



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyésmérnöki és Biomérnöki Kar
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék
Műanyag- és Gumiipari Laboratórium

Heterofázisos PP kompozitok: szerkezet, tulajdonságok és deformáció

OTDK-dolgozat

Készítette:

Kalmár Szabolcs

Műanyag- és száltechnológiai mérnöki mesterképzési szak, II. évfolyam

Témavezető:

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

Budapest, 2014

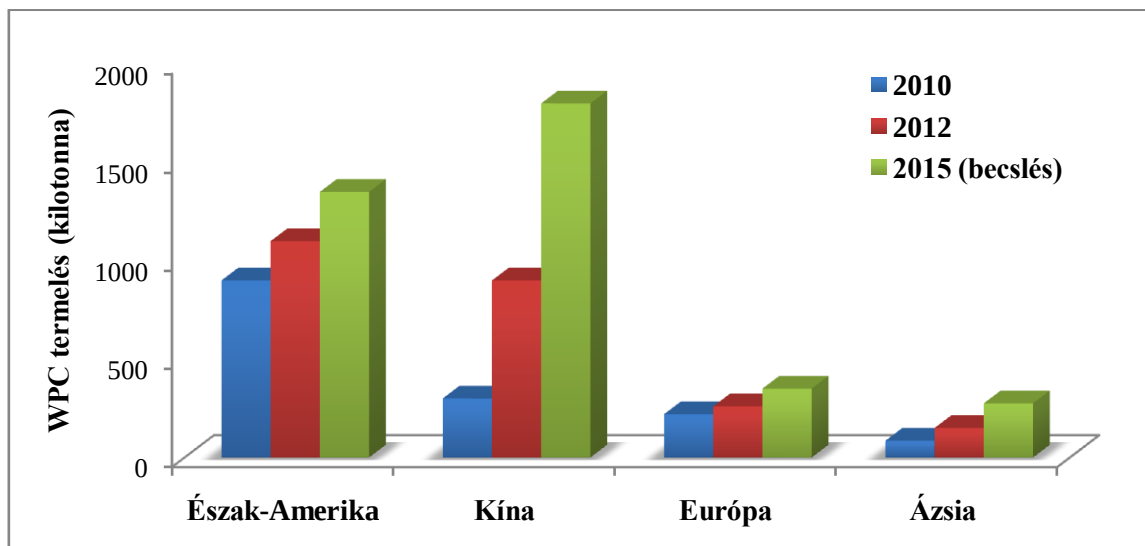
Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
2. Irodalmi összefoglaló.....	4
2.1. Faliszzal erősített polimer kompozitok.....	4
2.2. Komponensek tulajdonságai.....	6
2.3. Határfelületi kölcsönhatások	11
2.4. Összetétel, szerkezet	13
2.5. Mikromechanikai deformációs folyamatok	16
2.6. Kompozit tulajdonságok	19
3. Kísérleti rész.....	23
3.1. Felhasznált anyagok.....	23
3.2. Mintakészítés	25
3.3. Mérési módszerek	26
4. Eredmények, értékelés	27
4.1. Előkísérletek	27
4.2. Keverékek tulajdonságainak módosítása HDPE-vel	29
4.3. Faliszzal erősített kompozitok tulajdonságai és deformációs folyamatai	38
4.4. A kompozitok ütésállóságának meghatározása modellszámítás alapján	52
5. Összefoglalás.....	56
6. Köszönetnyilvánítás.....	57
7. Rövidítések jegyzéke	57
8. Irodalomjegyzék	58

1. Bevezetés

A műanyagok a modern élet fontos részei, szinte bármilyen területen találkozhatunk velük, legyen szó akár gépjárművekről, konyhai eszközökről, bútorokról vagy élelmiszereink csomagolásáról. A műanyag termékek népszerűsége leginkább annak köszönhető, hogy nagy termelékenységgel lehet előállítani változatos tulajdonságokkal rendelkező árucikkeket. Ezenkívül az alapanyagok ára viszonylag alacsony, így a termékek szinte mindenki számára megfizethetők.

Már a 20. század első fele óta alkalmaznak különböző társító anyagokat, melyeket nagy mennyiségben a műanyagokhoz kevernek. Ennek az egyik jelentős előnye az, hogy segítségükkel csökkenthető a műanyag termékek ára. Az ásványi eredetű töltőanyagok mellett egyre népszerűbbek a természetes eredetű anyagok, mint a faliszt, a bambusz, a len vagy a rizshéj. Európában a természetes töltőanyagok közül legelterjedtebben a falisztet használják, mivel ebből áll rendelkezésre a legnagyobb mennyiség. Számos polimert alkalmaznak a faliszt/polimer kompozitok (WPC) mátrixaként, ám a legnagyobb jelentősége a hőre lágyuló tömegműanyagoknak van (polipropilén, poli(vinil-klorid), polietilén).



1. ábra Különböző régiók által előállított WPC mennyisége [3].

A WPC-k előállításával és feldolgozásával foglalkozó szektor az elmúlt években a műanyagipar egyik legnagyobb ütemben fejlődő ágazatává vált. Míg a műanyagipar termelése 2010 óta évente körülbelül 5%-kal növekszik [1], addig a WPC-ből minden évben 20-25%-kal többet gyártanak [2]. Az 1. ábrán látszik, hogy bár az európai növekedés üteme elmarad a

világ más részein tapasztalható, kontinensünkön is évi 10%-os növekedéssel lehet számolni. Ez azért jelentős, mert az európai műanyagipar össztermelése a 2009-es válság óta stagnál. A közeljövőben is további növekedés várható, míg 2012-ben az összes előállított műanyag termék 0,8%-a volt falisztatartalmú kompozit addig, 2015-re az előrejelzések szerint ez az arány már 1,2% lesz [3]. A legfontosabb iparágak, melyek számára a termékek készülnek: az építő-, a bútór- és a gépjárműipar.

A faliszt hatására nő a kompozitok merevsége és megfelelő határfelületi kölcsönhatások esetén a szilárdság is növelhető, viszont az ütésállóság szinte minden esetben nagymértékben csökken. Ez utóbbi hatás kompenzálására elasztomert szoktak adni a kompozitokhoz, de még ebben az esetben is általában elmarad az ütésállóság a várakozásoktól, és ez a lehetséges termékek palettáját is szegényebbé teszi. A legújabb fejlesztésekben mátrixként nem polipropilén (PP) és elasztomerek fizikai keverékét, hanem heterofázisos etilén-propilén kopolimereket (HECO) alkalmaznak. A heterofázisos rendszerekben kontrolláltan kialakítható speciális szerkezetnek köszönhetően sok esetben jobb ütésállóság érhető el, mint a keverékekkel, így alkalmasak lehetnek a kompozitok ütésállóságának növelésére is. Az ütésállóság szempontjából a szerkezeten kívül kiemelt fontosságúak a deformáció során lejátszódó mikroszkopikus deformációs folyamatok. Sokféle ilyen folyamat figyelhető meg többkomponensű rendszerekben, melyek más és más mértékben képesek a deformáció során az energiát elnyelni. Ezért a folyamatok arányának megváltoztatása lehetőséget nyújt a törési ellenállás növelésére. A kapcsolat a heterofázisos rendszerek szerkezete, a kompozitok deformációs mechanizmusa és az ütésállóságuk között azonban nem teljesen tisztázott.

A kutatásom során elsőként azt vizsgáltam meg, hogy lehet-e a heterofázisos etilén-propilén kopolimerek deformációs mechanizmusát befolyásolni és az ütésállóságát növelni az elasztomerfázis tulajdonságainak módosításán keresztül. Ezt nagysűrűségű polietilén (HDPE) hozzáadásával kívántam elérni. Ezt követően olyan falisztatartalmú kompozitokat készítettem, melynek mátrixa HDPE-vel módosított HECO. A HDPE mennyiségének változtatásával próbáltam befolyásolni a kompozitok szerkezetét és deformációs mechanizmusát valamint javítani az ütésállóságát. Kísérletet tettem továbbá egy modell kidolgozására, melynek segítségével kiszámítható, hogy a mátrixhoz illetve a töltőanyaghoz kapcsolódó energiaelnyelő folyamatok mennyiségileg mekkora szerepet játszanak a törési ellenállás meghatározásában, illetve megjósolható a PP/faliszt/elasztomer kompozitok ütésállósága.

2. Irodalmi összefoglaló

Irodalmi összefoglalóm első részében a természetes töltőanyagok előnyeivel és hátrányaival, valamint a faliszttartalmú kompozitok ipari jelentőségével foglalkozom. A további fejezetekben ezen többkomponensű rendszerek tulajdonságait meghatározó tényezőket veszem sorra. Az utolsó fejezetben a WPC-k tulajdonságainak javítási lehetőségeit vizsgálom meg és bemutatok két korábbi modellt, ami segít a kompozitok tulajdonságainak leírásában.

2.1. Falisztal erősített polimer kompozitok

A műanyag termékek a múlt század első felétől kezdve egyre nagyobb teret hódítanak. Legyen szó üdítőitalok palackjáról, autók karosszéria elemeiről, vízvezetékekről vagy akár műszálas ruhadarabokról, a műanyagok jó alternatívái a korábban használt alapanyagoknak, például az üvegnek, fának vagy fémeknek. Az elmúlt évtizedekben a felhasználás növekedésének üteme egész Európában gyorsult. Ez alól Magyarország sem kivétel, a rendszerváltás után folyamatos növekedés tapasztalható, 10 év alatt a felhasznált mennyiség a kétszeresére nőtt. A 2008-as év gazdasági válsága jelentős visszaesést eredményezett a műanyagipar terén is, azonban néhány éves stagnálás után a 2013. évben már 3%-kal nőtt a műanyag felhasználás [4].

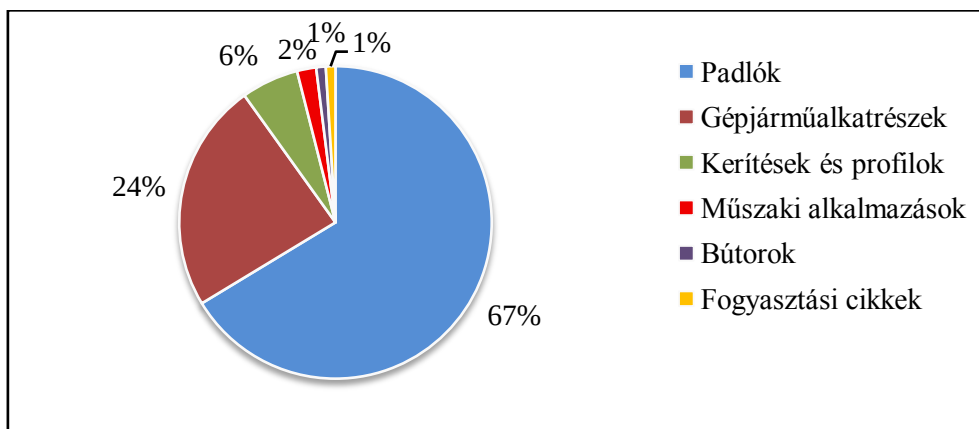
Ahogy azt már a bevezetőben is említettem, a műanyagipar többi részénél nagyobb ütemben fejlődik a falisztet tartalmazó kompozitok területe. A fejlődés egyik legfontosabb hajtóereje az, hogy a felhasználási területükön a WPC-k kiváló alternatívái az ásványi alapú töltőanyagot tartalmazó kompozitoknak. Összehasonlítva a természetes és az ásványi eredetű nyersanyagokat, számos különbséget találunk. Mivel a természetes eredetű töltőanyagok fő alkotórésze általában a cellulóz, ezért ezek sűrűsége $1,5 \text{ g/cm}^3$ körüli érték, szemben az ásványi anyagok $2-4 \text{ g/cm}^3$ -es sűrűségével. Cellulóz alapú anyagok használatával tehát jóval csökkenthetjük a kompozitok tömegét, ami előnyös a felhasználás és szállítás szempontjából, különösen a gépjárműiparban. Ezen kívül a természetes anyagok ára általában alacsonyabb, mint az ásványi töltőanyagoké, köszönhetően annak, hogy megújuló forrásból származnak és szinte korlátlan mennyiségben rendelkezésre állnak. Az ár és a sűrűség mellett fontosak a

szemcseszerkezeti jellemzők is (pl. méret, alak), amik hatással vannak a kompozitban kialakuló szerkezetre. Az ásványi eredetű anyagok jelentős része közel gömb alakú szemcsékből áll, míg a természetes anyagok között főként rövid és hosszú szálakból álló anyagokat találunk. A szál típusú erősítő anyagok szálirányban jóval nagyobb terhelést képesek elviselni, mint a gömb alakú részecskék, így erősítő hatásuk is jelentősebb.

Napjainkban egyre nagyobb szerepet játszik a környezettudatosság kérdésköre, így ebből a szempontból is fontos összehasonlítani az ásványi- és a természetes alapú töltőanyagokat. Sok gyártó törekszik arra, hogy üvegszál helyett természetes szálakat használjon erősítőanyagként. Részletes életút-analízis alapján azt állapították meg, hogy kompozitokban az üvegszálat természetes szálakra cserélve egy környezetkímélőbb rendszert kapunk [5]. A cikk szerint a természetes anyagok használatának fő előnyei, hogy az előállításuk és szállításuk kevesebb környezetszennyezéssel jár és az életút végén biológiailag lebomlanak, illetve elégetésükkel energia nyerhető. Azonban a hátrányokról sem szabad megfeledkezni: a természetes szálak előállításához növények kellene, melyek termesztése során műtrágyát és egyéb vegyszereket használnak, valamint a kompozitok mechanikai tulajdonságai elmaradnak az üvegszállal erősített műanyagokétól.

A fenti előnyök miatt terjednek el egyre inkább a természetes töltőanyagok, különösen a szálas szerkezetűek. A természetes szálaknak eredetük alapján két nagy csoportja létezik. Az állati eredetű szálak fontos jellemzője az, hogy alaki tényezőjük (hosszuk és szélességük hányadosa) nagy, valamint jó merevséggel rendelkeznek [6]. Azonban a növényi eredetű szálakból nagyobb mennyiség és többféle típus áll rendelkezésre. A felhasználható növények skálája igen változatos, azt, hogy egy adott területen melyik típust használják, döntően az befolyásolja, hogy az adott éghajlaton milyen növény képes megélni. Európában szinte kizárólag falisztet használnak, mivel nagyon nagy mennyiségben áll rendelkezésre. Mátrix polimerként először hőre keményedő műanyagokat használtak, ám mostanra inkább a hőre lágyuló tömegműanyagokat alkalmazzák, főként polietilént, polipropilént és poli(vinilkloridot). Ez a három közül a legjelentősebb a polipropilén (PP), a kutatások nagy része is ezzel foglalkozik, ezért a munkám során én is ezt a polimert használtam. A faliszt alapú kompozitok jelentőségét jól jelzi az, hogy egyes extruder- és fröccsöntőgép-gyártó cégek már külön berendezéseket kínálnak a WPC-t feldolgozók számára. A 2. ábrán is látszik hogy, számos területen alkalmaznak ilyen műanyagokat, főként padlókat, autóalkatrészeket, bútorokat és kerítéseket gyártanak belőlük. Építőipari alkalmazás esetén a fa elemeknek jó alternatívája lehet, mivel nem kell festeni, csiszolni őket és hosszabb élettartammal

rendelkeznek. Gépjárműipari termékek esetén a legfontosabb előnyük az, hogy a sűrűségük kisebb, mint az üvegszálás kompozitoké, így alacsonyabb üzemanyag-fogyasztást eredményeznek.



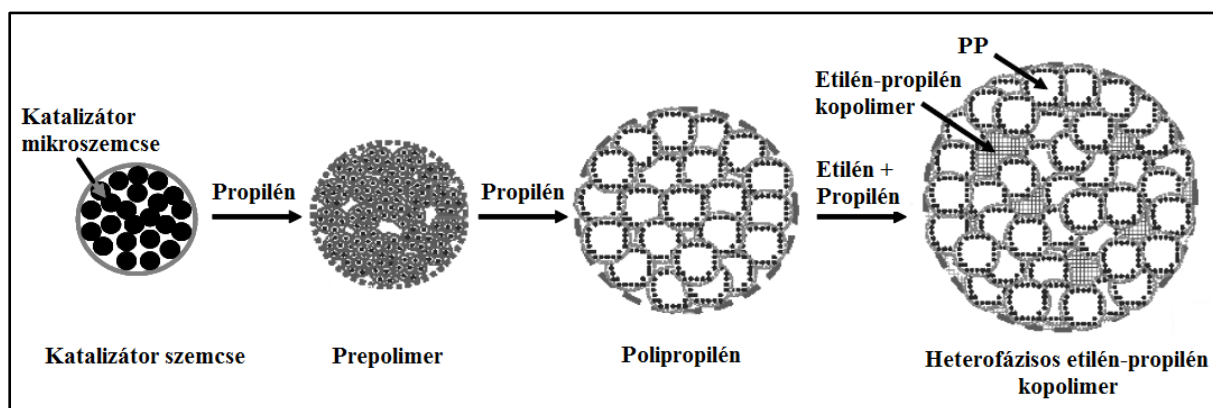
2. ábra WPC kompozitok alkalmazási területei Európában [3]

A heterogén polimer rendszerek (így a WPC-k) tulajdonságait négy tényező határozza meg: a komponensek tulajdonságai, az összetétel, a határfelületi kölcsönhatások és a szerkezet. Számos kutatás foglalkozik fáliszt tartalmú rendszerek tulajdonságainak vizsgálatával, de sok esetben a következtetések során figyelmen kívül hagyják a fenti faktorok valamelyikét, ami téves konklúziókat eredményezhet. Ezért munkám során kiemelt figyelmet fordítottam arra, hogy minden tényező változását nyomon kövessem és hatásukat megvizsgáljam.

2.2. Komponensek tulajdonságai

A munkám során készített polimer alapú rendszerek legalább kettő, de sok esetben négy komponenst tartalmaznak, ezért mindegyik alkotó tulajdonságait érdemes külön-külön megvizsgálni. A kompozitok mátrixát az általam alkalmazott rendszerekben főként a heterofázisos etilén-propilén kopolimer, a HECO alkotja. Az izotaktikus PP polimerizációjának kidolgozása óta folynak a próbálkozások a PP ütésállóságának javítására, annak érdekében hogy az alkalmazási területet szélesebbé tegyék [7]. Elsőként a PP-hez ömledék állapotban különböző elasztomereket kevertek, főként etilén-propilén (EPR), illetve etilén-propilén-dién (EPDM) típusúakat. Ezt a fajta ütésálló PP-t ma is előszeretettel alkalmazzák, mivel a keverék elkészítése viszonylag egyszerű és az elasztomer

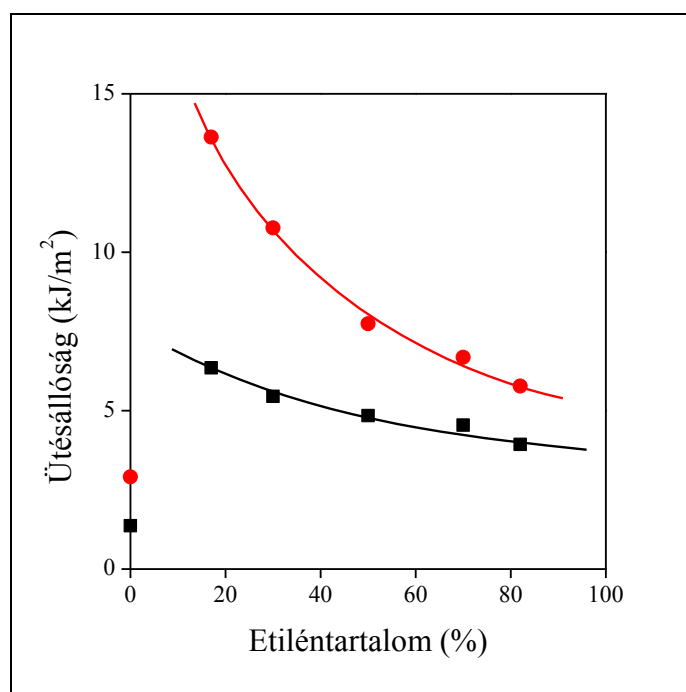
menyiségével könnyen változtathatóak a tulajdonságok. A polimerizációs módszerek fejlődésével azonban lehetőség nyílt heterofázisos blokk kopolimerek előállítására is. Az eljárás egy reaktorkaszkádon alapul, legalább két reaktorral. Az elsőben történik a PP polimerizációja, majd a második reaktorban etilén és propilén kopolimerizációja a PP fázis jelenlétében. Az eljárásra jelenleg elfogadott modell lépései a 3. ábrán láthatóak [8]. Az első lépés során a katalizátor szemcsén belül indul meg a propilén polimerizációja. Ezt követi a további homopolimerizáció, amely alatt a szemcsék mérete megnő és kialakulnak a kristályos PP egységek. Az utolsó fázisban pedig etilént és propilént adnak meghatározott arányban a rendszerhez, és a kopolimerizáció a homopolimer gömbök felületéről indul meg. A reakció során a kopolimer fázis kitölti a PP egységek közötti teret. A jelenlegi katalizátorrendszerekkel akár a HECO tömegének 80%-át is adhatja a kopolimer, amivel kiemelkedően jó ütésállóság érhető el [9].



3. ábra A heterofázisos etilén-propilén kopolimer polimerizációjának modellje [8,9].

A HECO-k számos előnnyel rendelkeznek a fizikai keverékekkel szemben. A feldolgozás és gazdaságosság szempontjából fontos nyereség, hogy nincsen külön technológiai lépés az elasztomer és a PP összekeverésére. További előnye az, hogy a tulajdonságok jóval szélesebb körben és pontosabban változtathatók, mint a fizikai keverékeknél. Ez a katalizátorrendszerek fejlődésének köszönhető, mivel segítségükkel könnyebben kézben tartható és szabályozható a polimerizációs folyamat. A legfontosabb tényezők, melyek hatnak a tulajdonságokra: a mikroszerkezet, a fázisok aránya, a fázisok közötti kölcsönhatás, illetve az alkotók molekulatömege. Mint az ilyen összetett rendszereknél általában, ebben az esetben is kapcsolat fedezhető fel az egyes tényezők között, például az etiléntartalom erősen befolyásolja a mikroszerkezetet. Több tudományos publikáció is foglalkozik az egyes tényezők és a tulajdonságok közötti kapcsolattal, ezek

közül emelném ki Radusch munkáját, aki a kopolimer fázis etiléntartalmának, valamint a kopolimer és a PP molekulatömegének hatását vizsgálta [10]. Az üvegesedési hőmérséklet mérésének segítségével megállapították, hogy a fázisok közötti kölcsönhatás szempontjából a legfontosabb tényező az etiléntartalom a kopolimer fázisban. A várakozásoknak megfelelően a fázisok közötti kölcsönhatás gyengül az etiléntartalom növekedésével. Az etiléntartalom továbbá jelentősen befolyásolja a diszpergált kopolimer fázis méretét is: minél kisebb az etilén aránya, annál kisebb lesz a kopolimer fázis mérete is. A fázisok mérete, azaz a mikroszerkezet és a makroszkopikus tulajdonságok közötti kapcsolatot jól szemlélteti a 4. ábra. Mindkét mérési hőmérsékleten az alacsonyabb etiléntartalmú, tehát kisebb elasztomerszemcséket tartalmazó kopolimereknek nagyobb az ütésállósága.



