



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

GÖRBE ÁKOS
DIPLOMAMUNKA
ÖNERŐSÍTETT POLIPROPILÉN KOMPOZITOK
ERŐSÍTŐANYAGÁNAK FEJLESZTÉSE

Témavezető:

Dr. Bárány Tamás
egyetemi docens

Konzulens:

Varga László József
PhD-hallgató

BUDAPEST, 2022



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Gépészmérnöki Kar

Polimertechnika Tanszék

<http://www.pt.bme.hu>

DIPLOMAMUNKA-FELADAT

NYILVÁNOS

AZONOSÍTÁS	Név: Görbe Ákos		Azonosító: 76692077745	
	Képzéskód:	2N-MG0	Specializáció kódja:	Feladatkiírás azonosítója:
	Szak:	Gépészmérnöki mesterképzési szak	2N-MG0-PT	GEPT:2023-1:2N-MG0:GZMR1L
	Diplomamunka-feladatot kiadó tanszék:		Zárávizsgát szervező tanszék:	
	Polimertechnika Tanszék		Polimertechnika Tanszék	

Témavezető: Dr. Bárány Tamás (71957654580), egyetemi docens

FELADAT	Cím	Önerősített polipropilén kompozitok erősítőanyagának fejlesztése Development of the reinforcement of polypropylene-based single-polymer composites
	Részletes feladatok	1. Végezzen irodalomkutatást az önerősített polipropilén kompozitok, valamint a nyújtott polipropilén szalagok területén, különös tekintettel az önerősített kompozitok erősítőanyagának tulajdonságmódosító hatására. 2. Tervezze meg a nyújtott polipropilén szalagok fibrillálásának laborszintű módját. Gyártson adalékanyagokkal ellátott, nyújtott és fibrillált polipropilén szalagokat különböző technológiai beállítások mellett. Jellemezze az előállított fibrillált szalagokat. 3. A nyújtott és fibrillált polipropilén szalagok felhasználásával állítson elő rétegeléses (film-stacking) technológiával önerősített polipropilén kompozitokat. Minősítse a kompozitokat mechanikai és morfológiai vizsgálatokkal, értékelje az eredményeket.
	Hely	A diplomamunka-készítés helye: BME Polimertechnika Tanszék 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3 Konzulens: Varga László József, doktorandusz

ZÁRÓVIZSGA	1. zárávizsga tantárgy(csoport)	2. zárávizsga tantárgy(csoport)	3. zárávizsga tantárgy(csoport)
	ZVEGEPTNGAT Anyagszerkezetan	ZVEGEPTNGFE Feldolgozás	ZVEGEPTNGKO Kompozit

HITELESÍTÉS	Feladat kiadása: 2022. szeptember 5.		Beadási határidő: 2022. december 9.	
	Összeállította: Dr. Bárány Tamás (71957654580) témavezető		Ellenőrizte: Dr. Kovács József Gábor s.k. tanszékvezető-helyettes	Jóváhagyta: Dr. Györke Gábor s.k. dékánhelyettes
	Alulírott, a feladatkiírás átvételével egyúttal kijelentem, hogy a Diplomamunka-készítés c. tantárgy előkövetelményeit maradéktalanul teljesítettem. Tudomásul veszem, hogy jogosulatlan tantárgyfelvétel esetén a jelen feladatkiírás hatálytalan. Görbe Ákos			

NYILATKOZATOK

Elfogadási nyilatkozat

Ez a diplomaterv a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Gépészmérnöki Kara által a Diplomatervezési és Szakdolgozat feladatokra előírt tartalmi és formai követelménynek megfelelően készült. E diplomatervet a nyilvános bírálatra és nyilvános előadásra alkalmasnak tartom.

A beadás időpontja: 2022. december 9.

