



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Gépészmérnöki Kar

Polimertechnika Tanszék

Rétegszilikát eloszlathatóságának elemzése szálerősítésű PP mátrix esetén

OTDK dolgozat

Készítette: Szakács József Gépészmérnök alapszak 7. félév

Témavezetők: Dr. Mészáros László egyetemi adjunktus
Prof. Czvikovszky Tibor professor emeritus

Köszönetnyilvánítás

Ez úton szeretnék köszönetet nyilvánítani Dr. Mészáros Lászlónak, aki mindig türelmes volt, és dolgozatom elkészülése során rengeteget segített.

Köszönöm Prof. Czvikovszky Tibornak, hogy szakértelmével segítette a munkámat.

Köszönöm Turcsán Tamás hallgatótársamnak, a mérések és anyagok elkészítése során nyújtott segítségét.

A munka szakmai tartalma kapcsolódik a "Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen" c. projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását az Új Széchenyi Terv TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 programja támogatja.

Tartalom

JELÖLÉS ÉS RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK.....	3
1. BEVEZETÉS	4
2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	6
2.1. Polimer rétegszilikát kompozitok.....	6
2.2. Természetes szálerősítésű polimerkompozitok	9
2.3. Természetes szál és rétegszilikát erősítésű hibridkompozitok	14
2.4. Üvegszálerősítésű polipropilén	16
2.5 Szakirodalom kiértékelése, célkitűzés.....	17
3. KISÉRLETEK	19
3.1. Anyagok ismertetése	19
3.2. Kompozitok előállítása.....	20
3.3 Vizsgálati módszerek	21
4. EREDMÉNYEK KIÉRTÉKELÉSE	23
4.1. Mechanikai vizsgálatok.....	23
5. KÖVETKEZTETÉSEK.....	34
6. IRODALOMJEGYZÉK.....	35
7. MELLÉKLET	37

JELÖLÉS ÉS RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK

A dolgozatban szereplő jelölések:

$E_{\text{perforáció}}$	[J]	perforációs energia
$E_{\text{totál}}$	[J]	totális energia
MFI	[g/10perc]	folyási mutatószám

A dolgozatban szereplő rövidítések:

MA	maleinsav anhidrid
PE	polietilén
PE-g-MA	maleinsav anhidriddel ojtott polietilén
PP	polipropilén
PP-g-MA	maleinsav anhidriddel ojtott polipropilén
SEM	pásztázó elektronmikroszkóp
TEM	transzmissziós elektronmikroszkóp

1. BEVEZETÉS

Mindennapi életünkben egyre nagyobb szerepet kapnak a műanyagok. Elég, ha csak körbetekintünk a szobánkban, számtalan mindennapi tárgy vesz körül minket, amik polimerből készültek. A műanyag alapanyagoknak és termékeknek, főleg a műszaki életben alkalmazott polimereknek egyre szigorúbb feltételeknek kell megfelelniük, ez vonatkozik mechanikai tulajdonságaikra is. Az igények növekedését az is mutatja, hogy az adalékanyagok piacára 26%-os növekedést jeleztek előre 2008 és 2014 között [1]. A mechanikai tulajdonságok javításának elsődleges módja a szálerősítés alkalmazása, azaz kompozitok létrehozása [2].

A „hagyományos” polimer kompozitok (nagy szilárdságú szál és szívós mátrix) kedvező mechanikai tulajdonságaik mellett megemlíthetjük a jó reprodukálhatóságukat. Azonban az üveg és más nagy szilárdságú szálak energiaigényes előállítás, valamint a kompozitok életciklusának lejártával újrahasznosításuk nehézkessége miatt terhelést jelenthetnek a természet számára.

Az iparban ennek is köszönhetően jelent meg az igény környezetbarát polimer kompozit előállítására, esetlegesen életciklus növelésére, valamint az ilyen szerkezeti anyagok újrafelhasználására. Ennek egyik megoldási lehetősége a természetes szálak alkalmazása lehet. Természetes szálról beszélhetünk akkor, ha az alapanyag már a természetben szál formájában fordul elő. A természetes szálak alkalmazása, ezek biológiai lebomlása „zöldebbé” teszi a műanyagot. Szálak és rostok egy része ráadásul hulladéknak tekintett anyagokból eredhet, ami lehet például fűrészpor [3]. Az alapanyagköltség ennek köszönhetően igen kicsi.

A felsorolt előnyöknek köszönhetően jelentős fejlődés előtt álló, az ipar által egyre nagyobb mennyiségben alkalmazott kompozitról van szó. A PP-farost kompozit termelés, 2008-ban globálisan elérte a 992000 tonnát. Amíg a termelésnek körülbelül 70%-a Észak-Amerikában történt, addig Európában a termelés 20%-a zajlott le. Európában jelentős növekedésről beszélhetünk, hiszen 2003 és 2006 között évente körülbelül 23%-os növekedés volt megfigyelhető [4]. A farostot tartalmazó kompozitok egyik alkalmazási területe a kültéri burkolatok, korlátok készítése. Erre látható példát az 1. ábrán.



1. ábra: farost erősítésű kompozit egyik jellemző felhasználási területe [28]

Az 1980-as évek elejétől egyre inkább előtérbe kerültek a nanoméretű adalék- és erősítőanyagok kompozitipari alkalmazásai. A felhasznált nanorészecskék között is találhatóak a természetben előforduló fajták is. A rétegszilikátok alkalmazása lehetőséget ad az anyag mechanikai tulajdonságainak módosítására (valamint a tűzállóságot is növeli). A nano mérettartományban rendelkezésre álló rétegszilikát szemcsék által erősített kompozitok iránt az autóipar mutatja az egyik legnagyobb érdeklődést [5]. A szélesebb körben való elterjedést a rétegek szétválasztása akadályozza, aminek tökéletes megoldása kihívás elé állítja a kutatókat. A részecskék használatával a farostot tartalmazó kompozitok esetén is jelentős mechanikai tulajdonságnövekedést érhetünk el [6], ezzel kiterjesztve a felhasználási területet.

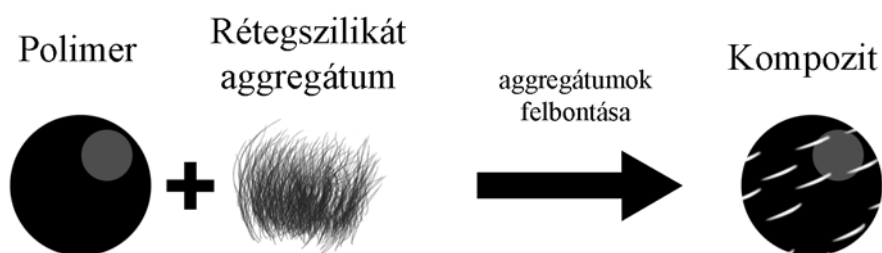
A dolgozatomban farost és rétegszilikát erősítésű hibrid kompozitokkal foglalkozom. A cél ezek fejlesztése és a használt rétegszilikát eloszlásának tökéletesítése. Ennek elérését üvegszál alkalmazásával próbálom elérni. Az üvegszál használata mellett, az üvegszál és rétegszilikát keverési sorrendjének a vizsgálatával foglalkozom, esetleges előrelépést segítő megoldások kidolgozása érdekében.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

Az irodalomkutatásom során először külön-külön mutatom be a rétegszilikát alkalmazásával elért eredményeket, majd a farost erősítésű kompozitok következnek, ezt követően ezek együttesével elért eredményeket ismertetem, majd áttekintem az üvegszál erősítésű PP kompozitokkal elért eredmények is. A szakirodalmi áttekintés során rávilágítok a szakma által feltárt problémákra, ezek lehetséges megoldására, amelyek segítségével a kutatásomhoz szükséges alapelveket lefektethetem.

2.1. Polimer rétegszilikát kompozitok

A rétegszilikát erősítésű kompozitok az 1980-as évek elején jelentek meg. A Toyota fejlesztői alkalmazták először az erősítés eme fajtáját. Usuki és társai [7] Nylon 6-ot alkalmaztak mátrixnak. Az így fejlesztett kompozitok a Toyota gépjárművek belső burkolatában jelentek meg először. Munkájuknak köszönhetően egyre szélesebb körben indultak el ilyen irányú kutatások. A nanokompozitok előállításának első lépése, hogy a rétegszilikátot alkalmassá kell tenni erősítésre. A rétegszilikátok természetes ásványok, amelyek rétegei erős kötással egymáshoz kapcsolódva aggregátumokat alkotnak. Az aggregátumok felbontásával hozható létre a kívánt erősítés, ezt a folyamatot egyszerűsítve az 2. ábrán láthatjuk.

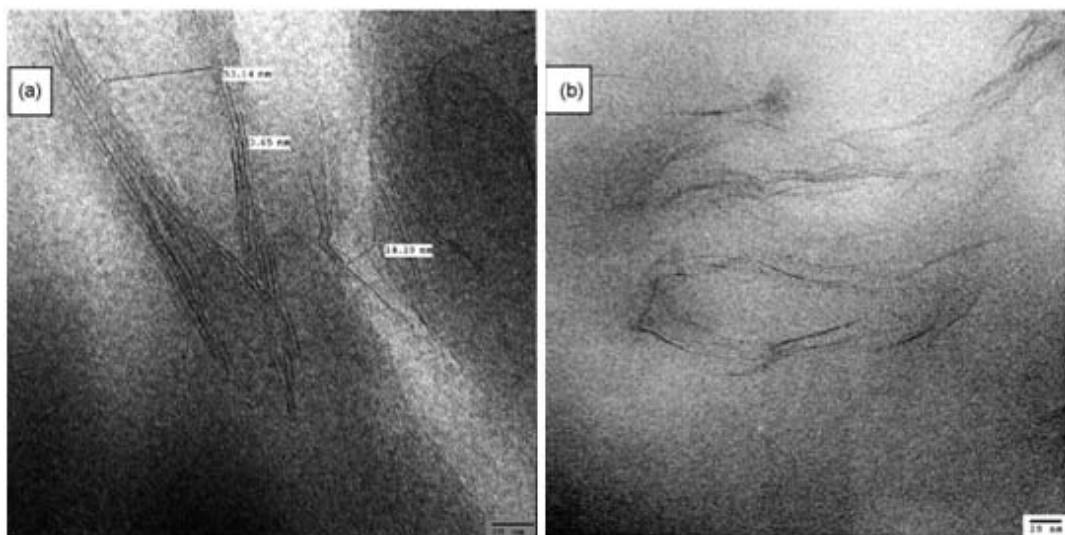


2. ábra: nanokompozitok előállításának folyamata

Az alkalmazhatóság másik problémája a mátrix anyag és az erősítő anyag közti kompatibilitás. A hidofil agyag és a hidrofób polimer alapállapotukban kapcsolatuk igen gyenge, ami kompozit létrehozásához nem elégséges. A kompatibilitás javításának egyik módja a rétegszilikát módosítása [8], ennek kivitelezésére a leggyakrabban a rétegek között elhelyezkedő Na^+ és Ca^{2+} ionok alkilammonium ionokra való cserélésével történik. Ezt a

folyamatot felületkezelésnek nevezik. A felületkezelés hatására a rétegszilikát rétegek között nő a távolság. Park és társai [9] egy tipikus rétegszilikátot, a montmorillonit-ot módosítottak dodecylammóniummal. A kezelés hatására a rétegek közti távolság 10,33 Å-ról 18,21 Å-re változott, ami közel 75% növekedésnek felel meg.

A módosított rétegszilikátokat ezek után alkalmazhatjuk mikro, vagy nanokompozitok létrehozására. Mikrokompozitokról beszélünk, ha a rétegszilikát aggregátumok feldolgozása során nem, vagy csak részben bomlottak fel. Nanokompozitok létrehozása során két ideális struktúráról beszélhetünk. Egyik ezek közül az interkalációval (beékelődés) létrejövő nanokompozitok, másik esetben pedig rétegek szétválasztásával létrejövő nanokompozitok. A második eseten a mátrixban a rétegszilikát egyedi rétegei találhatóak meg; míg az első esetben a rétegek közé a mátrixanyag csak néhány molekulája férkőzik be, azaz a rétegszilikát rétegek közötti vonzás nem szűnik meg teljesen. A két struktúra közötti különbség a 3. ábrán látható.



3. ábra: (a) interkalációs struktúra és (b) rétegszétválasztott struktúra transzmissziós elektronmikroszkópos képe [10]

A rétegszétválás, valamint az interkaláció elérésére számtalan kísérletet végeztek, tulajdonképpen minden nagyobb mennyiségben gyártott polimer mátrix esetén. Felületkezelés nélkül PP mátrix esetén egyik folyamat sem figyelhető meg, esetleg nagyon kis mértékben. A mátrix anyaghoz való kapcsolódás elősegítése érdekében segédanyagra van szükség. A kutatások során egyik legelterjedtebb használt anyag a maleinsav anhidriddel ojtott poliolefinok. Előnye ennek az anyagnak esetünkben az, hogy a farosttal is hoz létre kapcsolatot. Erre az áttekintésem során később térek ki.

A kutatások során megfigyelték, hogy a kristályosodás foka fordítottan arányosan hat az interkalációra és rétegszétválásra. A rétegszilikát rétegek közti távolság nő a kristályosodási (T_c) hőmérséklet növelésével. PP esetén a kristályosodási hőmérséklet növelésével valamint a rétegszilikát-tartalomcsökkentés hatására egyre több kapcsolat jön létre [11].

Kato és társai [12] kísérleteik során PE-g-MA adtak a polietilén (PE) kompozithoz. A kompozitot kétcsigás extruder segítségével 12 perces tartózkodási idővel készítették el. Az eredmény a montmorillonit teljes rétegszétválása lett. Ezt röntgen diffrakciós vizsgálattal támasztották alá, amely kimutatta, hogy a rétegek közti távolság elérte a 100 Å-öt. Ez a jelenség nem volt megfigyelhető a MA-nélküli esetekben. A rétegszilikát eloszlata a mechanikai tulajdonságokat javította. A húzási szilárdság közel 54%-al emelkedett 3 tömeg%-os rétegszilikát tartalom esetén.