4. ábra A kopolimer etiléntartalmának hatása a HECO ütésállóságára [10].

Jelmagyarázat: ■ 0 °C és ● 20 °C vizsgálati hőmérséklet.

A fenti kutatás során arra jutottak, hogy a komponensek molekulatömegének hatása jóval kisebb mértékű, mint az összetételé. Az azonban megfigyelhető, hogy mind a PP, mind a kopolimer molekulatömegének növelésével nő a HECO ütésállósága. Egy másik kutatás lépcsős izoterm kristályosítással vizsgálta az etiléntartalom változásának hatását a kristályosságra [11]. Az etilén mennyiségének növelésével csökkent a rendezettebb kristályos frakciók aránya, míg a kisebb kristályossággal rendelkező részek aránya növekedett. A

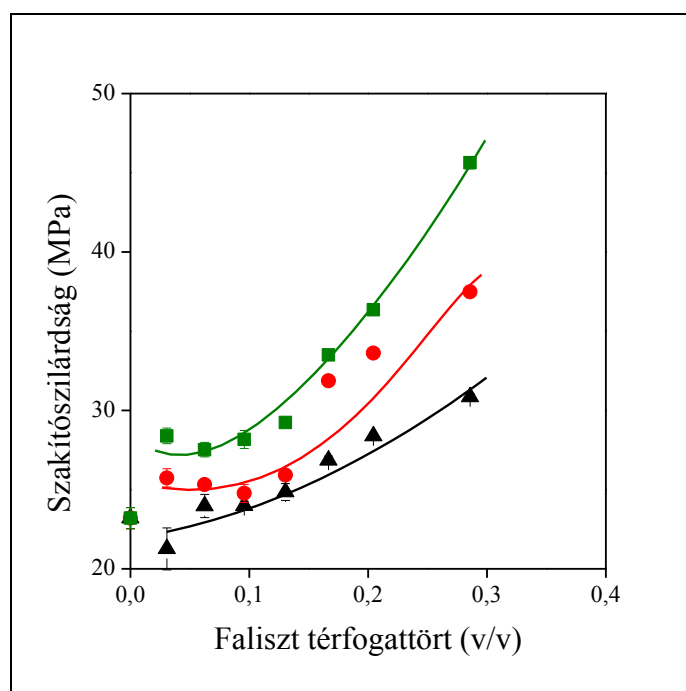
szerkezetet vizsgálva ők is arra a következtetésre jutottak, hogy az etiléntartalom változtatásával jelentős mértékben változik az elasztomer cseppek mérete és a morfológia.

A mátrix szerkezetét nemcsak a kopolimer összetételével lehet befolyásolni, hanem például keverék készítésével is. Egy másik komponens hozzáadása a mátrixhoz megváltoztathatja például az elasztomer szemcsék eloszlását méretét. Már a HECO-k elterjedése előtt is használtak nagysűrűségű polietilént, HDPE-t az ütésálló PP/elasztomer keverékek törési ellenállásának javítására [12]. Az ütésállóság javulására többféle magyarázatot dolgoztak ki, például azt, hogy a HDPE beleoldódva az elasztomer fázisba, javítja a homogenitást. A másik lehetséges ok a mikromechanikai deformációs folyamatok megváltozása, melyre részletesebben a 2.5. fejezetben térek ki.

A faliszt alkalmazásának előnyeit a dolgozatomban elején már bemutattam, ebben a fejezetben a legfontosabb tulajdonságait foglalom össze. Mint minden természetes alapú töltőanyag, a faliszt is több vegyületből áll, és számos tényező befolyásolja az összetevők arányát, például a növény termesztésének helye vagy az időjárás. A főbb komponensek, melyek általában minden típusban megtalálhatóak: a kristályos cellulóz, az amorf hemicellulóz és a lignin. A fa önmagában is egy különleges kompozit rendszernek tekinthető, melyben a cellulózzrostok erősítőanyagként funkcionálnak a lignin mátrixban, a két komponens közötti kapcsolatért pedig a hemicellulóz a felelős. Az egyéb alkotóelemeken kívül (például pektin, gyanták, szervesetlen anyagok) a WPC-k felhasználása és különösen feldolgozása szempontjából kiemelt jelentőségű a víz szerepe. Annak érdekében, hogy a faliszt víztartalma ne befolyásolja a tulajdonságokat, a feldolgozás előtt ki kell szárítani az anyagot. Mivel a pontos kémiai összetétel meghatározása nehéz és költséges, ezért többnyire csak azt szokták közölni, hogy kemény- vagy puhafa az alapanyag. Ez a felosztás inkább biológiai, mint kémiai szempontok alapján történik, a nyitvatermőket sorolják a puhafák, míg a zárvatermőket a keményfák közé [13]. Több csoport is összehasonlította a két típusú faliszt hatását a belőlük készült kompozitok tulajdonságaira [14,15], de az eredmények ellentmondásosak és általában nem mutatnak szignifikáns különbséget. Az ellentmondások oka valószínűleg az, hogy a vizsgált faliszteknek nemcsak a típusa, hanem a szemcsejellemzői (szemcseméret, alaki tényező) is különböztek. Ezen vizsgálatok alapján kijelenthető az, hogy a faliszt típusa a mechanikai tulajdonságokat kevésbé befolyásolja.

Természetes szálak legfontosabb jellemzője a szemcsék mérete és alaki tényezője. Ez utóbbi a szemcse anizotrópiáját jellemzi, a hosszúságának és szélességének hányadosa. Így

egy gömb alakú szemcse alaki tényezője 1, mivel hossza és szélessége megegyezik. Minél inkább szálal jellegű a szemcse, az alaki tényezője annál nagyobb, így megfelelő orientáció esetén, annál nagyobb erősítő hatást fejt ki. Ennek köszönhető, hogy piaci forgalomban főként puhafa alapú töltőanyagokat lehet vásárolni, mivel ezek alaki tényezője valamivel nagyobb, mint a keményfaké. Korábbi tanszéki kutatások során többféle méretű faliszt hatását vizsgálták azonos mátrixban. Az 5. ábrán látható eredmények három különböző típusú faliszt erősítő hatását mutatják. A töltőanyagok közötti legfontosabb eltérés az, hogy 10, 40 illetve 160 μm átlagos szemcsemérettel rendelkeznek. Jól látszik, hogy a nagyobb átlagos szemcse méret jobb szakítószilárdságot eredményez. Munkám során a mátrix módosítására koncentráltam, ezért csak egyféle falisztet, a 160 μm méretűt alkalmaztam, mivel ennek a legjobb az erősítő hatása.



5. ábra Különböző szemcseméretű falisztek erősítő hatása. Jelmagyarázat: HECO/faliszt kompozitok ▲ 10 μm , ● 40 μm , ■ 160 μm átlagos szemcseméretű faliszttel.

2.3. Határfelületi kölcsönhatások

Szálerősítésű kompozitok esetén létfontosságú a határfelületi kölcsönhatások minősége. Ideális esetben a szálak viselik a terhelést, amit a mátrix közvetít. A feszültség hatékony átvitelének feltétele a szál és a mátrix közötti erős adhézió. Nem megfelelő erősségű kölcsönhatások esetén általában a szál kihúzódik a mátrixból, és az erősítő hatása nem érvényesül. Mivel a faliszt alapú kompozitok nagy részét szerkezeti anyagként használják, a szemcsék teherbíró képessége különösen nagy jelentőségű. Ez a tulajdonság függ egyrészt a szemcsék tulajdonságaitól, másrészt a határfelületi kölcsönhatásoktól [16]. Mivel a PP nem rendelkezik funkciós csoportokkal, kovalens kötés nem jöhet létre a mátrix és a faliszt között, így csak másodlagos, van der Waals erők felelősek a kölcsönhatásért. Ezek az erők azonban nem elegendőek ahhoz, hogy megelőzzék a szálak kihúzódását, így a megfelelő erősítő hatás érdekében módosítani kell a kölcsönhatásokat.

Számos lehetőség ismert a módosításra, melyeket több nagy csoportba sorolhatunk. A fizikai módszerek közé tartozik például a koronakisüléses [17] és a hidegplazmás kezelés [18]. Ezek célja funkciós csoportok létrehozása a felületen, azonban ennek eredménye inkább a felületi energia megváltozása, ez viszont nem vezet kovalens kötések kialakulásához a szemcse és a mátrix között. A másik csoport a nem-reaktív kémiai módszerek köre, melynek során a szemcsék felületét egy kis molekulatömegű szerves vegyülettel vonják be. Ennek egyik legelterjedtebb példája a CaCO_3 felületkezelése sztearinsavval [19]. Ennek a típusú kezelésnek a legfőbb hátránya az, hogy bár a szemcse-szemcse közötti kölcsönhatást csökkenti és így csökken az aggregáció mértéke, azonban a szemcse-mátrix közötti kölcsönhatás erőssége is csökken, ami nem kedvező az erősítő hatás szempontjából. A reaktív kémiai módszerek során valamilyen kémiai reakcióval hoznak létre funkciós csoportokat a szemcsén, például észter- [20] vagy étercsoportot [21]. Habár ezzel a módszerrel csökkenthető a faliszt vízfelvétele, a mátrix-szemcse közötti kölcsönhatás ebben az esetben sem lesz erősebb.

Faliszttartalmú kompozitok esetén a legígéretesebb megoldást a kölcsönhatások javítására a funkcionáliszt polimerek kínálják, az ipari gyakorlatban is ezeket használják legelterjedtebben. Ez is a kémiai módszerek közé tartozik, viszont ebben az esetben nem a szemcse tulajdonságait változtatják, hanem a mátrixét. Kis mennyiségben olyan funkcionáliszt polimert adnak a rendszerhez, melynek reaktív csoportjai képesek a faliszt

OH-csoportjaival reagálni, míg a polimer lánc belediffundál a mátrix fizikai térhálójába és megteremti a kapcsolatot a PP és a faliszt között [22]. PP esetén általában maleinsav-anhidriddel módosított polipropilént (MAPP) szoktak alkalmazni. Ez nagymértékben növeli a kölcsönhatások erősségét, így javul a kompozitok folyási feszültsége és szakítószilárdsága. Korábbi tanszéki kutatások során megállapították, hogy 10%-os MAPP/faliszt arány fölött már nem javulnak a tulajdonságok, így ennél többet nem érdemes adni a rendszerhez. Az alkalmazott MAPP mennyisége mellett a legfontosabb tulajdonsága a molekulatömege és a funkciós csoportjainak száma [23]. Kevés funkciós csoport esetén a töltőanyaghoz nem kötődik megfelelően, míg kis molekulatömegnél túlságosan rövid a polimer lánc, így az interdiffúzió mértéke csökken az MAPP és a PP között. Munkám során én is MAPP-t alkalmaztam és minden esetben a faliszthez képest 10% mennyiségben, annak érdekében, hogy a kölcsönhatások erőssége lehetőleg minden kompozitban azonos mértékű legyen.

Mivel kísérleteim egy részében HDPE-t is kevertem a kompozithoz, érdemes megvizsgálni a PP és a HDPE közötti kölcsönhatás kérdését is. Mindkét polimer viszonylag régóta alkalmazott tömegműanyag, számos kutatás foglalkozik az elegyíthetőségükkel, összeférhetőségükkel. Habár a kémiai szerkezetünk nem különbözik jelentősen, a polipropilénen található metil-csoportok jelenléte miatt a két tiszta polimer között a kölcsönhatás gyenge [24]. Ennek javítására számos lehetőség kínálkozik [25], például peroxidos vagy sugárzásos kezelés, mellyel gyököket hoznak létre, azonban ezek a láncok degradációjához vezethetnek. Keverékek esetén is lehetne funkcionáliszt polimereket alkalmazni, viszont szükség lenne egy funkcionáliszt PP-re illetve egy funkcionáliszt HDPE-re. E két módosított polimert ezen felül úgy kéne megválasztani, hogy egymással is képesek legyenek reagálni. Erre egy lehetőség amin- és anhidrid-csoportok használata, de ez a sok komponens miatt túlságosan bonyolult, mivel a kapcsolási reakciót számos tényező akadályozhatja [26]. A legjobb megoldást ebben az esetben egy olyan kopolimer használata jelenti, amely képes kölcsönhatásokat kialakítani mindkét polimerrel [24]. PP/HDPE rendszerekben kézenfekvő az etilén-propilén blokk kopolimerek alkalmazása, melyek segítségével jelentős javulás érhető el a mechanikai tulajdonságok terén [25]. Mivel munkám a munkám során használt HECO-ban már eleve van etilén-propilén kopolimer fázis, én nem alkalmaztam további kompatibilizáló ágenszt. A HECO-HDPE keverékekben kialakult szerkezettel a következő fejezetben foglalkozom részletesebben.

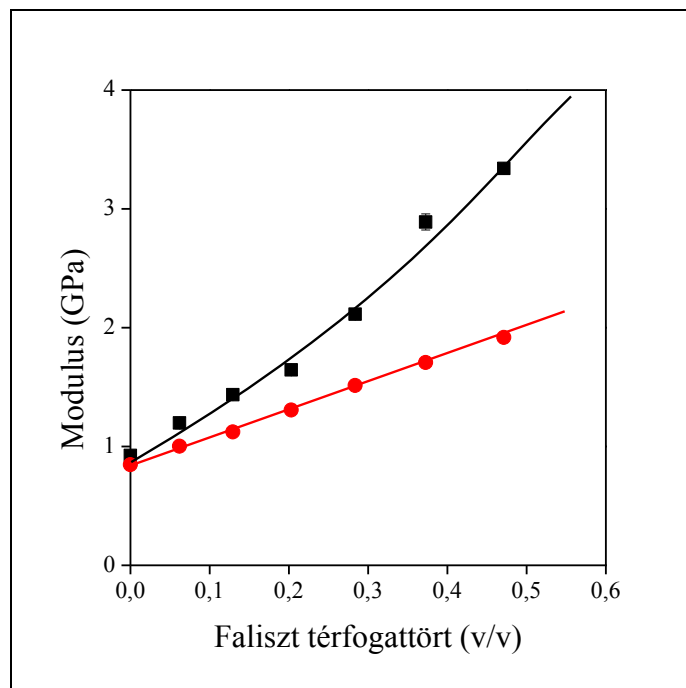
2.4. Összetétel, szerkezet

A publikációk jelentős része a kompozitok összetételének függvényében vizsgálja a tulajdonságokat, mivel a faktorok közül komponensek arányát a legegyszerűbb változtatni. A faliszt mennyiségének növelésével nő a merevség és megfelelő kölcsönhatások esetén a szilárdság. Ennek az oka az, hogy a faliszt szemcsék jóval nagyobb merevséggel rendelkeznek, mint a mátrix, így ha megfelelő a mátrix és a töltőanyag közötti feszültségátvitel, akkor a faliszt viseli a terhelést, ezzel növelve a kompozit merevségét. Az ütésállóság azonban általában jelentős mértékben csökken a faliszt hatására [27]. A csökkenés legfontosabb oka az, hogy a faliszt szemcsék az akár 100 μm -t is meghaladó méretük miatt hibahelyként hatnak a kompozitban és megkönnyítik a repedés terjedését az anyagban, ami kisebb ütésállóságot eredményez. Ezen felül a merev szemcsék jelenléte korlátozza a mátrix plasztikus deformációját, ami szintén az ütésállóság csökkenéséhez vezet. Munkám során én is az összetétel függvényében végeztem el a méréseket. Az értékelésnél azonban minden esetben figyelembe kell venni az összes többi faktort, mivel a komponensek arányának változtatásával sok esetben megváltozik a szerkezet és a deformáció mechanizmusa.

A kompozitok szerkezete kapcsán figyelembe kell venni a faliszthez kapcsolódó jelenségeket, a faliszt és az elasztomer fázis kölcsönhatását, valamint a HDPE szerepét a HECO-ban. Az aggregáció és az orientáció a két legfontosabb szerkezettel kapcsolatos jelenség, melyek a faliszthez köthetőek. Az aggregáció töltőanyag szemcsék összetapadását jelenti, ami szemcse-szemcse közötti kölcsönhatások következménye. A mértéke a szemcséket összetartó adhéziós erő és a szétválasztásukért felelős hidrodinamikai erő hányadosától függ. Döntő szerepe van ezen a téren a részecskék méretének és a feldolgozási körülményeknek. Mivel a falisztek mérete viszonylag nagy és a kölcsönhatások is gyengék a részecskék között, az aggregáció mértéke elméletileg nem számottevő. Szálas szerkezetű töltőanyagok esetén viszont a szemcsék pusztán geometriai okokból is egymáshoz érhetnek még akkor is, ha nem hat közöttük erős kölcsönhatás. A szakirodalomban találni is példát olyan publikációkra, melyben azt figyelték meg, hogy nagy faliszttartalomnál a modulus kisebb mértékben növekszik, mint kis töltőanyag-tartalomnál, amit az aggregációval magyaráztak [28,29]. Orientációnak azt a jelenséget nevezzük, amikor az anizotrop részecskék valamilyen külső erő hatására beállnak az erő tengelyével párhuzamos irányba. Az orientáció mértéke és iránya leginkább a feldolgozás módjától és a folyási úttól függ. Üvegszálas kompozitokkal végzett vizsgálatok során azt találták, hogy a szálak erősítő hatása

annál nagyobb, minél kisebb szöget zárnak be a terhelés tengelyével [30,31]. Mivel az általam készített mintákat azonos módszerrel állítottam elő, ezért azt lehet feltételezni, hogy az orientáció bennük közel azonos.

Falisztet és elasztomert tartalmazó rendszerekben kétféle határszerkezet alakulhat ki. Az egyik lehetőség az, hogy az elasztomer és a töltőanyag egymástól függetlenül oszlik el a mátrixban, szeparált szerkezetet hozva létre [32]. A másik variáció az, hogy az elasztomer bevonja a szemcsék felületét, és így beágyazott szerkezet alakul ki [33]. A kialakuló struktúra főként az adhéziós- és nyíróerők arányától függ. Az előbbi termodinamikai okokból a beágyazott szerkezetnek kedvez, míg az utóbbi a szemcse felületén levő elasztomer-réteget elválasztja a felülettől és szeparált szerkezetet alakít ki [34]. Azonban a fenti két szerkezet csak a két határeset, a gyakorlatban készített kompozitok szerkezete mindig a kettő között helyezkedik el: az elasztomer egy része bevonja a szemcse felületét, a másik része pedig külön fázist alkot. A különböző szerkezetek kialakulását megfelelő kapcsolóanyagokkal lehet befolyásolni [22,35]. Mivel a kölcsönhatások és a szerkezet között szoros összefüggés áll fenn, ebben az esetben is funkcionális polimereket használnak a szerkezet módosítására. MAPP alkalmazása a szeparált szerkezetnek kedvez, mert erős kovalens kötések hoz létre a faliszt felületével, illetve interdiffúzióval a PP mátrixba hatol [36]. Az erős töltőanyag-mátrix kölcsönhatás miatt ebben az esetben tehát az elasztomer nem tudja bevonni a szemcse felületét. Funkcionális elasztomerek használatával lehet növelni a beágyazottság mértékét, mert ekkor a faliszt az elasztomerrel erősebb kölcsönhatást tud kialakítani, mint a PP-vel. A mostani munkámat megelőző kutatásomnak egy fontos része volt a szerkezetek hatásának vizsgálata PP/falaszt/elasztomer kompozitokban. Funkcionális elasztomer, illetve polimer segítségével sikerült szabályoznom a beágyazottság mértékét a kompozitokban, és a különböző szerkezetű anyagok mechanikai tulajdonságait hasonlítottam össze. Amint az a 6. ábrán is látható, a szeparált szerkezet segítségével jóval nagyobb merevséget lehet elérni, mint beágyazottal. A két különböző szerkezetű kompozit ütésállósága között viszont nem tapasztaltam jelentős különbséget. Jelenlegi munkám során MAPP-t használtam a mintakészítés során, ezzel szeparált szerkezetű kompozitokat hozva létre, mivel a korábbi mérések alapján ezeknek jobbak a mechanikai tulajdonságaik.



6. ábra Szeparált (■) és részben beágyazott (●) szerkezetű kompozitok merevsége.

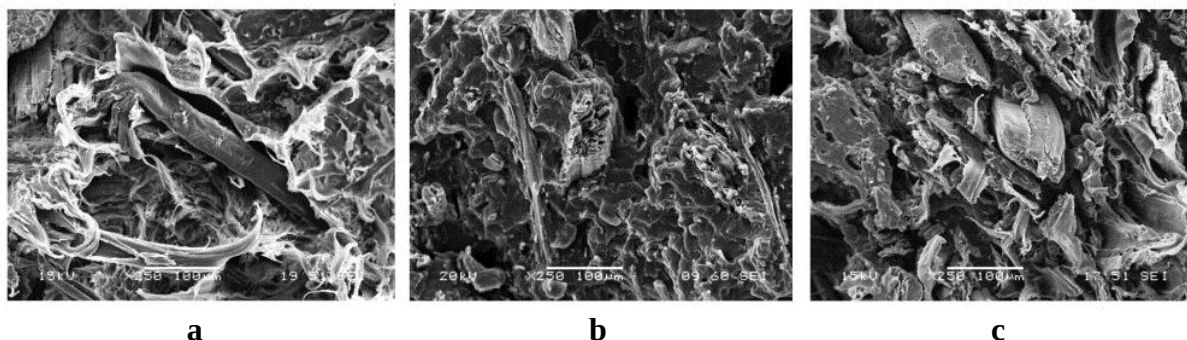
Érdeemes megvizsgálni továbbá a különböző HECO-k szerkezetét illetve a HDPE hatását a szerkezetre. A komponensek tulajdonságaival foglalkozó fejezetben említettem, hogy a kopolimer etiléntartalma az egyik legfontosabb tényező, amely meghatározza a HECO-k tulajdonságát illetve szerkezetét. Egy korábbi publikáció ennek a kapcsolatnak a vizsgálatával foglalkozik [37]. Azt találták, hogy 20% etiléntartalom alatt nagyon kis méretű (200 nm alatti) amorf kopolimer részek vannak diszpergálva a mátrixban. 30-70% etiléntartalom között egy nagyságrenddel nagyobb (2 μm alatti) amorf és szemikristályos kopolimer egységeket találtak a PP mátrixban. Míg 80% fölötti etiléntartalom esetén 2,5 μm -nél nagyobb durva szemikristályos kopolimer doméneket figyeltek meg. A munkám során használt HECO etiléntartalma 38%, így főként 1 μm alatti amorf kopolimer-egységekre lehet számítani benne. Még nem vizsgálták korábban a HDPE hatását HECO-k szerkezetére, azonban PP/elasztomer keverékekhez már régóta adnak HDPE-t. Egy kutatás során a PP és HDPE arányát változtatták állandó elasztomer mennyiség mellett [38]. Közel azonos PP és HDPE mennyiség esetén a két polimerfázist nem lehet elkülöníteni, egymásba hatoló szerkezet figyelhető meg. Abban az esetben, ha PP-ből van több, gömb alakú PE zárványokat figyeltek meg, melyeket egy vékony elasztomerréteg választ el a folytonos PP fázistól. Ha pedig a HDPE-nek nagyobb az aránya, akkor ovális PP zárványok képződnek a HDPE folytonos fázisban. Clemons is hasonló megállapításokra jutott a kutatása során [39]. Az etilén-propilén kopolimer típusú elasztomer jelenlétével a HDPE zárványok jobban képesek

beleoldódni a PP fázisba, ami erősebb kölcsönhatásokra utal. Mint ahogy az előző fejezetben is említettem, pont ilyen kopolimerek alkalmasak a két polimer közötti kölcsönhatás javítására. Clemons készített PP/elasztomer/HDPE/falaszt kompozitokat is, melyek vizsgálata során arra a következtetésre jutott, hogy a HDPE jelenléte javítja a kompozitok ütésállóságát.