Dr. Bárány Tamás
témavezető

Nyilatkozat az önálló munkáról

Alulírott, *Görbe Ákos* (GZMR1L), a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Gépészmérnöki Karának hallgatója, büntetőjogi és fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem és sajátkezű aláírással igazolom, hogy ezt a diplomatervet meg nem engedett segítség nélkül, saját magam készítettem, és dolgozatomban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a hatályos előírásoknak megfelelően, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2022. december 9.

Görbe Ákos
szigorló hallgató

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Bárány Tamásnak és konzulensemnek, Varga László Józsefnek az iránymutatásukért, rengeteg segítségükért, és biztatásukért. Külön köszönettel tartozom Bartók Györgynek az extrúzió és a nyújtás során nyújtott segítségéért és szakértelméért, Pinke Baláznak a SEM és a DSC vizsgálatok elvégzésében való segítségéért, és Kiss Bálintnak a fibrilláló 3D-nyomtatott alkatrészeinek elkészítéséért.

Továbbá köszönettel tartozom Kiss Zoltánnak és a TAMA Hungary Kft-nek, hogy a fibrillált szalagok sodrásához a szakértelmüket és berendezéseiket biztosították számomra.

A munkát a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) pályázata (2019-1.1.1-PIACI-KFI-2019-00335) támogatta.

TARTALOMJEGYZÉK

Köszönetnyilvánítás	iv
Jelölések jegyzéke.....	vii
1. Bevezetés	2
2. Szakirodalmi áttekintés	3
2.1. Polimerek orientációja.....	3
2.1.1. <i>Orientált polimerek előállítása</i>	3
2.1.2. <i>Az orientált polimerek morfológiája</i>	8
2.2. Nanokompozitok	11
2.3. Önerősített polimer kompozitok	14
3. Felhasznált anyagok, alkalmazott berendezések	20
3.1. Felhasznált alapanyagok	20
3.1.1. <i>Polipropilén</i>	20
3.1.2. <i>Stabilizálószer</i>	20
3.1.3. <i>Adalékanyagok</i>	20
3.1.4. <i>Mátrixanyag</i>	21
3.2. Alkalmazott berendezések	21
3.2.1. <i>Ikercsigás extruder</i>	21
3.2.2. <i>Fóliagyártósor</i>	21
3.2.3. <i>Fóliák nyújtása</i>	22
3.2.4. <i>Fóliák fibrillálása</i>	22
3.2.5. <i>A fibrillált szalagok sodrása</i>	24
3.2.6. <i>Kompozitok préselése</i>	25
3.3. Vizsgálati módszerek	25
3.3.1. <i>Pásztázó elektronmikroszkópia</i>	26
3.3.2. <i>Differenciálpásztázó kalorimetria</i>	26
3.3.3. <i>Szakítóvizsgálat</i>	26
3.3.4. <i>A relaxáció mértékének meghatározása</i>	28
3.3.5. <i>A kompozitok száltartalmának meghatározása</i>	28
3.3.6. <i>Ejtőszúlyos vizsgálat</i>	28
4. Kísérleti rész.....	30
4.1. Anyagfejlesztés.....	30
4.1.1. <i>A mesterkeverékek morfológiai vizsgálata</i>	30
4.1.2. <i>A fóliák morfológiai vizsgálata</i>	31

4.1.3.	<i>DSC vizsgálatok</i>	34
4.1.4.	<i>Szakítóvizsgálatok</i>	38
4.2.	<i>Zsinegek vizsgálata</i>	42
4.2.1.	<i>Zsugorodás</i>	42
4.2.2.	<i>SEM</i>	43
4.2.3.	<i>Zsinegszakító vizsgálat</i>	44
4.3.	<i>Zsinegek alkalmazhatósága önerősített polimer kompozitban</i>	45
4.3.1.	<i>A kompozit szerkezetének jellemzése</i>	45
4.3.2.	<i>Szakítóvizsgálat</i>	49
4.3.3.	<i>Ejtősúlyos vizsgálatok</i>	50
5.	ÖSSZEFOGLALÁS	53
5.1.	<i>Magyar nyelvű összefoglaló</i>	53
5.2.	<i>Idegen nyelvű összefoglaló</i>	54
5.3.	<i>További megoldásra váró feladatok</i>	55
6.	Felhasznált források	56