PP esetén Hasegawa és társai [13] végeztek átfogó vizsgálatot. Hasonlóan kétcsigás extrudert alkalmaztak a folyamat során. Megfigyelték, hogy a PE-nel kapott szilárdsági adatok nem érhetőek el. A maleinsav anhidrid elősegítette a jobb diszperziót a mátrixban azonban a kész anyagnál nem jött létre teljes rétegszétválás. A kívánt eredmény létrehozása érdekében egy kétlépéses eljárást alkalmaztak. Első lépésként PP-g-MA-nel kerül összekeverésre a rétegszilikát, majd az így létrejött anyag kerül bekeverésre a PP-nel. Az eljárást hatásosnak találták, amely lehetőséget ad rétegszétválasztott struktúrájú polipropilén mátrixú rétegszilikát erősítésű kompozitok létrehozására.

Lertwimolnun és társa [14] a PP-g-MA hatását vizsgálataik a rétegszilikát diszperziójára a polipropilén mátrixban. Vizsgálat során belső keverőt és kétcsigás extrudert alkalmaztak. A PP-g-MA tartalmat egészen 30%-ig emelte. Mindkét eljárás során arra jutott, hogy a növekvő PP-g-MA tartalom egyre jobb eloszlást eredményez, valamint minimálisan növeli a rétegek közti távolságot. Az eloszlás növekedésének a maximumát körülbelül 25 tömeg% mellett figyelték meg.

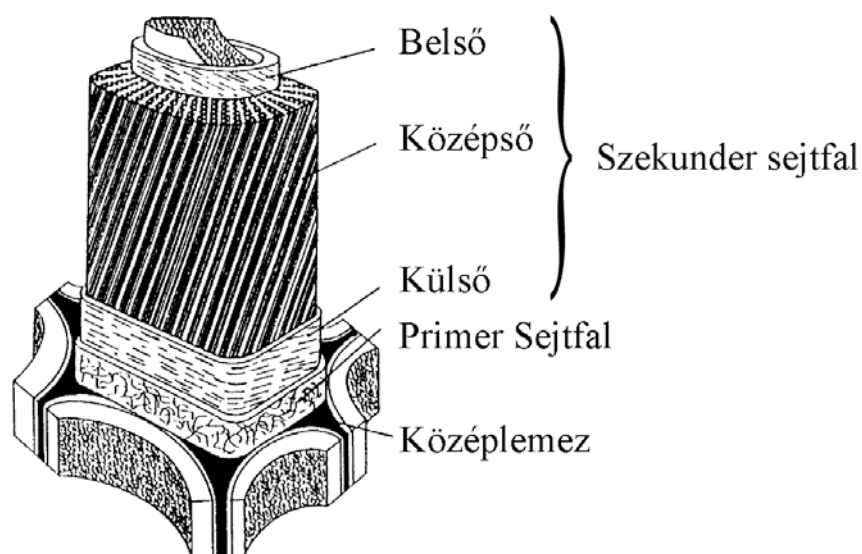
Y. Yang és társai [15] polipropilénhez 4 tömeg% montmorillonitot adtak. A mintadarabokat fröccsöntötték, az alapanyagot kétcsigás extruderrel hozták létre. A rétegszilikát hozzáadásával sikerült a kompozit ütőmunkáját kis mértékben növelni. 0°C hőmérséklet alatt a két anyag, a kompozit és PP értékei azonos ütéstűrést mutattak, azonban magasabb hőmérsékleten a rétegszilikáttal erősített kompozit javulást mutatott. Ez a javulás 20°C esetén elérte a 1 KJ/m² értéket.

A kutatások eredményei alapján elmondható, hogy a maleinsav anhidrid segítségével lehetséges kissűrűségű poliolefin mátrixú rétegszilikát erősítésű kompozitok létrehozása.

2.2. Természetes szálerősítésű polimerkompozitok

A természetes szálerősítésű kompozitok környezetbarát termékek gyártását teszik lehetővé. Hangsúlyozni kell azt is, hogy olcsó töltőanyagként szolgál. A Mercedes-Benz a 90-es évek elején már alkalmazott természetes szálerősítésű kompozitot ajtópaneljeiben [16]. A természetes szálakat forrásuk alapján három fő csoportra lehet osztani. Ez a három csoport a növényi, állati és ásványi eredetű szálak. TDK-m keretében a növényi eredetű, azon belül pedig lombos fa eredetű rostokkal foglalkozom.

A farostokra nem tekinthetünk úgy, mint az elemi szálakra, hiszen ez az erősítő anyag leginkább rostkötegekből áll. A rostokat szövetrendszerek, ezeket szövetek, a szöveteket pedig sejtek építik fel. A sejtfa alapegységei a kristályos karakterű cellulóz makromolekulák vagy cellulóz láncmolekulák, amik tulajdonképpen a sejtfa vázát alkotják. A párhuzamosan haladó (40-100 db) molekulák elemi fibrillát alkotnak. A fibrillák további kötegekbe rendeződnek, így létrehozva a mikrofibrillákat. A mikrofibrillák a sejtfa középső részében mutatott struktúrájának köszönhetően alkalmazhatóak a rostok erősítésre. A fibrillák és mikrofibrillák ebben a rétegben enyhén spirálisan, egymással párhuzamosan futnak. Ezt a szerkezetet a 4. ábrán figyelhetjük meg. Az ábrán áttekinthetjük, hogy a belső sejtfa 3 részre tagolható, ahol a belső és külső rétegekben a fibrillák és mikrofibrillák kevésbé orientáltak.



4. ábra: fa szöveteit alkotó sejtek felépítése [17]

A sejtet kívülről körülvevő primer sejtfalet rendezetlen mikrofibrillák alkotják. A primer sejtfalet között pedig az ún. középlemez található, ami a sejtek közötti tapadást hozza létre, ami tulajdonképpen egy ragasztóréteggént fogható fel [18].

A farostokat alkalmazhatjuk mind hőre lágyuló, mind pedig térhálós mátrixú kompozitok erősítésére. A farostot viszonylag jó szilárdság és merevség, valamint alacsony sűrűség jellemzi. Azonban hátrányos lehet a fent említett szerkezet miatt is, hogy mechanikai tulajdonságai nem konstansak, ezért nehéz összehasonlítani egyéb hagyományos szálakkal. A mechanikai tulajdonságok függnak a fát növekedése során ért környezeti hatásoktól, a fa életkorától és az éghajlattól [19].

A farostok mechanikai tulajdonságait a természeti körülmények mellett, a feltárás módja is befolyásolja. A farostfeltárás módjait az évezredek tapasztalattal rendelkező papíripar kísérletezte ki. A feltárás célja a farost fatestből történő kinyerése. A feltárásnak alapvetően két fajtáját különböztetjük meg. Az egyik a kémiai, a másik pedig a mechanikai feltárás. A feltárás módja jellemzően kihatással lehet a farost szerkezetére és méretére. Míg a kémiai eljárás során a rost mérete nem változik, addig kémiai felépítése megváltozhat. A kémiai feltárás keretein belül kettőt különböztetünk meg: szulfátos és szulfitos eljárás. Ezek a vegyületek a kötést döntően felelős lignint oldják ki az alapanyagból. A mechanikai rostfeltárási eljárások között is meghatározhatunk két alapvetőt: az egyik a darálás, a másik pedig a finomörlés. A mechanikai feltárási folyamatok során hőbevezetéssel és dinamikus terhelés segítségével lágyítják a lignintartalmat. Az így kapott szálak mérete nagyobb eltérést mutat, ezért különböző finomság osztályokba sorolják őket. A mechanikus eljárás során nem távolítják el a lignint, tehát a kapott rostok merevebbek [20].

A farost-erősítésű kompozitok esetén figyelembe kell venni, hogy a szálak és a mátrixanyagok rossz összeférhetőséget mutatnak, ahogyan láthattuk ezt a rétegszilikátok esetében, így itt is gyenge kötést eredményez. A kívánt felületi adhézió létrehozásának érdekében különböző felületi kezeléseket alkalmazhatunk. Megkülönböztetünk fizikai, valamint kémiai felületkezelést.

A fizikai eljárások:

- *Plazmakezelés, koronakezelés*

A kezelés során a szálak felületi energiáját növelik. A használt gázoktól függően különböző hatások érhetőek el.

- *Elektronsugaras kezelés*

A kezelés lehetőséget ad különböző szálerősítések és szintetikus mátrixok összekapcsolására. A kezelés segítségével kémiai kötés létesülhet a szálak és a mátrixok között az ojtott oldalláncokon és a térhálókötéseken keresztül [21]. Czvikovszky és társai [22] elektronsugárzást valamint monomerek és oligomerek reaktív keverékét alkalmazva arra az eredményre jutottak, hogy a kezelés a kompozit szilárdságát, valamint modulusát is növelte.

A kémiai eljárások:

- *Ojtásos kopolimerizáció*

A kémiai felületkezelés legelterjedtebb fajtája, vizsgálataim során ezt a felületkezelést alkalmazom, mivel a rétegszilikáttal is kapcsolatba lép és annak felületi adhézióját javítja. Erre az eljárásra a felsorolás után bővebben kitérek.

- *Metil-csoportokat tartalmazó vegyületekkel való kezelés*

A cellulóz szálakkal a metil csoportokat tartalmazó vegyület csoport ($-\text{CH}_2\text{OH}$) kovalens kötést hozhat létre, vagy hidrogénkötést alkot.

- *Izocianáttal történő kezelés*

Az izocianát a cellulóz hidroxil csoportjával kovalens, a polimer mátrixszal Van der Waals kötést alakít ki, így létrehozva felületi adhéziót. A mechanikai tulajdonságok javulnak segítségével.

- *Triazinnal történő kezelés*

A kezelés hatására a nedvesség felvétel csökken.

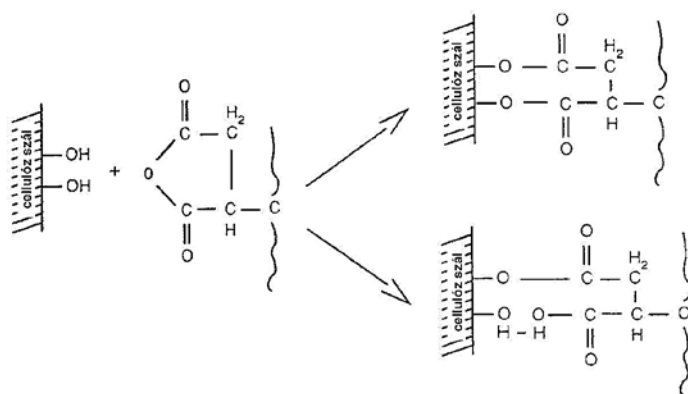
- *Szilánkezelés*

Nedvesség felvétel csökken, valamint javulnak a mechanikai tulajdonságok.

- *Acetilezés*

Főleg a nedvesség felvételét csökkentő kezeléstről van szó.

A kémiai felületkezelések között a legelterjedtebb módszer a poliolefinok ojtásos kopolimerizációja. Ezt az eljárást a kutatások során is előszeretettel használják. Poliolefin mátrixú kompozitok esetén, farost erősítés alkalmazásakor igen hatékony adalékanyag a maleinsav anhidriddel ojtott polietilén (PE-g-MA), illetve polipropilén (PP-g-MA). A maleinsav anhidriddel ojtott polipropilénnel kezelve a cellulóztartalmú szálak és a mátrix határfelületén kovalens kötések alakulnak ki. Az előbb említett reakció mechanizmusát a 5. ábra szemlélteti. A kialakuló kapcsolatnak köszönhetően a farost és mátrix anyag között javul az adhézió, aminek eredményeként már erősítési célokra is használható a farost.

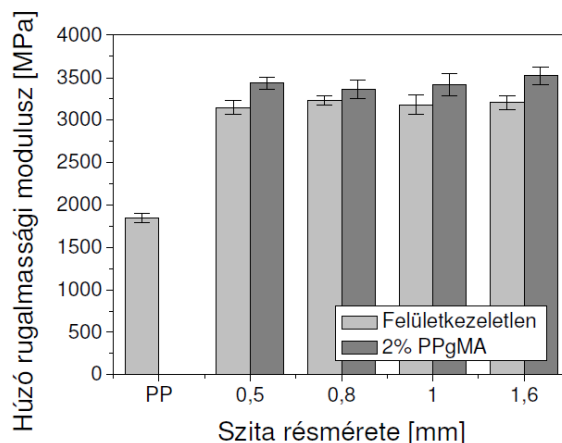


5. ábra: a maleinsavval ojtott polimer addíciójának reakciósémája [19]

Kocsis [23] mérései során bemutatta, hogy a felületi kezelés nélkül a kompozit húzószilárdsága a száltartalom növekedésével folyamatosan csökken. Ez eléri a 30%-os csökkenést 40 tömeg%-os farosttartalom esetén. Mindössze 2 tömeg% PP-g-MA alkalmazásával a kompozit húzószilárdság értéke közel azonos értéken tartható a mátrixéval. Azonban ez a tendencia nem figyelhető meg a húzó rugalmassági modulus esetén, a felületi kezelő anyaggal kezelt mátrix javulást mutat, igaz ez csak kismértékű.

Kutatásai során továbbá rávilágított a felületi kezelő anyag mellett a rostok hosszának fontosságára is. A farost hosszának csökkenése a mechanikai tulajdonságokra is kihatással van. A rostokat különböző méretek szerint osztályozta, a rostok szétválasztása szitával történt. Megfigyelhető a különbség az egy szitálás és két szitáláson átesett rostok esetén is. Ebben az esetben a két szitáláson átesett rostok jobb tulajdonságot mutattak, ez betudható a mérettartomány kisebb szórásának. A farost erősítésű PP kompozit felületi kezelő anyag hozzáadása esetén a húzószilárdsági értékek esetén nem mutatott változást, esetleg kismértékű csökkenést figyelt meg, két szitálás esetén azonban kismértékű növekedés tapasztalt a rostok hosszának növekedésével párhuzamosan. A húzó rugalmassági modulus esetén ez a változás nem figyelhető meg, az értékek nem sok különbséget mutatnak.

Azonban látható, hogy a farost hozzáadása jelentősen növeli a húzó rugalmassági modulus értékét, amelyet a 6. ábra mutat be.



