kialakulhat.

Az orientáció talán még fontosabb jelenség, mint az aggregáció. Minden feldolgozási technológia során orientálódnak az anizotróp részecskék kisebb vagy nagyobb mértékben. Az orientáció iránya és mértéke függ az áramlási profiltól a feldolgozás során. A merevség és a szilárdság nő az orientáció irányában és csökken arra merőlegesen. Az 1. ábrán PVC mátrixú kompozitok szilárdságának változását mutatom be az szálak orientációjától függően. Ahogy az ábrán is látható, az orientáció hatása eltérő lehet attól függően, mennyire szál-szerű (nagyobb alaki tényező) az alkalmazott természetes erősítőanyag.



1. ábra A szálorientáció hatása PVC/lignocellulóz kompozitok szakítószilárdságára.

Jelmagyarázat: □ kukoricacsutka-őrlemény, alaki tényezője: 2.3, merőleges,

■ kukoricacsutka-őrlemény, orientációval párhuzamos, ○ faliszt, alaki tényezője:

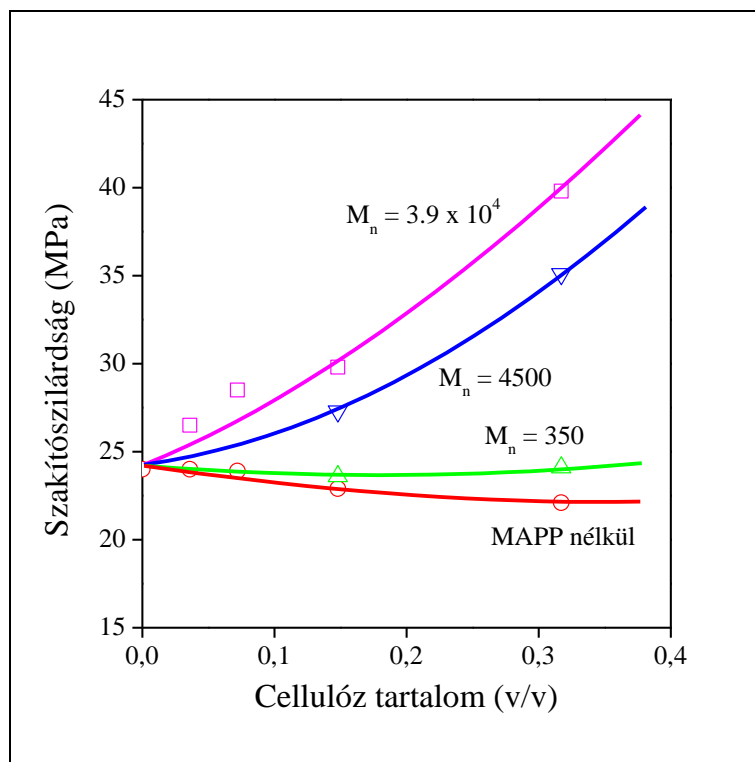
6.8, merőleges, ● faliszt, orientációval párhuzamos [30].

Az ömledék fázisban történő feldolgozás során a szálak jellemző mérete is változhat a feldolgozás körülményeinek függvényében. A nagy feldolgozási sebesség (például fröccsöntés) nagy nyírássebességgel jár együtt, ami a polimerek nagy viszkozitása mellett a szálak tördelődéséhez vezethet. Mind természetes mind szintetikus szálak tördelődnek a feldolgozás alatt, de a folyamatról kevés információ érhető el. Bledzki és társai természetes szállal erősített polimer kompozitok vizsgálata során megfigyelték, hogy szállemorzsolódás mind a gyúrókamrás kísérletek, mind az extrúziós eljárások során fellép [31]. Lin és Drzal [32] a kompozitok jelentős merevségcsökkenését a szálak morzsolódásával magyarázták.

Határfelületi kölcsönhatások

A határfelületi kölcsönhatások minősége igen fontos a szálerősítésű rendszerek esetében. Ideális esetben a szálak viselik a terhelést, a mátrix pedig közvetíti azt. A feszültség hatékony átviteléhez a szál és a mátrix között erős adhézióra van szükség. Ha ez nem teljesül, akkor a szál kihúzódhat a mátrixból, és a szál erősítő hatása nem tud érvényesülni. A szálerősítésű rendszerekben a társítóanyag teherbíró képessége nagy jelentőséggel bír, ez azonban függ a szemcsék tulajdonságaitól, valamint a határfelületi kölcsönhatásoktól is [33].

A polipropilén nem rendelkezik funkciós csoportokkal, így nem jöhet létre kovalens kötés a mátrix és a töltőanyag között, csak másodlagos, van der Waals erők lépnek fel. A másodlagos kölcsönhatások túl gyengék ahhoz, hogy megelőzzék a szálak kihúzódását a mátrixból. Annak érdekében, hogy a szálak erősítő hatását ki lehessen használni, módosítani kell a kölcsönhatásokat. A töltőanyagot vagy szálát általában felületkezeléssel módosítják és/vagy kapcsolóanyagokat alkalmaznak. Kémiai kapcsolás során a polietilént, vagy a polipropilént poláris csoportokkal ojtják, főleg maleinsav-anhidriddel, akrilsavval vagy akrilát csoportokkal, így kapcsoló ágenst hozva létre. A poláris csoportok kémiai reakcióba lépnek a szál felületével, míg a hosszú láncok bediffundálnak a mátrixba, így a szilárdság növekszik. Leggyakrabban MAPE-t vagy MAPP-t (maleinsav anhidriddel ojtott polietilén illetve polipropilén) használnak kapcsolóanyagként, melyből kis mennyiség is elég. [34-56]. Az MAPP nincs hatással más tulajdonságokra, mint a homogenitás, viszkozitás vagy a vízadszorpció. Kutatásom során én is MAPP-t alkalmaztam a PET-szálak és a polipropilén közötti kölcsönhatás javítására. A funkcionizált polimer, amit a rendszerhez adtam, rendelkezik olyan reaktív csoporttal, ami képes a faliszt töltőanyag OH-csoportjaival reagálni, míg a polimer lánc bediffundál a mátrix fizikai térhálójába, és létrejön a kapcsolat a PP és a töltőanyag között. A gyakorlatban az üvegszál erősítésű kompozitokban gyakran szilán vegyületeket alkalmaznak, mivel az üvegszál felületén található –OH csoportokkal képes reagálni [57-58]. Az alkalmazott kapcsolóanyag tulajdonságai szintén befolyásolják a kompozitban elérhető erősítő hatást. Mivel a mátrix és a kapcsolóanyag közötti kapcsolatot a molekulák interdiffúziója határozza meg, a funkcionizált polimer molekulatömege hatással van a töltőanyag teherhordó képességére is (2. ábra).



1. ábra A funkcionizált polimer (MAPP) molekulatömegének határa PP/falaszt kompozitok szilárdságára. Jelmagyarázat: ○ MAPP nélkül; MAPP móltömege: △ 350, ▽ 4500, □ 39000 g/mol [59].

2.5. Felületkezelés

A változások, melyek bekövetkeznek a határfelületi kölcsönhatásokban, módosíthatják a mikromechanikai deformációk mechanizmusát, így a törés jellegét, tehát összességében a termék viselkedését külső behatással szemben. Az adhézió két tényezőtől függ. Az első az érintkező felületek nagysága, ami csak bizonyos keretek között változtatható, mivel a kisméretű szemcsék aggregálódnak, míg a nagyméretű szemcsék a határfelületek elválását eredményezik. A második tényező a kölcsönhatás erőssége, amit szélesebb tartományban lehet változtatni megfelelő típusú és mennyiségű felületkezelő szerrel. A felületkezelésnek két módját különböztetjük meg, az egyik a nem-reaktív kezelés vagyis felületaktív anyagok alkalmazása, a másik a reaktív kezelés [33,60-62].

A nem-reaktív felületkezelés történhet *fizikai* módszerekkel, mint a koronakisüléses [63-64], vagy hideg plazmás kezelés [65-66], melyek során különböző funkciós csoportokat hoznak létre a felületen és a szál felületi energiája is megváltozik. Ezek a módszerek nem

vezetnek kovalens kötések kialakításához. Egy másik módszer lehet a *bevonás*, kismólsúlyú apoláris szerves anyagokkal [67-69]. Erre a célra általában felületaktív amfifil anyagokat használnak. Ilyen például a CaCO_3 felületkezelése sztearinsavval [68,70-71]. Ebben az esetben a felületaktív anyag poláris csoportja előnyben részesíti a töltőanyag felületéhez való kapcsolódást, így a sztearinsav és a CaCO_3 között ionos kötések jönnek létre, ezáltal a töltőanyag felületi energiája lecsökken. Tehát a töltőanyag szemcséi között a kölcsönhatás mértéke is kisebb lesz, az aggregáció mértéke csökken, így jobb mechanikai tulajdonságok érhetőek el [72-74]. A reaktív felületkezelés során olyan bifunkciós vegyületeket használnak, amelyek kémiai kötést létesítenek az erősítőanyaggal és a mátrixszal is. Ezt a megközelítést elsősorban hőre keményedő mátrixú kompozitok esetén alkalmazzák sikeresen, mivel a hőre lágyuló polimerek legtöbbször lényegesen kevesebb funkciós csoportot tartalmaznak (legtöbbször csak láncvégi hidroxil-, vagy karboxil-csoportok találhatóak), melyekkel a reaktív kezelőszer képes kovalens kötés kialakítására. *Kémiai* módszer például a mercerezés (NaOH-os kezelés) [38-43,75-78], aktív felület létrehozása, viszont ez sem javítja a határfelületi adhéziót.

2.6. Szálerősítésű kompozitok

A szálerősítésű kompozitok esetében beszélhetünk rövid szál erősítésű anyagokról, valamint végtelen szál, vagy szövet erősítésű anyagokról. Általában hőre lágyuló műanyag a mátrix, de lehet térhálós gyanta is. A rövid szállal erősített műanyagok tulajdonságai a töltőanyagot tartalmazó és a végtelen szállal erősített anyagok között található. A szálak erősítő hatása a feldolgozás során kialakuló orientációnak köszönhető. A végtelen szállal erősített anyagok kiemelten fontosak a szálerősítésű rendszerek között, mivel igen alacsony fajlagos tömegük mellett a tulajdonságai versenybe szállhatnak a hagyományos szerkezeti anyagokkal, így a hadipar és az autópár is erőszertettel alkalmazza őket. A rövid szállal erősített kompozitok ezzel szemben relatíve kisebb szilárdsággal rendelkeznek, viszont feldolgozhatók fröccsöntéssel vagy extrúzióval is, így lényegesebb kölcsönhatékonyabb és termelékenyebb módszerekkel is előállíthatók, mint a végtelen szállal erősített társaik. A szálerősítésű kompozitok esetében a tulajdonságok a szálak elrendeződésétől, azaz az orientációtól, valamint a mátrix jellemzőitől, és természetesen a szál és a mátrix kölcsönhatásától függenek. Mint minden heterogén rendszernél, a tulajdonságokat itt is ugyanaz a négy tényező határozza meg, tehát a komponensek jellemzői, az összetétel, a szerkezet és a határfelületi kölcsönhatások [79-80].

A kompozitokban használt száltípusok száma lényegesen kisebb, mint a mátrixként használt polimerek száma. A szálakkal kapcsolatban beszélhetünk természetes, és szintetikus szálakról. A szintetikus szálak esetén pedig további két csoportot különböztethetünk meg: a szerves, illetve a szervetlen szálakat. A szerves szálak csoportjába tartozik az aramid/kevlár, PE, aromás, poliészter szál, a szervetlenek csoportjába sorolhatóak az üveg, szén, szilícium és karbid szálak. A szintetikus polimer szálak előnyei közé tartoznak a hajlékonyságuk, illetve a feldolgozásuk során fellépő kismértékű mechanikai degradáció, melynek köszönhetően megmaradnak a hosszú szálak, így javítva a kompozit ütésállóságát. A hosszú szálak mikromechanikai deformációja során, mint például a száلكihúzódás, igen sok energiát nyelnek el, ezért a hosszú szálakkal rendelkező kompozitok szívósabbak, és nagyobb az ütésállóságuk is [81].

A természetes erősítő anyagoknak számos előnye van: nagy mennyiségben állnak rendelkezésre, a hagyományos erősítőanyagokhoz képest olcsóbbak (az ásványi töltőanyagokkal is vetekednek), nagy a merevségük és szilárdságuk, kicsi a sűrűségük, megújuló forrásokból származnak (biotermékek), biológiailag lebomlanak és könnyű a belőlük származó hulladékok kezelése. Hátrányaik: páratartalomra, és hőre érzékenyek, kis keresztirányú szilárdság jellemzi őket, illetve kis felületi energiájuk miatt rossz a kölcsönhatás a mátrixszal [82].

A szálerősítésű anyagok mai szemmel nézve is viszonylag újak, a polimer keverékeknél is fiatalabbak, ezért is fontos kutatásokat végezni ezen a területen, hiszen ez a terület a fejlődés irányába mutat. A kompozitok kezdik kiszorítani a fém alkatrészeket, mivel az egyes berendezések, eszközök tervezésénél a kisebb darabokat egyetlen integrált darabbal helyettesítik, így csökkentve a kötések, rögzítések és maguk az alkatrészek számát, ami megbízhatóbb konstrukciót, jobb teljesítményt eredményez. Egy további lépés a kompozit alapanyagok kutatásában a hibrid rendszerek előállítása és vizsgálata. A hibrid rendszerekben leggyakrabban alkalmazott szál a szénszál, és főként PP alapú rendszerekhez adagolják. Szénszál erősítésű hibrid kompozitokról viszonylag nagyszámú tanulmány érhető el, de a vizsgálatok nagy részét végtelen szál vagy szövet erősítésű rendszereken végezték, ahol a különböző erősítő szálak kombinációja könnyen kivitelezhető a főként kézi laminálásos feldolgozásból eredően. Lényegesen kevesebb vizsgálati eredmény található rövidszál erősítésű hibrid rendszerekről az irodalomban. A szénszál nagy szilárdságú, merev és kis sűrűségű erősítőanyag, de meglehetősen drága, ezzel szemben az üvegszál és a természetes szálak lényegesen olcsóbbak és a szénszálhoz képest jobb ütésállóságot biztosítanak, de

kisebbszilárdság és merevség mellett. A szálak kombinációja lehetővé teszi a költségek csökkentését a követelményeket kielégítő tulajdonságú kompozitok előállításával. Fu és társai üvegszál/szénszál erősítésű PP hibrid kompozitokat állítottak elő, és kimutatták, hogy a törés során elnyelt energia növekszik az üvegszál tartalommal, mialatt csökken a szénszál tartalom növekedésével [83]. Az ütésállóság szempontjából szinergikus hatást mutattak ki a két szál kombinációjával, mivel nagyobb mértékben növekedett, mint amit egyszerű keverési szabály alapján várható volt [84]. Szintetikus polimer szálakat ritkán alkalmaztak eddig hibrid rendszerekben. Az osztrák Borealis AG rendelkezik egy szabadalmaztatott nagy ütésállóságú PP hibrid rendszerrel, ahol az ásványi töltő- vagy erősítőanyag mellett eltérő polimer szálakat (köztük PET-szálat) tartalmazhat a kompozit. A szabadalom alapján az ilyen rendszerek elfogadható kompromisszumot jelentenek, ha viszonylag jó ütésállóságú és emellett nagy merevségű kompozit alapanyagokra van szükség [85]. Ennek ellenére a polimer szálakat az eddigiekben nem alkalmazták faliszttal vagy természetes szál erősítés mellett.