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
f	száltartalom (fiber content)	%
T	hőmérséklet (temperature)	°C
T _g	üvegesedési átmeneti hőmérséklet (glass transition temperature)	°C
T _m	kristályolvadási hőmérséklet (melting temperature)	°C
L	hosszúság (length)	mm
L ₀	kezdeti hosszúság (original length)	mm
m	tömeg (weight)	g
m%	tömegszázalék (weight percentage)	%
W	fajlagos nyújtási munka (specific drawing work)	J/mm ²

Görög betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
λ	nyújtási arány (draw ratio)	-
σ_m	szakítószilárdság (tensile strength)	MPa
ε	relatív nyúlás (strain)	%
ρ	sűrűség (density)	g/cm ³

Rövidítések

Rövidítés	Megnevezés
aPP	ataktikus polipropilén (atactic polypropylene)
BOPP	biaxiálisan orientált polipropilén (biaxially oriented polypropylene)
CVD	gázfázisú katalitikus bontás (chemical vapor deposition)
DWCNT	duplafalú szén nanocső double-wall carbon nanotube)
iPP	izotaktikus polipropilén (isotactic polypropylene)
MWCNT	többsfalú szén nanocső (multi-wall carbon nanotube)
PP	polipropilén (polypropylene)
SWCNT	egyfalú szén nanocső (single-wall carbon nanotube)
MMT	montmorillonit (montmorillonite)
TiO ₂	titán-dioxid (titanium dioxide)
UD	unidirekcionális (unidirectional)

1. BEVEZETÉS

A polipropilén (PP) az egyik legnagyobb körben elterjedt tömegműanyag (évente közel 60 millió tonnát gyártanak belőle), mivel könnyen és nagy mennyiségben előállítható, valamint a tulajdonságai egyszerűen befolyásolhatók a követelmények szerint, így egyaránt alkalmas műszaki felhasználásra és hétköznapi termékek gyártására is.

A PP önmagában ritkán alkalmas műszaki felhasználásra, mivel a szilárdsági tulajdonságai nem megfelelők, ezért valamilyen technológiával és/vagy az alapanyag módosításával javítanunk kell ezeket a jellemzőket. Ilyen nagyteljesítményű PP előállítható rövidszálerősítéssel, önerősítéssel, nanoerősítéssel, blendképzéssel, vagy pedig nyújtással (molekuláris orientációval). Az orientációval lehetőség adódik arra, hogy idegen anyagok hozzáadása nélkül anizotróp molekulaszervezetet hozzunk létre, amelynek egy- vagy több kitüntetett irány mentén a szilárdsági tulajdonságai többszöröse a kiindulási PP-nek. Ilyen orientált PP-t felhasználnak például növelt szilárdságú, újrahasznosítható csomagolóanyagként; műszaki szálakat és erősítőszalagokat, valamint nagy teherbírású köteleket is gyártanak belőle. Az egyik fontos alkalmazása a mezőgazdasági iparban van, ahol orientált, majd fibrillált szalagokból sodrás útján állítanak elő bálakötöző zsinegeket.