6. ábra: Húzó rugalmassági modulus értékének változása farost hosszának függvényében, 40 tömeg% farosttartalmú PP kompozit esetén [23]

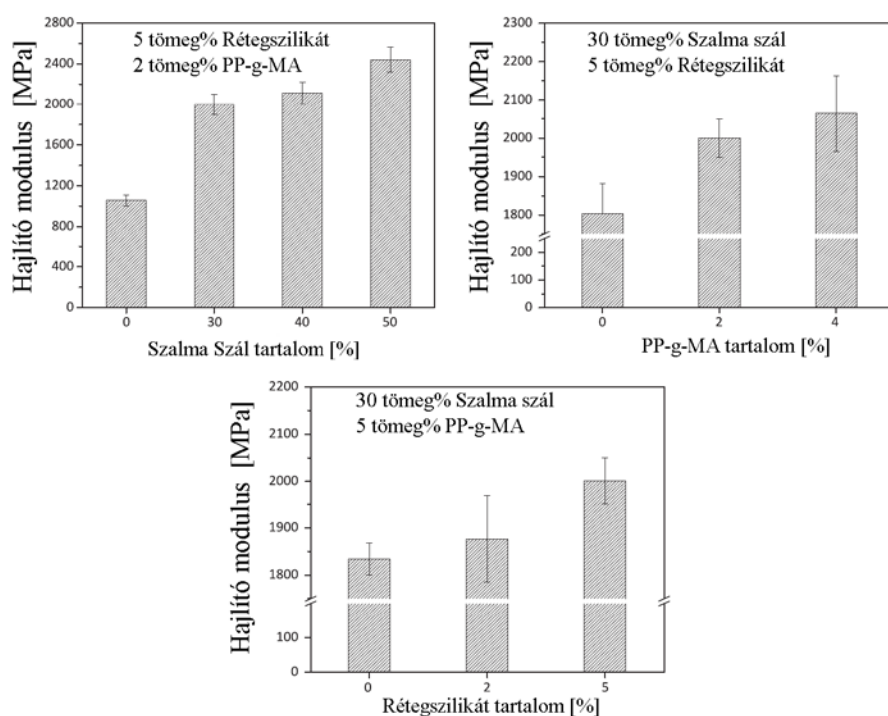
P. Nygård és társai [24] farostokkal erősített PP kompozitokat hasonlítottak össze. Az összehasonlítás alapja az erősítő anyag formája volt. Három formáját választották az erősítő anyagnak, a falisztet, a farostot és a cellulóz szálát. Kutatásuk rámutat arra, hogy az erősítés mértéke nagyban függ az alkalmazott rost minőségétől.

Vizsgálataikat 50 tömeg% rost tartalommal végezték. A kompozitba 5 tömeg% felületi adhéziót elősegítő PP-g-MA-t keverték. Az így előállított alapanyagból készült próbatestek segítségével vizsgálták a szakítószilárdságot, húzó rugalmasság moduluszt, szakadási nyúlást, egyes esetekben pedig kitértek az ütőmunkára is. A húzó rugalmassági modulus esetében előzőleg megismert eredményekhez hasonlóan, a farost erősítő anyag hozzáadása jelentősen növeli ezt az értéket. Faliszt használata során 4250 MPa értéket kaptak, farost esetén 3966 MPa lett az eredmény, cellulóz alkalmazásával pedig 4446 MPa kaptak, míg a tiszta PP 1369 MPa értéket adott. Tehát a szál minősége némileg befolyásolta az értéket, de alapvetően elmondható, hogy egy nagyságrendben mozog minden szál esetében. A szakító szilárdságnál a szál minőségének javulása a kapott eredményekben is megmutatkozik, hisz a tiszta PP 34 MPa-os átlagértéket mutatott addig a többi anyag rendre, a faliszt esetén 41 MPa, farost esetén 56 MPa, cellulóz szál esetén pedig 60 MPa eredményt ért el a kompozit. Jól látható, hogy a szakító szilárdság cellulóz szál alkalmazásával már közel kétszeresére növelhető. A létrehozott kompozitok szakadási nyúlása 1-3 % között mozgott. Míg a szakító szilárdságot és húzó rugalmassági moduluszt a hozzáadott farost növelte addig az ütőmunkát jelentősen csökkentette. A 70 MPa-os értékről a faliszt esetén 8 MPa, a farost esetén 15 MPa-ra, cellulóz szál esetén pedig 17 MPa-ra esett vissza.

2.3. Természetes szál és rétegszilikát erősítésű hibridkompozitok

A természetes szál és nanorétegszilikát erősítésű hibridkompozitok kutatása a két alapanyag pozitív tulajdonságainak egyesítése céljából indult meg. A rétegszilikátokról megtudhattuk, hogy a mechanikai tulajdonságokat növelik, és igen kis mennyiség szükséges belőlük. A természetes szálak, rostok a mechanikai tulajdonságot megfelelő kezelés esetén nem rontják, a húzó rugalmassági modulust pedig kis mértékben növelik. Azonban talán legfontosabb ok alkalmazásukra, hogy igen olcsó töltőanyagként alkalmazhatóak. Együttes alkalmazásukkal kapcsolatban is születtek publikációk. A két típusú erősítőanyag egy időben történő alkalmazásának az alapja az azok között lévő lényeges méretkülönbségből adódik, hiszen a hagyományos szálerősítés mellett a szálak között lévő mátrixanyag tulajdonságait a rétegszilikátok tovább módosíthatják.

Ravindra és társai [25] polipropilén mátrixú hibridkompozitokat állítottak elő. Az erősítőanyagként montmorillonitot, természetes szál gyanánt pedig búzaszalmát alkalmaztak. A felületi adhéziónövelésére PP-g-MA-t alkalmaztak. Kutatásaik során a hibridkompozitot kónikus kétcsigás extruderrel állították elő. A kész granulátumból a próbatesteket fröccsöntéssel készítették. Megfigyelték, hogy mind a szalma, mind a rétegszilikát mennyiségének növelése a hajlító modulus növekedésével járt. A kutatások főbb eredményeit a 7. ábrán mutatom be.



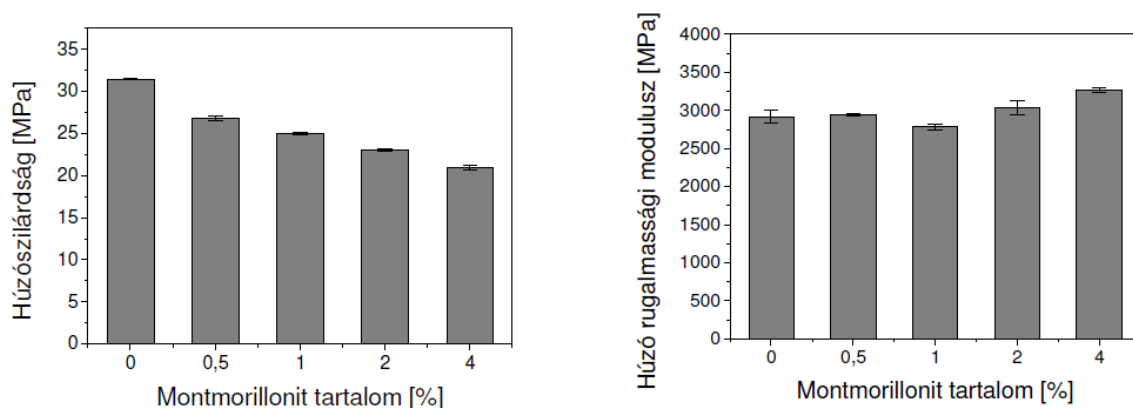
7. ábra: Hajlító modulus változása szalma szál, rétegszilikát valamint PP-g-MA tartalom függvényében [25]

A modulusban 50 tömegszázalék szalma alkalmazásával közel 1500 MPa-os növekedést, míg 5 tömegszázalék rétegszilikát alkalmazásával 150 MPa-os növekedést értek el a töltőanyagok nélküli esetekhez képest.

A kompozit előállításánál során a szalmaszálak átlagos hossza 515µm -ről 437µm -re változott, ez körülbelül 15% csökkenést jelent. A rétegszilikát esetén megfigyelték, hogy kis mértékű interkaláció jött létre, ezt a hajlító modulus értékei is jól mutatják.

A mechanikai tulajdonság javulása mellett szót kell ejteni a vízfelvételéről. A PP alapanyag csak igen kis mennyiségű víz felvételére képes, de ez megváltozik a hibrid kompozit létrehozásakor. Mind a rétegszilikát, mind a szalmaszál tartalom növeli az anyag vízfelvételi képességét. A vízfelvétel értékét azonban a PP-g-MA alkalmazása csökkenti, ezzel jó hatással van az anyag eme tulajdonságára.

Kocsis és társai [23] farost erősítésű kompozit anyagok kutatása során kitértek montmorillonitot tartalmazó hibridkompozitokra is. Kutatásuk során a próbatesteket szintén fröccsöntötték, amihez a granulátumot kétcsigás extruderrel állították elő. A rétegszilikát hatását változatlan farost és PP-g-MA mellett vizsgálták. A kompozit 40 tömeg% farostot és 2 tömeg% PP-g-MA tartalmazott. Méréseik során a növekvő montmorillonit tartalom a hajlító szilárdság értéket csökkentette. Ez megfigyelhető a 8. ábrán.



8. ábra: Montmorillonit tartalom hatása a húzószilárdságra és a húzó rugalmassági modulusz [23]

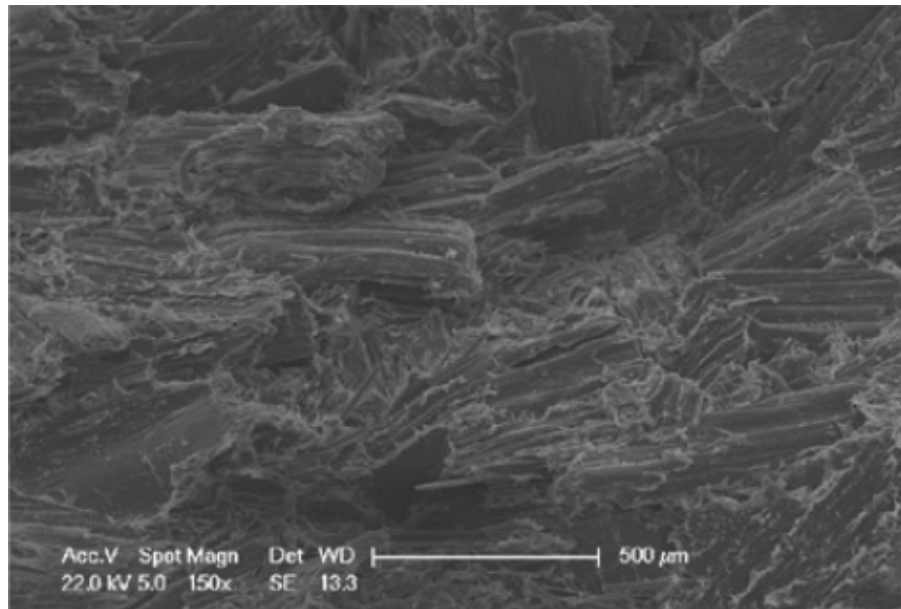
Ez a csökkenés elérte a 30%-ot 4 tömeg%-os rétegszilikát tartalom esetén, ezt a lemezek nem megfelelő tapadása, illetve a csúsztató hatásnak tulajdonították. A hajlító rugalmassági modulus esetén nem történt érdemleges változás.

2.4. Üvegszálerősítésű polipropilén

Az üvegszál a kompozit technológiában már régóta jelen van. Számos területen találkozhatunk a klasszikus üvegszálás erősítésű kompozitokkal, ahol a mátrix anyagát valamilyen gyanta, többnyire poliészter tölti be. Egyszerű felhasználásuknak köszönhetően a sport és vitorlás hajók egyik közkedvelt alapanyagává vált. Azonban az üvegszálat alkalmazhatjuk thermoplasztikus mátrixban is, ami esetünkben polipropilén. A hőre lágyuló mátrixú kompozitok esetén is beszélhetünk hosszú szálerősítésről és rövid szálerősítésről. Kutatásom során a rövid szálak termékekkel fogunk foglalkozni, hiszen így vagyunk képesek a szálakat elkeverni az egyéb erősítőanyagokkal. A rövid, 2-5 mm-es üvegszál hosszúság is elegendő lehet, hogy jelentős növekedést érjünk el a szilárdság terén. Thomason és társai [26] az üvegszál hosszának és tömegszázalékának hatását vizsgálták a PP kompozit tulajdonságaira. A mintákat fröccsöntve állították elő, amihez a kompozit granulátumot egycsigás extruderrel készítették. A két eljárás során a kompozithoz hozzáadott üvegszál töredezett. Minél több üvegszálat tartalmaz a kompozit, az előállítás során egyre nagyobb mértékben töredezik és a végtermékben egyre rövidebb szálakat kaptak. Méréseik során az 50 tömeg% tartalom esetén a közel 2 mm szálak 1 mm-re rövidültek. Az üvegszálak és a mátrix közötti kapcsolat javításának céljából Polybond 3200-as tapadást segítő adalékot adtak. A szálerősítés hatására a szakító szilárdság és modulus, valamint a hajlító szilárdság növekedett, míg a szakadási nyúlás csökkent. A húzó rugalmassági modulus a szál hozzáadásával és annak tömegszázalékának növelésével 1,6 GPa-ról egészen 10 GPa-ra növekedett 40 tömeg% üvegszál esetén. A szakító szilárdság is növekedett, hasonlóan az előző esethez, 40 tömeg% esetén elérte a 100 MPa-os értéket, míg szál nélkül az anyag körülbelül 30 MPa-t teljesített. A szakadási nyúlás értéke magas szál tartalom esetén egészen 2%-ig esett vissza.