2.5. Mikromechanikai deformációs folyamatok

Polimerek és kompozitok deformációjának vizsgálata során az egyes részecskék szintjén fellépő mikromechanikai deformációs folyamatok elemzése elengedhetetlen a pontos következtetések érdekében. Külső terhelés hatására inhomogén feszültség-eloszlás alakul ki a töltőanyagok részecskéi körül, amely lokális deformációs folyamatok megindulását eredményezi [40]. Homogén polimer rendszerek esetén is előfordulnak ilyen folyamatok, például a nyírási folyás vagy a mikrorepedezés. Töltőanyag nélküli PP esetén nyírási folyás a meghatározó folyamat. Elasztomer jelenlétéhez kapcsolódik a kavitáció folyamata, melynek során külső feszültség hatására az elasztomercseppek először megnyúlnak, majd elszakadnak és feltapadnak a nyúlás során képződött üreg falára.

Töltőanyag jelenléte további folyamatokhoz vezethet. Az egyik leggyakoribb példa a határfelületek elválása (7.a ábra), amikor a mátrix és a falaszt között üreg képződik. Ez a szemcse-mátrix kölcsönhatás javításával visszaszorítható. Szálas szerkezetű töltőanyagoknál (mint például a falaszt), előfordulhat még száltördelődés (7.b ábra) vagy szálkihúzódnás is (7.c ábra). Általában nemcsak egy típusú deformációs folyamat játszódik le a tönkremenetel során, hanem az egyes jelenségek párhuzamosan történnek és a deformáció különböző szakaszaiban más és más folyamat a meghatározó.



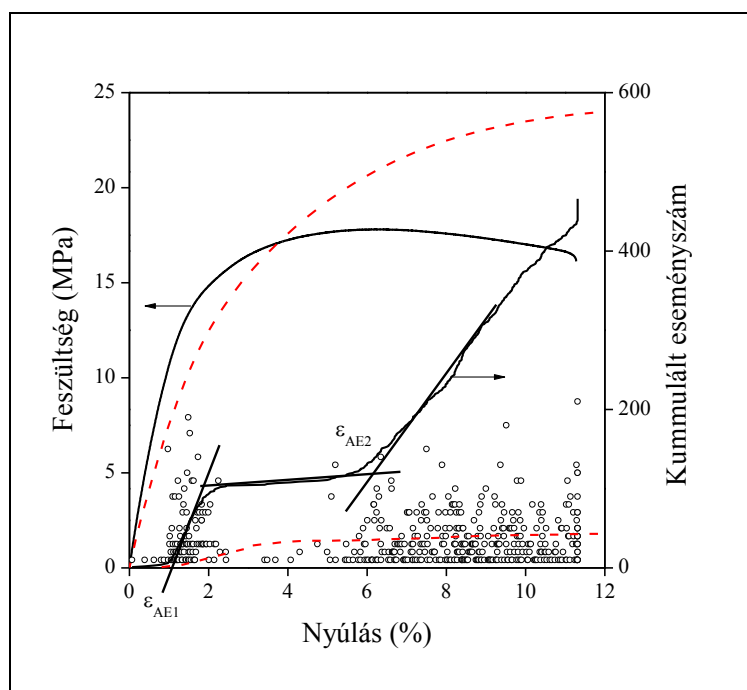
7. ábra Falaszthez köthető deformációs folyamatok: határfelületek elválása (a), száltördelődés (b) és szálkihúzódnás (c) [41].

Mivel a különböző folyamatok eltérő mértékben képesek energiát elnyelni, ezek nyomon követése és módosítása nagy segítséget nyújthat a kompozitok tulajdonságainak javításához. A deformáció mechanizmusára utólag lehet következtetni a törési vagy szakadási felületekről készült SEM felvételből, azonban ez nem ad információt arról, hogy a deformáció különböző szakaszaiban milyen folyamatok voltak a meghatározóak. Ehhez olyan módszerre van szükség, amely a tönkremenetel közben is nyújt információt. Ennek egyik módja a térfogati deformáció mérése a szakítóvizsgálat során [42]. A módszer alapja az, hogy bizonyos mikromechanikai folyamatok (határfelületek elválása, repedésképződés, kavitáció) során a mátrix és a töltőanyag elválása miatt üregek képződnek, amik a minta nyúlása során növekednek, így a minta térfogata is nő. Folyamatosan mérve a próbatest térfogatát, a növekedés mértékéből lehet következtetni a deformációs folyamatokra. A mérés elvégzésére két típusú módszert dolgoztak ki az évek során. Az egyik lehetőség, hogy a próbatest méreteinek változását érzékelő nyúlásmérőt szerelnek a mintára a szakítóvizsgálat közben. A másik módszer az optikai extenzométerek használata. A térfogati deformáció mérése azonban nem ad teljesen megbízható képet a mechanizmusról, mert csak akkor képes detektálni a határfelületek elválását, mikor az üregek már növekedni kezdenek [43]. Ennek feltétele viszont az, hogy a mátrix nagymértékű plasztikus deformációja megkezdődjön, azonban ez folyás előtt nem történik meg. Tehát a folyás előtti deformációs folyamatokról nem nyújt megfelelő információt a módszer, azonban például a kavitáció mennyiségének meghatározására kiválóan alkalmas.

Érdekes a fenti mellett egy olyan mérés technikát is alkalmazni, amely a folyás megindulásától függetlenül képes detektálni a deformációs folyamatokat. Ilyen mérés az akusztikus emisszió (AE) vizsgálata a deformáció során. A módszert már régóta használják főleg fémek jellemzésére, például nyomástartó edények vizsgálatára [44]. A mérés alapja az a megfigyelés, hogy a lokális deformációs folyamatok energia felszabadulásával járnak. Ez az energia rugalmas hullámok formájában szabadul fel, amiknek a frekvenciája az ultrahang tartományába esik, így megfelelő detektorral regisztrálni lehet a jeleket. Minden egyes deformációs folyamat egy-egy hullámot generál amit egy-egy jelként, eseményként érzékelünk. A hanghullámok amplitúdója, frekvenciája, energiája és az események száma használható fel a kompozitok jellemzésére. Czigány üvegszállal erősített kompozitokat vizsgált és a jelek frekvenciájából, amplitúdójából következtetett a lejátszódó folyamatokra [45]. A kisebb amplitúdóval rendelkező jelek a mátrix deformációjából származtak, a közepes erősségű események a határfelületek elválásához tartoztak, míg a legintenzívebb események a

szálkihúzódáshoz és a száltördelődéshez kapcsolódtak. A faliszt szemcsékkel töltött polimerek esetén a jelek amplitúdója jóval alacsonyabb, 20-50 dB közé esik, ami megnehezíti a detektálást, így amplitúdó alapján következtetéseket nehéz levonni. Az események száma és az előfordulás gyakorisága viszont adhat információt a lejátszódó folyamatokról.

Mivel az AE méréseket szakítóvizsgálat közben végzik, az eseményeket és a szakítógörbét egy diagramon célszerű ábrázolni. A 8. ábrán egy PP/20 m/m% faliszt kompozit AE vizsgálatának eredményét mutatom be [46]. A diagramon látható a feszültség (bal oldali tengely) a nyúlás függvényében és az adott deformációig történő események száma összegezve (jobb oldali tengely), a kumulált eseményszám. Körökkel jelöltem az egyedi eseményeket, a körök függőleges helyzete pedig az amplitúdójukkal arányos. Fekete színnel szerepel a PP/faliszt kompozit, míg piros színnel ábrázoltam a töltőanyagot nem tartalmazó PP mérésének eredményét. A kumulált eseményszám görbére rajzolt egyenesek segítségével meg lehet határozni az adott deformációs folyamatok megindulásához tartozó feszültség illetve nyúlás (ϵ_{AE}) értéket.



8. ábra PP/faliszt kompozitokon végzett AE mérések eredménye. Jelmagyarázat:

—PP/20 m/m% faliszt, ○ a kompozit mérése során detektált egyes jelek, ---tisza PP [46].

Az ábrán jól látszik az, hogy tiszta PP esetén nagyon kevés akusztikus jelet észleltek a vizsgálat során. Ez olyan deformációs folyamatokra utal, melyek nem emittálnak hangot (ilyen például a nyírási folyás). Ezzel szemben a kompozit mérése során jóval több jelet

detektáltak. Két jól elkülöníthető jelcsoportot figyelhetünk meg, az egyik még a folyás előtt jelenik meg, a másik pedig 6 % deformáció körül kezdődik és egészen a szakadásig tart. Jól látszik ez a kummulált eseményszám-görbén is, itt a két jelcsoportnak megfelelően két lépcső figyelhető meg. Ez valószínűleg két egymást követő deformációs jelenségnek felel meg. Az első a publikáció szerint a határfelületek elválása, mely már kis feszültség esetén is lejátszódik, a második folyamat pedig a száلكihúzóadás [46].

A faliszttal kapcsolatos folyamatok részletesebb ismertetése után érdemes megvizsgálni a HECO-kban megfigyelt jelenségeket is. Ezzel a tudományterülettel Radusch [47] és Doshev [9] foglalkozott a legrészletesebben. Megfigyeléseik szerint ezekben a heterofázisos kopolimerekben nyírási folyás és kavitáció a jellemző deformációs folyamat. Abban az esetben, ha a kopolimer etiléntartalma 20%-nál kevesebb, kizárólag nyírási folyás megy végbe, ennél magasabb etiléntartalomnál pedig számottevő a kavitáció előfordulása. Munkájukból az derül ki, hogy a kopolimer jobb ütésállósággal rendelkezik akkor ha nem figyelhető meg kavitáció. Ez azzal magyarázható, hogy a kavitáció kevesebb energiát képes elnyelni, mint a nyírási folyás. Az összefüggés a kavitáció és az ütésállóság között azonban nem ilyen egyszerű, a publikációikban kihangsúlyozzák, hogy fontos a hőmérséklet illetve a fázisok közötti kölcsönhatás szerepe is. Ezt támasztja alá Galeski munkája is, aki egy részletes összefoglalást közölt a szemikristályos polimerekben előforduló kavitációról [48]. Ez alapján megállapítható, hogy általánosságban nem lehet kijelenteni a kavitáció folyamatáról, hogy rontja, sem azt, hogy javítja az ütésállóságot. Az sem mindig egyértelmű, hogy mi okozza a jelenséget, egyes esetekben a folyás indukálhatja a kavitáció megjelenését, míg tökéletesebb kristályszerkezet esetén a kavitáció segítheti elő a folyást. A HECO-kkal kapcsolatos megfigyelésekből kiindulva én a munkám során arra törekedtem, hogy a kavitációt háttérbe szorítsam, és a domináló folyamat a mátrix nyírási folyása legyen.

2.6. Kompozit tulajdonságok

Szerkezeti anyagként használt kompozitok legfontosabb jellemzői közé tartozik a merevség és az ütésállóság. A felhasználás szempontjából azok az anyagok a legmegfelelőbbek, melyek egyszerre rendelkeznek jó merevséggel és jó ütésállósággal. Azonban a gyakorlati tapasztalat azt mutatja, hogy a merevség növekedésével az ütésállóság általában csökken és ugyanez igaz fordított esetben is. A PP merevsége (modulusa)

töltőanyagok alkalmazásával nagy mértékben növelhető [39,49]. Ezzel párhuzamosan viszont faliszt alkalmazása esetén az ütésállóság jelentősen csökken [50]. A csökkenés kompenzálásának érdekében általában elasztomereket is alkalmaznak a kompozitokban. A várakozásokkal ellentétben, az iparilag általában alkalmazott faliszttartalom esetén (50-60 m/m%) az elasztomer jelenléte sem képes jelentősen növelni az ütésállóságot [51]. Korábbi kutatásomban ezért én faliszt és elasztomer egyidejű alkalmazását próbáltam ki PP-ben annak érdekében, hogy a merevséget növeljem és az ütésállóság romlását csökkentsem. Az eredményeim azonban összhangban az irodalomban talált publikációkkal azt mutatták, hogy nagy faliszttartalomnál az elasztomer jelenléte csak csekély mértékben növeli az ütésállóságot. Továbbá arra a következtetésre jutottam, hogy a kompozitokban kialakult szerkezet (beágyazott vagy szeparált) bár jelentősen befolyásolja a merevséget, az ütésállóságra nincs számottevő hatással.

A kompozitok deformációs mechanizmusának vizsgálata rávilágított arra, hogy a minták tönkremenetelét a nagy méretű faliszt szemcsék tördelődése okozta. Ez a folyamat nagy deformáció sebességeknél minden esetben dominánsnak bizonyult a szerkezettől függetlenül. Tehát az kis ütésállóság oka az, hogy a szemcsék a nagy sebességű igénybevétel során eltörnek, ami közben nem nyelnek el kellő mennyiségű energiát. A törési ellenállás javításának ez alapján a legkézenfekvőbb lehetősége az lenne, hogy a falisztet kicseréljük egy olyan töltőanyagra ami vagy nem törik el, vagy a törés során jóval több energiát nyel el. Ez viszont egyrészt azért nem lehetséges, mert a többi rendelkezésre álló természetes szál szilárdsága is elmarad az ásványi alapú szálak szilárdságához képest. Ezen felül a WPC-k területének korábban bemutatott jelentős fejlődése miatt érdemes másik utat keresni a faliszt megtartásával, ami pedig a mátrix ütésállóságának növelése lehet. Ezt természetesen el lehetne érni nagyobb mennyiségű elasztomer alkalmazásával, ami viszont csökkentené a merevséget. Egy másik lehetőség a deformációs mechanizmus módosítása. Az előző fejezetben említettem, hogy a különböző folyamatok más mennyiségű energiát képesek elnyelni deformáció során. A HECO-kkal kapcsolatos korábbi vizsgálatok [47] során egyértelműen arra a megállapításra jutottak, hogy abban az esetben, ha nem a kavitáció a domináló deformációs folyamat, akkor jobb ütésállóság érhető el. Jelenlegi munkám során ezzel a lehetőséggel foglalkoztam: azért alkalmaztam HDPE-t, hogy befolyásoljam a HECO szerkezetét, a kavitációt megelőzzem és így javítsam a mátrix és a kompozitok ütésállóságát.

Ebben a folyamatban nagy segítséget nyújthat egy olyan modell kidolgozása és használata, melynek segítségével mennyiségileg meghatározható hogy az egyes faktorok

hogyan befolyásolják az ütésállóságot. Ennek alapja egy korábbi modell [52] továbbfejlesztése, mely számos esetben alkalmasnak bizonyult heterogén rendszerek leírására [46,51,53]. A modell eredetileg heterogén polimer rendszerek szakítószilárdságának jellemzésére szolgált. Ez alapján a legfontosabb tényezők amik befolyásolják a szilárdságot: a deformáció során bekövetkező keresztmetszet-csökkenés, a nyúlási felkeményedés, a töltőanyag miatt bekövetkező hatásos keresztmetszet csökkenése és a határfelületi kölcsönhatások. A felsorolt tényezők és a szakítószilárdság közötti kapcsolatot az 1. egyenlet írja le:

$$\sigma_T = \sigma_{T0} \lambda^n \frac{1-\varphi}{1+2,5\varphi} \exp(B\varphi) \quad (1)$$

Az egyenletben λ a deformáció mértéke ($\lambda = L/L_0$, ahol L a szakadáskor mért mintahossz, L_0 a kiindulási mintahossz), σ_T és σ_{T0} a kompozit és a mátrix valódi szakítószilárdsága ($\sigma_T = \sigma\lambda$, ahol σ a feszültség). A nyúlási keményedést figyelembe vevő paraméter az n , míg φ a diszpergált fázis térfogattörtje. A B paraméter pedig a diszpergált fázis erősítő hatását jellemzi. A fenti egyenletet linearizálva jutunk a 2. egyenlethez:

$$\ln \sigma_{Tred} = \ln \frac{\sigma_T (1+2,5\varphi)}{\lambda^n (1-\varphi)} = \ln \sigma_{T0} + B\varphi \quad (2)$$

A redukált feszültség (σ_{Tred}) természetes alapú logaritmusát ábrázolva a φ függvényében, egy egyenest kapunk, melynek tengelymetszetéből számolható a mátrix valódi szakítószilárdsága (σ_{T0}) és a meredekségéből a B paraméter.

Később kidolgoztak egy másik modellt, amely a heterogén rendszerek ütésállóságát írja le [54]. Ebben a legfontosabb faktorok: a mátrix ütésállósága, a töltőanyag által okozott deformálhatóság-csökkenés, a változó hatásos keresztmetszet illetve a kölcsönhatások és egyéb tényezők. A modell alapján a heterogén rendszerek ütésállóságát a 3. egyenlettel lehet kiszámolni:

$$a_n = \frac{a_{n0}}{E/E_0} \frac{1-\varphi}{1+2,5\varphi} \exp(B\varphi) \quad (3)$$

Az egyenletben a_n a kompozit, a_{n0} a mátrix ütésállósága, E/E_0 a kompozit relatív merevsége, ami a deformálhatósággal kapcsolatos, a többi jelölés azonos az előző bekezdésben találhatóakkal. A B paraméter ebben az esetben a kölcsönhatások és egyéb

szerkezeti tényezők együttes hatását adja meg. A modell linearizált alakját a 4. egyenlet mutatja.

$$\ln a_{nred} = \ln a_n \frac{E}{E_0} \frac{1 + 2,5 \varphi}{1 - \varphi} = \ln a_{n0} + B \varphi \quad (4)$$

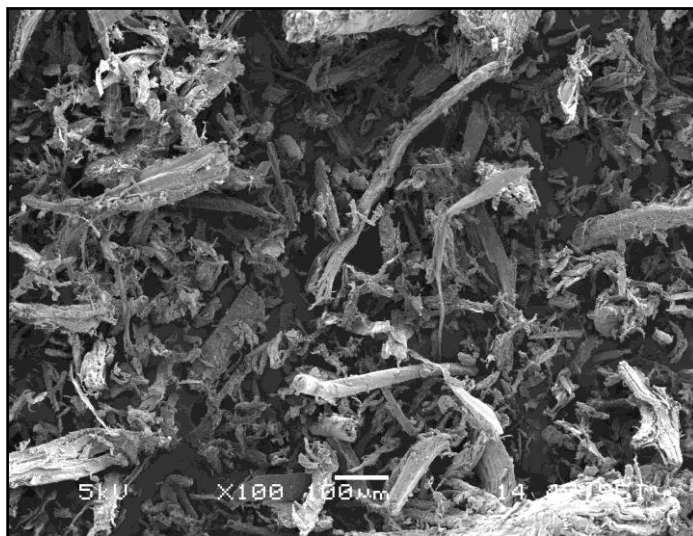
Ha a redukált ütésállóság (a_{nred}) természetes alapú logaritmusát ábrázoljuk a diszpergált fázis térfogattörtjének függvényében, akkor ebben az esetben is egy egyenest kapunk. A meredekség megadja a B paramétert, míg a tengelymetszetből kiszámolható a mátrix ütésállósága. Ez a modell jól használható számos kompozit esetén [51], de nem minden esetben ad kielégítő eredményt. Ezért munkám során arra törekedtem, hogy a fenti modellt úgy módosítsam, hogy alkalmas legyen az általam használt összetett rendszerek leírására is.

Az irodalomkutatásom során számos PP/faliszt/elasztomer kompozitokkal foglalkozó publikációt dolgoztam fel. Először megvizsgáltam a polimer/faliszt kompozitok elterjedésének legfontosabb okait. Ezt követően részletesen tárgyaltam a legfontosabb tényezőket, melyek meghatározzák ezeknek a rendszereknek a tulajdonságait és összegyűjtöttem az ütésállóság javításának lehetőségeit. Végül pedig bemutattam egy modellt, amely alkalmas lehet a rendszerek ütésállóságának leírására, azonban még további fejlesztésre szorul. Irodalomkutatásom során nem találtam olyan publikációt, amelyben HDPE adagolásával próbálják a HECO/faliszt kompozitok ütésállóságát javítani, így ennek a lehetőségnek a vizsgálata új eredményekkel szolgálhat.

3. Kísérleti rész

3.1. Felhasznált anyagok

A kutatásom során először HECO/HDPE blendekeket készítettem különböző összetételben, majd HECO/HDPE/faliszt kompozitokat. Mátrixként minden esetben a Borealis AG által gyártott *EE050AE* típusú heterofázisos etilén-propilén kopolimert használtam (továbbiakban: HECO, MFI: 11 g/10 perc, 230 °C-on 2,16 kg terheléssel mérve). Az alapanyag elasztomertartalma 33 m/m%, az elasztomer etiléntartalma pedig 38 m/m%. A keverékkészítéshez két különböző típusú HDPE-t használtam. Az egyik a Borealis AG által gyártott *BS 4641* (MFI: 0,7 g/10 perc, 190 °C-on 2,16 kg terheléssel mérve), a másik a TVK Nyrt. által gyártott *BA 550-13* volt (MFI: 0,35 g/10 perc, 190 °C-on 2,16 kg terheléssel mérve). A töltőanyag minden kompozit esetén a Rettenmaier and Söhne GmbH *Filtracel EFC 1000* terméke volt. A faliszt fontosabb geometriai paramétereit korábbi tanszéki kutatások során már megállapították [46]: fényszórással meghatározott átlagos szemcseméret: 162,9 µm, alakú tényező: 4,16. A töltőanyag szerkezetéről készült pásztázó elektronmikroszkópos felvétel a 9. ábrán látható. A megfelelő faliszt-mátrix kölcsönhatás biztosításának érdekében kapcsolóanyagként minden kompozitban maleinsav-anhidriddel módosított polipropilént alkalmaztam (továbbiakban: MAPP). Az MAPP a BYK-Chemie GmbH által forgalmazott *Scona TPPP 2112 FA* (MFI: 2-7 g/10 perc 190 °C-on 2,16 kg terheléssel mérve, maleinsav-anhidrid-tartalom: 0,9-1,2 %) volt.