A molekuláris orientációval ugyan nagymértékben növelhető a PP szilárdsága, azonban a szakadási nyúlása jelentősen csökken a nyújtás hatására. Több ipari alkalmazás esetén ez hátrányos, ezért többféle kutatás is zajlik arra vonatkozóan, hogy hogyan lehetne a szívósság jelentős csökkenése nélkül elérni a megnövelt teherbírást. A bálakötöző zsinegeknél ez egy kulcsfontosságú szempont, ugyanis egy esetlegesen megduzzadó bálát egy kevésbé szívós zsineg nem képes összetartani, és elszakad. Azonban egy szívósabb zsineg több alakváltozást is képes elviselni szakadás nélkül, ezáltal pedig az ökológiai lábnyom is csökkenthető. Emellett az orientált szalagok alkalmazhatók a könnyűszerkezetes önerősített polimer kompozitok erősítőanyagaként is. Ezek olyan kompozitok, amikben a mátrix és az erősítőanyag ugyanabból a polimer anyagcsaládból származik, és kis sűrűségük, könnyű újrafeldolgozhatóságuk, valamint kiváló energiaelnyelő tulajdonságuk miatt ipari alkalmazásuk egyre inkább elterjedőben van.

A dolgozatomban célom nagyszilárdságú, növelt szakadási nyúlással bíró, erősen orientált szalagok gyártása, valamint az előállított szalagok jellemzése morfológiai és mechanikai anyagvizsgálati módszerekkel. Emellett célom egy, a laboratóriumi nyújtósorhoz adaptálható fibrilláló eszköz tervezése és elkészítése, majd a fibrillált fóliacsíkokból sodrással zsinegek készítése, azok vizsgálata. Célom továbbá a zsinegek önerősített kompozitok erősítőanyagaként való alkalmazási lehetőségének elemzése is.

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

Ebben a fejezetben áttekintem az önerősített kompozitokra, illetve azok erősítőanyagaira vonatkozó szakirodalmát.

2.1. Polimerek orientációja

A polipropilén műszaki alkalmazásának korlátot szabnak a moderált mechanikai tulajdonságai. Ezt lehet javítani szén- vagy üvegszálerősítéssel [1], töltőanyagok hozzáadásával, önerősített kompozit létrehozásával (ezek olyan kompozitok, amelyekben a mátrix és az erősítőanyag ugyanabba a polimer anyagcsaládba tartoznak) [2], vagy molekuláris orientáció kialakításával (például nyújtással) [3].

A polimerek legalább ezer, egymással kovalens kötéssel kapcsolódó ismétlődő egységből épülnek fel. A szénvázú polimerekben az ismétlődő egységek összekapcsolódása során rendkívül hosszú szén-szén kovalens kötésből álló láncok alakulnak ki. Ez a kovalens kapcsolat a nagy kötési energiája miatt nagy merevséggel rendelkezik, így ha az összehurkolódott polimer láncokat párhuzamosan egymás mellé tudnánk rendezni, a molekulaláncokkal párhuzamos irányban kiváló mechanikai tulajdonságokat kapnánk. Modelleken végzett számítások alapján az ideális, párhuzamosan elhelyezkedő molekulákból álló polietilén szál húzó rugalmassági modulusa akár 150 GPa is lehet [3]. A valóságban különféle hibák miatt ez nem teljesül, emellett a polimer láncok számára termodinamikailag sokkal kedvezőtlenebb a kiegyenesített állapot, azonban így is növelt szilárdságú polimerek hozhatók létre ilyen módon [3].

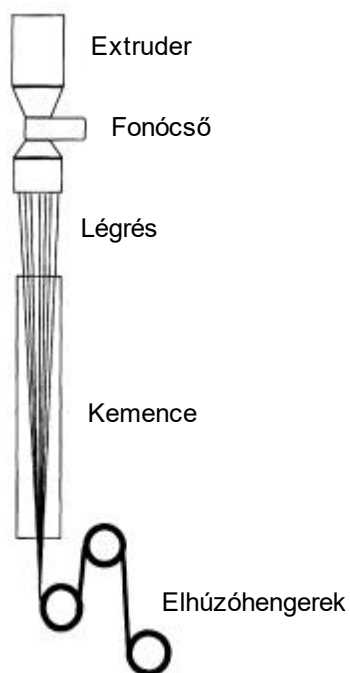
Az orientált polimer szálaknak két nagy csoportja ismert: a rideg polimerláncú és a hajlékony láncú szálak. Előbbi csoportra jellemző, hogy a láncok túl ridegek ahhoz, hogy a bomlási hőmérsékletük alatt megolvadjanak, ezért csak oldatban orientálhatók, vagy néhány hajlékony lánc társítása után tudjuk megolvasztani. Ilyen merev láncú polimerek például a Kevlar, vagy a különböző aromás poliészterek. Ennél elterjedtebbek a hajlékony láncú molekulákból készült szálak, például a polietilén szálak (ilyen az ultranagy molekulásűrűségű polietilénből készült Spectra® szál is) [3]. A továbbiakban ezeket fogom részletezni.