Számos kutatást végeztek üvegszál és farost erősítésű hibridkompozitok készítésével kapcsolatban is. Valente és társai [27] üvegszálat és falisztet alkalmaztak erősítőnek. A hibridkompozitok mátrix anyagának a polipropilént illetve polietilént választották. Kutatásaik során alkalmaztak szűz, valamint újrahasznosított üvegszálat is. Az általuk létrehozott kompozit töretfelületének SEM felvétele a 9. ábrán látható. A mintadarabokat préselve állították elő, a kész munkadarabokat hajlításnak vetették alá. Polietilén esetén az eredményeik megmutatták, hogy a farost/üvegszál hibridkompozit nem mutat jelentős javulást a tisztán 20 tömeg% farostot tartalmazó kompozithoz képest.

A hajlító rugalmassági modulus esetén azonban kisebb ugrás figyelhető meg, azaz üvegszál esetén egy 0,5 GPa növekedés érhető el 10 tömeg% üvegszál hozzáadásával, míg 20 tömeg% esetén ez már elérte az 1 GPa-os növekedést. PP esetén ez a tendencia nem figyelhető meg. Az üvegszál hozzáadása a rendszerhez nem javította a hajlító szilárdságot, míg a modulus értéke itt igen kis mértékben növelte.



9. ábra: farosttal és üvegszállal erősített PP mátrixú hibridkompozit [27]

2.5 Szakirodalom kiértékelése, célkitűzés

Az irodalomkutatásom rávilágított a farost erősítésű kompozitok fejlesztésének fontosságára. Számos lehetőség kínálkozik ezen anyagok fejlesztésére. Ezért is kutatásom célja a polipropilén mátrixú, farost és rétegszilikát által erősített kompozitok fejlesztése, minél jobb mechanikai tulajdonság elérése. A szakirodalomi áttekintés feltárta előttem, hogy a legfontosabb feladat a megfelelő adhézió létrehozása, valamint a rétegszilikát megfelelő eloszlása a mátrixban. A legtöbb kutatás foglalkozott a felületi tapadás vizsgálatával. A felületi adhéziót mind a rétegszilikát, mind a farost esetében növeli a maleinsavval ojtott polipropilén hozzáadása. Ezt igazolják Ravindra [25] kutatásai is. A megismert eredményeknek köszönhetően esett a választásom munkámhoz a maleinsav anhidridre. A másik fontos feladat a rétegszilikát eloszlása. Évek alatt többféle eljárást kidolgoztak, amely több-kevesebb sikerrel el is éri a célját. Ilyen például Hasegawa [13] kutatása, aki első lépésként PP-g-MA-ba keverte a rétegszilikátot. Dolgozatom során ezért

kutatom a rétegszilikát diszperzióját segítő megoldást. Célom a megfelelő elosztatás elérése, azaz az aggregátumok felbontása. Ezért első lépésként szükséges volt meghatározni, hogy milyen anyag, esetleg eljárás segítségével lehet ezt a hatást elérni. Az üvegszálra esett a választásom, ennek oka, hogy az iparban jelentős múlttal rendelkezik ez az alapanyag. Az üvegszál mátrixanyagban növeli az ömledéken belüli belső nyíróerőt, tehát ezzel elősegítheti a részecskék jobb elosztatását. Ezt a hatást növelheti az is, hogy az üvegszál növeli a belső nyomást.

Azonban figyelemmel kellett lennem arra is, hogy a hibridkompozit esetén a különféle töltő anyagok egymást akadályozhatják, esetleg egyes előnyös tulajdonságaikat elveszíthetik. Ilyen probléma a felületi adhézió is, amit mind a rétegszilikát, mind a farost esetén az irodalomból megismert módon növeli a maleinsavval ojtott polipropilén hozzáadása. Negatív hatásként hathat a farost és a rétegszilikát keverése, hiszen a farostok réseibe beékelődve az elosztatás nehezebb. Az alapproblémák felvetésének köszönhetően jutottam arra az elgondolásra, hogy a hibridkompozit alapanyag gyártásának egy lépcsős folyamatát két lépcsőre bontom, azaz nem egy extrúziós folyamat alatt alakítom ki a végleges összetételt. A polimertechnikában már egyébként is ismert eljáráshoz folyamodtam, ami nem más, mint hogy egy anyag tulajdonságait egy mesterkeverék megfelelő mennyiségének hozzáadásával változtatjuk meg. Tehát egy mester keverék gyártását tűztem ki célul. Ezt a keveréket később hozzáadva a farost erősítésű kompozithoz elérhető a kívánt összetétel és remélhetőleg a megfelelő erősítés is. Esetemben ezt a mester keveréket nagyobb üvegszál tartalommal kívánom előállítani így növelve az ömledéken belüli nyíróerőt és remélhetőleg elérve ezzel a jobb elosztatást, azaz a nano mérettartományú szemcsék jelenlétét a kompozitban. Az azonos hőhatások, és degradáció érdekében a mesterkeverékkel kevert farost erősítésű polipropilén anyagot a fröccsöntő csigája által kívánom előállítani, ezzel megtartva azt a fontos szempontot is, hogy az ipar által is alkalmazható eljárásban sikerüljön előállítani a megfelelő anyagokat.

Tehát dolgozatom célja:

- Az egy-egy erősítővel elérhető eredmények és azok együttes használata során fellépő hatások vizsgálata
- Keverési sorrendek vizsgálata, avagy a mesterkeverékes hibridkompozit előállításának lehetséges előnyeinek keresése

3. Felhasznált anyagok és berendezések

Ebben a fejezetben bemutatom a kísérletek során alkalmazott anyagokat, a belőlük elkészült kompozitok előállításának módját, valamint a kész próbatesteken elvégzett mérési eljárásokat, gépeket.

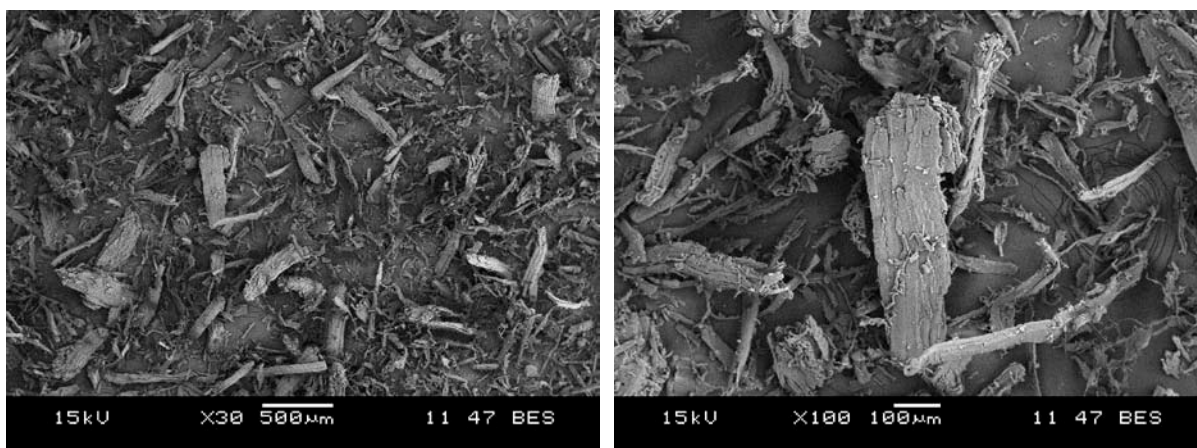
3.1. Anyagok ismertetése

Mátrix anyag

Mátrixanyagként a TVK által gyártott polipropilén homopolimer használtam (TIPPLEN H 388F). Sűrűsége $0,9\text{--}0,91\text{ g/cm}^3$, MFI értéke 9 g/10 perc ($2,16\text{ kg}$, $230\text{ }^{\circ}\text{C}$), ezt az alapanyagot a gyártó extrúzióhoz ajánlja.

Farost

A kompozitok előállításánál a J. Rettenmaier & Söhne által előállított FIBROCEL EFC 1000-t alkalmaztam. Az előállítás során kis mértékben megváltozik a farostot alkotó elemek aránya, ami így esetemben : 50-75% cellulózt, valamint 25-35% lignint jelent. Rostok jellemző mérete $70\text{--}350\text{ }\mu\text{m}$ között található. Az alapanyag jellemző térfogati sűrűsége pedig $0,075\text{--}0,18\text{ g/cm}^3$ között mozog.



10. ábra: farostról készült SEM felvételek

Rétegszilikát

Kompozitjaim elkészítéséhez a Nanofil SE 3010 rétegszilikátot alkalmaztam. A por formájú rétegszilikát térfogati sűrűsége $0,45\text{ g/cm}^3$. A rétegszilikát jellemző mérete $10\text{ }\mu\text{m}$ körül alakul.

Üvegszál

Általam használt üvegszál felületi kezelése PP-hez történt. Átlagos hossza 5 mm volt, sűrűsége pedig $2,25\text{ g/cm}^3$.

Kompatibilizáló szer

A farost és rétegszilikát tapadásának növelése érdekében a Normann Rassmann Hungária által forgalmazott maleinsav anhidriddel ojtott polipropilént alkalmaztam. A Scona TPPP 8012 FA-t a gyártó alapvetően üvegszálhoz ajánlja, de a kutatások eredményei megmutatták, hogy mind farosthoz, mind pedig a rétegszilikát esetén is hatásos. A por 0,9% ban tartalmaz maleinsav anhidridet. MFI értéke 50-100/10perc között mozog (190°C, 2,16kg).

3.2. Kompozitok előállítása

A kompozitok előállítását extrúziós technológiával kiviteleztem. A felhasznált farostot a feldolgozás előtt minden esetben 80°C-on, 4 órán keresztül szárítottam. A megfelelő mennyiségű anyagok összemérése és fizikai keverése után, az alapanyag előállítását Labtech ikercsigás extruderrel végeztem. A csigák forgási sebessége 12 ford./perc volt. A zónák hőmérséklete rendre (a behúzó zónától kezdve a szerszám felé): 180-180-185-185-190-195-195-195-195-200-200-200°C.

A granulátum Labtech LZ-120/VS típusú granuláló berendezéssel készült, anyagtól függően 2,5-3,5 mm méretű granulátumok készültek.

A keverékek fröccsöntése Arburg Allrounder Advance 370S 700-290 fröccsöntő gép segítségével történt. A farostot tartalmazó granulátumok szintén szárításon estek át feldolgozás előtt. Ez esetben is 4 órán keresztül 80°C-on történt.

A fent említett módszer segítségével számos kombinációját előállítottam a kompozitoknak. A keverési sorrend meghatározásához szükséges alapanyagokat állítottam elő. Az előállított anyagkombinációk jelölése és különböző összetevők aránya a 11. ábrában láthatóak.

Megnevezés	Polipropilén [tömeg%]	Farost [tömeg%]	Üvegszál [tömeg%]	Rétegszilikát [tömeg%]	MA [tömeg%]
PP	100	-	-	-	-
PP/2NC	98	-	-	2	-
PP/10GF	90	-	10	-	-
PP/30WF	70	30	-	-	-
PP/30WF/2NC/2MA	66	30	-	2	2
PP/30WF/10GF/2MA	56	30	10	-	2
PP/30WF/10GF/2NC/2MA	56	30	10	2	2
PP/30WF/2MA/Mester	56	30	10	2	2
Mester	65	-	29	6	-

11. ábra: előállított kompozitok összetétele

3.3 Vizsgálati módszerek

Az elkészült kompozitokat különböző méréseknek vetettem alá. Végeztem rajtuk kvázistatikus, valamint dinamikus mechanikai vizsgálatokat. A vizsgálatok megkezdéséig a próbatestek MEMMERT HCP153 típusú klímaszekrényben kerültek elhelyezésre. A tárolás állandó 25°C-os hőmérsékleten és 50% páratartalmon történt. Farost tartalmú és tiszta polipropilén próbatestek esetén vízfelvételt is mértem. A mechanikai vizsgálatok során keletkezett töretfelületeket pásztázó elektronmikroszkóppal elemeztem.

Mechanikai vizsgálatok

A mechanikai vizsgálatokat a következőekben leírt módokon végeztem el. Szakítóvizsgálat során az erő-elmozdulás diagramot regisztráltam és ezek alapján számoltam húzószilárdságot, valamint húzó rugalmassági moduluszt. A húzószilárdságot az 1.-es képlet segítségével számoltam ahol a és b a próbatest kezdeti keresztének méretei.

A mérést Zwick Z020 típusú univerzális szakítógépen végeztem el. A vizsgálatok szobahőmérsékleten történtek 20 mm/perc szakítási sebességgel. A mérést minden anyagtípus esetén 5 próbatesten került kivitelezésre.

A hárompontos hajlítóvizsgálatok is a fent említett gépen hajtottam végre. A hajlítóvizsgálatok során a kompozitok határhajlító feszültségét valamint hajlító rugalmassági modulusát határoztam meg. A próbatestek hajlítását 7 mm-es értékig végeztem, a vizsgálati sebesség 5 mm/perc volt. Jelen esetben is 5 próbatestet használtam minden keverék esetén.

Az ejtő dárdás vizsgálat során szabványos 80 x 80 mm-es próbatesteket alkalmaztam. A vizsgálataimhoz Ceast Fractovis típusú számítógép vezérlésű ütőműt használtam, a 20 mm-es átmérőjű dárda 23,62 kg tömeggel rendelkezett. A mérés során regisztráltam, $E_{\text{totál}}$ értékét, ennek segítségével számoltam az $E_{\text{perforációs}}$ energia értékét. Az $E_{\text{totál}}$ a behatolástól az átszakadásig létrejött energia.

Mikroszkópos vizsgálatok

A mechanikai vizsgálat során létrejött töretfelületet pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével elemeztem. Ezáltal feltártam a gyártás során létrejött mikroszerkezetet, a határfelületi adhéziót, és vizsgáltam a rétegszilikát keveredésének minőségét. A vizsgálat előtt a minták felületét arany-palládium ötvözzel vontam be a JEOL JFC-1200 aranyozó-

berendezés segítségével. Az aranyozás célja a felületek vezetővé tétele, az eljárás célja a minta töltődésének elkerülése. Az elemzés elvégzésére JEOL JSM 6380LA pásztázó elektronmikroszkópot használtam.