2.7. Mikromechanikai deformációk

A kompozitokban lévő heterogenitások környezetében, külső terhelés hatására kialakul valamilyen feszültségeloszlás, melynek hatására kialakulnak a lokális deformációs folyamatok, ezeket a folyamatokat három tényező befolyásolja, az első a feszültségkoncentráció, a második a termikus feszültség és végül a harmadik az adhézió, a komponensek közötti kölcsönhatás. A mikromechanikai deformációs folyamatok közé tartozik a nyírási folyás, a mikrorepedezés, a határfelületek elválása és a kavitáció. A szálerősítésű kompozitokban, a szállal kapcsolatos deformációs folyamatok is végbemehetnek. Ilyen a szálkihúzódnás, a száltördelődés vagy a szálbehajlás, melyeket az akusztikus emissziós mérésekkel tudunk nyomon követni [86-87].

Ahogy az előbbiekből láthattuk, a határfelületi kölcsönhatások módosítása jelentősen befolyásolja a kompozitok tulajdonságait. A nagy változás a részecskék körül történő helyi mikromechanikai deformációs folyamatokra vezethető vissza. A külső terhelés inhomogén feszültségeloszlást eredményez a zárványok körül minden heterogén polimer rendszerben. A helyi feszültség maximum lokális deformációs folyamatokat indukál. Néhány ilyen folyamat, mint a nyírási folyás a társítóanyag nélküli polimerekben is előfordul, míg mások a töltő- vagy erősítőanyaghoz kapcsolhatók, ilyenek a határfelületek elválása vagy a szálkihúzódnás.

A domináló folyamat kritikus szerepet játszik a kompozitok tulajdonságainak és viselkedésének meghatározásában. A szemcsés töltőanyagot tartalmazó polimerekben a domináns deformációs mechanizmus általában a határfelületek elválása, mely függ a mátrix merevségétől, a határfelületi adhéziótól és a részecske méretétől [88].

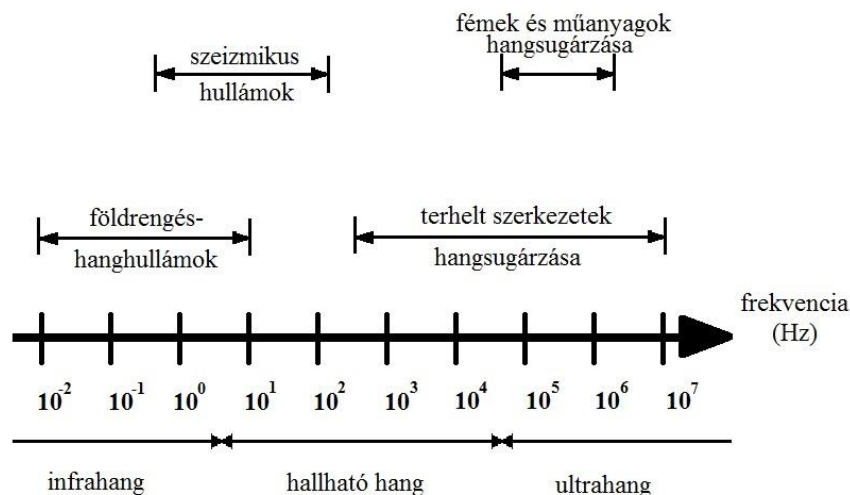
A nagy szemcsék gyenge kölcsönhatásokhoz vezetnek, melyek könnyen elválnak, így nagy üregek keletkeznek a szemcsék körül, a repedések keletkezése gyorsan végbemegy. Kapcsolóanyag hiányában szintén az elválás a meghatározó folyamat.

A mikromechanikai deformáció történhet *térfogat változással*, ilyen folyamat például a határfelületek elválása, a repedezés és a kavitáció is. A térfogatváltozás számítható, ha a deformáció során követjük a minta vastagságának és a hosszának megváltozását, de ez nem teljesen megbízható módszer. Lefebvre [89-90] mutatta be ezt a módszert üvegszállal erősített polimerekben, majd G'Shell [91] kiterjesztette rétegszilikát kompozitokra. Jerabek hasonló módszerrel vizsgálta a szemcsés töltőanyagot tartalmazó PP kompozitok deformációs folyamatait.

A lokális deformációs folyamatok leginkább a heterogenitások környezetében történnek, és energia felszabadulással járnak. Az energia rugalmas hullámok formájában távozik, melyeket piezoelektromos jelátalakítóval detektálnak. Ez az *akusztikus emissziós* mérés alapja. Ennek a módszernek is vannak határai, de igen hasznos a mikromechanikai deformációs folyamatok tanulmányozásánál.

2.8. Akusztikus emisszió

A heterogén polimer rendszereket egyre gyakrabban vizsgálják az akusztikus emissziós módszerrel, a deformációs folyamatok nyomon követésének céljából. A töltőanyagot tartalmazó kompozitok esetében jellemzően kis energiájú jelek detektálhatók, a lokális deformációs folyamatok meghatározása így bonyolult. Az anyagban mechanikai, valamint termikus igénybevétel során fellépnek belső feszültségek, melyek hatására létrejövő változások az anyag szerkezetére jellemző hangeffektust generálnak, amit detektor segítségével érzékelünk. A keletkező hanghatás segítségével jó eséllyel meghatározhatjuk a kiváltó jelenséget.



1. ábra Akusztikus emisszióval járó események frekvencia eloszlása

A határfelületek elválásának oka, az anyagban a terhelés hatására addig tárolt rugalmas energiának a felszabadulása, ez a jelenség rezgésként jelentkezik az anyagban. Amennyiben a mérés során detektált kumulált eseményszámot nézzük, a görbe alakja is felvilágosítást adhat a meghatározó deformációs folyamatról. Például a lépcsőszerű görbe a határfelületek elválásáról árulkodik, míg ha a görbe csak egy bizonyos feszültség vagy deformáció elérése után növekszik, akkor száltördelődésről beszélhetünk [92].

A fémek és a műanyagok deformációjakor a kibocsátott elasztikus hullámok az ultrahang tartományába esnek. Az események száma, amplitúdója, frekvenciája, vagy energiája alkalmas a kompozitok tulajdonságainak meghatározására.

Az akusztikus jelek analízisével további információt kaphatunk a mikromechanikai deformációs folyamatok mechanizmusáról. A hagyományos szálerősítésű polimerekben a jel frekvenciája és amplitúdója az egymás utáni folyamatok azonosítására használható [93-95]. Ez nem alkalmazható szemcsés töltőanyagot tartalmazó kompozitoknál, mert a deformációs folyamatok kisebb amplitúdójú jeleket bocsát ki, így még az esemény detektálása is bonyolult [96-99]. Ezeket a folyamatokat csak néhányan vizsgálták, akik közül Josef Kaiser [100] volt az első.

Manapság az akusztikus emissziós technikák fejlődése lehetővé teszi, hogy fémek mellett polimereket is vizsgálhassunk. Czigány és társai szálerősítésű kompozitokat vizsgáltak akusztikus emisszióval [93,101]. A megfigyeléseik bizonyították, hogy számos deformációs folyamat játszódik le ezekben az anyagokban terhelés hatására. A kis amplitúdójú jelek a mátrix deformációjából származnak, a nagyobbakat a határfelületek elválása okozza, míg a

nagyon nagyok a szálfelhúzódnásokhoz vagy szálfördelődéshez tartoznak. Haselbach és Lauke hasonló témában kutatótt, mint Czigány és társai, és eredményeik is nagyban megegyeztek [94,101]. A határfelületek elválása már kisebb feszültségnél és deformációnál bekövetkezik, mint a többi folyamat. A legtöbb jelet olyan kompozitokban lehet mérni, ahol a legnagyobb a szálf alaki tényezője. A határfelületek elválása az első folyamat, majd ezt követi a szálfördelődés, amely nagyobb amplitúdójú, sok jelet szolgáltató mechanizmus. Ha rossz az adhézió, akkor a domináns folyamat a határfelületek elválása, ha viszont funkciós polimerrel javítjuk az adhéziót, akkor a mátrix folyása, vagy a töltőanyag fördelődése kerül előtérbe. Tehát a domináns folyamat a komponensek tulajdonságaitól és az adhéziótól függ.

2.9. Ütésállóság

A szerkezeti anyagoknál gyakran követelmény egyidejűleg a nagy merevség és ütésállóság, melyeket számos funkciónalis adalék kombinációjával érnek el. Kompozitokat használnak pl. lökhárító anyagaként, melyek általában tartalmazznak elasztomert, hogy növeljék az ütésállóságot, valamint töltőanyagot, vagy szálfat a merevség növelésének érdekében [102].

A szerkezet igen bonyolult lehet ezeknél a többkomponensű anyagoknál. Két határfelületi szerkezet alakulhat ki bennük: két komponens, azaz az elasztomer és a töltőanyag, melyek szeparáltan helyezkedhetnek el a polimer mátrixban [103], vagy az elasztomer bevonhatja az erősítőanyagot, létrehozva egy beágyazott szerkezetet [102]. Azt, hogy melyik alakul ki, az adhézió és a homogenizálás során fellépő nyíróerők határozzák meg. Az adhézió növekedése termodinamikai okok miatt a beágyazódást segíti elő. Általában átmeneti szerkezet alakul ki a kompozitokban a gyakorlati körülmények miatt. A töltőanyag egy része beágyazódik az elasztomerbe, a többi szeparált diszperziót hoz létre, ahol vannak töltőanyagok és elasztomer cseppek is. A szerkezetet megtervezhetjük, ha megfelelő kapcsolóanyag alkalmazásával beállítjuk a határfelületi kölcsönhatásokat [104]. A funkciós polimerek segítségével, mint az MAPP, szinte egyedülállóan a komponensek szeparált diszperzióját hozhatjuk létre. MAEPDM hozzáadása azonban nagymértékű beágyazódást eredményez. A tulajdonságok jelentősen változnak a szerkezettel, még azonos összetétel mellett is. A merevség főleg a beágyazottság mértékétől függ, míg az ütésállóságot más tényezők befolyásolják, mint pl. a mikromechanikai deformációs folyamatok a töltőanyag, vagy elasztomer körül.

A hagyományos erősítőanyagokat próbálják természetesekkel helyettesíteni, de ezek még részletesebb kutatást igényelnek. Kevés tanulmányt publikáltak eddig ezen a területen. Oksman [105-106] funkciós elasztomert használt, hogy módosítsa a PP/falaszt kompozitok szerkezetét és tulajdonságait. Hasonló kísérleteket végzett Hristov is [107-108], MAPP-t használt kapcsolóanyagként a fa részecskékhez, de ezzel bebizonyította, hogy a kapcsolat nem jó az ütésállóság növelésére. Afrifah [109] statisztikai megközelítést alkalmazott az ütésállóságot befolyásoló tényezők analizésére, a PLA-etilénakrilát és kopolimer-falaszt kompozitokban.

Az elasztomer növeli az ütésállóságot, csökkenti a merevséget, de a komponens hozzáadása hatással van a szeparált diszperzióra. A beágyazódás tovább csökkenti a merevséget, ebből következtethetünk a beágyazódás mértékére.

A rövid irodalmi áttekintés alapján is belátható, hogy a természetes szálerősítésű rendszerek esetén még van igény és lehetőség a tulajdonságok javítására. A kompozitok egy újabb fejlesztési iránya más szálerősítéssel való kombináció, vagyis hibrid kompozitok létrehozása. A TDK munkám célja annak az opciónak ellenőrzése, hogy lehetséges-e PP/falaszt kompozit ütésállóságának növelése elasztomer hozzáadása nélkül, pusztán a falaszt erősítőanyag más polimer alapú szálakkal való kombinációjával.