2.1.1. Orientált polimerek előállítása

A hajlékony láncú szálak előállítására két lehetőségünk van: a molekulaláncokat ömledékben orientáljuk, majd ezt az állapotot hűtéssel rögzítjük, vagy egy már kész kristályszerkezetű anyagot deformálunk szilárd állapotban az üvegesedési átmeneti hőmérséklete felett [3].

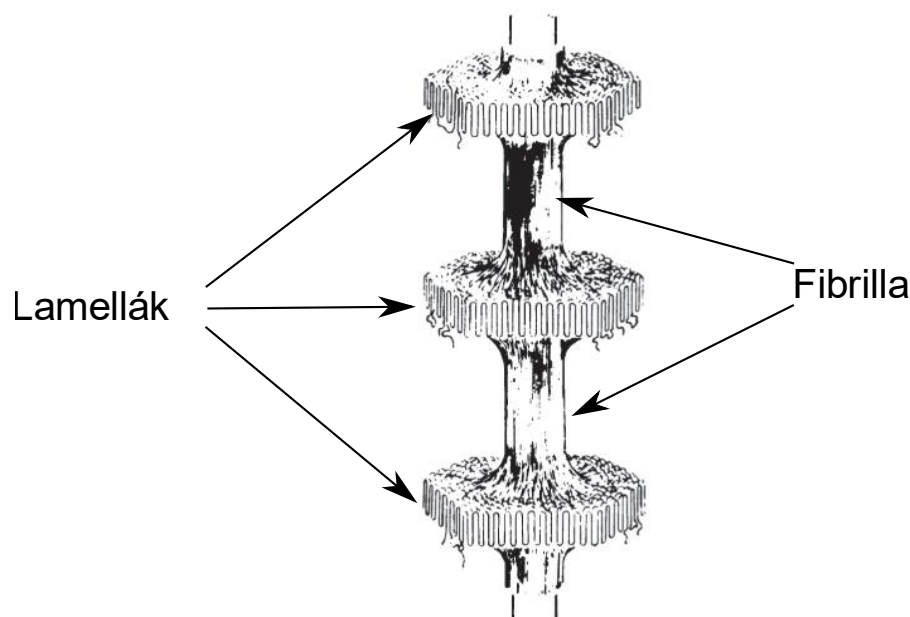
Ömledék állapotban történő orientáció

Az egyik orientált állapotban történő kristályosodást felhasználó módszer az ömledékes szálképzés. A folyamat során a megömlesztett polimert egy furatokat tartalmazó szálképző lapon keresztül préselve hűtés közben nyújtjuk, így éri el az orientált formát (1. ábra) [3]. Az eljárás során a megfelelő elhúzási sebesség hatására egyfajta szmektikus kristályszerkezet alakul ki. (ld.: 2.1.2 fejezet). Az eljárás során a kemence alkalmazása elhagyható, gyakran elegendő nyúlást szenved el a polimer miután kilép az extruderből és mielőtt lehűl [4].