Vízfelvétel vizsgálatok

A vizsgálat során egyes kompozitok vízfelvételi görbéjét határoztam meg. A vizsgálat során a próbatesteket először 80°C-on, 4 órán át szárítottam. Szárítás után tömegüket lemértem majd vízfürdőbe helyeztem és adott időközönként regisztráltam a próbatestek megváltozott tömegét. A mérítést követően 0,5; 1; 2; 4; 8; 24; 48 óra elteltével mértem a tömegeket. A vízfelvétel meghatározása során minden egyes anyagtípus esetén 5 próbatestet vizsgáltam.

4. EREDMÉNYEK KIÉRTÉKELÉSE

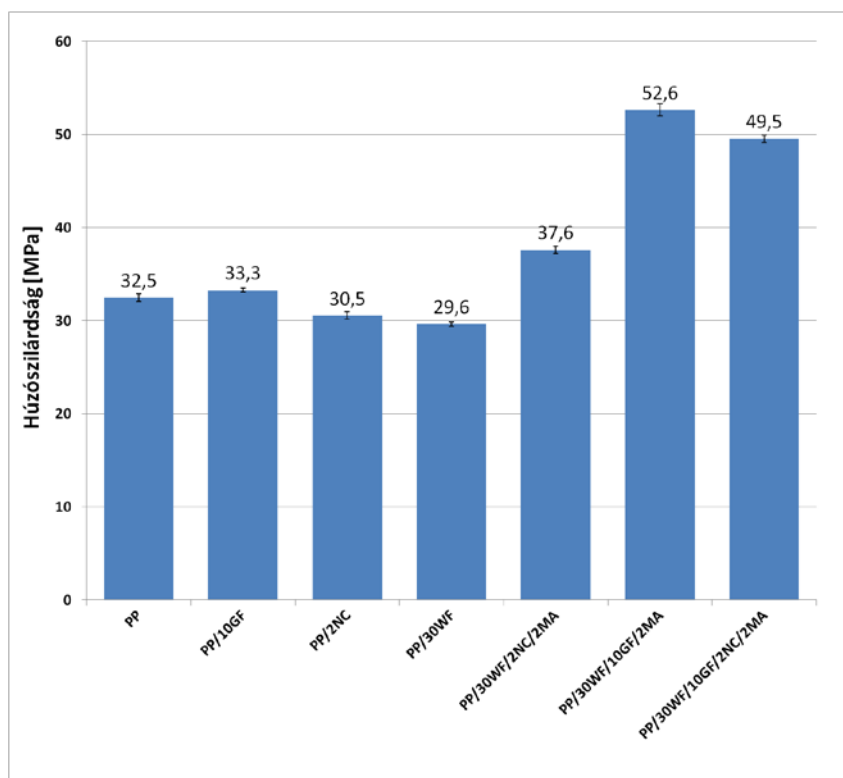
A kutatásomhoz egy keveréket választottam ki a lehetséges kombinációkból. Ezt az anyagot ezután alapos vizsgálatoknak vetettem alá. A választott anyag a PP/30WF/10GF/2NC/2MA volt. Ez a keverék 30 tömeg% farostot, 10 tömeg% üvegszálát, 2 tömeg% rétegszilikátot és 2 tömeg% PP-g-MA tartalmaz. A vizsgálataim során vizsgáltam az egyetlen erősítőanyagot tartalmazó kompozitokat, valamint különféle hibridkompozitokat, továbbá a keverési sorrend hatására mutatok rá.

4.1. Mechanikai vizsgálatok

Húzó vizsgálatok

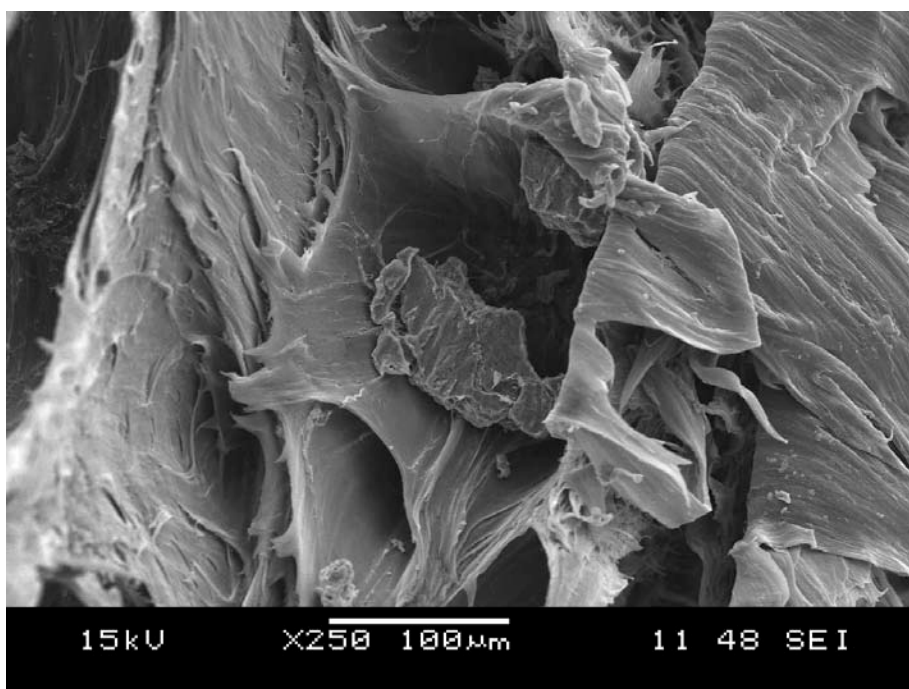
A húzó vizsgálatok során összevetettem egyes erősítőanyagok hatását valamint a keverési sorrend hatását a húzószilárdságra valamint a rugalmassági modulusra.

A 12. ábrán megfigyelhetjük az egyes erősítőanyagok hatását a húzószilárdságra összehasonlítva a hibridkompozitok által elért eredményekkel.



12. ábra: erősítők hatása a húzószilárdságra (számszerű eredmények a M1 táblázatában)

Megfigyelhető, hogy az eredmények korrelálnak az irodalomkutatás során feltártakkal, azaz a farost hozzáadása kismértékben csökkenti a húzószilárdságot a mátrix anyaghoz képest. Ez valószínűleg a nem megfelelő felületi adhéziónak köszönhető. A farost hozzáadása eredményeképpen a szakadási nyúlás jelentősen csökkent a mátrix anyaghoz képest (14. ábra). Beláthatjuk, hogy a farost önmagában csak töltőanyagként alkalmazható. A rétegszilikát hozzáadása nem rontotta az anyag húzószilárdságát, sőt kis mértékben növelte, de belátható, hogy az aggregátumok felbontása nélkül csak kismértékben hat pozitívan a húzószilárdságra. Az aggregátumok az extrúzió során nem képesek felbomlani; az eredményt a 13. ábrán láthatjuk.

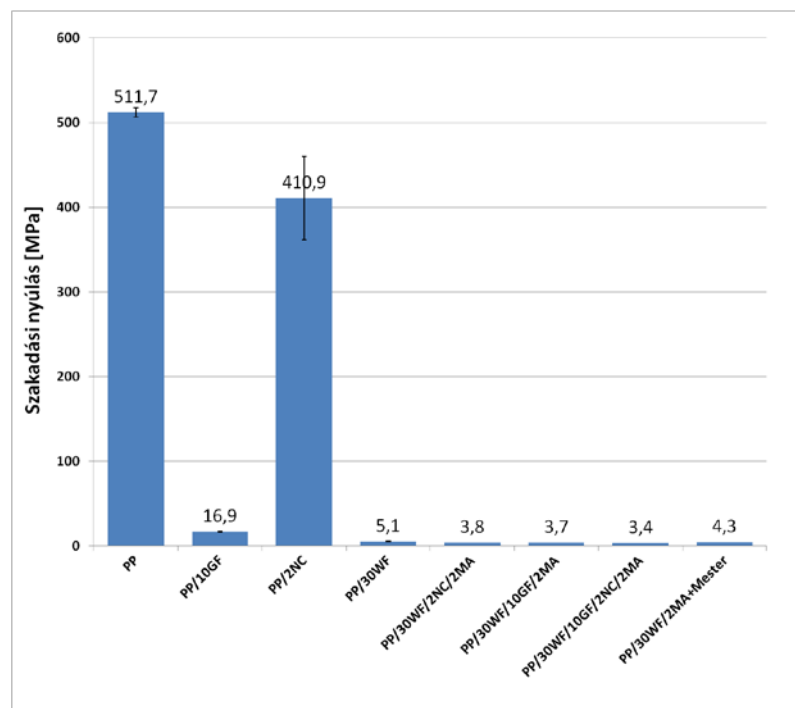


13. ábra: PP/2NC kompozit szakításakor létrejött töretfelület SEM felvétele

A rétegszilikát esetén a szakadási nyúlás nem csökkent, a montmorillonit együtt dolgozott a mátrixszal. A megnyúlások a 14. ábrán követhetőek nyomon. Megfigyelhető, hogy a rétegszilikát kivételével minden töltőanyag jelentősen csökkentette a szakadási nyúlást.

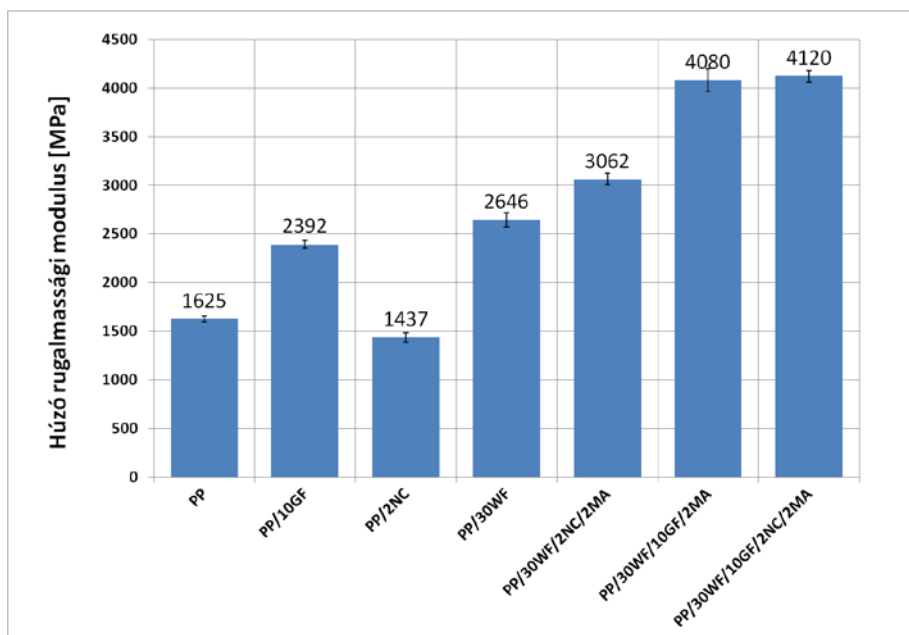
A 10 tömeg% üvegszál jelenléte csak kis mértékben növelte a húzószilárdság értékét. Az üvegszál PP mátrixhoz lett kezelve, azonban a kompozit töretfelületéről készült képek alapján, megfigyelhető a nem megfelelő adhézió, a beágyazódás nem kielégítő.

Az eredmények azt mutatják, hogy a hibrid kompozit esetén a húzószilárdság jelentős mértékben növekedett.



14. ábra: különböző anyagok szakadási nyúlása (számszerű eredmények a M2 táblázatában)

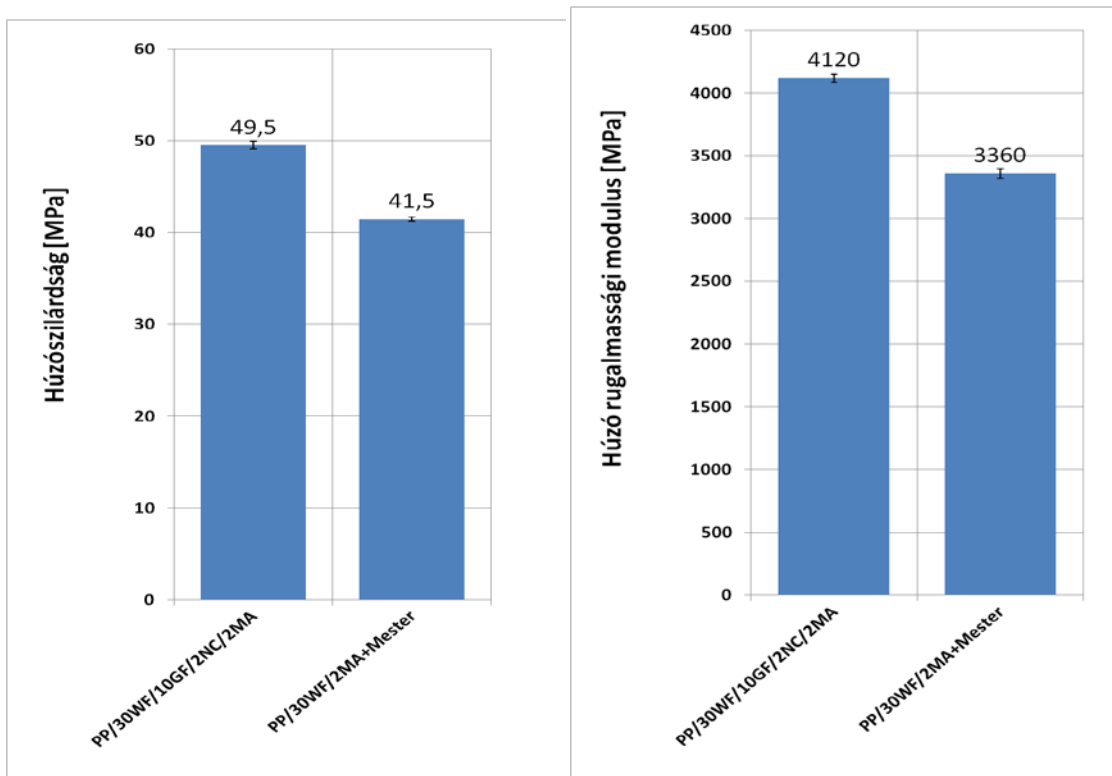
Tehát magas farosttartalom mellett is jelentős javulást lehet elérni a szilárdság területén. Megfigyelhető azonban, hogy farost és üvegszál keverésével sikerült a legjelentősebb javulást elérni. Tehát az üvegszál és a farost képes igen hatásosan együtt dolgozni. Az erősítőanyagok hozzáadása a húzó rugalmassági modulust is növelte, ennek mértéke a 15. ábrán követhető nyomon.