3. Kísérleti rész

3.1. Felhasznált anyagok

A kutatásom során először hPP/PET kompozitokat készítettem különböző összetételben, majd különféle kapcsolóanyagok alkalmazásával újabb kompozitokat állítottam elő, melyek összetétele megegyezett a már korábban előállított kompozitokéval. Az előbb említett anyagokat Brabender típusú gyúrókamra segítségével állítottam elő. Az alkalmazott PET, 4 mm-es szálak formájában került felhasználásra. Kutatásom további részében extrudálással és fröccsöntéssel hPP/PET, illetve hPP/PET/faliszt kompozitokat állítottam elő, kapcsolóanyag nélkül és kapcsolóanyag (MAPP) hozzáadásával egyaránt. Az előállított kompozitok mátrixaként minden esetben a Borealis AG által gyártott HJ325MO típusú polipropilén homopolimert használtam (továbbiakban: hPP, MFI: 50 g/10 perc, 230 °C-on 2,16 kg terheléssel mérve). A PET töltőanyag mind a blendékben, mind a kompozitokban a PET-T713 (Performance Fibers GmbH, Németország). A felhasznált faliszt töltőanyag a Rettenmaier and Shöne GmbH által előállított Filtracel EFC 1000 típusú termék volt. Korábbi tanszéki kutatások során az általam használt faliszt fontosabb geometriai paramétereit már megállapították [110]: fényszórással meghatározott átlagos szemcseméret 162,9 µm, a szálhossz $137,4 \pm 136,1$ µm, szélesség $35,2 \pm 33,2$ µm, így az alak tényező $4,2 \pm 2,6$ µm. A megfelelő mátrix-töltőanyag kölcsönhatás biztosításának érdekében, kapcsolóanyagként minden kompozitban maleinsav-anhidriddel módosított polipropilént használtam (továbbiakban: MAPP). Az MAPP a BYK-Chemie GmbH által forgalmazott Scona 6102 (MFI: 20-40 g/10 perc 190 °C-on 2,16 kg terheléssel, maleinsav-anhidrid tartalom: >0,9 %) volt. A PP/PET kompozitokat a Scona típusú kapcsolóanyagok esetén 0-40 m/m%, míg a Kraton, illetve a Surlyn típusú kapcsolóanyagoknál 0-20 m/m% kapcsolóanyag tartalommal állítottam elő. A PET-szál tartalom minden esetben 20 m/m% volt. A PP/PET kompozitok esetében a töltőanyag tartalom 0-50 m/m% között volt, míg a falisztet is tartalmazó kompozitok esetében a faliszt tartalom minden esetben 20 m/m% volt, és a PET-szál tartalmat változtattam 5-30 m/m% között, ezekben az esetekben kapcsolóanyag nélkül. Azoknál a kompozitoknál amelyek kapcsolóanyagot is tartalmaztak, a mátrix tömegét csökkentettem a kapcsolóanyag tömegének növelésével arányosan. A kapcsolóanyag mennyiségét a faliszt tartalom 10%-ának, és a PET-szál tartalom 20%-ának vettem, melyeket összeadva mértem be. Az elkészített sorozatokat az átláthatóság érdekében táblázatba foglaltam.

1. táblázat *A kutatásom során felhasznált kapcsolóanyagok*

Funkcionalizált elasztomer/ kapcsolóanyag	MFI (g/10 perc)	Maleinsav-anhidrid tartalom (%)
Kraton	14-28	1,4-2,0
Scona 2112	3,54	0,9-1,2
Scona 8112	80	1,4
Scona 2003	5,98	0,9-1,3
Scona 6102	20-40	> 0,9

2. táblázat *A kutatásom során felhasznált kapcsolóanyagok*

Ionomer	Típus	MFI (g/10 perc)
Etilén-metakrilsav kopolimer nátrium-hidroxiddal részlegesen semlegesítve	Surlyn 1601	1,3 (190 °C, 2,16 kg)
Etilén-metakrilsav kopolimer cink-hidroxiddal részlegesen semlegesítve	Surlyn 1706	0,7 (190 °C, 2,16 kg)
Etilén-metakrilsav-izobutilakrilát kopolimer cink-hidroxiddal részlegesen semlegesítve	Surlyn 9020	1,0 (190 °C, 2,16 kg)

3. táblázat *A kutatásom során gyúrókamrában elkészített kompozitok összetétele*

Mátrix	Kapcsolóanyag típusa	PET tartalom (m/m%)	Kapcsolóanyag tartalom (m/m%)
HJ325MO	Scona 2003	20	1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40
	Scona 2112	20	1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40
	Scona 6102	20	1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40
	Scona 8112	20	1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40
	Surlyn 1601	20	1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20
	Surlyn 1706	20	1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20
	Surlyn 9020	20	1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20
	Kraton	20	1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20

4. táblázat *Kutatásom során extrudálással, majd fröccsöntéssel elkészített kompozitok összetétele*

Mátrix	Kapcsolóanyag	PET-szál (m/m%)	Faliszt (m/m%)
HJ325MO	-	5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50	-
	-	5, 10, 15, 20, 25, 30	20
	Scona 6102	5, 10, 15, 20, 25, 30	20

3.2 Mintakészítés

A PP és az MAPP granulátum formájában érkeztek a gyártótól, így ezek az anyagok előkészítést nem igényeltek, továbbá a PET-szálak sem igényeltek előkészítő lépéseket. A faliszt képes megkötni a levegő nedvességtartalmát, ezért azt felhasználás előtt, szárítószekrényben 4 órán át 105 °C-on szárítottam, ellenkező esetben a faliszt víztartalma nehezítette volna a feldolgozást, valamint befolyásolhatta volna a minták tulajdonságait.

A gyúrókamrás előkísérleteimet egy Brabender típusú, 50 cm³-es kamratérfogattal rendelkező gyúrókamrán végeztem el. A gyúrási idő minden esetben 10 perc volt, a hőmérséklet pedig 180 °C, az egymással szembe forgó karok fordulatszáma pedig 50 1/perc. A komponensek pontos mennyiségét egy-egy üvegedénybe mértem ki, majd a felülről nyitott kamrába töltöttem a polimer nagy részét, majd a töltőanyagot, és végül a maradék polimert is, így próbálva minél homogénebb anyagot előállítani. A gyúrókamra segítségével előállított anyagaimat 1 mm-es lapokká préseltem, majd stancolással próbatesteket vágtam ki belőlük, melyeket később szakítóvizsgálatnak vettem alá, miközben akusztikus emissziós mérést is végeztem.

A fröccsöntéssel előállított próbatesteket, illetve azok alapanyagát első lépésben egy Brabender DSK 42/7 típusú kétszigás extruderen dolgoztam fel, melynek csigaátmérője 70 mm, L/D aránya 6. Az egyes zónák hőmérséklete a garat irányából a szerszám felé haladva 180-190-200-200 °C értékekre állítottam be, a fordulatszám pedig minden esetben 40 1/min volt. Az extrudálást minden összetételnél kétszer végeztem el a megfelelő homogenitás elérése érdekében. Beadagolás előtt a kimért komponenseket egy műanyag zacskóba tettem, melyben jól összerázva próbáltam elkeverni, homogenizálni az anyagokat. A homogenizálás

nem volt tökéletes, mivel a PET-szálak aggregálódtak, ezért a garat fölött a beadagolásnál kézzel próbáltam eloszlatni a szálakat. Az aggregációt, és a boltozódást a PET/faliszttöltőanyagok esetében is megfigyeltem, ezért próbáltam a csiga „éheztetését”, tehát kis mennyiségekben adagolni, illetve próbáltam egy fából készült testtel lenyomni az anyagot a garatban a csiga felé, így elősegítve az anyagszállítást a csigán. A boltozódás elkerülése az egyenes anyagszállítás miatt fontos, mivel ha pulzál az anyagszállítás, az előállított szál elszakadhat, így megnehezítve a folyamatos előállítást. Az extrudálás során létrehozott szálakat egy granuláló berendezésbe vezettem, mely az elhúzó berendezés után következett.

A fröccsöntést megelőzően a faliszttet is tartalmazó granulátumokat szárítószekrénybe helyeztem, és 4 órán át 80 °C-on szárítottam, mivel a falisztt a granulátumban is megkötheti a levegő nedvesség tartalmát, ami nem előnyös a feldolgozás és a további mérések során sem. A fröccsöntést egy Demag IntElect 50/330-100 típusú berendezésen végeztem, az alkalmazott zóna hőmérsékletek a garattól a fúvóka felé haladva 170-180-190-200 °C volt. A szerszámot egy temperáló berendezés (ToolTemp) segítségével 40 °C-on tartottam. Az előállított, szabványos szakítóvizsgálatra (ISO 527) is alkalmas próbatesteket a mérések előtt egy hétig pihentettem, hogy az utókristályosodás ne befolyásolja a méréseimet.

3.3. Mérési módszerek

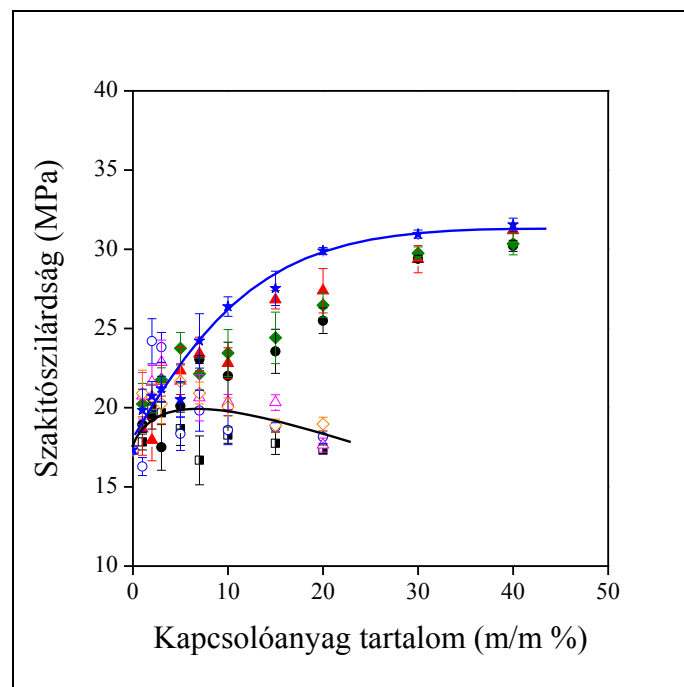
A szakítóvizsgálatokat egy Instron 5566 típusú berendezésen végeztem el. A mechanikai jellemzőket 5 mm/perc keresztfej-sebességnél mellett határoztuk meg. A befogási távolság minden esetben 115 mm volt. Az akusztikus emissziós méréseket a szakítóvizsgálatokkal párhuzamosan végeztem egy Sensophone AED 40/4-es készülék segítségével. A mérések során csak a 20 dB feletti eseményeket regisztráltam a zaj kiszűrése érdekében. Az AE mérés során egy csipesz segítségével rögzítettem a mikrofont a próbatesten, az érintkező felületek közé szilikon zsírt kentem, hogy elkerüljem a súrlódásból származó zavaró hanghatásokat.

A Charpy típusú ütésállósági vizsgálatokat egy Ceast Resil 5.5 típusú berendezés segítségével végeztem el, szobahőmérsékleten, az ISO 179 szabványnak megfelelően, 1 J-os kalapáccsal, 2 mm-re bemetszett próbatesteken. A fraktozkópiás méréseknél 4 J-os kalapácsot használtam. Ezen mérések kiértékelésénél információt kaptam a törések jellegéről. A törési vizsgálatoknál minden összetétel esetén 5 párhuzamos mérést végeztem.

4. Eredmények, értékelés

4.1. Előkísérletek

A gyúrókamrában előállított kompozitok azt a célt szolgálták, hogy megállapíthassam, melyik összetétel, és melyik kapcsolóanyag mellett mutatja a PET-szál a legnagyobb erősítő hatást. Valamint az akusztikus emissziós mérések segítségével a mikromechanikai deformációs folyamatokról, illetve a kialakult kölcsönhatásokról és azok erősségéről is információt kaphattam. Ezen ismeretek segítségével meghatároztam a további kutatásaim alapját képező kompozitok összetételét, melyeket a későbbiekben előállítottam, és a fröccsöntött próbatesteken ütésállósági, valamint szakítóvizsgálatokat is végeztem. Az előkísérletek során elvégzett mérések kiértékelését lentebb mutatom be.

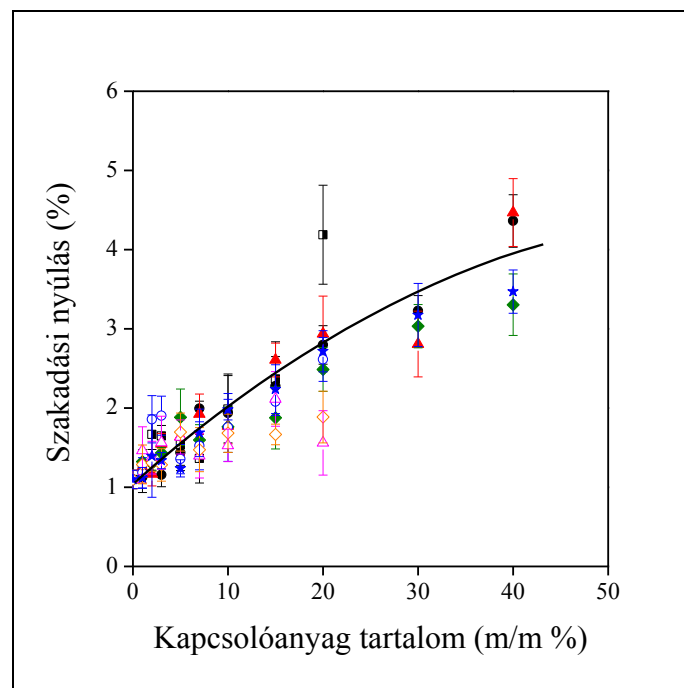


4. ábra A szakítószilárdság ábrázolása a kapcsolóanyag tartalom függvényében.

Jelmagyarázat: ■ Kraton, ● Scona 2003, ▲ Scona 2112, ◆ Scona 8112, ★ Scona 6102, ○ Surlyn 1601, △ Surlyn 1706, ◇ Surlyn 9020 kapcsolóanyag.