9. ábra Az alkalmazott faliszt elektronmikroszkópos felvétele.

A HECO/HDPE keverékeket a BS 4641 típusú HDPE esetén 0-60 m/m%, a BA 550-13 esetén pedig 0-25 m/m% HDPE-tartalommal készítettem. A kompozitokat minden esetben a BS 4641 típusú HDPE-vel készítettem, ezért ezeknél csak a HDPE megnevezést fogom használni a típus megjelölése nélkül. Készítettem 20 m/m% falisztatartalommal egy olyan mintasorozatot, melyben a HDPE mennyiségét változtattam 0 és 60 m/m% között. Ezt követően pedig három mintasorozatot állítottam elő, melyekben a mátrixhoz viszonyítva 5, 15 és 25 m/m% HDPE alkalmazásával 0 és 40 m/m% között változtattam a faliszt arányát. Habár ipari szempontból igen jelentős a nagyobb falisztatartalommal készített kompozitok területe is, ezeket nem vizsgáltam a munkám során. Ennek az oka az, hogy a kutatásom egy olyan projekt részét képezi, melynek a célja az autóipar számára alkalmazható, fröccsöntéssel előállítható rendszerek kifejlesztése volt, ezeknél pedig általában 40 m/m% falisztatartalom a felső határ. Továbbá nagyobb töltőanyag-tartalomnál az ütésállóság további csökkenése a tapasztalatok szerint nem várható, így a kutatásom szempontjából ez a tartomány kevésbé jelentős. Referenciaként egy olyan sorozatot készítettem, melyben a HECO-hoz adtam a faliszt 0 és 40 m/m% között (HDPE nélkül). MAPP-t minden esetben a faliszthez képest 10 m/m%-ban adtam a rendszerhez. A készített sorozatokat az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat *A munkám során készített mintasorozatok összetétele.*

Mátrix	HDPE típusa	HDPE mennyisége (m/m% a mátrixhoz képest)	Faliszt mennyisége (m/m% a kompozithoz képest)
EE050AE és MAPP	BA 550-13	0, 5, 10, 15, 20, 25, 100	-
	BS 4641	0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 100	-
		0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60	20
		5	0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40
		15	0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40
		25	0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40
	-	-	0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40

3.2. Mintakészítés

A PP, a HDPE és az MAPP granulátum formában érkezett a gyártóktól, így azok különösebb előkészítési műveletet nem igényeltek. Annak érdekében, hogy a falisztek víztartalma ne nehezítse a feldolgozást, illetve a tulajdonságokat ne befolyásolja, extrudálás előtt a használt faliszteket 4 órán át 105 °C-on szárítottam szárítószekrényben. A komponensek összekeverésére egy Brabender DSK 42/7 típusú kétcsigás extrudert használtam, melynek átmérője 70 mm, L/D aránya 6. A zónák hőmérsékletét a garat irányából a szerszám felé haladva 190-200-205-210 °C értékre állítottam be, az alkalmazott fordulatszám 45 1/perc volt. Az adagolás előtt a komponenseket 1,5 kg-os egységekben kevertem össze műanyag zacskóban. Az extruderrel gyártott zsinórt granuláló berendezéssel daraboltam. A komponensek hatékonyabb homogenizációja érdekében az így készített granulátumokat még egyszer extrudáltam. Az első probléma a feldolgozás során az adagolás nehézsége volt, mivel a faliszt hajlamos boltozódásra a garatban. A boltozódás megakadályozza, hogy további anyag jusson az extruderbe, ami az ömledékszállítás pulzálását okozza és a gyártott szál elszakadásához vezethet. Ennek megelőzésére csak kis mennyiséget (10-15 g) adagoltam mindig a garatba, hogy időben észrevegyem, ha boltozódik az anyag. A másik nehézség az volt, hogy a szárítás ellenére is maradhatott nedvesség a falisztkben, amely a feldolgozás során pára formájában a garat felé távozott. Mivel a garatot hűtöttem, a pára egy része itt kondenzálódott és elősegítette a faliszt boltozódását. A harmadik problémát az állandó összetétel biztosítása jelentette a kompozitok készítése során. Mivel a keverés zacskóban történt, így nem volt tökéletes, ezért az extruderbe adagolt anyag összetétele kismértékben ingadozott. A kétszeri extrúzió azonban biztosan kiküszöbölte ezt az ingadozást, illetve a fröccsöntés előtt a granulátumokat összekevertem, ami szintén egyenletesebb összetételt biztosít.

Az extrudálás és a fröccsöntés között megkötött víz eltávolítására a granulátumot szárítószekrényben négy órán át 80 °C-on szárítottam felhasználás előtt. A fröccsöntést egy Demag IntElect 50/330-100 típusú gépen végeztem el. A fröccsöntést során a zónák hőmérsékletét a garat irányából a fűvóka felé haladva 190-200-205-210 °C-ra állítottam be, a szerszámot pedig 40 °C-on temperáltam. Szabványos szakítóvizsgálatra alkalmas próbatesteket fröccsöntöttem, amiket a mérések előtt legalább egy hétig pihentettem, hogy az utókristályosodás ne befolyásolja a méréseket.

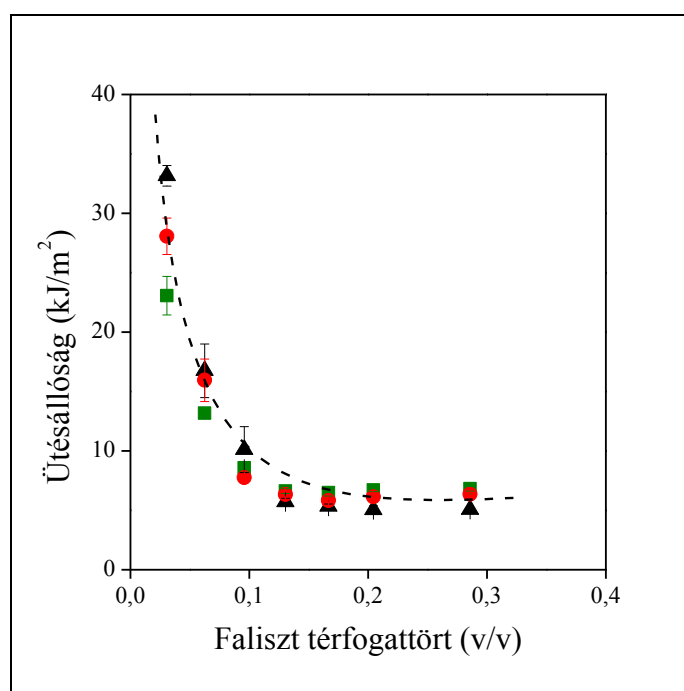
3.3. Mérési módszerek

A szakítóvizsgálatokat és az AE méréseket egy Instron 5566 típusú berendezésen végeztem el. A modulus mérése 0,5 mm/perc keresztfej sebességgel történt, a többi jellemzőt 5 mm/perc sebességgel határoztam meg. A befogási távolság 115 mm volt. Az AE jeleket egy Sensophone AED 40/4-es készülékkel rögzítettem. A mérések során a zaj kiszűrésére csak a 20 dB feletti eseményeket regisztráltam. A Charpy típusú ütésállósági vizsgálatokat szobahőmérsékleten, az ISO 179 szabványnak megfelelő próbatesteken végeztem el, 2 mm-es bemetszéssel. A falisztet tartalmazó mintáknál 1 J-os kalapáccsal végeztem a mérést, míg a faliszt nélkülieknél 4 J-os kalapácsot használtam a törés során elnyelt energiát figyelembe véve. A fenti vizsgálatok során minden összetétel esetén 5 párhuzamos mérést végeztem. A törés jellegének vizsgálatára fraktoszkópiás méréseket végeztem egy Ceast Resil 5.5 típusú berendezés segítségével, 4 J-os kalapáccsal. A kavitáció jellemzésére a szakítóvizsgálattal párhuzamosan mértem a keverékek térfogati deformációját (VOLS) is. A mérés optikai nyúlásmérő segítségével történt, a Gesellschaft für Optische Messtechnik által gyártott Aramis típusú rendszerrel. A kompozitok szerkezetét és deformációs folyamatait elektronmikroszkópos felvételek segítségével vizsgáltam, amiket egy Jeol JSM 6380 LA és egy ZEISS EVO 40XVP berendezéssel készítettünk. A szerkezet jellemzéséhez a bemetszett mintákat folyékony nitrogénes hűtés után, hidegen törtem el, majd a törési felületet n-hexánnal 1 percig maratva kioldottam az elasztomert és ez után készítettük a képet. A deformációs folyamatok jellemzésére pedig úgy készítettem a mintákat, hogy a folyás megtörténte után leállítottam a szakítóvizsgálatot, majd egy hosszanti bemetszést készítettem a próbatesten, a deformáció tengelyével párhuzamosan. Folyékony nitrogénes hűtés után ez a bemetszés mentén törtem el a próbatestet, így olyan felvételeket lehet készíteni, melyeken a szemcsék a kép síkjába esnek.

4. Eredmények, értékelés

4.1. Előkísérletek

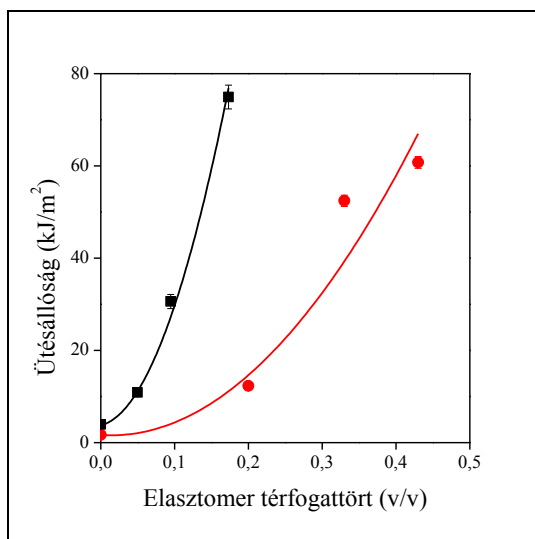
Kutatásom egy, a tanszéken folyó nagyobb projekt részét képezi, ezért mielőtt rátérnék az eredményeim tárgyalására, bemutatok néhány korábbi eredményt, melyek a kísérleteim előzményét képezik. Az általam is használt heterofázisos etilén-propilén kopolimer rendszerben már többféle faliszt kipróbáltak töltőanyagként. A három különböző faliszt ütésállóságra gyakorolt hatását mutatja a 10. ábra. A falisztek 10, 40 és 160 μm átlagos szemcsemérettel rendelkeznek. Jól látható, hogy a töltőanyag-tartalom növekedésével az ütésállóság jelentős mértékben csökken. 10 v/v%-nál több faliszt esetén egyik kompozit ütésállósága sem haladja meg a 7 kJ/m^2 értéket. A kutatás során ezt az értéket próbáltam növelni HDPE alkalmazásával. A kompozitok készítéséhez a legnagyobb szemcseméretű faliszt alkalmaztam, mivel ahogy a diagramon is látszik, nagy faliszttartalomnál a 160 μm szemcseméretű faliszttal készült kompozitnak a legnagyobb az ütésállósága.



10. ábra Különböző szemcseméretű falisztek hatása a kompozitok ütésállóságára.

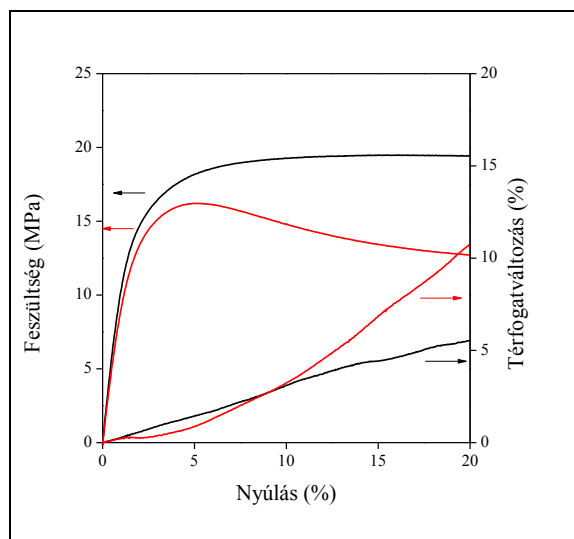
Jelmagyarázat: HECO/faliszt kompozitok ▲ 10 μm , ● 40 μm , ■ 160 μm átlagos szemcseméretű faliszttel.

Mint ahogy az irodalmi összefoglalóban említettem, a deformációs mechanizmusnak jelentős hatása lehet az ütésállóságra, mivel a különböző folyamatos más mértékben képesek energiát elnyelni. Ezt jól szemléltetik a 11. és 12. ábrákon látható eredmények. Az diagramokon két különböző töltőanyag nélküli polimer rendszert hasonlítottak össze. Feketével jelöltem a PP és elasztomer fizikai keverékét, míg pirossal az általam is használt heterofázisos etilén-propilén kopolimert. A bal oldali ábrán jól látszik, hogy az elasztomertartalom növelésével a fizikai keverék ütésállósága sokkal jelentősebben nő, mint a heterofázisos kopolimeré. A szakítóvizsgálat közbeni térfogatváltozás (12. ábra) mérése alapján azt lehet megállapítani, hogy a heterofázisos rendszer (piros görbe) esetén jóval nagyobb mértékű a térfogatnövekedés, mint a fizikai keveréknél. Ez arra utal, hogy a heterofázisos kopolimerben a kavitáció a domináló folyamat, míg fizikai keverékek esetén mikropedezéssel és nyírási folyással kell számolni. Az eredményekből arra lehet következtetni, hogy ha javítani szeretnénk az ütésállóságon, akkor érdemes a kavitációt háttérbe szorítani. A HDPE alkalmazásával erre tettem kísérletet jelenlegi kutatásom során.



11. ábra PP/elasztomer fizikai keverék és heterofázisos kopolimer ütésállósága az elasztomertartalom függvényében.

Jelmagyarázat: ■ PP/elasztomer fizikai keverék, ● heterofázisos etilén-propilén kopolimer.



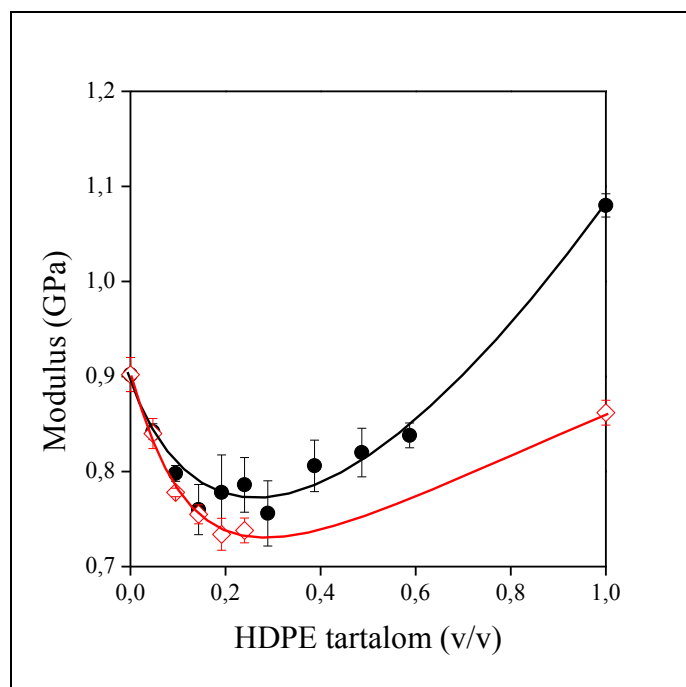
12. ábra PP/elasztomer fizikai keverék és heterofázisos kopolimer térfogatváltozása a szakítóvizsgálat során. Jelmagyarázat:

— PP/elasztomer fizikai keverék,
— heterofázisos etilén-propilén.

4.2. Keverékek tulajdonságainak módosítása HDPE-vel

A kutatásom első felében azt vizsgáltam, hogy a HDPE hogyan módosítja a HECO-k tulajdonságait, szerkezetét és főként a deformációs mechanizmust. A merevség a szerkezeti anyagok egyik fontos tulajdonsága, amely a rugalmassági modulussal jellemezhető. Ha az összetétel függvényében vizsgáljuk a merevséget, akkor még a keverékek szerkezetéről is fontos információkhoz juthatunk. A további ábrákon feltüntetett görbék csak arra szolgálnak, hogy a tendenciák könnyebben követhetőek legyenek, nem függvények alapján illesztettem őket.

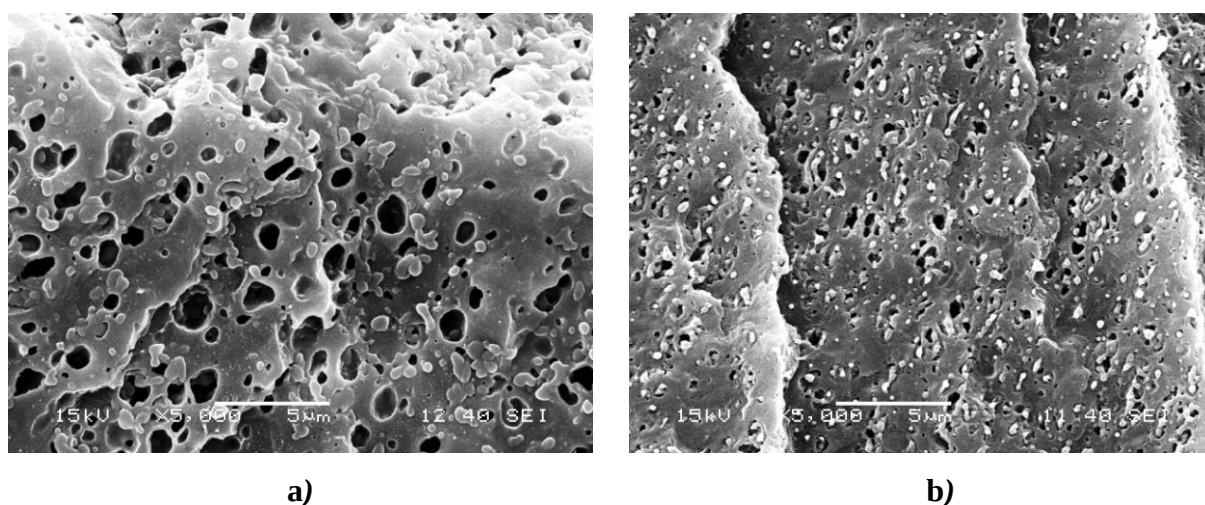
A 13. ábrán a két különböző HDPE-vel készült keverékek modulusa látható a HDPE arányának függvényében. Mindkét esetben hasonló tendencia látható, a HDPE arányának növelésével a merevség egy ideig csökken, majd körülbelül 30%-os HDPE tartalom után nőni kezd. A két görbe közötti különbség arra vezethető vissza, hogy a két különböző típusú HDPE merevsége jelentősen eltér. Mindkét esetben megállapítható az, hogy a keverékek modulusa a két komponens külön-külön mért modulusánál (0 illetve 100% HDPE tartalom) kisebb érték. Ilyen mértékű csökkenést csak abban az esetben lehet tapasztalni, hogyha a merevebb HDPE fázis beágyazódik az elasztomer fázisba és így nem fejt ki erősítő hatását. A beágyazódásnak a legfőbb oka az, hogy a HDPE erősebb kölcsönhatásokat tud kialakítani az etilén-propilén kopolimert tartalmazó elasztomer fázissal, mint a mátrixszal.



13. ábra HECO/HDPE keverékek merevsége a HDPE tartalom függvényében.

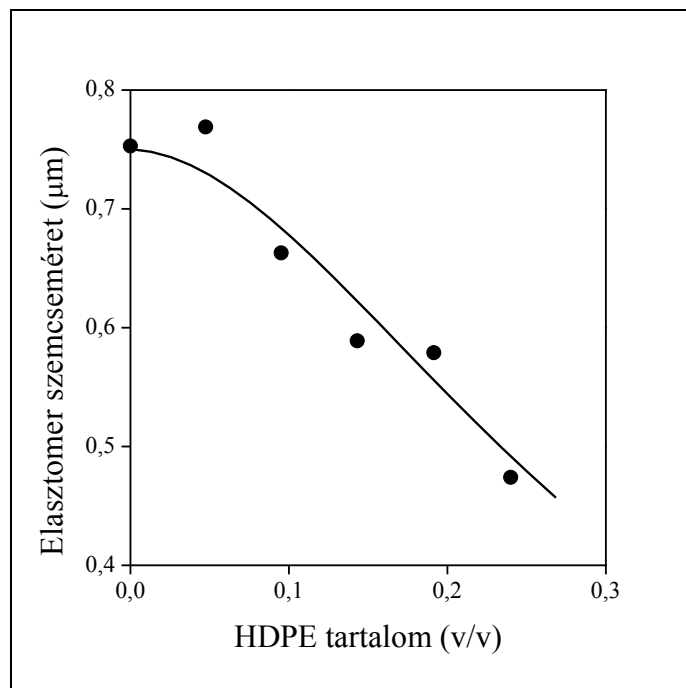
Jelmagyarázat: ● HECO/BS4641, ◇ HECO/BA550-13.

A HDPE beágyazódását a keverékekről készített pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek is igazolják. Az alábbi felvételek a fagyasztva tört és maratott minták felületéről készültek. A hexános maratás során kioldottam az elasztomert, így a helyükön üregek maradtak, amik a képeken fekete színnel jelennek meg. Az üregek eloszlásából következtethetünk az elasztomer eloszlására a mátrixban, a méretükből pedig meg lehet határozni az elasztomer szemcsék méretét. A 14.a ábrán a HDPE nélküli HECO látható, melyben jól felismerhetők az elasztomerszemcsék üregei. A 25 tömegszázalék HDPE-t (BS 4641) tartalmazó keverékről készült felvételen (14.b ábra) látható, hogy a fehér színű HDPE szemcsék jelentős része az elasztomer üregein belül helyezkedik el.