15. ábra: erősítők hatása a húzó rugalmassági modulusra (számszerű eredmények a M3 táblázatában)

Jelen esetben is a legnagyobb értékeket a PP/30WF/10GF/2MA és a PP/30WF/10GF/2NC/2MA hibridkompozitok érték el.

Tehát az általam készített hibridkompozitok sikeresek, hiszen javítják a mechanikai tulajdonságokat. Azonban - mint dolgozatomban már többször említettem - egyik jelentős cél a megfelelő keveredés elérése. A megfelelő részecske eloszlást egy mesterkeverék létrehozásával kívántam elérni, ezért a következőkben ismertetem a két keverési mód által elért eredményeket. A kísérlet eredményei a 16. ábrán láthatóak. Megfigyelhető, hogy a várt hatás sajnálatos módon elmaradt, azaz külön keverés és a várt elosztatás nem hozta meg a kívánt növekedést a mechanikai tulajdonságokban. Tehát a választott eljárás nem jelent előrelépést, valamint belátható, hogy az elosztatástól függetlenül a legjobb eredményt húzószilárdság esetén az üvegszálas hibridkompozit érte el.

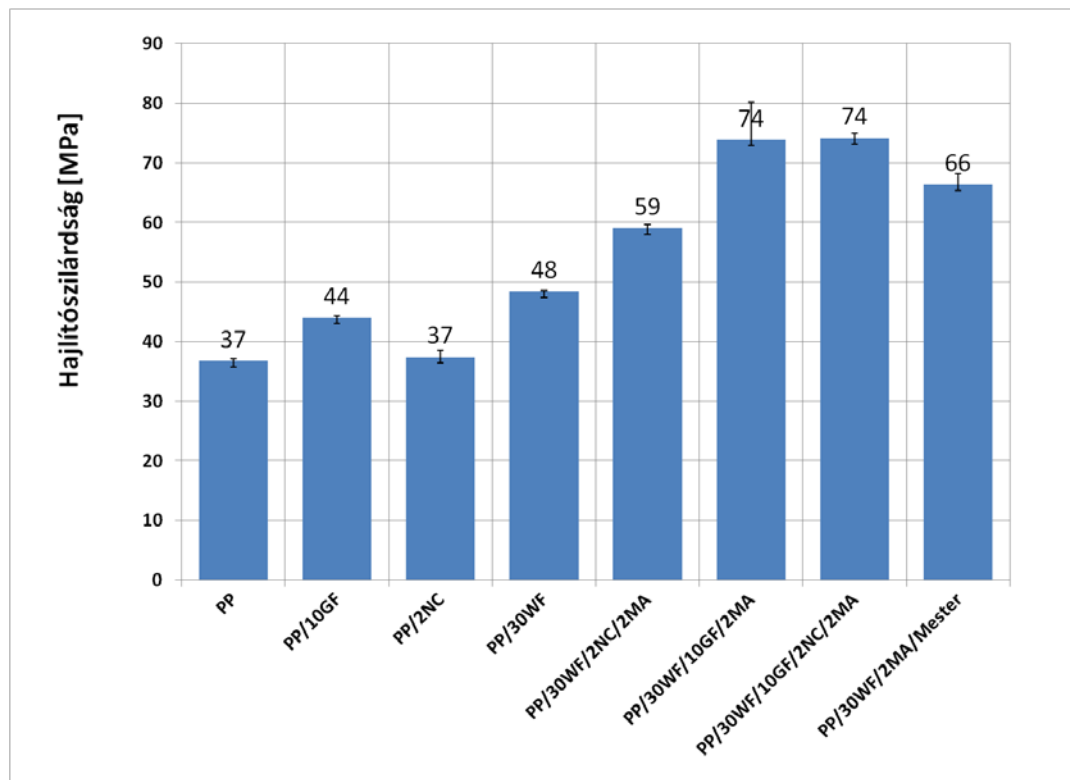


16. ábra: keverési sorrend hatása a húzó szilárdságra és húzó rugalmassági modulusra (számszerű eredmények a M4 táblázatában)

Hajlító vizsgálatok

Munkám során vizsgáltam a töltő és erősítőanyagok hatását a hajlító szilárdság és rugalmassági modulus értékeire.

A hárompontos hajlítás során az anyagok követték a szakításnál megismert tendenciát. Azaz a hibridkompozitok jelentős növekedést értek el a sima polipropilénhez képest, valamint az egy-egy erősítőanyagot tartalmazó mátrixok is elmaradtak hozzájuk képest, sőt a rétegszilikáttal is erősített kompozit a hajlítószilárdság esetében azonos értéket mutatott a tiszta polipropilén 37 MPa-os értékével. Rugalmassági modulus esetén pedig csak közel 3,5 % javulást okozott a rétegszilikát hozzáadása. Az anyagok hajlítószilárdságát a 17. ábra mutatja be.



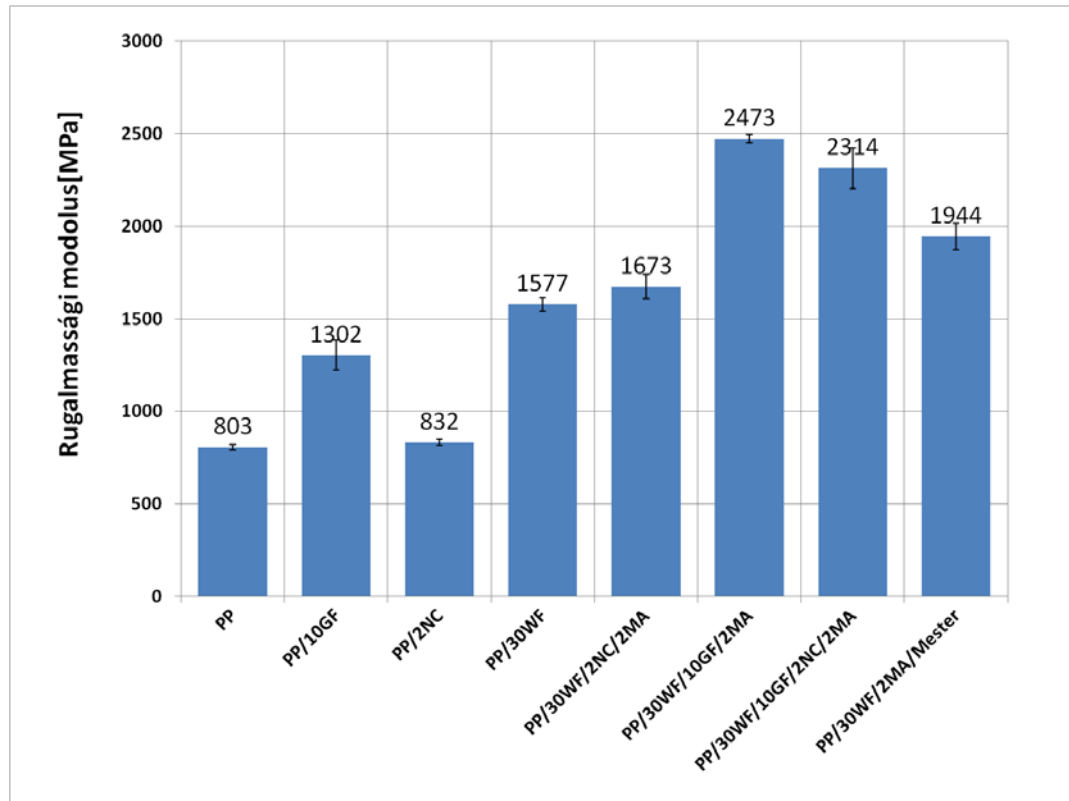
17. ábra: hajlító szilárdság alakulása az erősítők függvényében (számszerű eredmények a M5. táblázatában)

A farost növelte az értékeket a legjelentősebben, ez a növekedés a rugalmassági modulus esetén majdnem elérte a kétszeres értéket, míg a szakító vizsgálatoknál az értékek csökkenését idézte elő a farost. Ez a szakirodalomban megismert eredményeket támasztotta alá.

A hajlítás esetén a csak rétegszilikátot tartalmazó kompozit nem mutatott jelentős növekedést.

Jelen esetben sem jelent pozitívumot a mesterkeverékes eljárás. A rugalmassági modulusok értékei a 18. ábrán láthatóak.

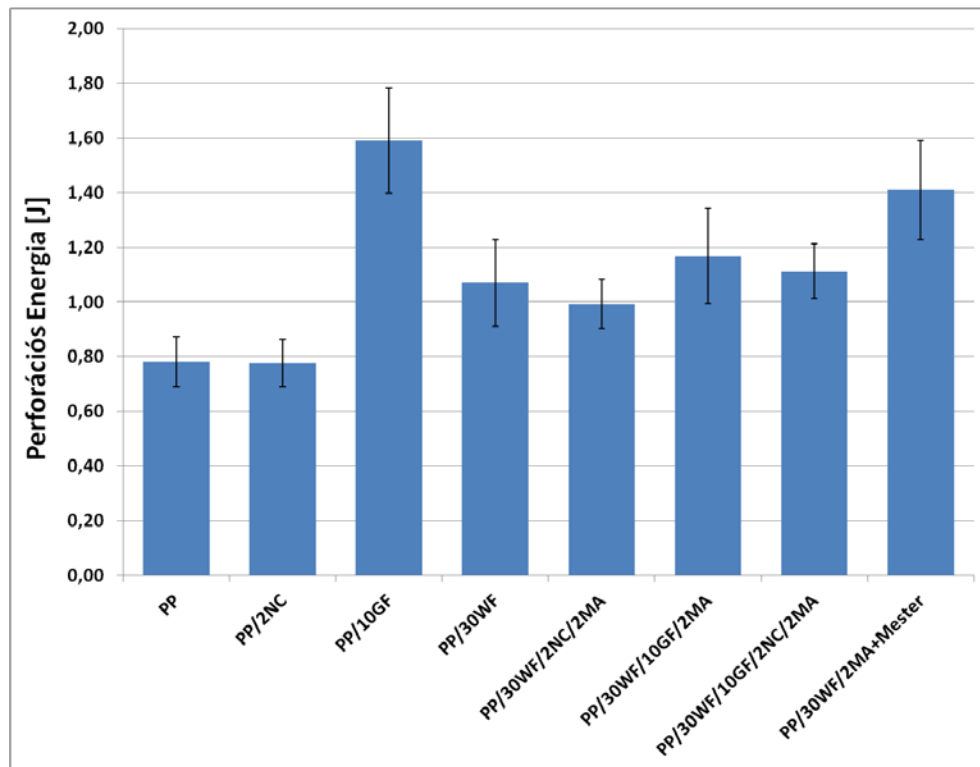
Feltehetőleg ebben az esetben is a nem megfelelő adhézió és a nem megfelelő keverés lehet az oka a nem megfelelő erősítésnek.



18. ábra: rugalmassági modulus alakulása az erősítők függvényében (számszerű eredmények a M6 táblázatában)

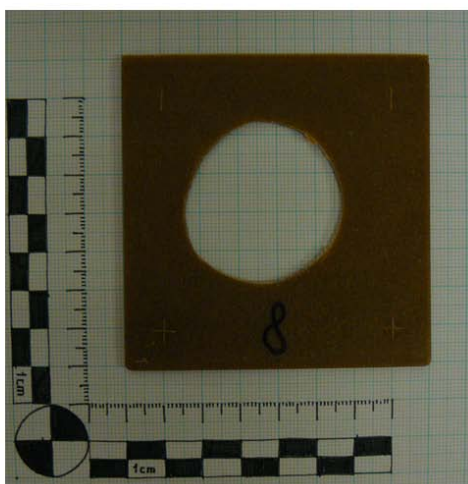
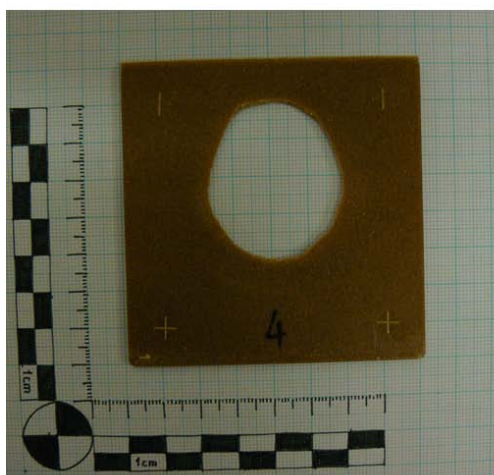
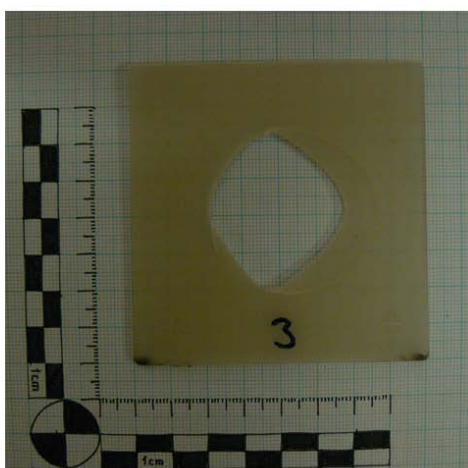
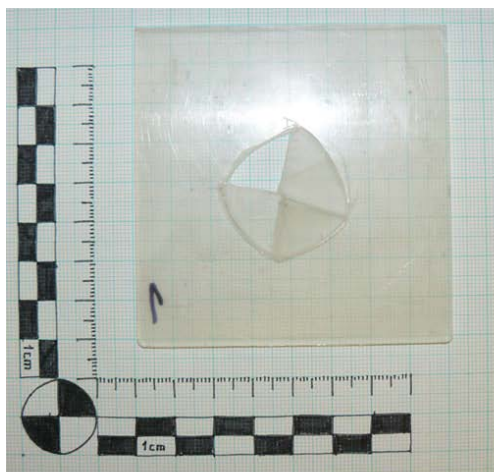
Ejtő dárdás dinamikus mechanikai vizsgálatok

A vizsgálat célja elsősorban a perforációs energia meghatározása. A vizsgálatokat minden egyes anyag kombinációja esetén elvégeztem. A perforációs energiára is jó hatással volt az erősítőanyagok jelenléte. A mért eredmények a 19. láthatóak.