A kapcsolóanyagot a töltőanyag mennyiségéhez viszonyítva adagoltuk, mivel a mechanizmus alapján a töltő- vagy erősítőanyag felületén fejtik ki hatásukat, így az optimális mennyiségük is az erősítőanyag mennyiségétől függ. A három ábrán a kapcsolóanyag

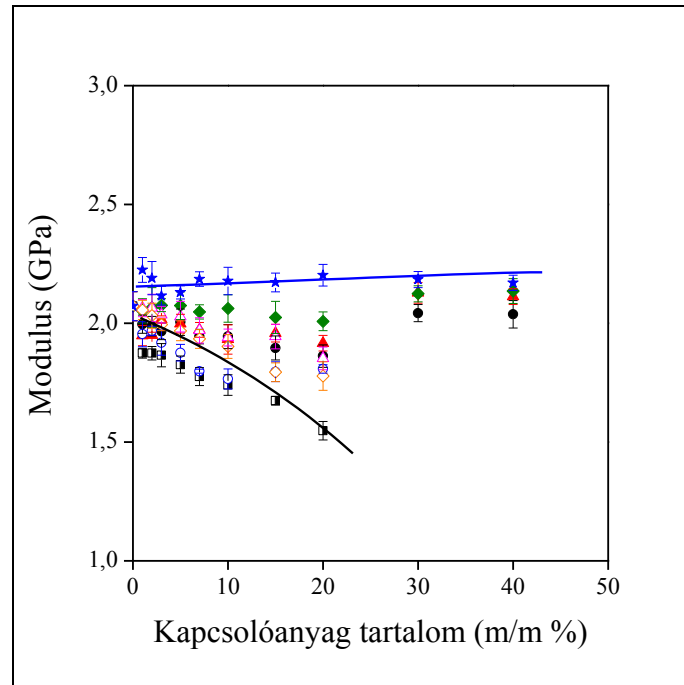
mennyisége a száltartalomra (20 m/m%) vonatkoztatva értelmezhető. A 4. ábrán is látható, hogy a Surlyn típusú kapcsolóanyaggal a kompozitok szakítószilárdsága csökken a kapcsolóanyag tartalom növelésével, és jóval elmarad a Scona típusú kapcsolóanyagokétól. Az ábrán szereplő vonalak a tendenciák jobb követhetőségét szolgálják, nem pedig illesztett függvények. A Surlyn alapanyagok kopolimerek, melyek nem képesek sem a szállal sem a mátrixszal kovalens kötés kialakítása. A polimer keverékek esetén a kopolimer egyik komponense a PET fázisban oldódna, a másik komponense a PP fázisban és ezáltal fejtené ki határfelületi kölcsönhatás javító hatását. Ebben az esetben a PET-szálak nem ömlenek meg a feldolgozás során – hiszen utána már erősítő hatásukat sem tudnák kifejteni – így a kopolimereken alapuló megközelítés sem lehet hatékony a csekély interdiffúzió miatt. A Scona típusú kapcsolóanyagok a már említett MAPP-k csoportjába tartoznak, így funkciós csoportjuk reagálhat a PET hidroxil csoportjával. A kapcsolóanyag hatékonyságát természetesen befolyásolja, hogy a polimer szálak esetén hidroxil csoport csak a polimer lánc egyik végén található. Ezek figyelembevételével is a legnagyobb szakítószilárdság a Scona 6102 típusú kapcsolóanyaggal érhető el.



5. ábra A szakadási nyúlás ábrázolása a kapcsolóanyag tartalom függvényében.

Jelmagyarázat: ■ Kraton, ● Scona 2003, ▲ Scona 2112, ◆ Scona 8112, ★ Scona 6102, ○ Surlyn 1601, △ Surlyn 1706, ◇ Surlyn 9020 kapcsolóanyag.

A 5. ábrán jól látszik, hogy a kapcsolóanyag mennyiségének növelésével a szakadási nyúlás egyenletesen növekszik. A kapcsolóanyagok a polimernél kisebb molekulatömegű adalékok, így legtöbbször a rideg mátrix merevségét csökkentik, emellett pedig javítják a deformálhatóságát. A kölcsönhatások erősségét érdemben csak az MAPP-k javították, ennek ellenére az ionomer kopolimerek is javítják a deformálhatóságot az előbbi megfontolás alapján.



6. ábra A modulus ábrázolása a kapcsolóanyag tartalom függvényében. Jelmagyarázat:

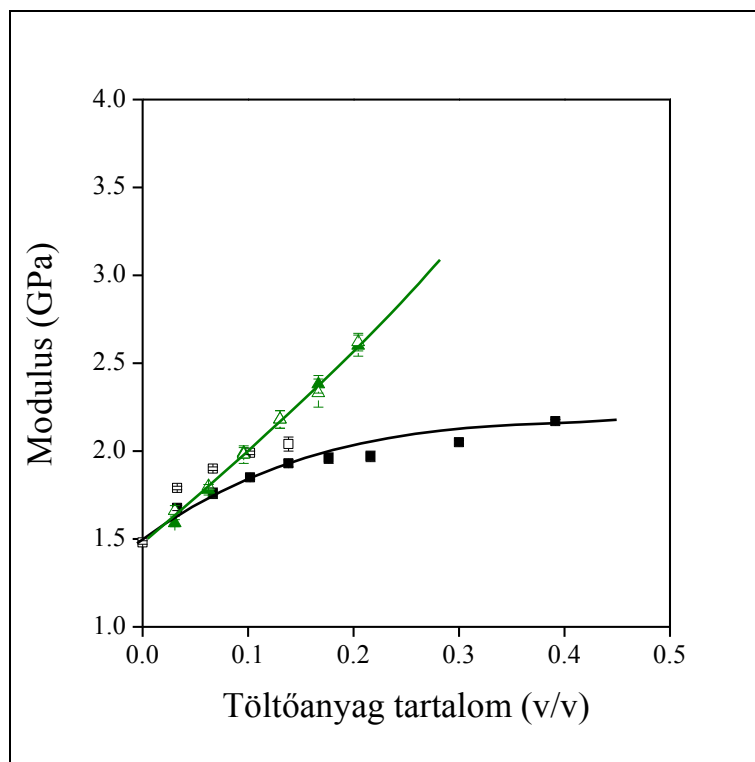
■ Kraton, ● Scona 2003, ▲ Scona 2112, ◆ Scona 8112, ★ Scona 6102,
○ Surlyn 1601, △ Surlyn 1706, ◇ Surlyn 9020 kapcsolóanyag.

A 6. ábrán a kompozitok húzó rugalmassági modulusának alakulása látható a kapcsolóanyag mennyiségének növelésével. A korábbi eredmények alapján megállapítható, hogy a Surlyn típusú kapcsolóanyagok mennyiségének növelése esetében a modulus csökkenése annak köszönhető, hogy a kisebb merevségű kopolimer külön fázist képez. Ezzel szemben a Scona típusúaknál a modulus kisebb mértékben vagy egyáltalán nem változik, valószínűleg a PET-szálak felületén az MAPP valamilyen mértékben képes megkötődni.

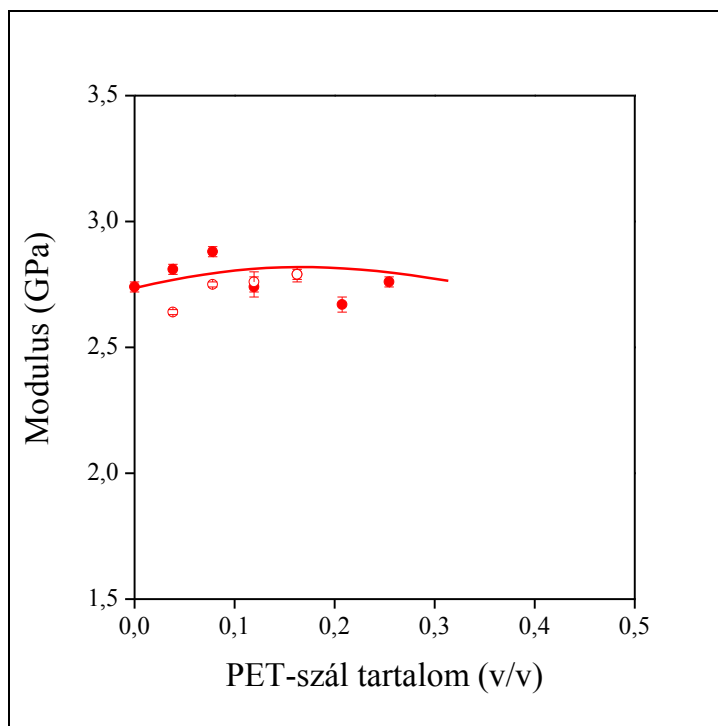
Az előkísérletek eredményei alapján megállapítottam, hogy mind a szakítószilárdság, a szakadási nyúlás és a húzó rugalmassági modulus szempontjából is legalkalmasabb kapcsolóanyag a további kísérletek elvégzéséhez a *Scona 6102*. A cél a továbbiakban a faliszt és a PET-szálak tulajdonságainak kombinációjával új, megfelelő ütésállósággal rendelkező hibrid kompozit alapanyag fejlesztése a kompozitokban fellépő határfelületi kölcsönhatások szabályozásával és a deformációs folyamatok analízisével.

4.2. Hibrid kompozitok mechanikai tulajdonságai

A hibrid kompozitok tulajdonságainak vizsgálatához többek között ismernünk kell az egyes erősítőanyagok egyedi hatását a kompozit tulajdonságaira. Ennek érdekében elsőként a PET-szálak valamint a faliszt töltőanyag hatását mutatom be a homopolimer polipropilén mátrixú kompozitok merevségére. A töltőanyag tartalom növelésével a faliszt nagyobb mértékben növeli a modult, mint a polimer szálak (7. ábra). Ennek egyik oka az lehet, hogy a faliszt szálak merevsége nagyobb, mint a PET-szálaké. Mivel a faliszt szemcsék merevségét, de még szilárdságát sem lehet közvetlenül meghatározni, feltételezzük, hogy hasonló nagyságrendbe esik, mint magának a fának a merevsége (puhafa esetén 6-14 GPa), míg a szálak merevsége csupán 4 GPa körüli. A faliszt erősítésű kompozitok merevségét növelheti, hogy valószínűleg átlagosan nagyobb mértékű orientációt lehet elérni velük. A kapcsolóanyagot nem tartalmazó PET-szálas kompozitok esetében a merevség egy bizonyos töltőanyag tartalom felett már nem, illetve csak alig növekszik. Ennek alapvetően két oka lehet: az egyik már a modulus mérés során a szálak aggregációja és a kialakult gyenge határfelületi kölcsönhatások következtében elinduló tönkremenetel, a másik a már említett viszonylag kis merevsége a PET-szálaknak. A 7. ábrán az adhézio hatása is szembevetendő a PET-szálak esetén; a kapcsolóanyagot nem tartalmazó szimbólumok telik, amelyek tartalmazznak, azok pedig üresek.



7. ábra PP/PET és PP/faliszt kompozitok merevségének változása a töltőanyag térfogattörtjének függvényében. Jelmagyarázat: ▲△ PP/faliszt kompozitok, ■□ PP/PET kompozitok, △□ kapcsolóanyaggal és ▲■ kapcsolóanyag nélkül.



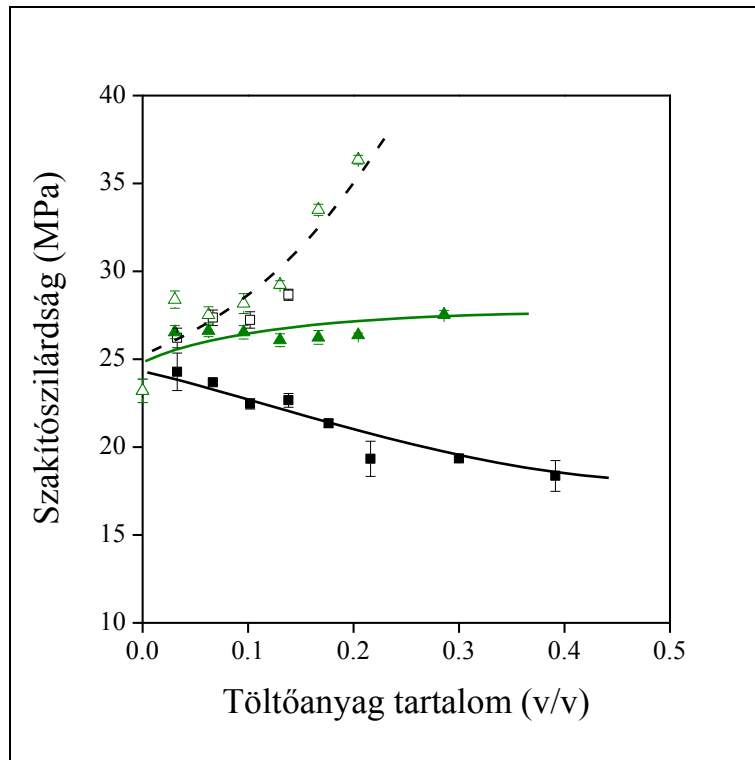
8. ábra PP/PET/faliszt hibrid kompozitok merevségének változása a PET-szál térfogattörtjének függvényében (faliszt tartalom 20 m/m%). Jelmagyarázat:

○ kapcsolóanyaggal és ● kapcsolóanyag nélkül.

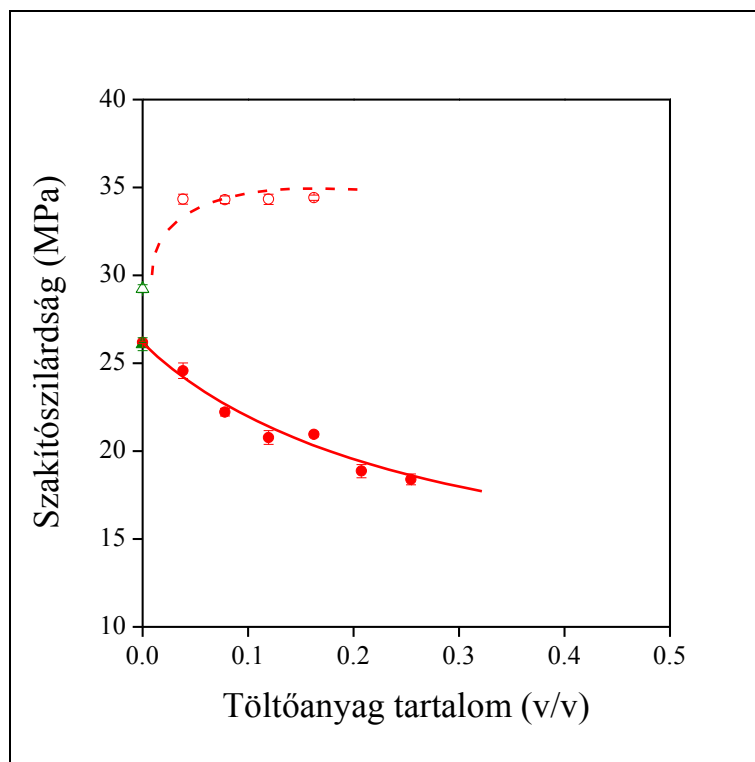
A 8. ábrán a hibrid kompozitok merevségének változását ábrázoltam a PET-szál tartalom függvényében. A fent szereplő kompozitok mindegyike 20 m/m% falisztet tartalmazott. A referencia ponthoz képest a PET adagolása után sem változott számot tevően a merevség, pedig széles összetétel-tartományban készítettem kompozitokat, egészen 50 m/m%-os töltőanyag tartalomig. Ez a megfigyelés már érvényes volt a 7. ábrára is, tehát itt a tulajdonságok már úgy változtak, ahogy az a komponensek tulajdonsága alapján várható.