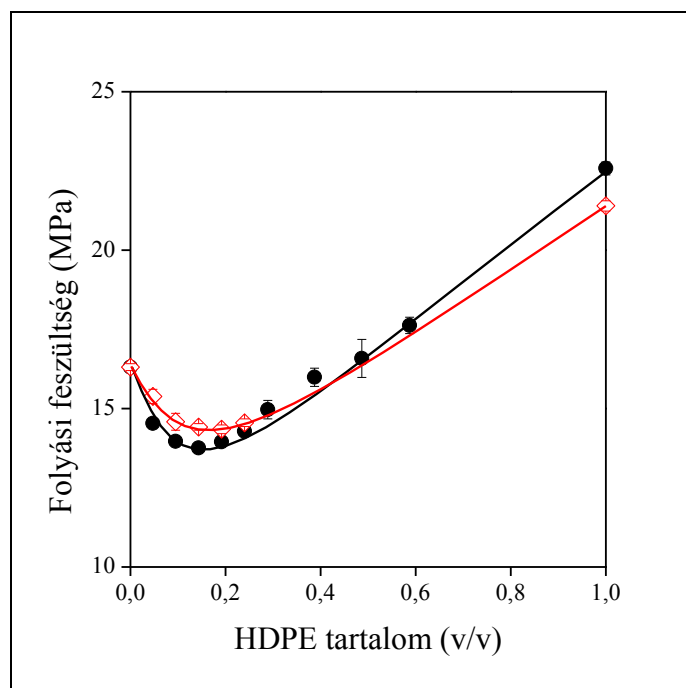


14. ábra HDPE nélküli (a) és 25% HDPE-t tartalmazó (b) HECO szerkezete.

A két azonos nagyítású felvételt összehasonlítva az is észrevehető, hogy a kioldott elasztomer szemcsék mérete jóval kisebb abban az esetben, ha tartalmaz HDPE-t a keverék. A rendelkezésre álló SEM képek segítségével meghatároztam különböző összetételek esetén az elasztomer szemcsék átlagos méretét. A 15. ábra mutatja, hogy minél nagyobb a HDPE aránya, annál kisebb lesz az átlagos elasztomer szemcseméret. Az 1 µm alatti szemcseméret megfelel az irodalomban közölt értékeknek [37] és a szemcseméret csökkenése pedig hasonló, mint amit Clemons tapasztalt fizikai keverékek esetén [39]. Ez a csökkenés annak tudható be, hogy a HDPE hatására jelentősen csökken az elasztomer fázis viszkozitása ömledék állapotban, ami homogénebb eloszláshoz így kisebb szemcsemérethez vezet. A fenti eredményeket összefoglalva megállapítható, hogy a HDPE alkalmazásával megváltoztatható a HECO szerkezete, csökken az elasztomer szemcsék mérete. A csökkenő szemcseméret megváltoztathatja a feszültségeloszlást a szemcsék körül, így a deformációs folyamatra is hatással lehet, ami pedig az ütésállóság növekedését eredményezheti.



15. ábra HECO/HDPE(BS 4641) keverékekben található elasztomer szemcsék átlagos mérete a HDPE arányának függvényében.



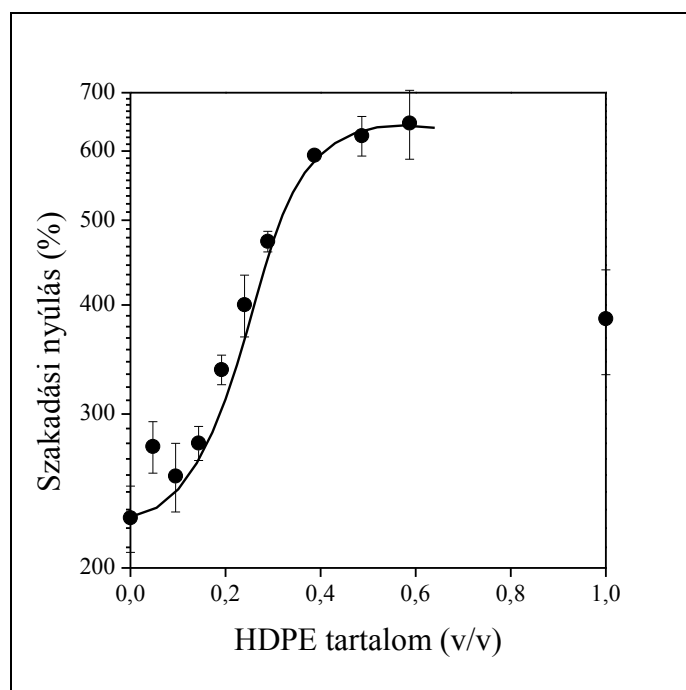
16. ábra HECO/HDPE keverékek folyási feszültsége a HDPE tartalom függvényében.

Jelmagyarázat: ● HECO/BS4641, ◊ HECO/BA550-13.

A 16. ábrán bemutatott folyási feszültség hasonló tendenciát mutat, mint a modulus. Mivel a két különböző típusú HDPE folyási feszültsége között nincs jelentős különbség, ezért

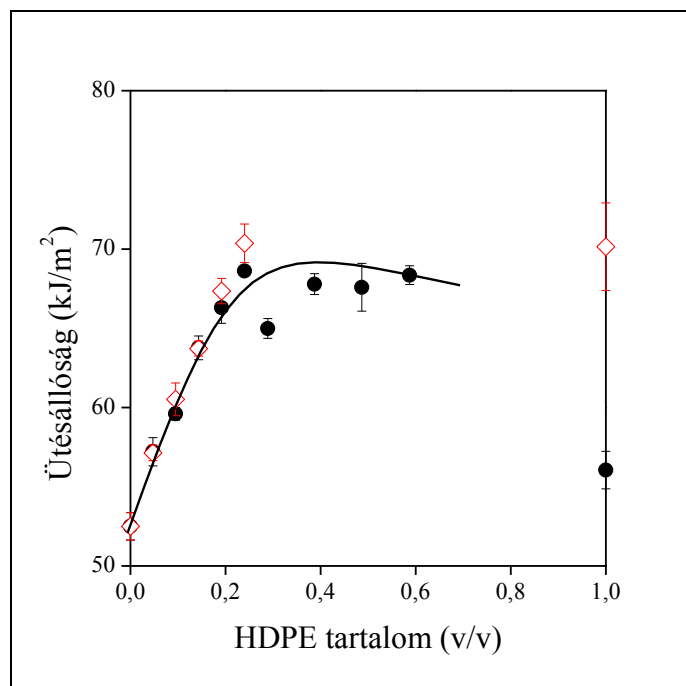
a keverékek tulajdonságai is nagyon hasonlóak. A folyási feszültség csökkenéséből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a beágyazott HDPE csökkenti a mátrixban a makroszkopikus feszültséget. 20 tömegszázalék fölötti HDPE aránynál itt is növekedés tapasztalható, ami szintén szerkezetváltozásra utal. Nagyobb HDPE tartalomnál feltehetőleg már nem tud az összes HDPE beágyazódni az elasztomerbe, így kifejti erősítő hatását.

A modulus és a folyási feszültség csökkenéséből arra lehet következtetni, hogy a HDPE növeli a keverék deformálhatóságát. Ezt igazolja a 17. ábrán látható szakadási nyúlás, amely a rendszer deformálhatóságát jellemzi. Már kis HDPE tartalom esetén is jelentős növekedés tapasztalható, 25% HDPE aránynál közel kétszeresére, míg 40%-nál majdnem háromszorosára nő a szakadási nyúlás a HDPE nélküli anyaghoz képest. A kezdeti növekedés annak köszönhető, hogy a HDPE hatására javul az elasztomer eloszlása a mátrixban, illetve csökken a makroszkopikus feszültség. A további növekedés pedig feltehetően a szerkezetváltozásra vezethető vissza: a korábbi irodalmi megfigyelések alapján [38] az várható, hogy ha a PP és a HDPE mennyisége közel azonos, akkor egy folytonos egymásba hatoló polimerfázist alkotnak, aminek jóval nagyobb a deformálhatósága, mintha külön fázist alkotnának.



17. ábra HECO/HDPE (BS 4641) keverékek szakadási nyúlása a HDPE tartalom függvényében.

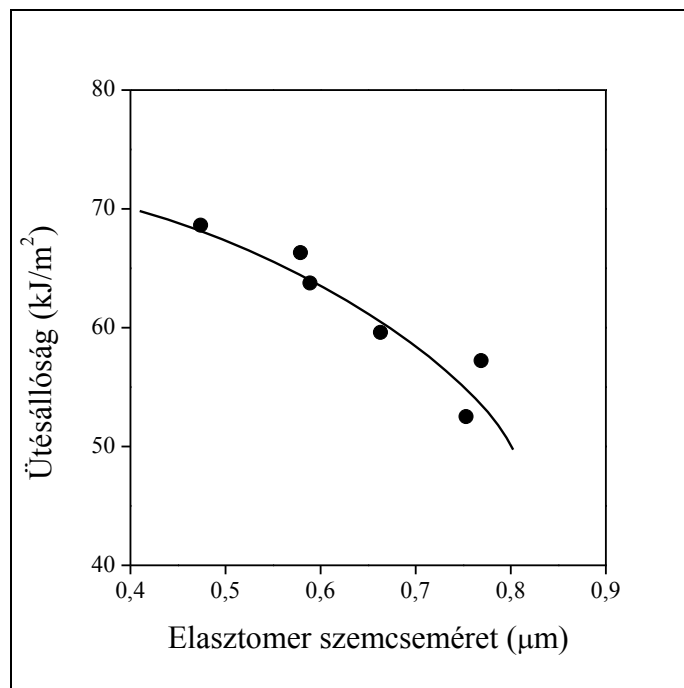
A deformálhatóság növekedése mellett az ütésállóság is jelentősen nő a HDPE hatására. A 18. ábrán jól látszik, hogy mindkét HDPE esetén körülbelül 25 tömegszázalék HDPE tartalomig nő a keverék ütésállósága. A majdnem 35%-os javulás azért is kiemelten fontos, mert nem elasztomert adtam a rendszerhez, hanem egy olyan komponenst, aminek az ütésállósága közel azonos a heterofázisos kopolimerével. Tehát a törési ellenállás növekedése feltehetőleg a szerkezetváltozásnak illetve a deformációs mechanizmus változásának a következménye.



18. ábra HECO/HDPE keverékek ütésállósága a HDPE tartalom függvényében.

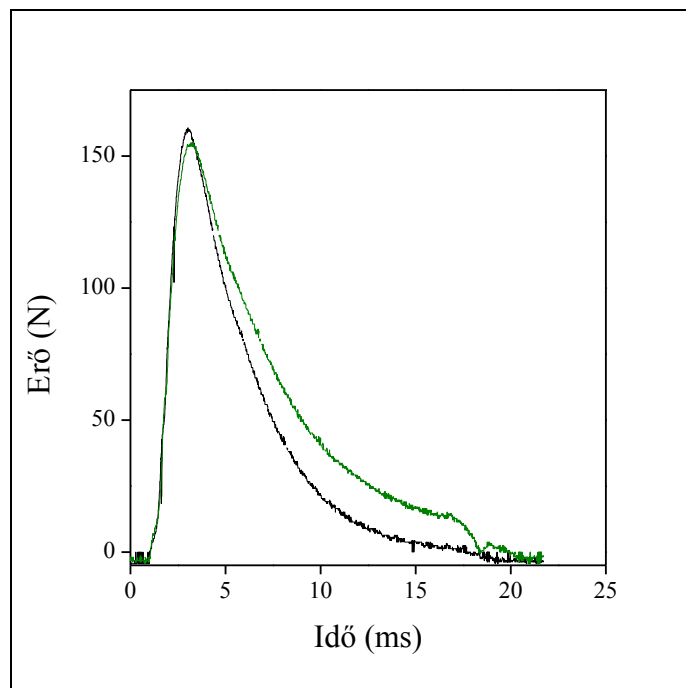
Jelmagyarázat: ● HECO/BS4641, ◊ HECO/BA550-13.

A szerkezet és az ütésállóság közti kapcsolatot jól mutatja a 19. ábra, melyen az ütésállóságot ábrázoltam a SEM felvételekről meghatározott elasztomer szemcseméret függvényében. A szemcsék méretének csökkenése az ütésállóság jelentős növekedését eredményezi. Ez a megfigyelés félrevezető is lehet, mivel az ütésállóság szempontjából az optimális szemcseméret tartomány 1 μm körüli. Ezekben a keverékekben az ütésállóság csökkenése főként a jobb diszpergálhatóság illetve feltehetőleg a deformációs mechanizmus megváltozásának következménye.



19. ábra HECO/HDPE(BS 4641) keverékek ütésállósága az elasztomer szemcsék átlagos méretének függvényében.

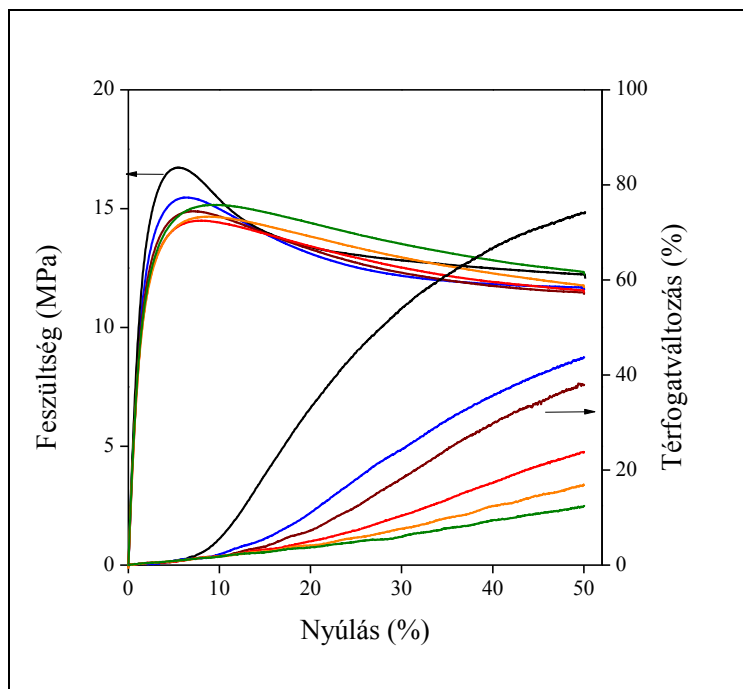
A törés mechanizmusának vizsgálata segíthet abban, hogy megértsük az ütésállóság növekedésének okait. A műszerezett törési vizsgálat (fraktoszkópia) hasonló egy szabványos ütésállósági méréshez, de ebben az esetben a lengősúlyos törőberendezés kalapácsán elhelyezett erőmérő segítségével regisztráljuk az idő függvényében a törés közben fellépő erőt. Az erő-idő görbe alakja információt hordozhat a törés jellegéről és a részfolyamatairól, a repedés iniciálásáról és terjedéséről. A 20. ábrán egy HDPE nélküli és egy 25 tömegszázalék HDPE-t tartalmazó keverék fraktoszkópiás görbéje látható. A görbék alatti terület a törés során elnyelt energiával, vagyis az ütésállósággal arányos. A HDPE-t tartalmazó keverék esetén jól látszik, hogy a görbe alatti terület nagyobb, így az ütésállóság is nagyobb. A görbe maximuma jelzi a repedés iniciálásához szükséges erőt. Ez a HDPE nélküli keveréknél nagyobb, azonban a különbség nem számottevő. A vizsgálatot bemetszett próbatesteken végeztem el, így a bemetszéssel közel azonos hibahelyet hoztam létre a mintákban. Mivel a hibahelyek hasonlóak, a repedés iniciálásához is hasonló erő szükséges. Jelentősebb a különbség a repedés terjedése során, melyről a görbék maximum utáni része ad felvilágosítást. HDPE nélkül az erő a repedés elindulása után meredekebben csökken, mint a HDPE-t tartalmazó keverékben. Tehát a HDPE hatására az anyag szívósabban viselkedik, több energiát nyel el a repedés terjedése során.



20. ábra HECO/HDPE(BS 4641) keverékek fraktoszkópiás vizsgálata során regisztrált erő-idő összefüggések. Jelmagyarázat: — heterofázisos etilén-propilén kopolimer, —25% HDPE tartalmú heterofázisos etilén-propilén kopolimer.

A deformációs mechanizmus vizsgálatának és a mikroszkopikus deformációs folyamatok nyomon követésének az egyik eszköze a térfogati deformáció mérése (VOLS). A mérés a szakítóvizsgálattal párhuzamosan zajlik és a lényege az, hogy a próbatest térfogatának változását követjük nyomon a deformáció során. A mintát először fehér színűre kell festeni, majd meghatározott távolságokra fekete pontokat kell felvinni. Az optikai nyúlásmérő, ami tulajdonképpen egy kamerarendszer, ezeknek a fekete pontoknak az egymáshoz viszonyított helyzetét méri a szakítóvizsgálat alatt. Ebből pedig a megfelelő programmal ki lehet számolni a térfogatváltozást a nyúlás függvényében. A 21. ábra mutatja a különböző HDPE tartalmú keverékek szakítóvizsgálata során regisztrált feszültség (bal oldali tengely) és térfogatváltozás (jobb oldali tengely) görbéket. A HDPE nélküli heterofázisos kopolimer (fekete görbe) deformációja során jelentős mértékű, közel 75%-os a térfogatonövekedés. Ebből arra lehet következtetni, hogy a heterofázisos kopolimerben a domináló deformációs folyamat a kavitáció. A mérés során az elasztomer cseppek megnyúlnak, majd elszakadnak és feltapadnak a mátrixban képződött üreg falára. A mátrix további deformációja folyamán az elasztomer helyén keletkező üregek térfogata tovább nő, ez okozza a makroszkopikus térfogatonövekedést. Azonban már 5% HDPE hatására (kék görbe) a mérés alatt regisztrált térfogatváltozás jelentősen csökken, ami arra utal, hogy kisebb a

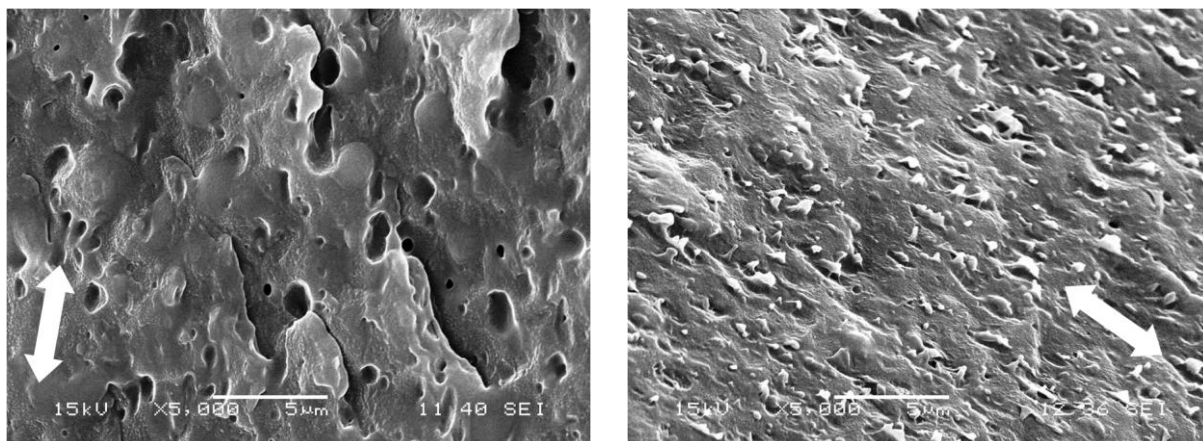
kavitáció szerepe a deformáció során. Tovább növelve a HDPE mennyiségét, egyre kevésbé lesz jelentős a kavitáció, így ezekben a keverékekben már nyírási folyás a domináló folyamat. A HDPE arányának növelésével tapasztalható ütésállóság növekedésnek a legfontosabb oka tehát az, hogy a polietilén hatására megváltozik a deformációs mechanizmus és visszaszorul a kavitáció.



21. ábra Különböző HDPE tartalmú HECO/HDPE(BS 4641) keverékek térfogati deformációs vizsgálata során regisztrált feszültség illetve térfogatváltozás a nyúlás függvényében.

Jelmagyarázat: – 0%, –5%, –10%, –15%, –20%, –25% HDPE-t tartalmazó keverékek.

Ez a változás jól megfigyelhető a SEM felvételeken is. A próbatesteket a szakítógéppel segítségével a folyás eléréséig nyújtottam. Ezt követően folyékony nitrogén hűtés után a deformáció síkjával párhuzamosan törtem el, így a felvételek a deformáció síkjával párhuzamos felületről készültek. Az ábrákon nyíllal jelöltem a terhelés irányát. Ebben az esetben a törés után nem oldottam ki az elasztomert. A 22.a ábrán a HDPE nélküli heterofázisos kopolimerben jól láthatóak a kavitációra jellemző üregek. A HDPE-t tartalmazó keverékekben (22.b ábra) csak kevés ilyen üreg figyelhető meg, ami alátámasztja a térfogatváltozás alapján megállapított deformációs mechanizmus változást.



a)

b)

22. ábra HDPE nélküli (a) és 25% HDPE-t tartalmazó (b)

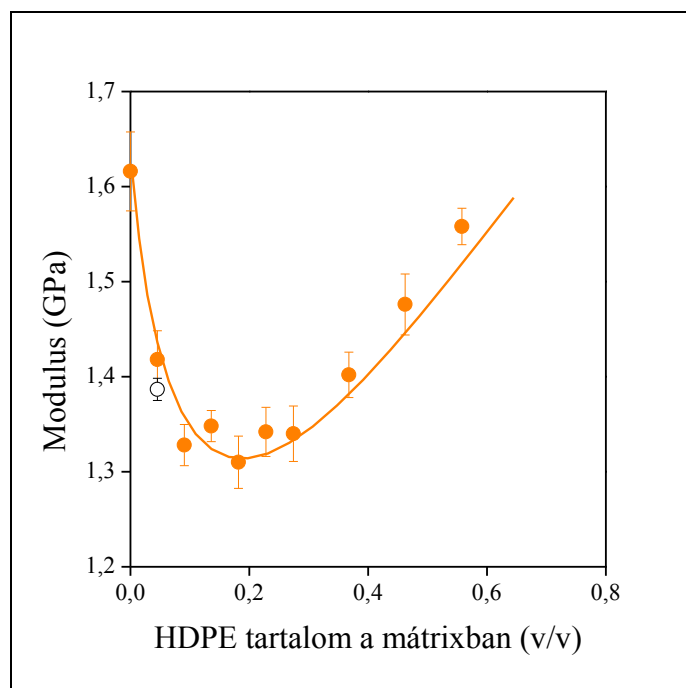
HECO szerkezete deformáció után.