19. ábra: kompozitok perforációs energiái ((számszerű eredmények a M7 táblázatában))

Jelen esetben is hatásosak voltak a hibrid rendszerek azonban az üvegszállal erősített kompozit kétszeresére növelte az értéket, míg a mesterkeverékes kompozit 75%-os növekedést ért el. Ebben az esetben a mesterkeverékes elkészítési módja a kompozitnak eredményes volt, tehát ha külön osztjuk el a rétegszilikátot akkor 27%-os növekedést értem el az egy lépéses eljáráshoz képest. Az előállított anyagok a vizsgálat során kivétel nélkül ridegen viselkedtek. A vizsgálaton áteset próbatestekről készült képe a 20. ábrán figyelhetőek meg

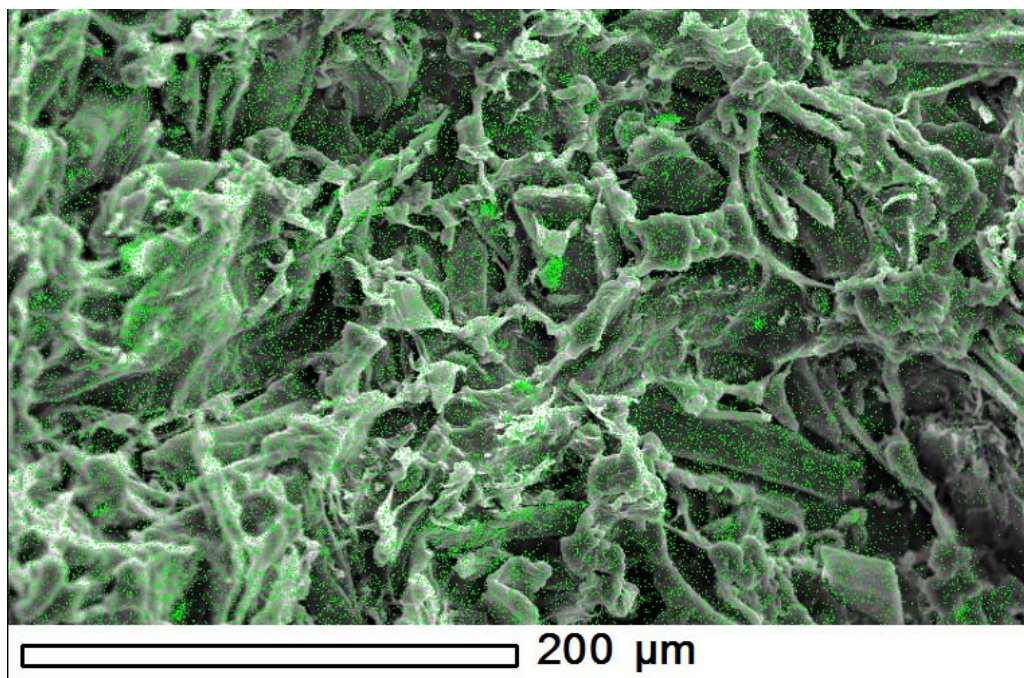


20. ábra: ejtődárdás vizsgálatok eredményei, a próbatetek sorra: PP, PP/10GF, PP/30WF, PP/30WF/2MA/Mester

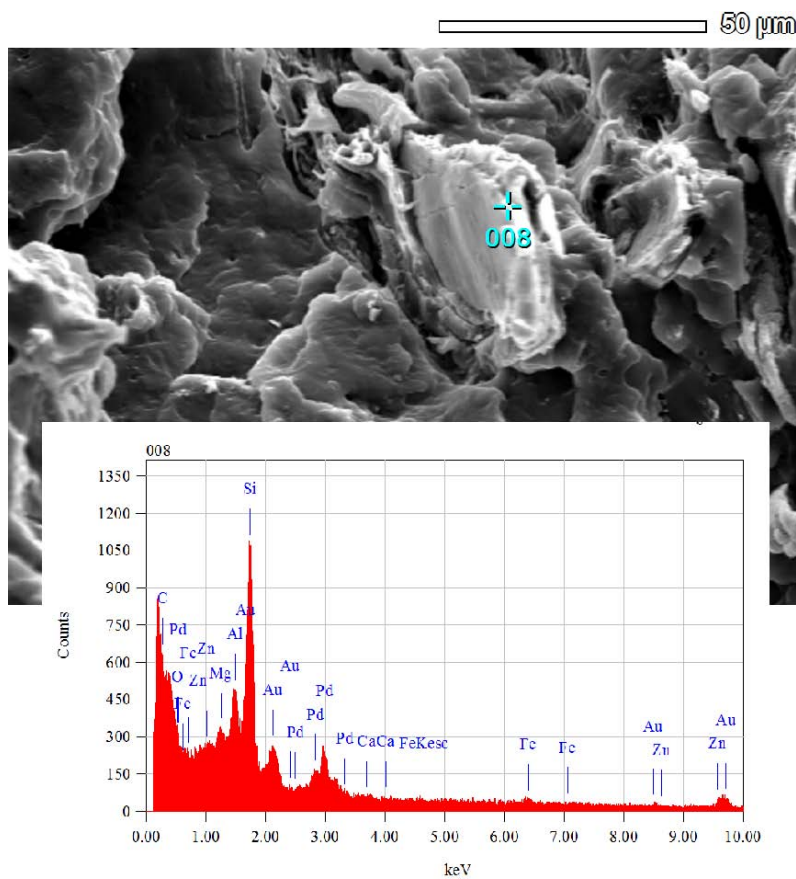
Elektronmikroszkópos felvételek elemzése

Az elosztatás vizsgálatának érdekében számos képet készítettem pásztázó elektronmikroszkóp segítségével. A következő képek segítségével igyekszem szemléltetni, valamint alátámasztani, hogy az üvegszál hatásos segítője lehet az elosztatásnak. Az általam használt elektronmikroszkóp fel volt szerelve energia-diszperzív Röntgenspektrométerrel, amelyet adott esetben fel is használtam a rétegszilikátok, illetve az üvegszálak jelenlétének, elosztatásának kimutatására. A vizsgálat során összehasonlítottam a csak rétegszilikátot tartalmazó kompozitot, valamint a két rétegszilikátot és üvegszálat is tartalmazó kompozitot.

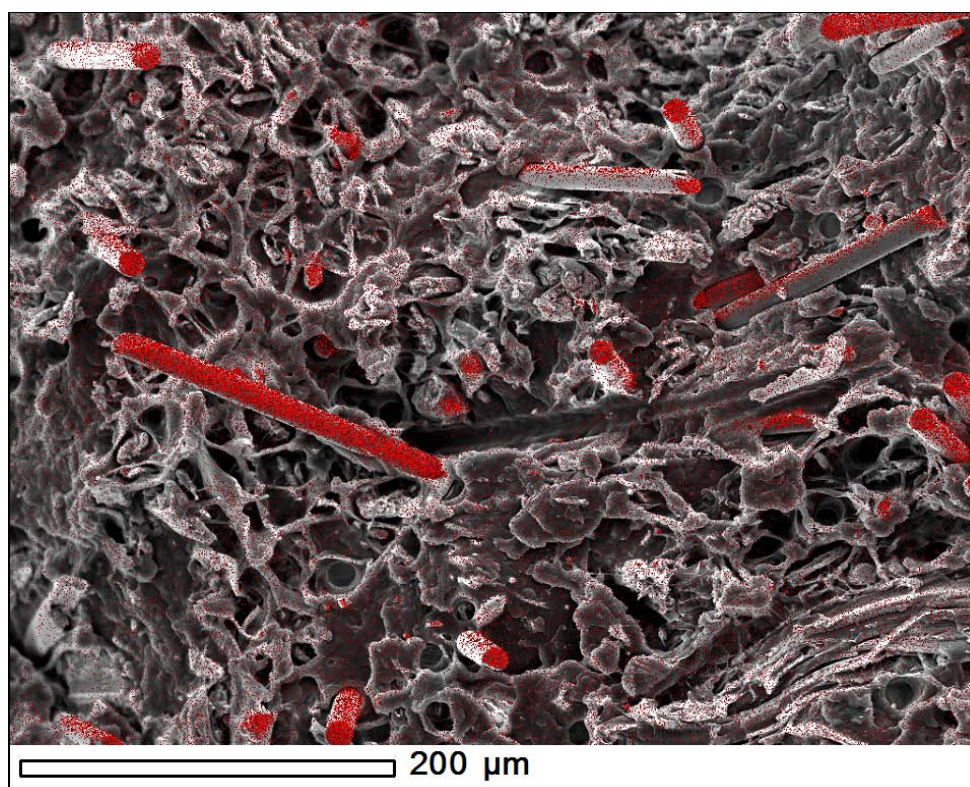
A szakirodalmi áttekintésből kiindulva a legrosszabb eredményt a PP/30WF/2NC/2MA jelölésű kompozittól vártam. Hiszen a rendszerben csak a maleinsav anhidrid segíti a rétegek eltávolodását, valamint a farost negatív hatással van az elosztatásra, hiszen felületén képes megtapadni a rétegszilikát. A jelölt kompozitról készült képeken, feltüntetve a Si helyét számos csomót fedezhetünk fel 21. ábrán, amelyek nem nano mérettartományban mozognak. A 22. ábrán pedig egy közel 50 μ m nagyságú rétegszilikát látható.



21. ábra: Si eloszlása a PP/30WF/2NC/2MA jelölésű kompozit szakítás során létrejött töretfelületén



22. ábra: nagyméretű rétegszilikát PP/30WF/2NC/2MA jelölésű kompozit szakítás során létrejött töretfelületén

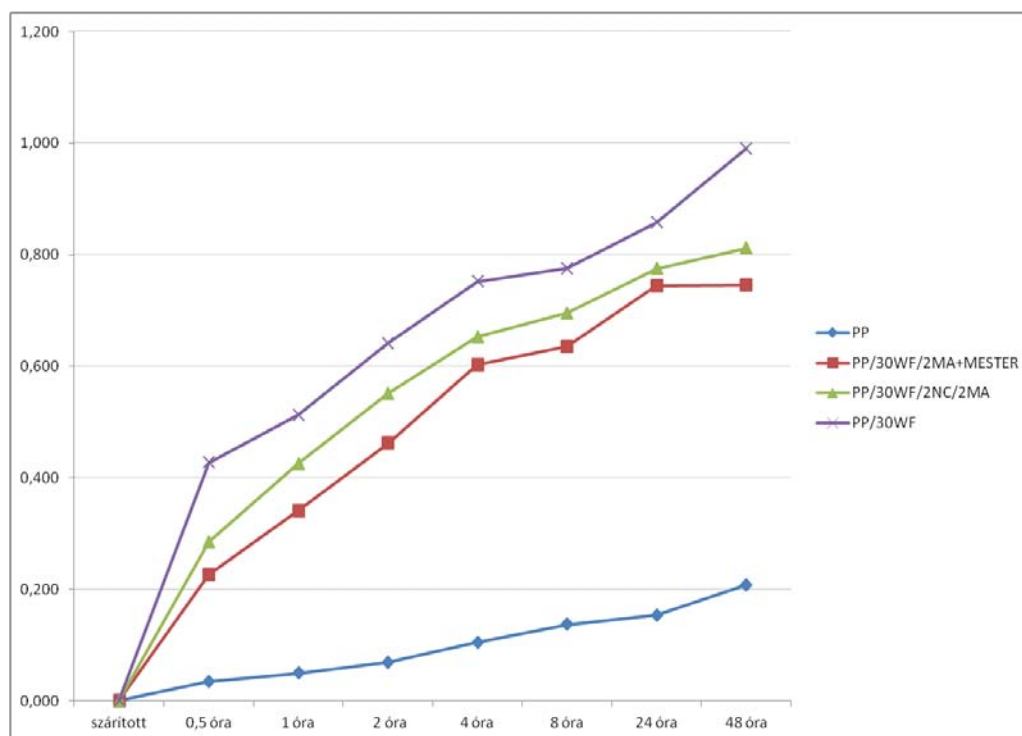


23. ábra: PP/30WF/2MA/MESTER jelű kompozit töretfelülete

Röntgen-spektrométerrel vizsgálva az anyagokat megfigyeltem, hogy a mesterkeverék esetében jelentő javulást észlelhető, hiszen a felvételeken nem találhatóak rétegszilikát aggregátumokra utaló nyomok. A képen látható szilícium „gócok” az üvegszál miatt van jelen. Nagyméretű rétegszilikátok hiányában elmondható, hogy az elosztatás javult az üvegszál nélküli esethez képest. Egy példa a töretfelületre a 23. ábra.

Vízfelvétel vizsgálata

A legyártott alapanyagok esetében azok vízfelvételi viselkedését is megvizsgáltam. A vizsgálatra kiválasztott anyagokat úgy választottam meg, hogy vizsgálhassam az összetevők hatását a telítési görbére. A polipropilén hidrofób tulajdonsága miatt igen kis mennyiségben vesz fel nedvességet, azonban a farost hozzáadásának köszönhetően ez az érték növekszik, hiszen a felületre kiérő farostok felveszik a nedvességet. Jól megfigyelhető, hogy a hozzáadott nagy mennyiségű farostnak köszönhetően, a vízfelvétel 48 óra elteltével csaknem eléri az 1 tömeg%-ot még nettó PP esetén a 0,2 tömeg% vizet vesz fel (24. ábra). A szakirodalomból megismert módon, anyagaim esetén is megfigyelhető, hogy a maleinsav anhidrid hozzáadása csökkenti a vízfelvételt, valamint az, hogy az üvegszálás kompozitunk esetén szintén csökkent a vízfelvétel.



24. ábra: erősítők hatása a vízfelvételre az idő függvényében (számszerű eredmények a M8 táblázatában)

5. KÖVETKEZTETÉSEK

A kutatásom elvégzésre számos erősítőanyagnak szánt alapanyagot választottam. Ezért néha nehézkes a különböző anyagoknál megismert hatások feltérképezése, hiszen minden egyes anyag egy-egy változót jelent esetemben. Ezek a változók a körülményektől függően is képesek különbözően kölcsönhatni.