A modulus alkalmas lehet a szerkezet hatásának vizsgálatára, viszont kis deformációknál mérjük, így a kölcsönhatások nagyságáról nem igazán lehet következtetést levonni. A nagy deformációknál mért mennyiségek, mint a szakítószilárdság és a szakadási nyúlás, jobban tükrözik a kompozitok deformáció során mutatott viselkedését.

A 9. ábrán látható, hogy a PP/faliszt kompozit szilárdsága erős kölcsönhatás nélkül alacsonyabb, de még ennél is kisebb a PP/PET kompozit szilárdsága, valószínűleg a még gyengébb határfelületi kölcsönhatások miatt. A kapcsolóanyagot tartalmazó kompozitok jóval nagyobb szilárdsággal rendelkeztek, mind a faliszt, mind a PET-szálak esetében, utóbbinál szélesebb összetétel tartományban kell majd mintákat készíteni, mivel az eddigi eredmények növekvő tendenciája érdekes eredményeket hozhat. Továbbá az is megállapítható, hogy a PET-szálak kisebb teherhordó képességgel rendelkeznek, mint a faliszt. A faliszt szemcsék szilárdságát méretükből kifolyólag közvetlenül nem lehet meghatározni, de egy puhafa szakítószilárdsága általában 100-200 MPa, míg a PET-szálaké 600 MPa körüli érték, így elméletileg nagyobb erősítő hatást lehetne elérni az utóbbival, megfelelő adhézió esetén. A kompozitok szilárdságát az anizotróp részecskék orientációja is befolyásolhatja, ebben az esetben faliszt és a PET-szálak orientációja is lényegesen eltérhet, hiába lehet lényegesen nagyobb alakító tényezője a PET-szálaknak, ha a polimer szálak hajlékonysága is nagyobb.



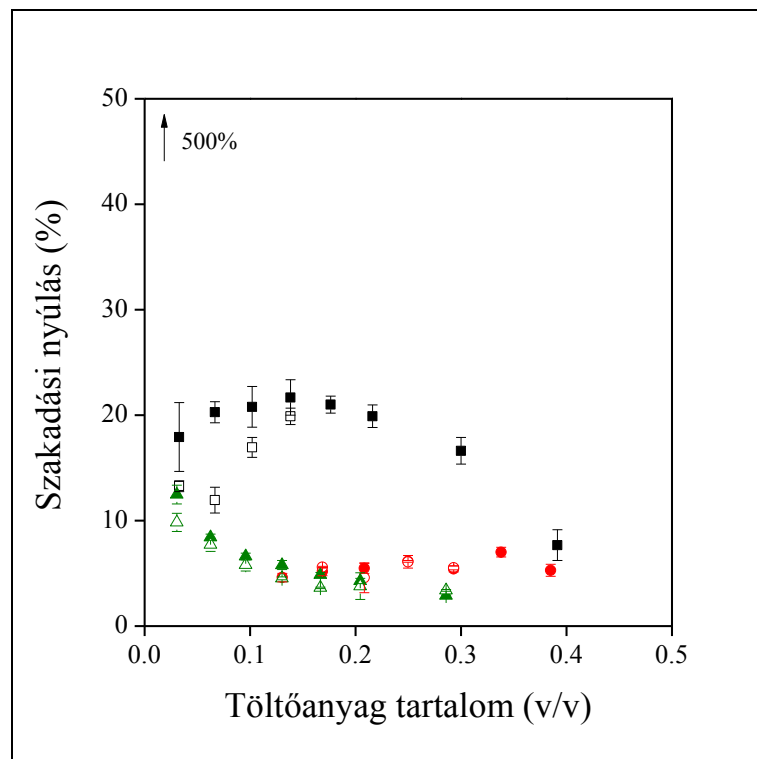
9. ábra PP/PET és PP/faliszt kompozitok szilárdságának változása a töltőanyag térfogattörtjének függvényében. Jelmagyarázat: ▲△ PP/faliszt kompozitok, □■ PP/PET kompozitok, △□ kapcsolóanyaggal és ▲■ kapcsolóanyag nélkül.



10. ábra PP/PET/faliszt hibrid kompozitok szilárdságának változása a PET-szál térfogattörtjének függvényében (faliszt tartalom 20 m/m%). Jelmagyarázat:

○ kapcsolóanyaggal és ● kapcsolóanyag nélkül.

A 10. ábrán látható, hogy a referencia ponthoz képest, amely 20 m/m% falisztet tartalmaz, a PET-szál tartalom növelésével a szilárdság csökken, ennek oka a gyenge határfelületi kölcsönhatások. Az MAPP segítségével javítható a kölcsönhatás a komponensek között, így kismértékben növelhető a szilárdság is. Tehát a 9. és 10. ábra alapján elmondható, hogy a PET-szálak kevésbé növelik a szilárdságot, erősítő hatásuk kisebb, mint a faliszt szemcséknek.

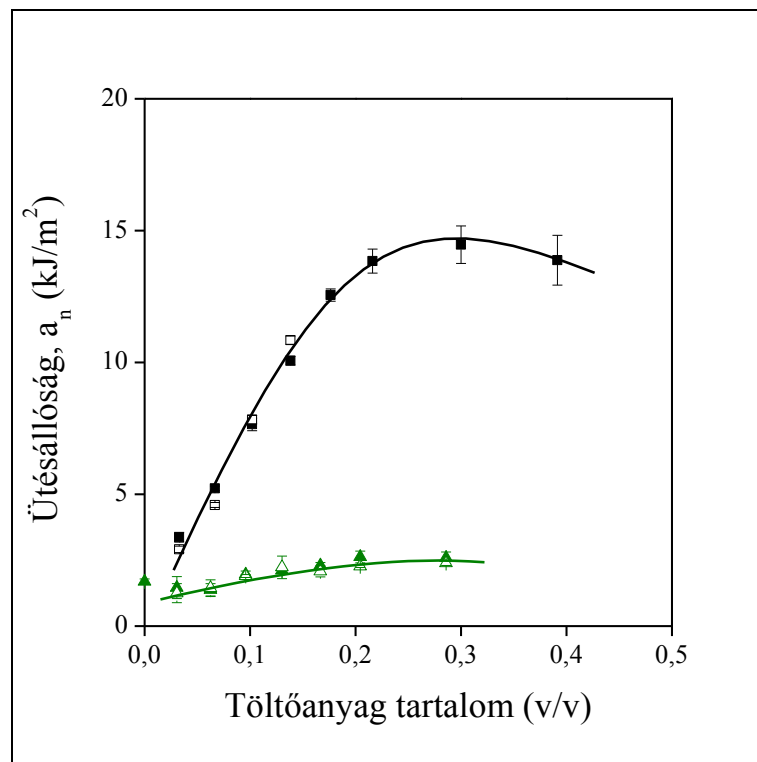


11. ábra PP/PET és PP/faliszt kompozitok, valamint PP/PET/faliszt hibrid kompozitok deformálhatóságának változása a töltőanyag térfogattörtjének függvényében. Jelmagyarázat: \triangle \blacktriangle PP/faliszt kompozitok, \square \blacksquare PP/PET kompozitok, \circ \bullet PP/PET/faliszt hibrid kompozitok \triangle \square \circ kapcsolóanyaggal és \blacktriangle \blacksquare \bullet kapcsolóanyag nélkül.

A kompozitok deformálhatósága az ütésállóság szempontjából egy nagyon fontos tényező (11. ábra). Lényegesen kisebb sebesség mellett határozzuk meg, mint az ütésállóságot, viszont a szakadási nyúlás jól jellemzi az adott körülmények melletti deformálhatóságát a kompozitnak. A homopolimer polipropilén nagyon nagy nyúlása a polimer folyásának és utána a polimer láncok nagymértékű orientációjának köszönhető. Az alapmátrixhoz viszonyítva a kompozitok deformálhatósága jóval kisebb, az erősítőanyag jellegétől függetlenül. A két erősítőanyagot összehasonlítva kijelenthető, hogy a PET-szálak kevésbé csökkentik a kompozitok szakadási nyúlását, mint a faliszt töltőanyag szemcséi. A faliszt hatása a hibrid kompozitoknál is érvényesül, a PET-szálak mellett lévő faliszt

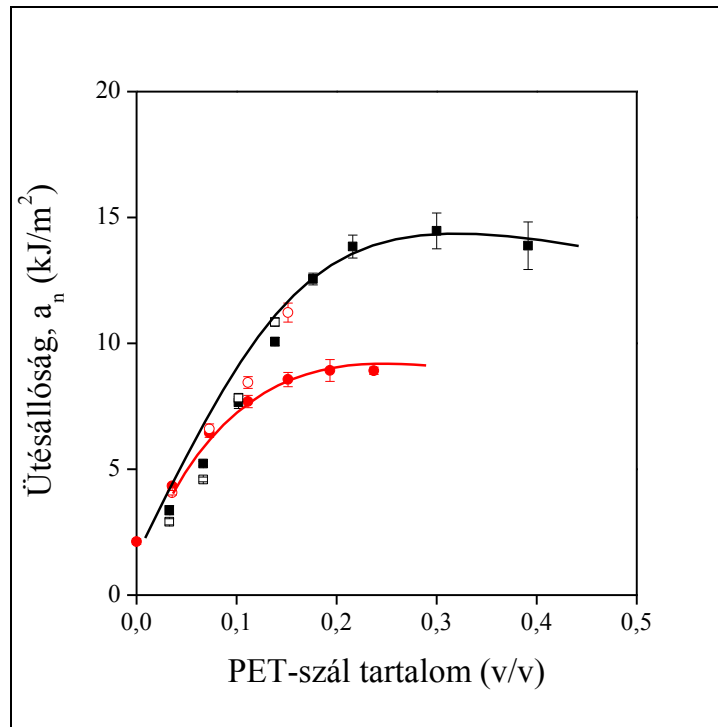
határozza meg elsősorban a kompozitok deformálhatóságát, így minden összetételnél 10 % alatt marad a hibrid kompozitok szakadási nyúlása a határfelületi kölcsönhatás mértékétől függetlenül (kapcsolóanyaggal vagy anélkül).

4.3 Hibrid kompozitok ütésállósága



12. ábra PP/PET és PP /faliszt kompozitok ütésállóságának változása a töltőanyag térfogattörtjének függvényében. Jelmagyarázat: \square \blacksquare PP/PET kompozitok, \triangle \blacktriangle PP/faliszt kompozitok, \triangle \square kapcsolóanyaggal és \blacktriangle \blacksquare kapcsolóanyag nélkül.

A 12. ábrán az látható, hogy a PP/PET kompozitok ütésállósága lényegesen nagyobb azonos töltőanyag tartalomnál, mint a PP/faliszt kompozitoké. Ennek oka még nem tisztázott, a kérdés további vizsgálatokat igényel. A kapcsolóanyagot tartalmazó kompozitok ütésállósága nem változott számottevően.



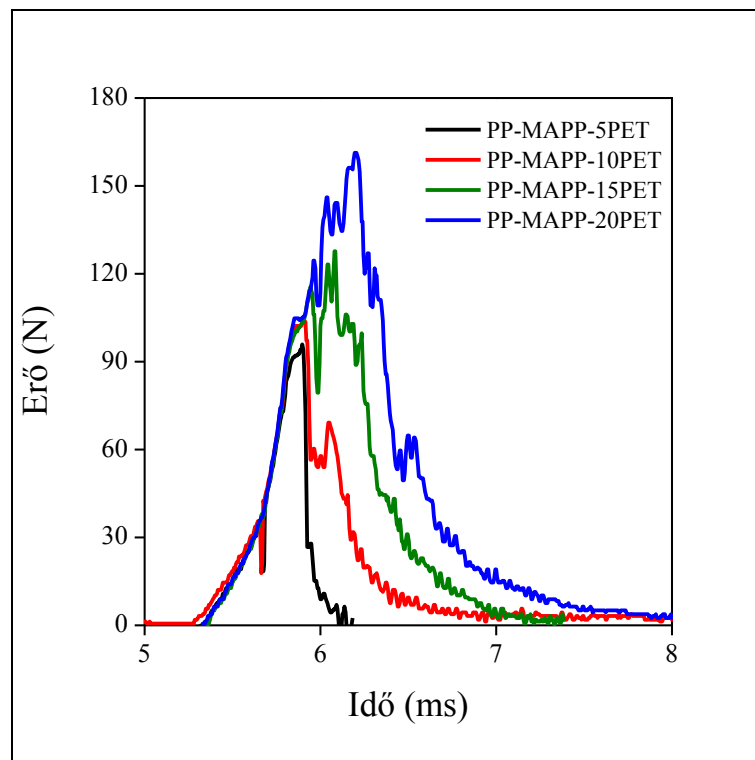
13. ábra PP/PET és PP/PET/faliszttal kompozitok ütésállóságának változása a PET-szál térfogattörtjének függvényében. Jelmagyarázat: □■ PP/PET kompozitok, ○● PP/PET/faliszttal kompozitok, ○□ kapcsolóanyaggal és ●■ kapcsolóanyag nélkül.

A 13. ábrán az látható, hogy a PP/PET kompozitok ütésállósága kis PET-szál tartalomnál közel azonos a hibrid kompozitokéval, viszont nagyobb szál tartalomnál az ütésállóság jóval meghaladja a PP/PET/faliszttal kompozitokét. Tehát a hozzáadott 20 m/m% faliszttal csökkenti az ütésállóságot. Ennek oka lehet, hogy a faliszttal szemcsék eltörnek, így hibahelyet hozva létre, elősegítik a törékenységet. A hibrid kompozitok esetében a kapcsolóanyag növelte az ütésállóságot. A továbbiakban szélesebb összetétel-tartományban kell majd mintákat készíteni a kapcsolóanyagot tartalmazó hibrid kompozitokból, így vizsgálva az MAPP és a PET-szál hatását.