A heterofázisos etilén-propilén kopolimer/HDPE keverékek vizsgálata során számos következtetést lehet levonni. A merevség és a szerkezet tanulmányozása alapján kijelenthető, hogy a körülbelül 30 térfogatszázalék HDPE tartalom alatt a HDPE jelentős része beágyazódik az elasztomer fázisba. A beágyazódásnak a következménye az, hogy az elasztomer szemcsék mérete a HDPE tartalom növekedésével csökken, az eloszlásuk homogénebbé válik. A HDPE hatására az anyagban ébredő makroszkopikus feszültség csökkent, illetve a keverék deformálhatósága jelentős mértékben megnőtt. A keverék ütésállósága bizonyos esetekben közel 35%-kal meghaladja a HDPE nélküli HECO ütésállóságát. Egyértelmű összefüggés tapasztalható az elasztomer szemcsemérete és a keverék ütésállósága között: a kisebb szemcsemérethez nagyobb törési ellenállás tartozik. A fraktoszkópiás vizsgálat alapján megállapítható, hogy a HDPE hatására a repedés terjedéséhez szükséges energia nő. A keverékekben a HDPE jelenléte miatt a deformáció alatt a jóval kisebb mértékű térfogatváltozás figyelhető meg a HDPE nélküli polimerhez képest, ami arra utal, hogy a polietilén hatására visszaszorul a kavitáció és a nyírási folyás lesz a domináló folyamat. Az előkísérletek és a korábbi megfigyelések [47] alapján kijelenthető, hogy a kavitáció visszaszorulása eredményezi a jobb ütésállóságot. Tehát a célkitűzésnek megfelelően sikerült HDPE alkalmazásával módosítani a heterofázisos kopolimer szerkezetét, visszaszorítani a kavitációt és így jobb ütésállóságot elérni.

4.3. Faliszt erősítésű kompozitok tulajdonságai és deformációs folyamatai

Az eredmények értékelésének második felében a HDPE-vel készül faliszt tartalmú kompozitok jellemzésével foglalkozom. Ebben a fejezetben is főként a HDPE tulajdonságokra, szerkezetre és deformációs mechanizmusra gyakorolt hatásával foglalkozom illetve azzal, hogy lehet-e a segítségével a faliszt tartalmú kompozitok ütésállóságát növelni. Ezek készítéséhez a továbbiakban minden esetben a *BS 4641* típusú HDPE-t alkalmaztam azért, mert ennek a típusnak nagyobb az MFI értéke, tehát könnyebben feldolgozható. Habár a HDPE molekulatömege is befolyásolhatja a szerkezetet és a tulajdonságokat, a két különböző polietilénnel készült keverékek ütésállósága között nincs jelentős különbség.

A 23. ábra 20% faliszttal készült kompozitok merevségét mutatja a HDPE tartalom függvényében. Ugyanaz a tendencia figyelhető meg, mint a keverékeknél: 20 térfogatszázalék HDPE tartalomig a modulus csökken, majd növekedni kezd. Ez ebben az esetben is azzal magyarázható, hogy a kis HDPE tartalomnál a polietilén beoldódik az elasztomer fázisba és így látszólagosan növekszik az elasztomer mennyisége, ami kisebb merevséghez vezet.

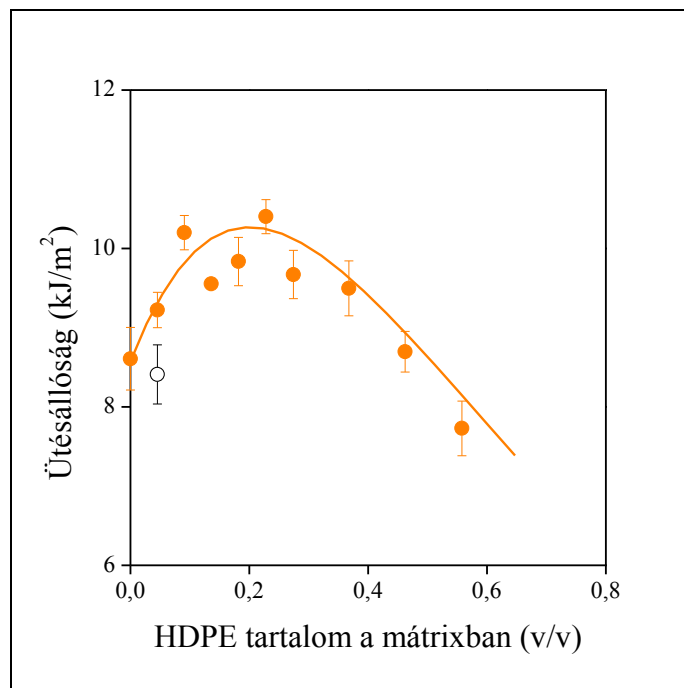


23. ábra 20% faliszttal tartalmazó HECO/HDPE/MAPP kompozitok modulusa a HDPE tartalom függvényében. Az üres jelölő az egyszer extrudált mintát jelenti, a teli jelölők a kétszer extrudáltakat.

Ezt támasztották alá a kompozitok szerkezetéről készült pásztázó elektronmikroszkópiás felvételek is. Ezeken, hasonlóan a 14. ábrán bemutatottakhoz, a HDPE az elasztomer fázisban beágyazódva helyezkedik el, és az elasztomer szemcsék mérete csökken a HDPE hatására. Tehát a merevség és a szerkezet tekintetében jelentős különbség nem tapasztalható a HDPE tartalmú keverékek és a kompozitok között.

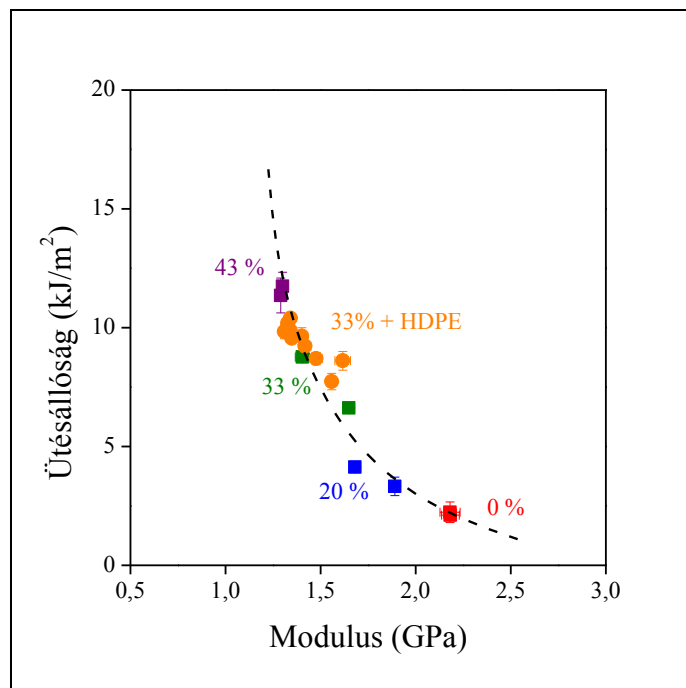
A 23. és 24. ábrákon fekete üres jelölővel látható egy olyan minta modulusa illetve ütésállósága is, melyet a kompaundálás során csak egyszer extrudáltam, majd utána fröccsöntöttem, szemben a többi kétszer extrudált anyaggal. Ezzel azt vizsgáltam, hogy szükséges-e kétszer extrudálni a kompozitokat és van-e hatása a tulajdonságokra a második extrudálásnak. Az egyszer extrudált minták modulusa és folyási feszültsége csak kissé tér el a kétszer extrudáltakétól, tehát ezekre a tulajdonságokra nincs nagy hatással a kétszeri feldolgozás. A minták deformálhatóságában és ütésállóságában azonban jelentős különbség mutatkozik. Az egyszer extrudált kompozitok esetén a szakadási nyúlás és az ütésállóság is jóval kisebb, mint a kétszer extrudáltaknál. Ez egyrészt visszavezethető a kísérleti részben említett problémára, hogy nehéz az állandó összetételt biztosítani. Ennél azonban feltehetőleg fontosabb a szerkezeti hatások, főként az aggregáció szerepe. A kétszeri extrudálás segít a komponensek homogenizálásában, a töltőanyag jobb eloszlásában és az aggregáció megelőzésében. Ez a vizsgálat alapján érdemes az általam használt berendezéseken kétszeri extrúzióval homogenizálni a komponenseket, mert ha már 20% fázistartalomnál is ilyen különbségeket lehet tapasztalni, akkor feltehetőleg nagyobb töltőanyag-tartalomnál még jelentősebb lenne az eltérés.

A kompozitok ütésállósága a modulushoz hasonlóan ugyanolyan trendet követ, mint a korábban bemutatott keverékek esetén. A 24. ábrán látható eredmények alapján kijelenthető, hogy a kutatásom egyik célkitűzése teljesült: sikerült HDPE segítségével növelnem a heterofázisos PP kompozitok ütésállóságát. A legnagyobb ütésállóság 20 térfogatszázalék HDPE tartalom körül érhető el, ekkor a javulás mértéke a HDPE-t nem tartalmazó kompozithoz képest körülbelül 20%-os. Ez a jelentősnek mondható ütésállóság növekedés annak köszönhető, hogy a HDPE megváltoztatja a polimer mátrix szerkezetét és ezzel növeli a mátrix energiaelnyelő képességét a deformáció során.



24. ábra 20% falisztet tartalmazó HECO/HDPE/MAPP kompozitok ütésállósága a HDPE tartalom függvényében. Az üres jelölő az egyszer extrudált mintát jelenti, a teli jelölők a kétszer extrudáltakat.

A gyakorlati alkalmazás szempontjából azonban két fontos kérdést nem szabad figyelmen kívül hagyni a fenti eredmény értékelésénél. Az első az ütésállóság számszerű értéke: a 20% falisztet tartalmazó kompozitok közül a legnagyobb $10,4 \text{ kJ/m}^2$ volt (25 v/v% HDPE) ami egy szerkezeti anyag esetén viszonylag kis értéknek számít. A PP/faliszt kompozitok esetén 20 kJ/m^2 körüli ütésállóság elérése eredményezné az alkalmazási terület jelentős bővülését. A másik, gyakorlatban fontos tényező a modulus és az ütésállóság kapcsolata. Az alkalmazás szempontjából az jelentene nagy előrelépést, ha az ütésállóság úgy növekedne, hogy a modulus nem csökken. Az általam készített kompozitokban sajnos az ütésállóság maximuma a modulus minimumával esik egybe. Ennek a hatását szemlélteti a 25. ábra is, melyen az ütésállóságot ábrázoltam a modulus függvényében különböző, 20% falisztet tartalmazó kompozitokra. A diagramon feltüntettem korábbi tanszéken mért eredményeket is (négyzet alakú jelölők), melyekben a heterofázisos kopolimer elasztomertartalmát változtatták.



25. ábra 20% falisztet tartalmazó kompozitok ütésállóságának és merevségének kapcsolata.

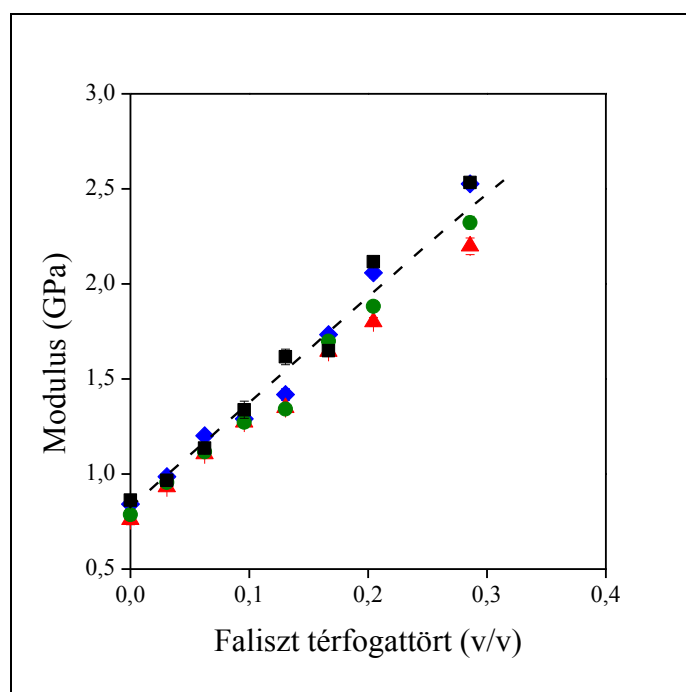
Jelmagyarázat: ■ 0%, ■ 20%, ■ 33%, ■ 43% elasztomertartalmú PP-vel korábban készített kompozitok, ● HDPE-vel és 33% elasztomertartalommal általam készített kompozitok.

Jól látszik az ábrán, hogy a pontok nagyjából egy görbére esnek: nagy modulus esetén az ütésállóság kicsi, nagy ütésállóságnál pedig a merevség csökken. A kör alakú jelölők mutatják az általam készített kompozitokat, melyek szintén a berajzolt trendvonalra esnek. Az figyelhető meg, hogy a HDPE tartalmú kompozitok valamivel a 33% elasztomertartalmú kompozitok (zöld) fölött helyezkednek el, tehát a HDPE hatása olyan, mintha az elasztomertartalmat növelnénk.

A HDPE tehát a kompozitok ütésállóságát is növeli, de ez a körülbelül 1,5 kJ/m²-es javulás jelentősen elmarad a keverékeknél tapasztalt 15 kJ/m²-es növekedéstől. A dolgozatom további részében arra próbálok választ találni, hogy miért nem tapasztaltam nagyobb mértékű ütésállóság javulást a HDPE hatására. A kérdés alaposabb vizsgálata érdekében különböző HDPE tartalommal készítettem több kompozit-sorozatot, melyekben a faliszt mennyiségét változtattam.

A további diagramokon négy különböző sorozat tulajdonságait mutatom be a faliszttartalom függvényében. Fekete jelölők mutatják a HDPE nélkül készült kompozitokat, a színes pontok pedig az 5, 15 és 25% HDPE-t tartalmazó mintákat jelölik. A 26. ábrán látható a modulus és a faliszt mennyisége közötti kapcsolat. Mind a négy sorozat esetén növekedést

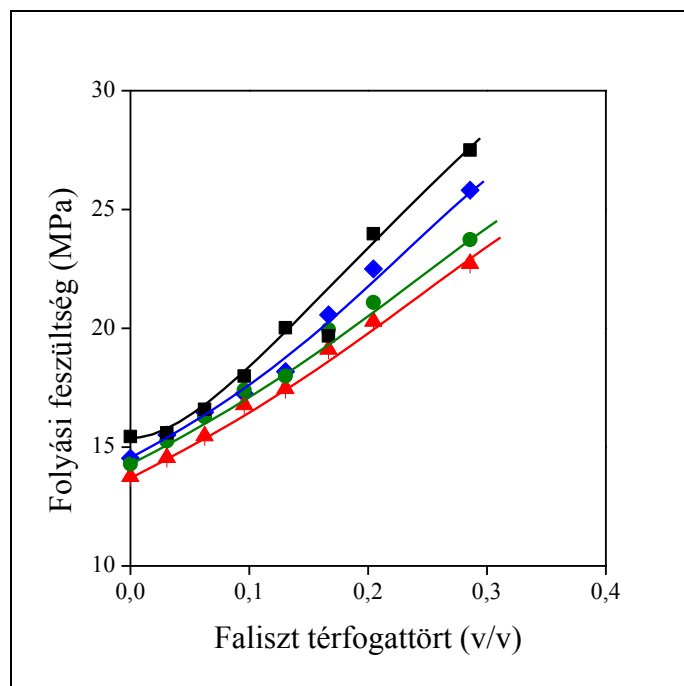
figyelhetünk meg, ami megfelel a várakozásoknak, hiszen a töltőanyagok nagyobb merevségük miatt növelik a kompozit modulusát. A közel lineáris tendencia a korábbi kutatások alapján arra utal, hogy faliszt és az elasztomer egymástól függetlenül található meg a mátrixban, az elasztomer nem veszi körbe a faliszt szemcséket. A különböző HDPE tartalmú kompozitok merevsége között csekély eltérés tapasztalható, főként a nagy faliszt mennyiségeknél. Kis faliszttartalomnál a pontok gyakorlatilag egybe esnek, sok esetben a pontok sorrendje is megcserélődik. Ebben szerepe lehet a feldolgozási körülményeknek is, jobb homogenizálással valószínűleg kevésbé térnének el a pontok a berajzolt tendenciától. Az jól látszik az ábráról, hogy a kompozitok merevségét sokkal jobban befolyásolja a töltőanyag-tartalom, mint az, hogy a mátrix mennyi HDPE-t tartalmaz.



26. ábra Különböző HDPE tartalmú HECO/HDPE/MAPP/faliszt kompozitok merevsége a faliszt térfogattörtjének függvényében. Jelmagyarázat: ■ 0%, ◆ 5%, ▲ 15%, ● 25% HDPE-t tartalmazó kompozitok.

A kompozitok folyási feszültsége az anyag teherbíró képességével van kapcsolatban. Mivel a folyás nagyobb deformációnál történik, mint a modulus mérése, ez érzékenyebben mutatja a szerkezetben és a deformációs mechanizmusban bekövetkező változásokat. A faliszt hatása itt is egyértelmű, növekvő töltőanyag-tartalom jelentős növekedést eredményez a folyási feszültségében. A javuló folyási feszültség azt is bizonyítja, hogy a kapcsolóanyag (MAPP) mennyisége megfelelő volt, ellenkező esetben a száلكihúzóds miatt nem

tapasztalnánk növekedést. A különböző mennyiségű HDPE-t tartalmazó kompozitok folyási feszültsége között már jelentősebb eltérés tapasztalható, mint a merevség esetén. A 27. ábrán látható, hogy szinte minden összetételnél csökken a folyási feszültség a HDPE tartalom növelésével. Ez arra enged következtetni, hogy a keverékekhez hasonlóan a kompozitokban is csökkenti a HDPE a makroszkopikus feszültséget. A két faktor hatását vizsgálva, ebben az esetben is megállapíthatjuk, hogy a faliszt mennyiségének nagyobb a szerepe, mint a HDPE arányának, de az utóbbi hatása sem elhanyagolható.



27. ábra Különböző HDPE tartalmú HECO/HDPE/MAPP/faliszt kompozitok folyási feszültsége a faliszt térfogattörtjének függvényében. Jelmagyarázat: ■ 0%, ◆ 5%, ▲ 15%, ● 25% HDPE-t tartalmazó kompozitok.

A 2.6. fejezetben bemutatott modell segítségével lehet jellemezni a keverékekben és a kompozitokban a diszpergált fázis erősítő hatását, illetve számolható a mátrix szakítószilárdsága is. A linearizált modellnek megfelelően ábrázoltam a redukált szilárdságok természetes alapú logaritmusát a diszpergált fázis (HDPE illetve faliszt) térfogattörtjének függvényében, majd egyenest illesztve a pontokra a meredekségből megkaptam a B paramétert, a tengelymetszetből pedig kiszámoltam a mátrix szakítószilárdságát. A modell segítségével számított mennyiségeket a 2. táblázat mutatja.

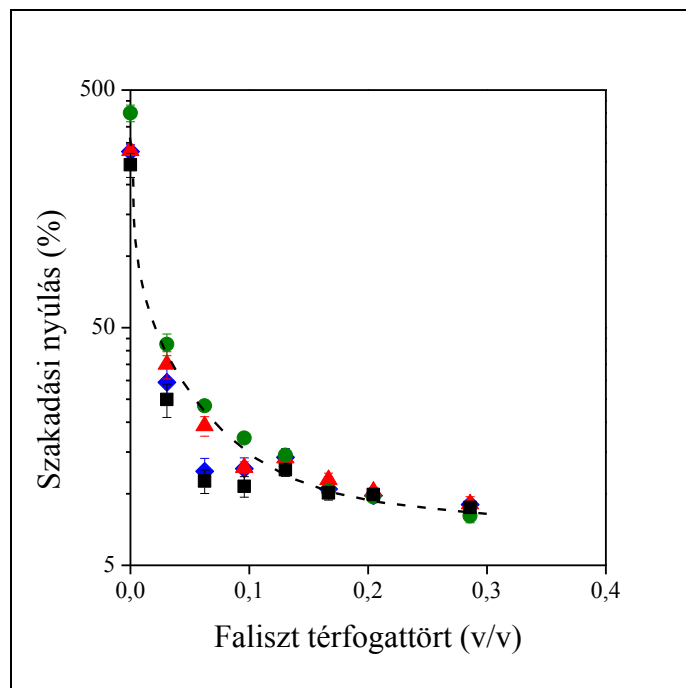
Keverékek esetén a HDPE a diszpergált fázis, és a 3,7-es B paraméter arra utal, hogy erős kölcsönhatások alakulnak ki a HDPE és a heterofázisos kopolimer között, illetve hogy a

HDPE jelentősen hozzájárul a szilárdság növekedéséhez. A kompozitokra úgy tekintettem a modellt szempontjából, hogy a HECO/HDPE keveréket kezeltem mátrixként, melyben a faliszt alkotja a diszpergált fázist. A HDPE tartalom növekedésével csökken a faliszt erősítő hatása (B paraméter), ami összhangban van a folyási feszültség kapcsán tapasztaltakkal. Az R^2 értékek azt mutatják, hogy a modell kiválóan alkalmas mind a keverékek, mind a faliszttal készült kompozitok szakítószilárdságának leírására.

2. táblázat *A különböző mintasorozatokra számolt B paraméter, mátrix szakítószilárdság értékek és az illesztés jóságát jellemző R^2 érték.*

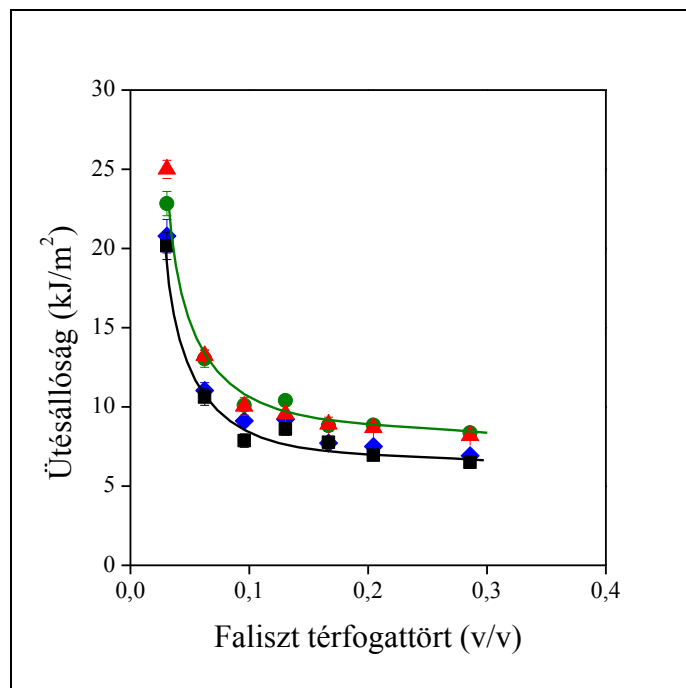
Mintasorozat	B paraméter	mátrix szakítószilárdsága (MPa)	R^2 érték
HECO/HDPE keverék	3,700	12,937	0,997
HECO/faliszt	6,165	14,635	0,990
HECO/faliszt/5% HDPE	6,068	14,421	0,993
HECO/faliszt/15% HDPE	5,718	14,188	0,989
HECO/faliszt/25% HDPE	5,628	15,813	0,989

A keverékek esetén 25% HDPE hatására a szakadási nyúlás közel kétszeresére nőtt. Kompozitokban azonban ez jelentős javulás csak 10 térfogatszázalék faliszttartalomig érvényesül, ennél több faliszt esetén nincs jelentős különbség a különböző HDPE tartalmú minták között. A 28. ábrán szaggatott vonallal jelölt tendenciától egyik pontsorozat sem tér el jelentősen. Tehát a HDPE kis faliszttartalomnál jelentősen növeli a deformálhatóságot, azonban nagyobb töltőanyag-tartalom esetén nincs nagy hatása. Ennek egyik magyarázata az lehet, hogy hiába javul a mátrix deformálhatósága, nagyobb töltőanyag-tartalomnál ez a javulás azért nem érvényesül, mert a sok faliszt szemcse gátolja a mátrix nagymértékű deformációját.