1. ábra: Az ömledékes szálképzés vázlata [3]

Egy másik mód az ömledékből történő orientációra az egymásba illeszkedő shish-kebab molekulaszervezet létrehozása (2. ábra). Ahogy az a 2.1.2 fejezetben később látható lesz, az orientált polimerek molekulaszervezete a legtöbb esetben egy felváltva kristályos és amorf részből áll, az ezek között megvalósított terhelésátadás lesz az alapja a jó mechanikai tulajdonságoknak. Ez a kristályszerkezet úgy néz ki, hogy a központi, száliránnyal ideális esetben párhuzamos fibrillára nagy merevségű kristály-lamellák kristályosodnak merőleges irányban, ezt a szerkezetet pedig úgy is létre tudjuk hozni, hogy a létrehozott szálak kristálygócra túlhűtéssel lamelláris kristályokat növesztünk, így sokkal erősebb szálakat hozhatunk létre ugyanabból a polimerből, mint más eljárással [3].



2. ábra: A shish-kebab molekulaszervezet [3]

Ilyen típusú morfológia létrehozható például oldatból történő újrakristályosítással vagy extrúzióval, ahol a jellemzően nagy molekulatömegű polimer a szerszám belépési szakaszában alakul át ilyenné [3]. A szerkezet kialakításának korlátja, hogy a lamellák között nem lehet túl nagy távolság, mert akkor képesek oly módon deformálódni, hogy szöveget zárjanak be a száliránnyal, ami a szálak szilárdságát csökkenti [3].

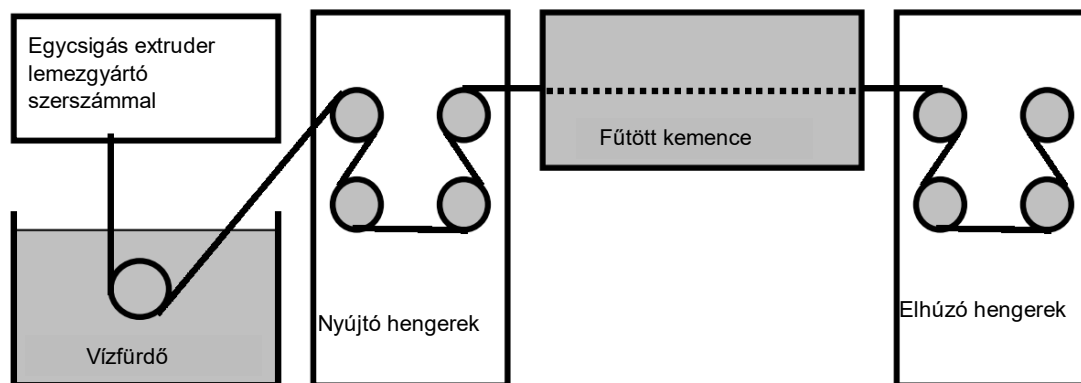
Az oldatból történő szálképzéssel előállított polimer szál a gyártás során egy nagy folyóképeségű oldatból kristályosodik. Az előállítás nagy molekulatömegű polimeroldatból történik. A módszer hasonlít az ömledékes szálképzéshez, annyi különbséggel, hogy itt a polimert gélfázisban nyújtják, majd az oldószer eltávolításával kapható meg az orientált molekulaszervezet [3].

Szilárd állapotú nyújtás

A deformáción alapuló orientáció (*solid-state drawing*) során egy már kialakult kristályszerkezetet kell valamilyen módon átalakítani úgy, hogy molekulaláncok egy irányba álljanak. Ehhez egy- vagy kétirányú deformációnak kell kitenni a gyártott fóliát attól függően, hogy egy vagy két tengely mentén kívánjuk elérni a molekuláris orientációt. E módszerek alapja a fóliák nyújtása, szilárd állapotú extrúziója, vagy e kettő kombinációja [3].