4.4. Deformációs folyamatok

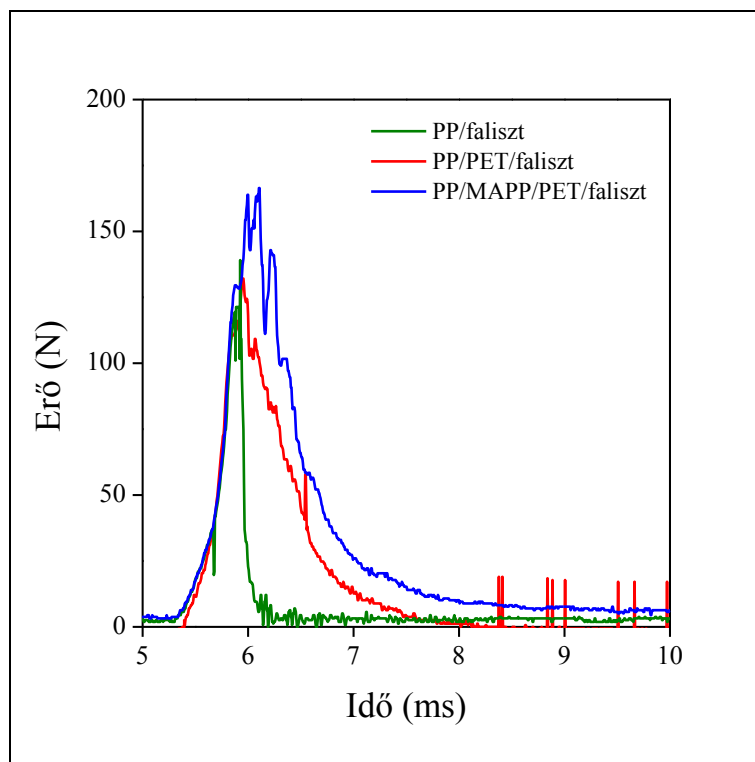
A fraktoszkópia néma magyarázatot adhat arról, hogy mitől jó vagy jobb a PET-szálak minták ütésállósága.

A száltartalom növekedésével nő a töréshez szükséges maximális erő, ahogy ez a 14. ábrán is látható. Ez azt jelenti, hogy nehezebben alakul ki a repedés, és nagyobb feszültség mellett indul el. Emellett a szálak akadályozzák a repedés terjedését is, a háromszög alakú görbe rideg, szívós anyagokra jellemző. A száltartalom növelésével lassú repedésterjedéssé alakul át a mechanizmus. Hasonló összefüggést figyeltem meg, ha nincs kapcsolóanyag a kompozitban, ezért azokat a görbéket külön itt nem ismertetem.



14. ábra PP/MAPP/PET kompozitok fraktoszkópiás görbéi különböző száltartalom mellett.

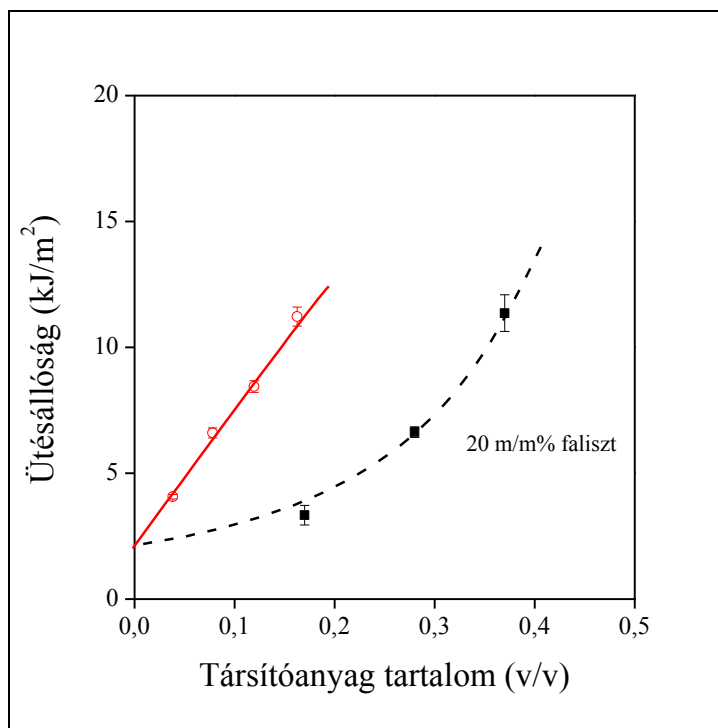
Azonos száltartalom mellett viszont bemutatom a hibrid kompozitok műszerezett törési vizsgálati eredményeit a 15. ábrán.



15. ábra *PP/faliszt kompozitok és PP/PET/faliszt hibrid kompozitok fraktozkópiás görbéi, 20 m/m% faliszt és 20 m/m% PET-szál tartalom mellett.*

A fenti ábra (15. ábra) bemutatja a PET-szálak és az adhézió hatását, melyek össze is hasonlíthatóak egymással. A PET-szál egyértelműen növeli a repedésterjedéshez szükséges energiát, így az nem pillanatszerűen halad végig a próbatestenen. A törés többlet energia befektetést igényel. Ez a hibrid kompozitok előnye, mivel a faliszt alapú kompozitok rideg törést szenvedtek, azonban, ha PET-szálak is vannak a rendszerben, azok akadályozzák a pillanatszerű repedésterjedést. Emellett az is megállapítható, hogy a kapcsolóanyag lényegesen javít a hibrid kompozitok ütésállóságán, nehezebben alakul ki a repedés, így a repedés iniciálása, és a repedésterjedés is több energiát emészt fel.

Úgy gondoltam, érdekes lehet összehasonlítani a hibrid kompozitok tulajdonságait az ütésálló polipropilénből készült faliszt-erősítésű kompozitokkal. A 16. ábrán a társítóanyag mennyiségének függvényében ábrázoltam a kompozitok ütésállóságát. Mindkét sorozat esetén volt kapcsolóanyag a rendszerben, így erős adhézió feltételezhető a mátrix és töltőanyag között. A hibrid kompozitok esetén a társítóanyag a PET-szál, aminek mennyisége a sorozaton belül változott, míg a PP/faliszt kompozitok esetén a társítóanyag etilén-propilén elasztomer, melyet korábbi tanszéki kutatások során különböző mennyiségben adagoltak a kompozitokhoz, emellett mindegyik rendszer 20 m/m % falisztet tartalmazott.

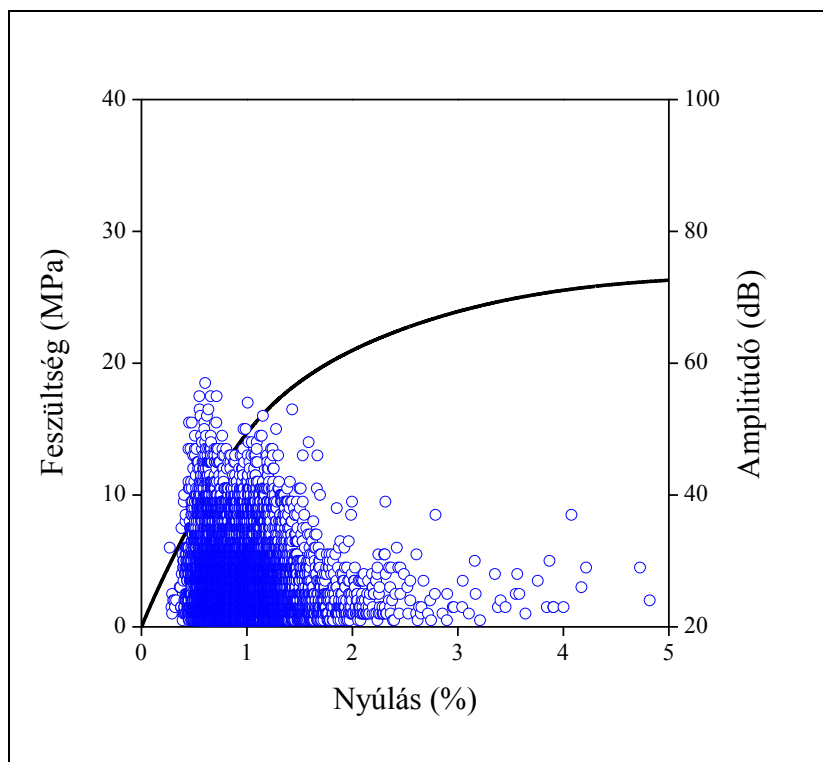


16. ábra Ütésálló PP/faliszt kompozitok és PP/PET/faliszt hibrid kompozitok ütésállósága 20 m/m% faliszt és különböző elasztomer illetve PET-szál tartalom mellett. Jelmagyarázat:

■ PP/elasztomer/MAPP/faliszt, ● PP/PET/faliszt kompozitok.

Az összehasonlítás azért érdekes, mert a rideg polimerek ütésállóságát általában elasztomerekkel szokták növelni. A korábbi kutatások már bizonyították, hogy a faliszt adagolásának hatására már nagyon kis töltőanyag tartalmak mellett rideg törést szenved a kompozit, függetlenül az alkalmazott elasztomer mennyiségétől. Ezzel szemben, ahogy a korábbi ábrák is mutatták, a PET-szálak a repedés terjedését igen hatékonyan gátolják, ezáltal lényegesen jobb ütésállóságot lehet biztosítani kisebb társítóanyag tartalom mellett is.

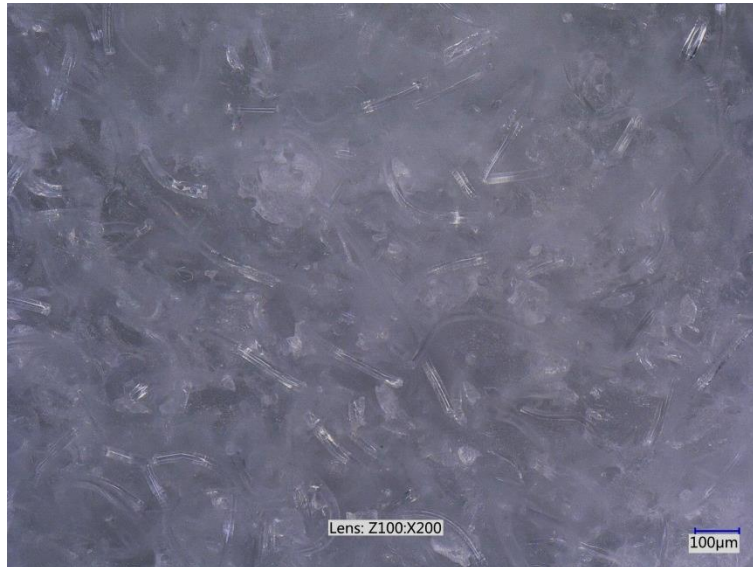
Ahhoz, hogy a PET-szálak hatását a törés során a repedés terjedésére, de általánosan a tönkremenetelben játszott szerepét tisztázzam a hibrid kompozitokban, akusztikus emissziós vizsgálatokat hívtam segítségül. Az irodalomból is ismert, hogy a faliszt erősítésű kompozitokban főként két folyamat játszódhat le: gyenge adhézió esetén elválás, ami kis amplitúdójú jeleket generál, erős adhézió mellett pedig jellemzően a faliszt szemcsék törése játszódik le a deformáció során.



17. ábra PP/PET kompozit akusztikus emissziós mérési eredménye 10 m/m% PET-szál tartalom mellett.

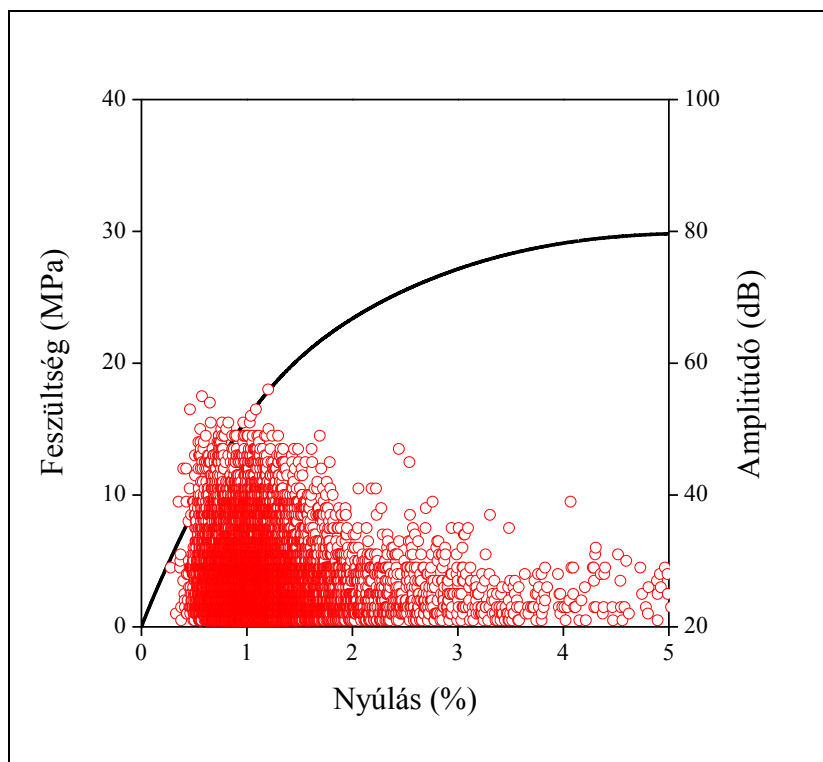
A 17. ábrán PP/PET kompozit akusztikus emissziós mérési eredményei láthatók a szakítás során rögzített feszültség-nyúlás görbe mellett. Az egyes kék pontok deformáció során lejátszódó egyedi eseményeket jelölik, és minden ilyen jel forrása valamilyen mikromechanikai deformációs folyamat. Arra, hogy milyen folyamat játszódik le a kompoziton belül a jelek száma, deformáció függvényében vizsgált eloszlása és a jelek intenzitása (amplitúdója) adhat felvilágosítást. A szakítószilárdság eredmények ismertetésénél már láthattuk, hogy gyenge határfelületi kölcsönhatás alakul ki a polipropilén mátrix és a PET-szál között, amit az akusztikus mérések során rögzített relatív kis amplitúdójú jelek is alátámasztanak. Emellett a jelek egy viszonylag szűk deformáció tartományban játszódnak le, és bizonyos mértékű nyúlás felett már nem rögzítettünk számottevő jelet, ami szintén arra utal, hogy a jellemző folyamat a határfelületek elválásához köthető.