Az általam vizsgált kompozitok esetén a mechanikai tulajdonságok értékei növekedtek a sima mátrixanyaghoz, azaz a polipropilénhez képest. Ez a növekedés húzószilárdság esetében elérte a 80%-ot is hibridkompozitok létrehozásával. Kutatásom során fény derült arra, hogy az üvegszál és farost együtt működése jelentős növekedést eredményezhet a mechanikai tulajdonságokban, tehát ez az érdekes párosítás új kutatások alapja lehet.

A rétegszilikát pozitív tulajdonságaira szerettem volna rámutatni, de méréseim során ezt nem sikerült bemutatnom. Az alapvető probléma a kompozit előállításának második lépésében keresendő. A fröccsöntő gép csigája feltehetőleg nem eredményezett megfelelő keveredést. Ezt a keverési folyamatot az üvegszál töredezésének csökkentése érdekében gondoltam elfogadhatónak. Későbbi kutatásom során szeretném elvégezni a két keveréknek az összekeverését extruderben. Ettől a lépéstől jobb eloszlást várok, az üvegszálak hosszának kárára.

Az általam vizsgált kétlépéses eljárás a perforációs energia változása során hatásosnak bizonyult, hiszen farost tartalmú hibridkompozitok között a legkimagaslóbb eredményt a mesterkeverékes változat érte el. Az eljárásom ezt a tulajdonságot sikeresen javította.

A keveredés vizsgálata rámutatott arra, hogy az üvegszál hozzáadása segíti a rétegszilikát aggregátumok felbontását, hiszen a töretfelületek vizsgálata során nem találtam jelentős rétegszilikát aggregátumokat üvegszálas kompozitjaim esetén.

A kutatásom alapfeltevése tehát helytálló volt, azaz az üvegszál hozzáadása hatásos módszer lehet az eloszlásra, de ennek tökéletesítését szeretném folytatni későbbi munkám során. Egyéb keverési eljárások hatásának vizsgálatát szeretném elvégezni, ettől remélve a megfelelő eloszlást és mechanikai tulajdonságok javulását, hiszen a keveredés terén sikerült előre lépnem, azonban a mechanikai értékek terén nem értem el a kitűzött célt. Az eljárások tökéletesítése mellett, fontos az üvegszál és farost kölcsönhatásának, együtt dolgozásának megértése, hiszen látható volt, hogy ez a párosítás igen figyelemre méltó eredményeket ért el.

6. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Additives for Polymers, 2009, 9. kiadvány, September 2009, 11. o.
- [2] Czvikovszky T., Nagy P., Gaál J.: *A polimerteknika alapjai*, Műegyetemi Kiadó, Budapest (2006).
- [3] F.P. La Mantia, M. Morreale: *Green composites: A brief review*, Composites Part A, Volume 42, June, Pages 579-588, 2011.
- [4] Plastics, Additives and Compounding, 20-25, 2008.
- [5] F. Perrin-Sarazin, M.-T. Ton-That, M.N. Bureau, J. Denault: *Micro- and nano-structure in polypropylene clay nanocomposites*, Polymer, Volume 46, 11624-11634, 2005.
- [6] Biplab K. Deka, T.K. Maji: Composites Science and Technology, 70, 1755-1761, 2010.
- [7] Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fujushima, A., Kurauchi, T. és Kamigaito, O.: *Synthesis of Nylon 6-clay hybrid*. J Mater Res, 8: 1179–1184, 1993.
- [8] Max Hetzer, Daniel De Kee: *Wood/polymer/nanoclay composites, environmentally friendly sustainable technology: A review*, Chemical Engineering Research and Design 86, 1083-1093, 2008.
- [9] Park, S., Seo, D. and Lee, J, *Surface modification of montmorillonite on surface acid-base characteristics of clay and thermal stability of epoxy/clay nanocomposites*. J Colloid Interface Sci, 251: 160–165, 2002.
- [10] Wang, K.H., Xu, M., Choi, Y.S. and Chung, I.J., *Effect of aspect ratio of clay on melt extensional process of maleated polyethylene/clay nanocomposites*. Polym Bull, 46: 499–505, 2001.
- [11] Han, Y., Wang, Z., Li, X., Fu, J. and Cheng., Z, *Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, characterization, properties and applications*. Curr Trends Polym Sci, 6: 1–16, 2001.
- [12] Kato, M., Okamoto, H., Hasegawa, N., Tsukigase, A. and Usuki A., *Preparation and properties of polyethylene-clay hybrids*. Polym Eng Sci, 43(6): 1312–1316, 2003.
- [13] Hasegawa, N., Kawasumi, M., Kato, M., Usuki, A. and Okada, A., *Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer*. J Appl Polym Sci, 67: 87–92, 1998.
- [14] W. Lerwinolnun, B. Vergnes: *Influence of compatibilizer and processing conditions on dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix*, Polymer, Volume 46, 3462-3471, 2005.

- [15] Y. Yang, J. Chen, Q. Yuan, R.D.K. Misra: *Structure-property relationships in impact modified nanoclay-reinforced polypropylene*, Materials Science and Engineering A 528, 1857-1863, 2011.
- [16] Marsh G.: *Next steps for automotive materials*. Mater Tod;6: 36–43, 2003.
- [17] Molnár S.: *Faipari Kézikönyv*, Faipari Tudományos Alapítvány, Sopron (2000)
- [18] Blažej A., Šutý L., Košík M., Krkoška P.: *Chemie des Holzes*, VEB Fachbuchverlag, Leipzig (1979)
- [19] Bledzki A.K., Gassan J.: *Composites reinforced with cellulose based fibres*, Progress in Polymer Science 24, 221-274, 1999.
- [20] Peltola P.: *Alternative fibre sources: paper and wood fibres as reinforcement*, in: „Green Composites – Polymer Composites and the Environment”, Ed.: Baillie C., Woddhead Publishing Limited, Cambridge, England, 81-99, 2004.
- [21] Chmielewski A.G., Haji-Saeid M., Ahmed S.: *Progress in radiation processing of polymers*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 236 44-54, 2005.
- [22] Czikovszky T., Lopata V., Boyer G., Kremers W., Saunders C., Singh A.: *Electronbeam processing of wood fiber reinforced polypropylene*, in „Wood-Fiber/Polymer Composites: Fundamental Concepts, Processes, and Material Options”, Ed.: Wolcott M.P., Forest Products Society, Madison, USA, 68-74, 1993.
- [23] Kocsis Z.: *Farosttal Erősített Polimer Kompozitok Fejlesztése*, PhD értekezés, BME Polimertechnika Tanszék 2008
- [24] P. Nygård, B.S. Tanem, T. Karlsen, P. Brachert, B. Leinsvang : *Extrusion-based wood fibre-PP composites: Wood powder and palletized wood fibers – a comparative study* , Composites Science and Technology, 68: 3418-3424, 2008.
- [25] C. Ravindra Reddy, A. Pouyan Sardashti, Leonardo C. Simon : *Preparation and characterization of polypropylene – wheat straw- clay composites.*, Composites Science and Technology, 1674-1680, 2010.
- [26] J. L. Thomason : *The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene* , Composites: Part A 33, 1641-1652, 2002
- [27] M. Valente, F. Sarasini, F. Marra, J. Tirilló, G. Pulci : *Hybrid recycled glass fiber/wood flour thermoplastic composites: Manufacturing and mechanical characterization*, Composites: Part A 42, 649-657, 2011
- [28] <http://www.fiberondecking.com>, 2011

7. MELLÉKLET

Húzóvizsgálatok eredményei

12. ábrához:

Húzószilárdság [MPa]							
Ssz.	PP	PP/10GF	PP/2NC	PP/30WF	PP/30WF/2NC/ 2MA	PP/30WF/10GF /2MA	PP/30WF/10GF /2NC/2MA
1	32,8	33,1	30,7	29,3	37,8	52,5	0,0
2	32,2	33,2	30,0	29,5	37,7	53,0	0,0
3	-	33,2	30,5	29,7	37,0	52,7	0,0
4	-	33,5	30,5	29,8	38,1	53,4	0,0
5	-	33,5	31,0	29,9	41,6	51,6	0,0
átlag	32,5	33,3	30,5	29,6	38,4	52,6	49,5

M1. ábra: Különböző töltőanyag tartalmú kompozitok húzószilárdságai.

14. ábrához:

Szakadási nyúlás [%]							
Ssz.	PP	PP/10GF	PP/2NC	PP/30WF	PP/30WF/2NC/ 2MA	PP/30WF/10GF /2MA	PP/30WF/10GF /2NC/2MA
1	507,8	17,3	-	4,9	3,9	3,6	3,5
2	515,6	17,1	153,0	4,7	4,0	3,8	3,5
3	-	17,7	427,3	5,4	3,7	3,7	3,4
4	-	15,8	355,8	5,4	3,6	3,5	3,2
5	-	16,6	449,5	5,0	4,4	3,8	3,3
átlag	511,7	16,9	410,9	5,1	3,9	3,7	3,4

M2. ábra: Különböző töltőanyag tartalmú szakadási nyúlásai.

15. ábrához:

Húzó Rugalmassági Modulus [MPa]							
Ssz.	PP	PP/10GF	PP/2NC	PP/30WF	PP/30WF/2NC/ 2MA	PP/30WF/10GF /2MA	PP/30WF/10GF /2NC/2MA
1	1652,2	2436,5	1442,0	2569,0	3091,3	4156,8	4038,5
2	1598,6	2326,8	1412,1	2713,2	3011,7	4077,8	4114,0
3	-	2398,5	1451,9	2640,4	3045,7	4144,3	4192,9
4	-	2390,6	1369,3	2578,0	3014,2	4140,9	4100,2
5	-	2406,8	1509,5	2731,7	3146,1	3882,1	4155,3
átlag	1625,4	2391,9	1443,6	2646,4	3061,8	4080,4	4120,2

M3. ábra: Különböző töltőanyag tartalmú kompozitok húzó rugalmassági modulusai

16. ábrához:

Ssz.	Húzószilárdság [MPa]		Húzó Rugalmassági Modulus [MPa]	
	PP/30WF/10GF/2 NC/2MA	PP/30WF/2MA+ Mester	PP/30WF/10GF/2 NC/2MA	PP/30WF/2MA+ Mester
1	49,8	41,6	4038,5	3418,6
2	49,8	41,6	4114,0	3427,0
3	50,0	41,5	4038,5	3322,1
4	49,8	41,3	4100,2	3290,3
5	49,8	41,6	4155,3	3343,0
átlag	49,5	41,5	4120,2	3360,2

M4. ábra: PP/30WF/10GF/2NC/MA és PP/30WF/2MA+Mester kompozitok húzó szilárdsága és húzórugalmassági modulusai

17. ábrához:

Hajlítószilárdság [MPa]								
Sz.	PP	PP/10GF	PP/2NC	PP/30WF	PP/30WF/2NC/2MA	PP/30WF/10GF/2MA	PP/30WF/10GF/2NC/2MA	PP/30WF/2MA/Mester
1	36,96	44,34	36,96	48,09	58,55	66,72	73,59	65,24
2	36,98	44,30	37,71	48,34	59,42	79,00	74,71	65,29
3	36,19	44,18	37,07	48,49	59,08	67,66	73,12	69,51
4	36,97	43,48	37,75	48,54	60,08	79,44	73,98	66,29
5	36,74	44,25	37,57	48,52	59,79	76,68	74,89	65,61
átlag	36,77	44,11	37,47	48,39	59,38	73,90	73,81	66,39

M5. ábra: Különböző töltőanyag tartalmú kompozitok hajlítószilárdságára

18. ábrához:

Rugalmassági modulus [MPa]								
Sz.	PP	PP/10GF	PP/2NC	PP/30WF	PP/30WF/2NC/2MA	PP/30WF/10GF/2MA	PP/30WF/10GF/2NC/2MA	PP/30WF/2MA/Mester
1	805,86	1353,34	851,65	1599,39	1577,76	2477,02	2203,58	1872,30
2	800,01	1183,85	823,68	1550,69	1736,06	2462,14	2423,59	1918,46
3	778,66	1362,25	823,49	834,77	1704,32	2442,47	2305,85	2049,94
4	816,56	1340,75	812,52	1618,16	1716,46	2502,56	2383,61	1904,88
5	814,01	1321,44	848,19	1539,44	1730,45	2480,52	2399,96	1976,87
átlag	803,02	1312,33	828,07	1428,49	1693,01	2472,94	2311,01	1944,49

M6. ábra: Különböző töltőanyag tartalmú kompozitok rugalmassági modulusára

19. ábrához:

Perforációs energia [J]								
Sz.	PP	PP/2NC	PP/10GF	PP/30WF	PP/30WF/2NC/2MA	PP/30WF/10GF/2MA	PP/30WF/10GF/2NC/2MA	PP/30WF/2MA/Mester
1	0,78	0,91	2,11	0,67	0,67	1,09	1,04	1,29
2	0,59	0,81	1,76	0,71	1,17	0,82	0,86	1,85
3	1,04	0,52	1,72	1,05	1,13	1,73	1,13	1,11
4	0,59	0,81	1,23	1,38	0,94	0,95	1,25	1,74
5	0,95	0,64	1,68	1,30	1,05	1,45	1,42	1,07
átlag	0,79	0,74	1,54	1,02	0,99	1,21	1,01	1,41

M7. ábra: Különböző töltőanyag tartalmú kompozitok perforációs energiájára

24. ábrához:

	szárított	0,5 óra	1 óra	2 óra	4 óra	8 óra	24 óra	48 óra
PP	0,000	0,035	0,050	0,069	0,105	0,137	0,154	0,207
PP/30WF/2MA+MESTER	0,000	0,227	0,341	0,462	0,603	0,635	0,744	0,746
PP/30WF/2NC/2MA	0,000	0,285	0,425	0,551	0,653	0,696	0,775	0,812
PP/30WF	0,000	0,427	0,512	0,641	0,752	0,776	0,858	0,990

M8. ábra: Különböző töltőanyag tartalmú kompozitok vízfelvétele