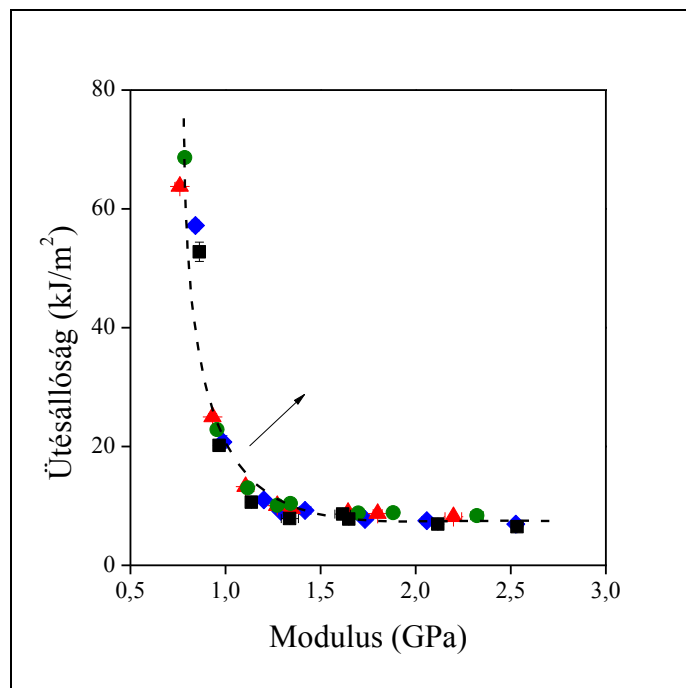
28. ábra Különböző HDPE tartalmú HECO/HDPE/MAPP/faliszt kompozitok szakadási nyúlása a faliszt térfogattörtjének függvényében. Jelmagyarázat: ■ 0%, ◆ 5%, ▲ 15%, ● 25% HDPE-t tartalmazó kompozitok.

A 29. ábra a kompozitok ütésállóságát mutatja a faliszttartalom függvényében. Jól látszik, hogy a faliszt hatására a töltőanyagot nem tartalmazó keverék 50 kJ/m^2 -nél nagyobb ütésállóságához képest már 5 térfogatszázalék faliszt hatására is kevesebb, mint a felére csökken ez az érték. 10 térfogatszázalék falisztból nagyobb töltőanyag-tartalom esetén már nem csökken jelentősen az ütésállóság, de ekkor már 10 kJ/m^2 alatt van a törési ellenállás. Az viszont megfigyelhető, hogy a 15 és 25% HDPE-t tartalmazó kompozitok minden esetben jobb ütésállósággal rendelkeznek, mint a HDPE nélküli minták. Még 30 térfogatszázalék faliszt esetén is a HDPE alkalmazásával 20% körüli ütésállóság növekedést értem el. Tehát sikerül az általam vizsgált töltőanyag-tartalmak esetén HDPE segítségével növelni a kompozitok ütésállóságát. Ahogy azonban a 25. ábra kapcsán említettem, ez a kismértékű javulás a gyakorlati alkalmazások szempontjából még nem túlzottan jelentős.



29. ábra Különböző HDPE tartalmú HECO/HDPE/MAPP/faliszt kompozitok ütésállósága a faliszt térfogattörtjének függvényében. Jelmagyarázat: ■ 0%, ♦ 5%, ▲ 15%, ● 25% HDPE-t tartalmazó kompozitok.

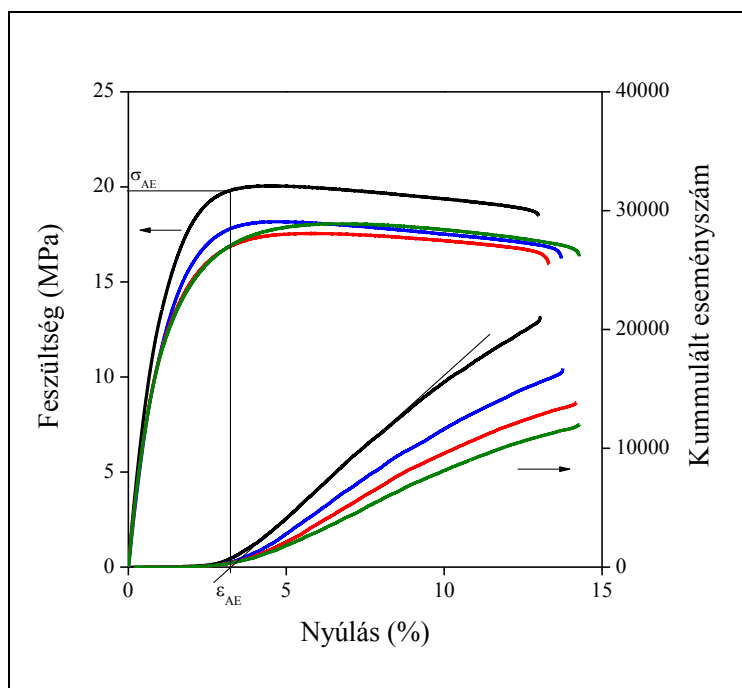
A 30. ábrán látható az általam készített kompozitok ütésállóságának és modulusának kapcsolata. A szaggatott vonallal berajzolt általános trendtől jelentős nem tapasztalható eltérés egyik HDPE tartalomnál sem. Mechanikailag jobb teljesítményű kompozitokhoz úgy jutunk, ha a nyíl irányában mozdulunk el a görbéről: ekkor lesz az ütésállóság és a modulus egyszerre jobb érték. Az megfigyelhető, hogy a 15 és 25% HDPE tartalmú kompozitok pontjai valamivel jobban teljesítenek, mint a HDPE nélküli minták, de igazán nagy áttörést egyik sem mutat. Mivel a keverékek esetén az ütésállóság jelentős növekedése egyértelműen a kavitáció visszaszorulásának volt tulajdonítható, érdemes megvizsgálni, hogy a kompozitokban is így van-e. A dolgozatom további részében ezért a kompozitok deformációs mechanizmusával foglalkozom.



30. ábra Különböző HDPE tartalmú HECO/HDPE/MAPP/faliszt kompozitok ütésállósága és merevsége közötti kapcsolat. Jelmagyarázat: ■ 0%, ◆ 5%, ▲ 15%, ● 25% HDPE-t tartalmazó kompozitok.

A 31. ábra mutatja az akusztikus emissziós vizsgálat során regisztrált feszültség-nyúlás és kumulált eseményszám-nyúlás görbéket. A diagramon bemutatott méréseket 20% falisztet tartalmazó kompozitokon végeztem, a különböző színek a különböző HDPE arányokhoz tartoznak. A szakítógörbéken jól látszik, amit már korábban a folyási feszültséggel kapcsolatban megállapítottam, hogy a HDPE jelenléte csökkenti a mátrixban a makroszkopikus feszültséget, így folyási feszültséget, de a szakadási nyúlásra nincs nagy hatással. A kumulált eseményszám görbe a deformáció során lejátszódó egyes események összegét mutatja az adott nyúlás értékig. Minél meredekebb a görbe, időegység alatt annál több jel érkezik a detektorra, a görbe végpontja pedig megadja az összeseményszámot, ami a teljes deformáció során regisztrált események számának összege. Jól látszik, hogy a HDPE tartalom növelésével csökken a kumulált eseményszám görbék meredeksége és az összeseményszám is, amiből arra lehet következtetni, hogy kevesebb ultrahangot emittáló folyamat játszódik le a HDPE hatására a kompozitokban. A kumulált eseményszám görbe kezdeti emelkedő szakaszára rajzolt egyenes segítségével leolvasható, hogy milyen deformáció (ϵ_{AE}) illetve feszültség (σ_{AE}) értékeknél indul meg a domináló deformációs folyamat. Mivel mind a négy görbe alakja hasonló és a regisztrált események számában nincsen nagyságrendi különbség, kijelenthető, hogy a domináló mikromechanikai

deformációs folyamat mindegyik kompozitban azonos. Az eltérő meredekség arra utal, hogy a HDPE alkalmazásának hatására csökken az egyedi események száma. Korábbi faliszttal társított kompozitok vizsgálata alapján a görbék alakja illetve a regisztrált eseményszám arra utal, hogy a domináló deformációs folyamat, ami a minta tönkremeneteléhez vezet, a faliszt szemcsék tördelődése.

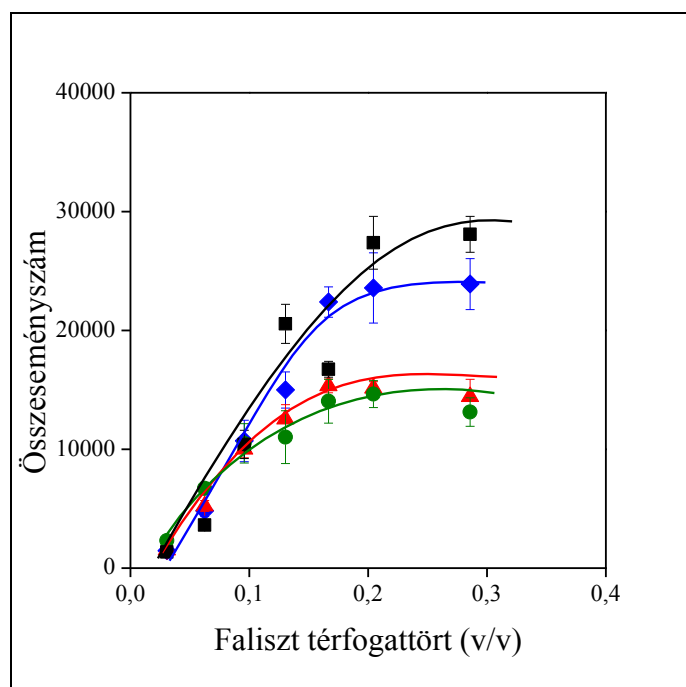


31. ábra Különböző HDPE tartalmú HECO/HDPE/MAPP/20% faliszt kompozitok AE mérése során regisztrált feszültség és kumulált eseményszám görbék a nyúlás függvényében.

Jelmagyarázat: — 0%, — 5%, — 15%, — 25% HDPE-t tartalmazó kompozitok.

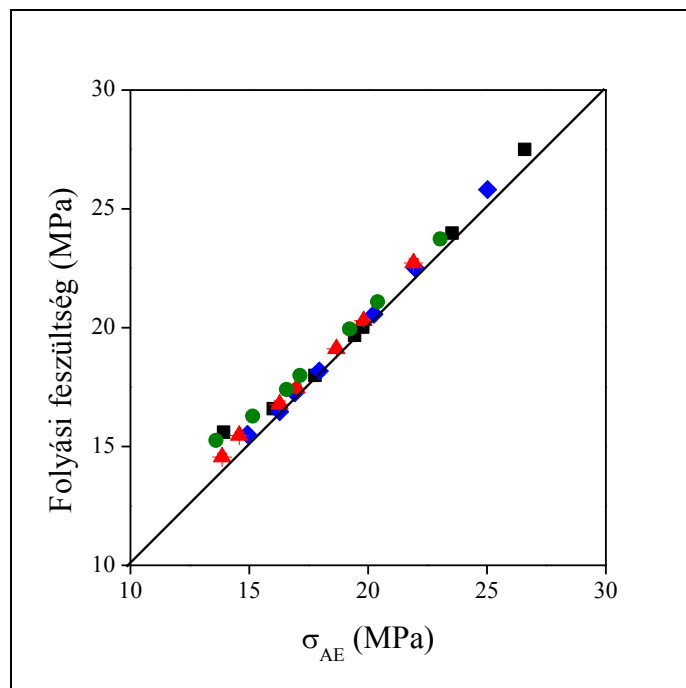
Az egyedi görbéken jól látszik, hogy habár a domináló folyamat azonos, az események száma jelentősen csökken a HDPE hatására. Ezt jobban mutatja az összeseményszám a faliszttartalom függvényében, ami a 32. ábrán látható. Itt már minden minta esetén az öt párhuzamos mérés átlagát tüntettem fel. Jól látszik, hogy jelentős különbség figyelhető meg a HDPE-t nem tartalmazó, illetve a 25% HDPE tartalmú kompozitok között, különösen nagy töltőanyag-tartalomnál. Ez azt jelenti, hogy a HDPE hatására a deformáció során kevesebb szemcse törik el. Ennek egyik magyarázata az lehetne, hogy a mátrix a HDPE hatására jóval több energiát nyel el, azonban a 28. ábrán látszik, hogy pont nagy töltőanyag-tartalomnál a deformálhatóság nem nő jelentősen a HDPE alkalmazásával. Valójában a kevesebb szemcsetörés annak köszönhető, hogy a HDPE hatására csökken a kompozitban a makroszkopikus feszültség. Ez azt eredményezni, hogy azok a nagyobb szilárdságú szemcsék,

amik a HDPE nélküli kompozitban már eltörtek, a HDPE-t tartalmazó kompozitban nem mind törnek el. Tehát a kevesebb szemcse törését nem a mátrix nagyobb energiaelnyelő képessége, sem a megváltozott deformációs mechanizmus, hanem pusztán a kisebb makroszkopikus feszültség okozza.



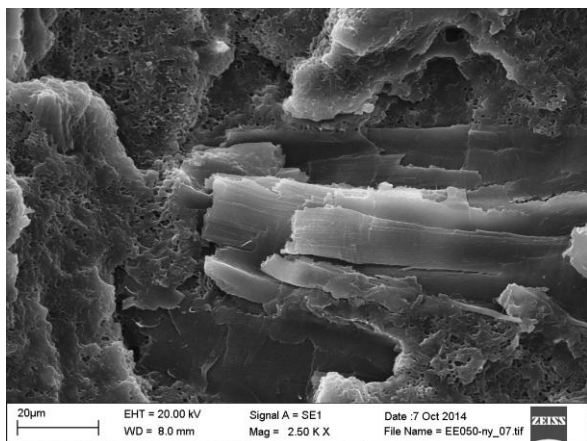
32. ábra Különböző HDPE tartalmú HECO/HDPE/MAPP/faliszt kompozitok AE mérése során regisztrált összeseményszám a faliszt térfogattörtjének függvényében.
Jelmagyarázat: ■ 0%, ◆ 5%, ▲ 15%, ● 25% HDPE-t tartalmazó kompozitok.

A 33. ábra a mikromechanikai deformációs mechanizmus és a makroszkopikus tulajdonságok szoros kapcsolatát mutatja. A diagramon a kompozitok folyási feszültsége látható a száltörédelődés megindulásához tartozó feszültség függvényében. A pontok azonos tendenciát mutatnak, tehát a kapcsolat a két mennyiség között nagyon szoros. Az ábrán berajzoltam egy 45°-os egyenest, ha ezen lennének a pontok az azt jelentené, hogy a folyás ugyanakkor következik be, mint a deformációs folyamatok megindulása. A pontok az egyenes fölött helyezkednek el, amiből arra lehet következtetni, hogy a deformációs folyamatok megindulása kevéssel a folyás előtt történik. Mivel minden kompozit esetén ez figyelhető meg, megállapítható, hogy a minták folyását a száltörédelődés megindulása okozza.

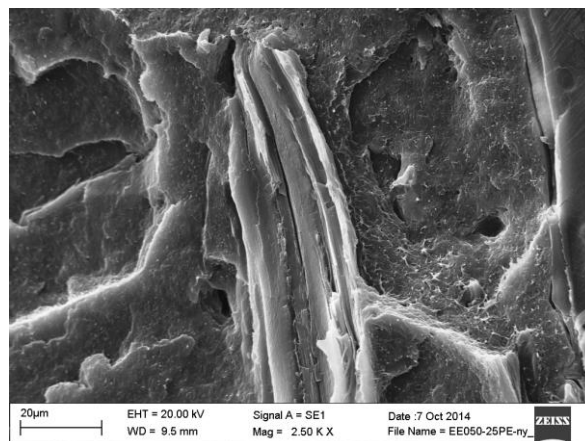


33. ábra Különböző HDPE tartalmú HECO/HDPE/MAPP/faliszt kompozitok folyási feszültsége és a domináló deformációs folyamat megindulásához tartozó feszültség közötti kapcsolat. Jelmagyarázat: ■ 0%, ◆ 5%, ▲ 15%, ● 25% HDPE-t tartalmazó kompozitok.

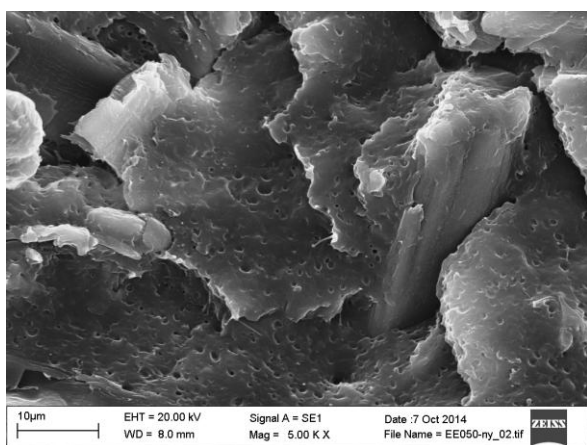
A deformációs folyamatok jellemzésében segítséget nyújthatnak a deformált minták törési felületeiről készített SEM felvételek. A 34. ábrán a bal oldali képeken (a, b) a HDPE-t nem tartalmazó, míg a jobboldali képeken (c, d) a 25% HDPE-t tartalmazó kompozitok felvételei láthatóak. A faliszttartalom mind a négy kép esetén 20% volt. Főként a fenti két képen (a, c) jól megfigyelhető, hogy a HDPE tartalomtól függetlenül, a képek közepén látható faliszt szemcsék eltörtek. Ez tehát alátámasztja az AE vizsgálatok során tapasztaltakat, hogy ezekben a kompozitokban a faliszt szemcsék tördelődése dominál. A nagyobb nagyítással készült b) képen jól megfigyelhetők a kavitációs üregek a mátrixban. Ez nem meglepő, hiszen a töltőanyagot nem tartalmazó HECO-ban a kavitáció volt a domináló folyamat. A várakozással ellentétben azonban a HDPE-t tartalmazó kompozit felvételén (d) is jelentős mennyiségű üreg figyelhető meg. Az ütésállóság nagymértékű csökkenése és a SEM felvételek arra utalnak, hogy a keverékekkel ellentétben a kompozitokban a HDPE jelenléte ellenére jelentős a mátrix kavitációja. Ennek az oka az, hogy a faliszt szemcsé körül megváltozik a feszültség-eloszlás, aminek hatására a mátrixban lokálisan jóval nagyobb feszültségek ébredhetnek, mint a keverékek esetén. A nagyobb lokális feszültség pedig kavitációhoz vezethet.



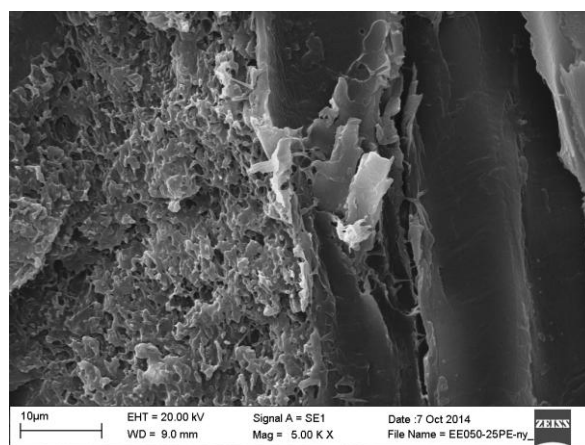
a)



c)



b)



d)

34. ábra HDPE nélküli (a,b) és 25% HDPE-t tartalmazó (c,d)

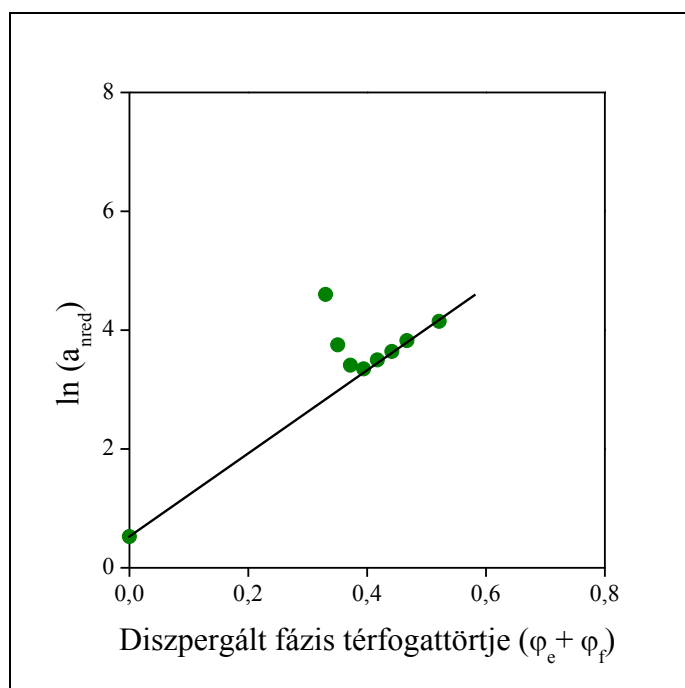
HECO/MAPP/faliszt kompozitok szerkezete deformáció után.