A törési felületekről készített mikroszkópos felvételek alátámasztják az akusztikus emissziós mérések alapján tett megfigyeléseket. A felületen hosszú szabad szálak láthatók, amit az akusztikus mérések során elválásként regisztrálhattunk. A felvételen csak bizonyos területeken láthatóak tisztán a szálak, mivel a digitális technika ellenére is csak nehezen lehetett megfelelő mélységélességű képet készíteni, a felületről rendkívül hosszan szabadon „lógó” szálak miatt. A törési próbatestek szemrevételezése során is megfigyelhető volt ez a jelenség, annak ellenére, hogy a PET-szálak átmérője néhány tíz mikrométer.



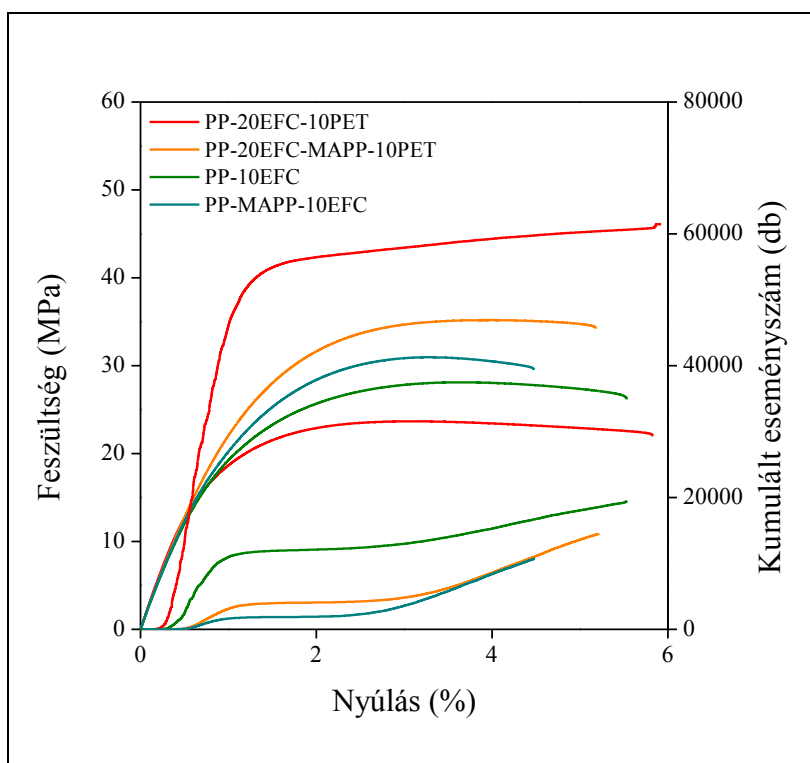
18. ábra PP/PET kompozit törési felülete 20 m/m% száltartalom mellett.

A kapcsolóanyagot tartalmazó minták deformációs folyamatai csak csekély mértékben változtak PP/PET kompozitok esetén. A 19. ábrán látható akusztikus emissziós mérés ugyanúgy 10 m/m% PET-szálat tartalmazó kompozit eredményeit mutatja, mint amit korábban a 17. ábrán bemutattem, viszont a száltartalomra vonatkoztatva még 20 m/m% MAPP-t is tartalmaz. Láthatóan a domináló deformációs folyamat a száلكihúzódás maradt, a jelek száma és intenzitása kissé növekedett, ami arra utal, hogy a száلكihúzódás ebben az esetben nehezebben és szélesebb deformáció tartományban játszódik le. A kompozitok törési és szakítási felületéről készített mikroszkópos felvételek alapján is a száلكihúzódás volt a domináló mikromechanikai deformációs folyamat.



19. ábra PP/MAPP/PET kompozit akusztikus emissziós mérési eredménye 10 m/m% PET-szál tartalom mellett.

A hibrid kompozitok és PP/faliszt kompozitok deformációs folyamatait a 20. ábra segítségével próbáltam meg elemezni. A 17. és 19. ábrákon szereplő egyedi eseményeket, ha összeadom és a nyúlás függvényében ábrázolom, akkor az úgynevezett kumulált eseményszám görbét kapom, melynek alakja segíthet a mögötte lévő folyamatok elemzésében. PP/faliszt kompozitban kapcsolóanyag nélkül a gyenge határfelületi kölcsönhatás miatt határfelületi elválás és száلكihúzódás játszódik le. Ha MAPP-t is alkalmazunk a kompozitban, lényegesen kevesebb elválás, emellett pedig száلكihúzódás és száltördelődés játszódik le. A hibrid kompozitok gyenge határfelületi kölcsönhatások esetén, azaz kapcsolóanyag hozzáadása nélkül, nagyon nagyszámú jeleket generálnak kis deformáció tartományban, ami arra enged következtetni, hogy a határfelületek elválása és a száلكihúzódás közel azonos feszültség mellett játszódik le mind a faliszt szemcse, mind pedig a PET-szálak esetén. A PET-szálakra jellemző folyamatok viszont nagyrészt eltűnnek, ha MAPP-t adagolunk a rendszerhez, és a PP/MAPP/faliszt kompozitokéhoz nagyon hasonló kumulált eseményszám görbét kapunk, ami azt mutatja, hogy az akusztikus emisszió segítségével főként a faliszt szemcsék törése határozható meg, a szálak a szakítás során alkalmazott deformáció sebesség mellett és megfelelő kapcsolóanyag alkalmazása esetén nem indukálnak további mikromechanikai deformációs folyamatokat.



20. ábra PP/faliszt és PP/PET/faliszt kompozitok kumulált eseményszáma a deformáció függvényében (20 m/m% faliszt, 10 m/m% PET tartalom).



(a)

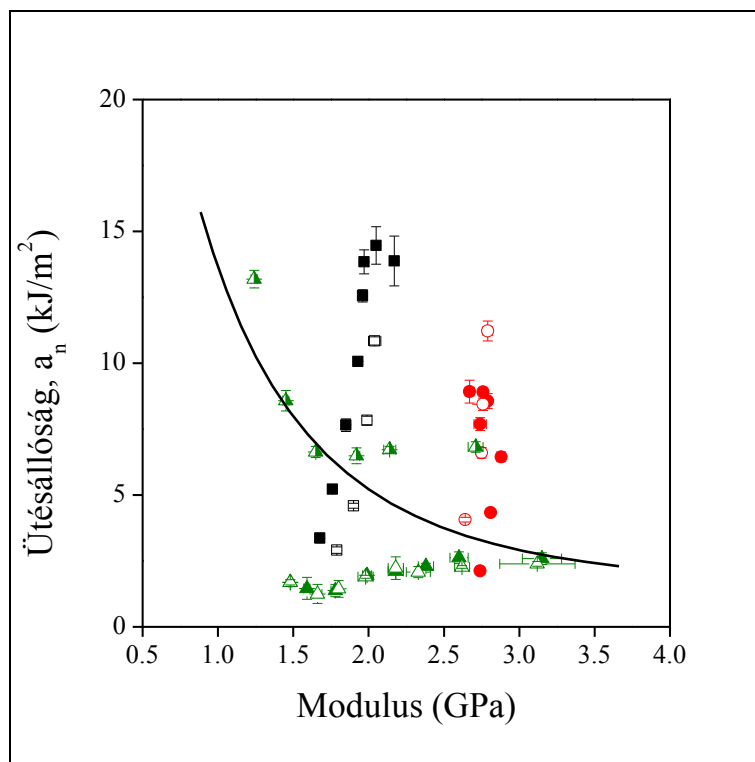
(b)

21. ábra Hibrid kompozitok törési felülete (a) kapcsolóanyag nélkül és (b) kapcsolóanyaggal (20 m/m% faliszt, 20 m/m% PET-szál tartalom mellett).

Az akusztikus emissziós mérések könnyebben értelmezhetők, ha mellettük a hibrid kompozitok törési felületét vizsgálva az egyes deformációs folyamatok nyomait próbáljuk meg felfedezni. Látható, hogy kapcsolóanyag alkalmazása nélkül lényegesen hosszabb szálak találhatóak a kompozit felületén, amik egyrészt akadályozzák a repedés továbbhaladását,

másrészt a szakítás során is rengeteg jelet generálnak, ahogy azt a 20. ábrán is láhattuk. Az erős adhézió (MAPP) esetén lényegesen kevesebb kihúzódtól szálat láthatunk a felületen, itt a faliszt szemcsék deformációja került előtérbe. Emellett a szálak valamilyen módon mégis akadályozzák a repedés továbbterjedését, hiszen a műszerezett törés mérések ezt már korábban alátámasztották. A mikroszkópos felvételek és az akusztikus emissziós mérések alapján feltételezhetjük, hogy korlátozott mértékben a PET-szálak kihúzódtól is lejátszódhat, csak lényegesen több energia befektetését igényli, mint gyenge határfelületi adhézió esetén. Az akusztikus emissziós mérésekben PET-szálak tördelődésére utaló jeleket nem azonosítottunk, így ennek a kérdésnek a tisztázása a későbbiekben még további vizsgálatokat igényel.

A 22. ábrán a hibrid és „hagyományos” kompozitok ütésállóságát ábrázoltam a modulus függvényében. A kompozitok szerkezeti anyagként való felhasználása során az a legfőbb követelmény, hogy mindkét érték megfelelően nagy legyen. Az eredményeket korábbi PP/falaszt kompozitok eredményeivel hasonlítottam össze. A merevség és ütésállóság között jellemzően fordított arányosság áll fent, minél szívósabb egy anyag jellemzően annál kisebb a merevsége, míg a merevség növekedése jellemzően az anyag ridegségének növekedésével jár. Ettől az általános összefüggéstől a PET-szál tartalmú kompozitok lényegesen eltérő viselkedést mutatnak, közel azonos merevség mellett a homopolimer polipropilénben az ütésállóság szignifikáns növekedését sikerült elérni. A lehetséges alkalmazások szempontjából kiemelkedő eredmény, hogy ezt a hatást sikerült falaszt tartalmú kompozitok esetén is reprodukálni. A dolgozat célja az volt, hogy bizonyítsa, polimer szálak segítségével növelhető a PP/falaszt kompozitok ütésállósága, melyet az alábbi, 22. ábra maradéktalanul alátámaszt.



22. ábra: *PP/elasztomer/faliszt kompozitok és PP/PET/faliszt hibrid kompozitok ütésállósága és modulusa közötti kapcsolat. Jelmagyarázat: ▲△▲ PP/faliszt kompozitok, □■ PP/PET kompozitok, ○● PP/PET/faliszt hibrid kompozitok ○△▲□ kapcsolóanyaggal és ●▲■ kapcsolóanyag nélkül.*

5. Összefoglalás

Kutatásom során hibrid kompozit rendszereket állítottam elő. A hibrid rendszerekben többféle töltőanyag található, melyek segítségével a kompozit különféle tulajdonságait egyszerre javíthatjuk. Ismert, hogy a faliszttel töltött polimerek esetén a szemcsék törése hibahelyként hathat, ezért a faliszt erősítésű kompozitok ütésállósága alacsony. Ennek növelésére korábbi kutatások során különféle elasztomereket használtak, azonban így sem sikerült az ütésállóságot olyan mértékben növelni, ami például új autóiipari alkalmazásokat tenne lehetővé. Munkám során ezért elasztomer helyett PET-szálakat használtam és hibrid kompozitokat készítettem. A kísérletek során a mátrix egy homopolimer polipropilén volt, melybe falisztet és vágott PET-szálakat kevertem.

Az előkísérletek során különböző típusú kapcsolóanyagokat adtam a PP/PET kompozitokhoz, majd a gyúrókamrában készített mintákon végzett mérések alapján meghatároztam melyik kapcsolóanyag képes a legnagyobb mértékben növelni a szilárdságot egy adott összetétel mellett.

A kapcsolóanyag kiválasztása után a különböző összetételű hibrid kompozitok előállítására következett. Ehhez először kétszigás extruderben homogenizáltam a komponenseket, majd fröccsöntéssel szabványos próbatesteket készítettem. A mintákon Charpy típusú és műszerezett törési, illetve szakító vizsgálatokat végeztem akusztikus emissziós mérésekkel kiegészítve, hogy információt kapjak a lejátszódó mikromechanikai deformációs folyamatok jellegéről. Végül a törési felületeket digitális mikroszkóppal vizsgáltam.

A kutatás elsődleges célja a polipropilén/faliszt alapú kompozitban lejátszódó mikromechanikai deformációs folyamatok módosítása volt. Az akusztikus emissziós mérések bizonyították, hogy a PET-szálakat tartalmazó kompozitok esetén a száلكihúzóadás a domináló mikromechanikai deformációs folyamat. Faliszt erősítésű kompozitokban korábban az erősítőanyag által iniciált határfelületek elválása vagy magának az erősítőanyagnak a törése nagyszámú hibahelyet hozott létre és gyors tönkremenetelhez, rideg töréshez vezetett. Ezzel szemben a PET-szálak akadályozzák a repedés gyors terjedését törés során, ezáltal növelve a hibrid kompozitok ütésállóságát. Munkám eredményeképp ténylegesen sikerült nagyobb ütésállóságú kompozitokat előállítanom, mint amit az egyes elasztomerek alkalmazásával a korábbi kutatások során elértek anélkül, hogy a kompozitok merevsége számottevően változott volna.

6. Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni a témavezetőmnek, Dr. Renner Károlynak azt a rengeteg időt, amit rám szánt, a türelmet, amit tanúsított felém és az áldozatot, hogy több alkalommal is a hétvégi szabadidejét a kutatásomnak szentelte. Hálás vagyok a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Műanyag- és Gumiipari Laboratóriumában dolgozó összes tanárának, és munkatársnak az ötletekért, segítségért és biztatásért. Köszönöm továbbá a családomnak és barátaimnak a támogatást.

7. Irodalomjegyzék

1. Pukánszky B., Varga J., Bevezetés a műanyagok fizikájába (2012) 9-11
2. Buzási, L., Műanyag és Gumi **51**, 245-253 (2014)
3. Utracki, L.A.: Two-Phase polymer Systems, Hanser, Munich (1991)
4. Brewer, D., Plast. Comp. **12**, Jan.-Feb. (1987)
5. Utracki, L.A.: Polymer Alloys and Blends; Thermodynamics and Rheology, Hanser, Munich (1989)
6. Rother, R. In *High Performance Fillers*; Smithers Rapra Ltd.: Hamburg, Germany, 2007; pp Paper 1 (1-4).
7. Alexandre, M., Dubois, P., *Mater. Sci. Eng.* **28**, 1-63, (2000)
8. Pukánszky, B., in *Polypropylene: Structure, Blends and Composites - Composites*, Karger-Kocsis, J. (ed.), Chapman and Hall: London (1995) Vol. 3, pp.1-70.
9. Pukánszky, B., in *Polypropylene: an A-Z reference*, Karger-Kocsis, J. (ed.), Kluwer Academic: Dordrecht (1999) pp.240-246, 574-580.
10. Rother, R.: Particulate-Filled Polymer Composites, Longman Sci. Techn. (1995)
11. Schlumpf, H.-P., paper presented at the 10th Intl. Macromol. Symp., Sept. 20-21, 1990, Interlaken, Switzerland
12. Bucknall, C.B.: Toughened Plastics, Applied. Sci. Publ., London (1977)
13. Schlumpf, H.-P., *Kunststoffe*, **73**, 511 (1983)
14. Schlumpf, H.-P., *Kunststoffe*, **73**, 511 (1983)
15. Chen, L.-S., Mai, Y.-W., Cotterell, B., *Polym. Eng. Sci.* **29**, 505 (1989)
16. Suetsugu, Y., Kikutani, T., Kyu T., White, J.L., *Colloid. Polym. Sci.* **268**, 118 (1990)
17. Pukánszky, B., *Composites* **21**, 255 (1990)
18. Riley, A.M., Paynter, C.D., McGenity, P.M., Adams, J.M., *Plast. Rubber Process. Appl.* **14**, 85 (1991)
19. Bourmaud, A., Pimbert, S., *Composites. A39*, 1444-1454, (2008)
20. Mohanty, A. K., Misra, M., Hinrichsen, G., *Macromol. Mater. Eng.* **276**, 1-24, (2000)
21. Clemons, C. M., Caulfield, D. F., in *Functional Fillers for Plastics*, Xantos, M. (ed.), Wiley-VCH: Weinheim (2005) pp.249-270.
22. Zuluaga, R., Putaux, J. L., Restrepo, A., Mondragon, I., Ganan, P., *Cellulose* **14**, 585-592, (2007)
23. Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L. A., Lindstrom, T., *Eur. Polym. J.* **43**, 3434-3441, (2007)

24. Petersson, L., Kvien, I., Oksman, K., *Compos. Sci. Technol.* **67**, 2535-2544, (2007)
25. Nakagaito, A. N., Yano, H., *Appl. Phys. A-Mater.* **80**, 155-159, (2005)
26. Couturier, M. F., George, K., Schneider, M. H., *Wood Sci. Technol.* **30**, 179-196, (1996)
27. Liu, W. J., Drzal, L. T., Mohanty, A. K., Misra, M., *Compos. Pt. B-Eng.* **38**, 352-359, (2007)
28. Huda, M. S., Drzal, L. T., Mohanty, A. K., Misra, M., *Compos. Sci. Technol.* **68**, 424-432, (2008)
29. Liu, W. J., Misra, M., Askeland, P., Drzal, L. T., Mohanty, A. K., *Polymer* **46**, 2710-2721, (2005)
30. Renner, K., Móczó, J., Pukánszky, B.: Polymer/wood composites, in Wiley Encyclopedia of Composites, second edition ed.: Nicolais, L. 2194-2212 (2012)
31. Bledzki, A. K., Letman, M., Viksne, A., Rence, L., *Composites. A***36**, 789-797, (2005)
32. Liu, W. J., Drzal, L. T., Mohanty, A. K., Misra, M., *Compos. Pt. B-Eng.* **38**, 352-359, (2007)
33. Pukánszky, B., *Composites* **21**, 255 (1990)
34. 80. Beg, M. D. H., Pickering, K. L., *Mater. Manuf. Process.* **21**, 303-307, (2006)
35. Cantero, G., Arbelaiz, A., Mugika, F., Valea, A., Mondragon, I., *J. Reinf. Plast. Com-pos.* **22**, 37-50, (2003)
36. Ichazo, M. N., Albano, C., Gonzalez, J., Perera, R., Candal, M. V., *Compos. Struct.* **54**, 207-214, (2001)
37. Bledzki, A. K., Fink, H. P., Specht, K., *J. Appl. Polym. Sci.* **93**, 2150-2156, (2004)
38. Stark, N. M., *For. Prod. J.* **49**, 39-46, (1999)
39. Raj, R. G., Kokta, B. V., in *Emerging Technologies for Materials and Chemicals from Biomass*, Rowell, R. M., Schultz, T. P., Narayan, R. (eds.), American Chemical Society: Washington (1992).
40. Raj, R. G., Kokta, B. V., *Polym. Eng. Sci.* **31**, 1358-1362, (1991)
41. Qiu, W., Endo, T., Hirotsu, T., *Eur. Polym. J.* **42**, 1059-1068, (2006)
42. Bledzki, A. K., Faruk, O., Huque, M., *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **41**, 435-451, (2002)
43. Bledzki, A. K., Faruk, O., *Appl. Compos. Mater.* **10**, 365-379, (2003)
44. Balasuriya, P. W., Ye, L., Mai, Y.-W., Wu, J., *J. Appl. Polym. Sci.* **83**, 2505-2521, (2002)
45. Raj, R. G., Kokta, B. V., Daneault, C., *J. Adhes. Sci. Technol.* **3**, 55-64, (1989)
46. Albano, C., Ichazo, M., González, J., Delgado, M., Poleo, R., *Mater. Res. Innov.* **4**, 284-293, (2001)
47. Kuan, H.-C., Huang, J.-M., Ma, C.-C., Wang, F.-Y., *Plastics, Rubber and Composites* **32**, 122-126, (2003)
48. Karnani, R., Krishnan, M., Narayan, R., *Polym Eng Sci* **37**, 476-483, (1997)
49. Demir, H., Atikler, U., Balkose, D., Tihminlioglu, F., *Composites. A***37**, 447-456, (2006)

50. Zhang, C., Li, K. C., Simonsen, J., *J. Adhes. Sci. Technol.* **18**, 1603-1612, (2004)
51. Felix, J. M., Gatenholm, P., *J. Appl. Polym. Sci.* **42**, 609-620, (1991)
52. Stark, N. M., Rowlands, R. E., *Wood Fiber Sci.* **35**, 167-174, (2003)
53. Li, T. Q., Li, R. K., *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **40**, 1-21, (2001)
54. Qiu, W., Zhang, F., Endo, T., Hirotsu, T., *J. Appl. Polym. Sci.* **87**, 337-345, (2003)
55. Lu, J. Z., Wu, Q. L., Negulescu, II, *J. Appl. Polym. Sci.* **96**, 93-102, (2005)
56. Yang, H.-S., Wolcott, M. P., Kim, H.-S., Kim, S., Kim, H.-J., *Compos. Struct.* **79**, 369-375, (2007)
57. Yue, C.Y., Cheung, W.L., *J. Mater. Sci.* **26**, 870 (1991)
58. Denault, J., Vu-Khanh, T., *Polym. Compos.* **9**, 360 (1988)
59. Dányádi, L., Renner, K., Szabó, Z., Nagy, G., Móczó, J., Pukánszky, B., *Polym. Adv. Technol.* **17**, 967-974, (2006)
60. Pukánszky, B., Turcsányi, B., Tüdős, F. in *Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites*, ed Ishida, H., Elsevier, New York, 1988, p. 467
61. Pukánszky, B., *New Polym, Mater.* **3**, 205 (1992)
62. Monte, S.J., Sugerman, G., *J. Elastomers Plast.* **22**, 83 (1990)
63. Gassan, J., Gutowski, V. S., Bledzki, A. K., *Macromol. Mater. Eng.* **283**, 132-139, (2000)
64. Vladkova, T. G., Dineff, P. D., Gospodinova, D. N., *J. Appl. Polym. Sci.* **91**, 883-889, (2004)
65. Yuan, X. W., Jayaraman, K., Bhattacharyya, D., *Composites.* **A35**, 1363-1374, (2004)
66. Gouanve, F., Marais, S., Bessadok, A., Langevin, D., Morvan, C., Metayer, M., *J. Appl. Polym. Sci.* **101**, 4281-4289, (2006)
67. Kowalewski, T., Galeski, A., *J. Appl. Polym. Sci.* **32**, 2919-2934, (1986)
68. Suetsugu, Y., White, J. L., Kyu, T., *Adv. Polym. Technol.* **7**, 427-449, (1987)
69. Pukánszky, B., Fekete, E., Tüdős, F., *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia* **28**, 165-186, (1989)
70. Jancar, J., Kucera, J., *Polym. Eng. Sci.* **30**, 707-713, (1990)
71. Jancar, J., *J. Mater. Sci.* **24**, 3947-3955, (1989)
72. Kowalewski, T., Galeski, A., *J. Appl. Polym. Sci.* **32**, 2919 (1986)
73. Pukánszky, B., Fekete, E., Tüdős, F., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **28**, 165 (1989)
74. Kiss, A., Fekete, E., Pukánszky, B., *Compos. Sci. Technol.* **67**, 1574-1583 (2007)
75. Gassan, J., Bledzki, A. K., *Compos. Sci. Technol.* **59**, 1303-1309, (1999)
76. Valadez-Gonzalez, A., Cervantes-Uc, J. M., Olayo, R., Herrera-Franco, P. J., *Composites.* **B30**, 309-320, (1999)

77. Park, J. M., Quang, S. T., Hwang, B. S., DeVries, K. L., *Compos. Sci. Technol.* **66**, 2686-2699, (2006)
78. Ouajai, S., Hodzic, A., Shanks, R. A., *J. Appl. Polym. Sci.* **94**, 2456-2465, (2004)
79. Kia, H.G.: *Sheet Molding Compounds, Science and Technology*, Hanser, Munich (1993)
80. Pilato, L.A., Michno, M.J.: *Advanced Composite Materials*, Springer, Berlin (1994)
81. Lukas Sobczak, Móczó János, Report on the Literature Search on PP-based Hybrid Composites (2014)
82. Suddell, B. C., Evans, W. J., in *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, Mohanty, A. K., Mishra, M., Drzal, L. T. (eds.), CRC Press: Boca Raton (2005) pp.231-259.
83. Fu, S.-Y., Lauke, B., Mäder, E., Yue, C.-Y., Hu, X., Mai, Y.-W., *J. Mater. Sci.* **36**, 1243-1251, (2001)
84. Solomon, S., Bakar, A. A., Ishak, Z. A. M., Ishiaku, U. S., Hamada, H., *J. Appl. Polym. Sci.* **97**, 957-967, (2005)
85. Heydweiller, J., Risch, J., inventors; Ticona GmbH, assignee. Hybrid-Faserverbundwerkstoff - Hybrid-fiber composite material. DE4447957 B4, 2006/3/9.
86. Goodier, J.N., *J. Appl. Mech.* **55**, 39 (1933)
87. Kowalewski, T., Galeski, A., Kryszewski, M., in *Polymer Blends. Processing, Morphology and Properties*, eds. Kryszewski, M., Galeski, A., Martuscelli, E., Plenum, New York, 1984, vol. 2 p. 223
88. Pukánszky, B., Vörös, G., *Compos. Interfaces* **1**, 411-427, (1993)
89. Bouaziz, A., Zairi, F., Nait-Abdelaziz, M., Gloaguen, J. M., Lefebvre, J. M., *Compos. Sci. Technol.* **67**, 3278-3285, (2007)
90. Gloaguen, J. M., Lefebvre, J. M., *Polymer* **42**, 5841-5847, (2001)
91. Ahmadi, S. J., G'Sell, C., Huang, Y., Ren, N., Mohaddespour, A., Hiver, J.-M., *Compos. Sci. Technol.* **69**, 2566-2572, (2009)
92. Dr. Pór Gábor, Fodor Olivér, *Roncsolásmentes és roncsolásos anyagdiagnosztikák* (2013)
93. Karger-Kocsis, J., Harmia, T., Czigány, T., *Compos. Sci. Technol.* **54**, 287-298, (1995)
94. Haselbach, W., Lauke, B., *Compos. Sci. Technol.* **63**, 2155-2162, (2003)
95. Bohse, J., *Compos. Sci. Technol.* **60**, 1213-1226, (2000)
96. Kraus, R., Wilke, W., Zhuk, A., Luzinov, I., Minko, S., Voronov, A. In *J. Mater. Sci.*; Springer Netherlands, 1997; Vol. 32, pp 4397-4403.
97. Kraus, R., Wilke, W., Zhuk, A., Luzinov, I., Minko, S., Voronov, A. In *J. Mater. Sci.*; Springer Netherlands, 1997; Vol. 32, pp 4405-4410.
98. Minko, S., Karl, A., Voronov, A., Senkovskij, V., Pomper, T., Wilke, W., Malz, H., Pionteck, J., *J. Adhes. Sci. Technol.* **14**, 999-1019, (2000)

99. Ou, Y.-C., Yu, Z.-Z., *Polym. Int.* **37**, 113-117, (1995)
100. Kaiser, J.; München Technische Hochschule, 1950.
101. Czigány, T., Marosfalvi, J., Karger-Kocsis, J., *Compos. Sci. Technol.* **60**, 1203-1212, (2000)
102. Stamhuis, J. E., *Polym. Compos.* **5**, 202-207, (1984)
103. Kolarík, J., Lednický, F., in *Polym. Compos.*, Sedláček, B. (ed.), Walter de Gruyter: Berlin (1986) pp.537-544.
104. Kelnar, I., *Angew. Makromol. Chem.* **189**, 207-218, (1991)
105. Oksman, K., *Wood Sci. Technol.* **30**, 197-205, (1996)
106. Oksman, K., Clemons, C., *J. Appl. Polym. Sci.* **67**, 1503-1513, (1998)
107. Hristov, V. N., Lach, R., Grellmann, W., *Polym. Test* **23**, 581-589, (2004)
108. Hristov, V. N., Krumova, M., Vasileva, S., Michler, G. H., *J. Appl. Polym. Sci.* **92**, 1286-1292, (2004)
109. Afrifah, K. A., Matuana, L. M., *Macromol. Mater. Eng.* **297**, 167-175, (2012)
110. Link, Z., Dr. Renner, K., Dr. Móczó, J., Dr. Pukánszky, B., *Műanyag és Gumi* 2014. 51. évfolyam 5. szám 189. oldal