A heterofázisos etilén-propilén kopolimer/HDPE/MAPP/faliszt kompozitok vizsgálata során számos következtetésre jutottam. A HDPE jelenléte csökkenti a keverékek merevségét, de a faliszt által okozott modulus növekedés jóval jelentősebb. A kompozitokban ébredő makroszkopikus feszültség a HDPE hatására jelentős mértékben csökken, azonban a nagyobb faliszttartalomnál a deformálhatóságot nem befolyásolja jelentősen a polietilén. A HDPE alkalmazásával sikerült a kompozitok ütésállóságát javítani, de az általánosan megfigyelhető ütésállóság-modulus trendtől jelentős eltérés nem tapasztalható. A deformációs mechanizmus vizsgálata során arra a megállapításra jutottam, hogy a HDPE jelenlététől függetlenül a kompozitok tönkremeneteléhez vezető domináló mikromechanikai deformációs folyamat a faliszt szemcsék tördelődése. Habár a HDPE hatására csökken az eltört szemcsék száma, ez a makroszkopikus feszültség csökkenésének köszönhető. A SEM felvételeken az is megfigyelhető, hogy a keverékekkel ellentétben, a HDPE-t tartalmazó kompozitban is jelentős mértékű a mátrix kavitációja. Ennek oka az, hogy a faliszt jelenléte miatt a szemcsék

környezetében nagyobb lokális feszültség ébred, mint a töltőanyagot nem tartalmazó keverékekben.

4.4. A kompozitok ütésállóságának meghatározása modellszámítás alapján

A kompozitok viselkedésének megértése érdekében sok segítséget nyújthat egy olyan modell, amivel meghatározható, hogy az ütésállóságot az egyes tényezők milyen mértékben befolyásolják. Erre alkalmas lehet a 2.6. fejezetben bemutatott modell [54], melyben a legfontosabb faktorok: a mátrix ütésállósága, a merevség növekedése által okozott deformálhatóság-csökkenés, a változó hatásos keresztmetszet illetve a kölcsönhatások. Megkíséreltem alkalmazni a modellt az általam készített kompozitokra is. A 35. ábrán látható a 25% HDPE-t tartalmazó sorozat redukált ütésállóságának (a_{red}) természetes alapú logaritmususa a diszpergált fázis térfogattörtjének függvényében. A diszpergált fázis térfogattörtje az elasztomer (φ_e) és a faliszt (φ_f) térfogattörtjének összege. Az ábrán az figyelhető meg, hogy kis töltőanyag-tartalomnál a mért értékek jelentősen eltérnek a berajzolt egyenestől, tehát a modell nem írja le jól ezt a tartományt.



35. ábra A komponensek mennyiségének hatása a redukált ütésállóságra a HECO/25% HDPE/MAPP/faliszt kompozitokban.

Ennek az az oka, hogy a falisztet nem tartalmazó polimerhez képest a faliszt mennyiségének növekedésével nagyon gyors ütemben csökken az ütésállóság. A kis töltőanyag-tartalomnál megfigyelhető pontokra negatív meredekségű egyenes illeszthető, ami a modell alapján azt jelentené, hogy a töltőanyag jelenléte jobban csökkenti az ütésállóságot, mintha csak üregek lennének a polimerben. Ez azonban téves következtetés, hiszen a töltőanyaghoz kapcsolódó folyamatok is nyelnek el valamennyi energiát. A modell másik hibája, hogy a segítségével nyerhető B paraméter a faliszt és az elasztomer együttes hatását jellemzi, nem lehet vizsgálni a két komponens külön-külön.

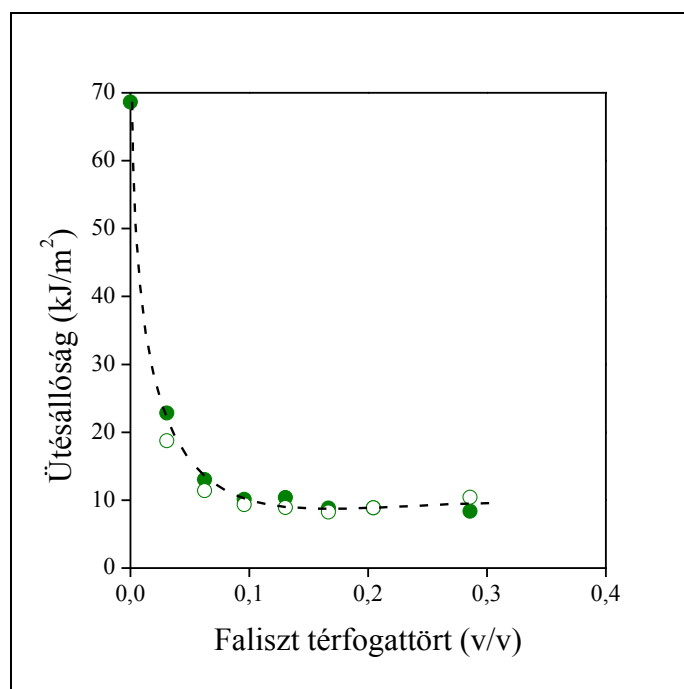
Kutatásom során megpróbáltam egy új modellt kidolgozni, amivel jobban jellemezhető az ütésállóságot befolyásoló tényezők és a tulajdonságok kapcsolata. Első lépésként ezeket a faktorokat érdemes csoportosítani. Az ütésállóság szempontjából rendkívül fontos szerepe van a lejátszódó mikromechanikai deformációs folyamatoknak, mivel a különböző folyamatok más-más mértékben képesek az energiát elnyelni. Az energiaelnyelő folyamatokat fel lehet bontani két csoportra, a folyamatok egy része a mátrixhoz köthető, míg a másik része a faliszthez. A mátrix mennyiségéhez köthető folyamat a polimer plasztikus deformációja és a kavitáció. A töltőanyag mennyisége pedig a száltördeléssel, a határfelületek elválásával, száلكihúzóddással van kapcsolatban, illetve ezen felül még a töltőanyag jelenléte plasztikus deformációt idézhet elő a mátrixban. A kompozit ütésállóságát a fentiek alapján, a mátrix és a töltőanyag hatására elnyelt energia összegeként lehet felírni:

$$a_{n,c} = a_m + a_f \quad (5)$$

Ez alapján a kompozit ütésállósága ($a_{n,c}$) a mátrixhoz (a_m) és a diszpergált fázishoz (a_f) köthető folyamatok által elnyelt energia összege. Feltételezésem szerint a diszpergált fázishoz kapcsolódó rész csak a töltőanyag térfogattörtjével arányos. A mátrixhoz köthető rész pedig a mátrix ütésállóságától (a_m) a faliszt miatt csökkenő hatásos keresztmetszettől, másrészt a polimer deformálhatóságától függ. Az előbbit az irodalmi összefoglalóban bemutatott modellben használt képlet alapján veszem figyelembe $[(1-\varphi_f)/(1+2,5\varphi_f)]$, míg az utóbbit a kompozit és a mátrix relatív nyúlásával számolom $[\ln(\lambda)/\ln(\lambda_0)]$. A képletekben φ_f a faliszt térfogattörtje, λ a kompozit nyúlása ($\lambda = L/L_0$, ahol L a szakadáskor mért mintahossz, L_0 a kiindulási mintahossz), λ_0 pedig a mátrix nyúlása. A fentiek alapján a modellt a 6. egyenlet írja le:

$$a_{n,c} = a_m \frac{1-\varphi_f}{1+2,5\varphi_f} \cdot \frac{\ln \lambda}{\ln \lambda_0} + \varphi_f a_f \quad (6)$$

A számítások során a diszpergált fázis hozzájárulását az ütésállósághoz (a_f) iterálás segítségével határoztam meg. A korábban bemutatott 25% HDPE-t tartalmazó sorozatra a modell alapján számított és mért ütésállóság a 36. ábrán látható.



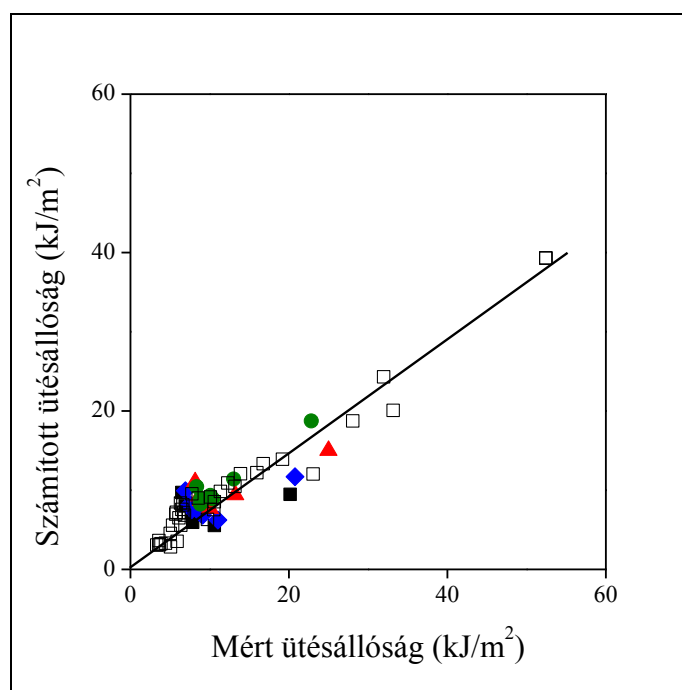
36. ábra A modell segítségével számított (○) és mért (●) ütésállóságok a töltőanyag-tartalom függvényében, HECO/25% HDPE/MAPP/faliszt kompozitokban.

A diagram alapján elmondható, hogy a kidolgozott modell jól leírja a kompozitok ütésállóságának változását az általam vizsgált tartományon. Fontos előny, hogy az iterálás során meg lehet határozni a diszpergált fázis hatását az ütésállóságra (a_f). Ennek az értéknek a segítségével összehasonlítható lehet az, hogy különböző falisztek ütésállóságra gyakorolt hatása mekkora. Az általam készített kompozitokra iterálással meghatározott a_f értékek a 3. táblázatban találhatóak. Mivel a faliszt szerepe nem változik a kompozitokban, a modell rávilágít arra, hogy ütésállóság növekedés a mátrixhoz köthető folyamatok által elnyelt energia növelésével lehetséges. Ennek köszönhető az a tapasztalt tendencia, hogy nagyobb HDPE tartalomnál nagyobb a kompozitok ütésállósága.

3. táblázat A diszpergált fázis ütésállóságra gyakorolt hatása (a_f) HECO/HDPE/MAPP/faliszt kompozitokban.

HDPE tartalom	a_f (kJ/m ²)
0%	28,67
5%	28,93
15%	32,09
25%	30,17

A modellszámításokat elvégeztem a korábbi, tanszéken készített kompozitok esetén is. A 37. ábra mutatja a számított és a mért ütésállóság értékek közötti kapcsolatot. A két mennyiség közötti összefüggés ellenőrzésére egyenest illesztettem a pontokra, melyhez tartozó R^2 érték 0,927. A számított és a mért értékek közötti szoros kapcsolat alapján kijelenthető, hogy a modell jó közelítést ad a komponensek szerepéről a PP/elasztomer/faliszt kompozitok ütésállóságának kialakításában.



37. ábra A modell alapján számított és mért ütésállóságok közötti összefüggés.

Jelmagyarázat: ■ 0%, ◆ 5%, ▲ 15%, ● 25% HDPE-t tartalmazó HECO/HDPE/MAPP/faliszt kompozitok, □ korábbi kutatások során készített PP/elasztomer/faliszt kompozitok.

5. Összefoglalás

A kutatásom során heterofázisos etilén-propilén kopolimerek szerkezetét, deformációs mechanizmusát és tulajdonságait próbáltam módosítani HDPE segítségével annak érdekében, hogy jobb ütésállóságot érjek el faliszt tartalmú kompozitokban. A töltőanyagot nem tartalmazó keverékek vizsgálata alapján megállapítható, hogy a HDPE beágyazódik az elasztomer fázisba, csökkentve ezzel a keverékek merevségét. A HDPE hatására az elasztomer cseppek eloszlása homogénebbé válik, a szemcseméretük jelentősen csökken. HDPE alkalmazásával a keverékek deformálhatósága és ütésállósága nagymértékben nő, ami annak köszönhető, hogy a deformációs mechanizmus megváltozik. A HDPE jelenlétében a kavitáció visszaszorul és a keverékben a nyírási folyás lesz a domináló deformációs folyamat.

A kompozitokban a faliszt mennyiségének növelésével a várakozásoknak megfelelően nő a merevség. A HDPE modulust csökkentő hatása a faliszt hatásához képest kevésbé jelentős. Az anyagban ébredő makroszkopikus feszültséget jelentősen csökkenti a HDPE, de a deformálhatóságot már 20 tömegszázalék faliszttartalom fölött nem befolyásolja. A faliszt mennyiségének növelésével a kompozitok ütésállósága jelentősen csökken. A HDPE alkalmazásával azonban a törési ellenállásban javulás érhető el, tehát sikerült a kompozitok ütésállóságát növelni. Ez a javulás azonban jóval kisebb mértékű, mint a faliszt okozta ütésállóság csökkenés, így a szélesebb körű gyakorlati alkalmazás szempontjából tovább szükséges növelni a mátrix által elnyelt energiát.

A HDPE jelenléte a kompozitokban nem változtatja meg a domináló mikromechanikai deformációs folyamatot: a faliszt szemcsék tördelődése vezet a tönkremenetelhez. A HDPE hatására kevesebb szemcse törik el a kompozitban, azonban ez az kisebb makroszkopikus feszültségnek köszönhető. A kis ütésállóságnak a szemcsék kis szilárdsága mellett egy másik oka az, hogy a faliszt hatására még a HDPE-t tartalmazó kompozitokban is jelentős mértékű kavitáció figyelhető meg a mátrixban. Ebből következik, hogy további ütésállóság növekedés az elasztomer tulajdonságainak módosításával, elsősorban a kavitáció visszaszorításával érhető el. Kísérletet tettem egy modell kidolgozására a kompozitok ütésállóságának leírására, melynek segítségével mennyiségileg meghatározható a mátrixhoz illetve a diszpergált fázishoz kapcsolódó folyamatok hozzájárulása a törési ellenálláshoz. A modell alkalmas a heterofázisos PP/faliszt kompozitok ütésállóságának jellemzésére és segítséget nyújthat a tulajdonságok további javításában.

6. Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni a témavezetőmnek, Dr. Renner Károlynak a rám áldozott időt, támogatást és a sok hasznos tanácsot, mellyel segített az elmúlt évek közös munkája során. Hálás vagyok a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Műanyag- és Gumiipari Laboratóriumában dolgozó összes embernek az ötletekért, segítségért és biztatásért, amit az elmúlt másfél év alatt kaptam tőlük. Külön köszönöm Batai László hallgatótársamnak a hatékony és élvezetes közös munkát. Köszönettel tartozom Drotár Eszternek a SEM felvételek elkészítésében nyújtott segítséget. Köszönöm továbbá a családomnak és barátaimnak a támogatást, ami nélkül ez a dolgozat nem születhetett volna meg. Külön köszönöm páromnak a türelmét és segítőkészségét, amivel hozzájárult a dolgozat elkészültéhez.

7. Rövidítések jegyzéke

A dolgozatban gyakran használt rövidítések:

PP	polipropilén
HECO	heterofázisos etilén-propilén kopolimer
HDPE	nagysűrűségű polietilén
MAPP	maleinsav-anhidriddel ojtott polipropilén kapcsolóanyag
WPC	faliszt/polimer kompozit
SEM	pásztázó elektronmikroszkópia
AE	akusztikus emisszió

8. Irodalomjegyzék

1. <http://www.plasticseurope.org/>
2. Eder, A., Carus, M., *Bioplastics Magazine* **8**, 16-17 (2013)
3. Carus, M., Eder, A., Dammer, L., Korte, iH., Scholz, L., Essel, R., Breitmayer, E., *Wood-Plastic Composites (WPC) and Natural Fibre Composites (NFC): European and Global Market 2012 and Future Trends*, nova-Institut GmbH, Hürth (2014)
4. Buzási, L., *Műanyag és Gumi* **51**, 245-253 (2014)
5. Joshi, S. V., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., Arora, S., *Composites A* **35**, 371-376 (2004)
6. Eichhorn, S. J., Baillie, C. A., Zafeiropoulos, N., Mwaikambo, L. Y., Ansell, M. P., Dufresne, A., Entwistle, K. M., Herrera-Franco, P. J., Escamilla, G. C., Groom, L., Hughes, M., Hull, C., Rials, T. G., Wild, P. M, *J. Mater. Sci.* **36**, 2107-2131 (2001)
7. Gahleitner, M., Tranninger, C., Doshev, P., *J. Appl. Polym. Sci.* **130**, 3028-3037 (2013)
8. Cecchin, G., Marchetti, E., Baruzzi, G., *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 1987-1994 (2001)
9. Doshev, P., *Design and structure-property relationship of heterophasic ethylene-propylene copolymers*, PhD Thesis, Merseburg (2005)
10. Radusch, H.-J., Doshev, P., Lohse, G., *Polymery* **50**, 279-285 (2005)
11. Botha, L., Sinha, P., Joubert, S., Duveskog, H., van Reenen, A. J., *Eur. Polym. J.* **59**, 94-104 (2014)
12. Petrovic, S. Z., Budinski-Simendic, J., Divjakovic, V., Skrbic, Z., *J. Appl. Polym. Sci.* **59**, 301-310 (1996)
13. Popescu, C.-M., Singurel, G., Popescu, M.-C., Vasile, C., Argyropoulos, D. S., Willför, S., *Carbohydr. Polym.* **77**, 851-857 (2009)
14. Agnantopoulou, E., Tserki, V., Marras, S., Philippou, J., Panayiotou, C., *J. Appl. Polym. Sci.* **126**, E272-E280 (2012)
15. Polec, I., Hine, P. J., Bonner, M. J., Ward, I. M., Barton, D. C., *Compos. Sci. Technol.* **70**, 45-52 (2010)
16. Pukánszky, B., *Composites* **21**, 255-262 (1990)
17. Gassan, J., Gutowski, V. S., Bledzki, A. K., *Macromol. Mater. Eng.* **283**, 132-139 (2000)
18. Gouanvé, F., Marais, S., Bessadok, A., Langevin, D., Morvan, C., Métayer, M., *J. Appl. Polym. Sci.* **101**, 4281-4289 (2006)

19. Kiss, A., Fekete, E., Pukánszky, B., *Compos. Sci. Technol.* **67**, 1574-1583 (2007)
20. Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P., Belgacem, M. N., Gandini, A., *J. Appl. Polym. Sci.* **100**, 1093-1102 (2006)
21. Dominkovics, Z., Dányádi, L., Pukánszky, B., *Műanyag és Gumi* **43**, 517-523 (2006)
22. Oksman, K., Clemons, C., *J. Appl. Polym. Sci.* **67**, 1503-1513 (1998)
23. Wong, K. H., Syed Mohammed, D., Pickering, S. J., Brooks, R., *Compos. Sci. Technol.* **72**, 835-844 (2012)
24. Kallel, T., Massardier, V., Jaziri, M., Gérard, J.-F., Elleuch, B., *J. Appl. Polym. Sci.* **90**, 2475-2484 (2003)
25. Sonnier, R., Massardier, V., Cassagnau, Ph., *Int. J. Mater. Form.* **1**, 657-660 (2008)
26. Colbeaux, A., Fenouillot, F., Gerard, J.-F., Taha, M., Wautier, H., *J. Appl. Polym. Sci.* **93**, 2237-2244 (2004)
27. Bledzki, A. K., Faruk, O., *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **43**, 871-888 (2004)
28. Liu, W., Misra, M., Askeland, P., Drzal, L. T., Mohanty, A. K., *Polymer* **46**, 2710-2721 (2005)
29. Dányádi, L., Janecska, T., Szabó, Z., Nagy, G., Móczó, J., Pukánszky, B., *Compos. Sci. Technol.* **67**, 2838-2846 (2007)
30. Zhang, G., Rasheva, Z., Schlarb, A. K., *Wear* **268**, 893-899 (2010)
31. Fu, S.-Y., Lauke, B., *Compos. Sci. Technol.* **56**, 1179-1190 (1996)
32. Premphet, K., Horanont, P., *J. Appl. Polym. Sci.* **74**, 3445-3454 (1999)
33. Pukánszky, B., Turcsányi, B., Tüdös, F., Kolarik, J., Lednický, F., *Magyar Kémiai folyóirat* **94**, 109-115 (1988)
34. Pukánszky, B., Tüdös, F., Kolárik, J., Lednický, F., *Polym. Compos.* **11**, 98-104 (1990)
35. Pukánszky, B., *Particulate filled polypropylene: structure and properties*, in *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Vol. 3, Krager-Kocsis, J. (szerk.), Chapman and Hall, London (1995), pp. 1-70
36. Kazayawoko, M., Balatinecz, J. J., Matuana, L. M., *J. Mater. Sci.* **34**, 6189-6199 (1999)
37. Doshev, P., Lohse, G., Henning, S., Krumova, M., Heuvelsland, A., Michler, G., Radusch, H.-J., *J. Appl. Polym. Sci.* **101**, 2825-2873 (2006)
38. Kolarik, J., Velek, J., Agrawal, L., Fortelny, I., *Polym. Compos.* **7**, 472-479 (1986)
39. Clemons, C., *Composites: Part A* **41**, 1559-1569 (2010)
40. Bucknall, C. B., *Toughened Plastics*, Applied Science Publishers, London (1977)

41. Sudár, A., Burgstaller, C., Renner, K., Móczó, J., Pukánszky, B., *Compos. Sci. Technol.* **103**, 106-112 (2014)
42. Pukánszky, B., Es, M., Maurer, F. H. J., Vörös, G., *J. Mater. Sci.* **29**, 2350-2358 (1994)
43. Renner, K., Yang, M. S., Móczó, J., Choi, H. J., Pukánszky, B., *Eur. Polym. J.* **41**, 2520-2529 (2005)
44. Szűcs, P.: *Az akusztikus emisszió, mint szilárdtestfizikai jelenség és mint roncsolásmentes anyagvizsgálati módszer*, Tribológiai Szakmérnök képzés, 1993. november 3., Veszprém
45. Karger-Kocsis, J., Harmia, T., Czigány, T., *Compos. Sci. Technol.* **54**, 287-298 (1995)
46. Renner, K., Kenyó, Cs., Móczó, J., Pukánszky, B., *Composites: Part A* **41**, 1653-1661 (2010)
47. Doshev, P., Lacha, R., Lohse, G., Heuvelsland, A., Grellmann, W., Radusch, H.-J., *Polymer* **46**, 9411-9422 (2005)
48. Pawlak, A., Galeski, A., Rozanski, A., *Prog. Polym. Sci.* **39**, 921-958 (2014)
49. Sudár, A., Renner, K., Móczó, J., Pukánszky, B., *Műanyag és Gumi* **47**, 197-200 (2010)
50. Keledi, G., Sudár, A., Burgstaller, C., Renner, K., Móczó, J., Pukánszky, B., *Express Polym. Lett.* **6**, 224-236 (2012)
51. Morreale, M., Scaffaro, R., Maio, A., La Mantia, F. P., *Composites:Part A* **39**, 503-513 (2008)
52. Pukánszky, B., *Composites* **21**, 255-262 (1990)
53. Dányádi, L., Renner, K., Móczó, J., Pukánszky, B., *Polym. Eng. Sci.* **47**, 1246-1255 (2007)
54. Pukánszky, B., Maurer, F., *Polymer* **36**, 1617-1625 (1995)