Az egyik leginkább alkalmazott módszer a fóliák mechanikai feszültséggel történő alakítása. A deformáció alapja, hogy az alaphelyzetben nem orientált molekulaszervezetet általában állandó sebességgel vagy deformációsebességgel nyújtásnak tesszük ki, majd a nyakképződés fázisán túllépve kapjuk meg az orientált kristályszerkezetet. A folyamat emelt hőmérsékleten működik, fontos, hogy ez a hőmérséklet magasabb legyen az α -relaxáció hőmérsékleténél, de alacsonyabb kell legyen a kristályolvadási hőmérsékletnél. Az α -relaxáció (vagy kristályrelaxáció) egy

másodlagos átalakulás, amely során kristályos alrészek a krisztalliton belül mozgásra képesek [5, 6]. Ha túl alacsony a hőmérséklet, a nyújtás hatására az orientáció mellett nemkívánatos nyakképződés és felkeményedés lép fel, egyre jobban romlik a polimer nyújthatósága, míg a fentebb említett hőmérséklettartományban létrejön a lamelláris megcsúszás, kialakulhat a nyújtott láncú molekulaszervezet [5, 7]. A leginkább produktív és elterjedt módja ennek a nyújtásnak a fólianyújtósorok alkalmazása (3. ábra). A folyamat során a felmelegített előgyártmányt jellemzően gumifelületű nyújtóhengereken átvezetve érik el a megfelelő erőt a nyújtáshoz [5, 8, 9].



3. ábra: Fólianyújtósor sematikus ábrája [9]

Megfelelő hőmérséklet esetén a lokális alakváltozás helyett a fólia keresztmetszete csökken, ez a csökkenés pedig egyenesen arányos lesz a nyújtási aránnyal, amely az (1) összefüggés szerint számolható.

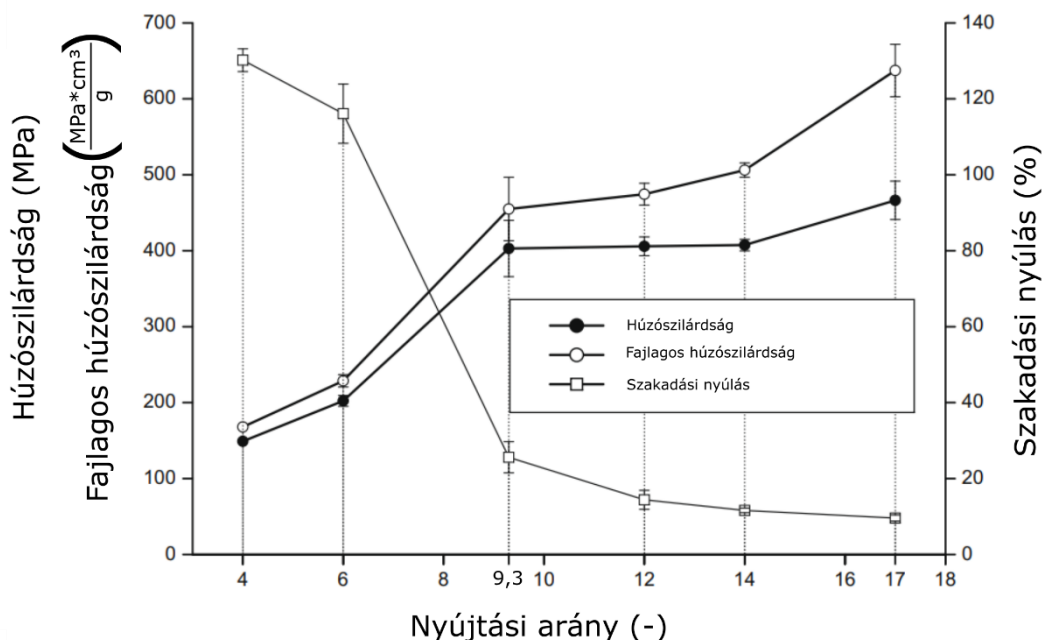
$$\lambda = \frac{L_1}{L_0}, \quad (1)$$

ahol λ a nyújtási arány (-), L_1 a szalag nyújtás utáni hossza (mm), L_0 pedig a szalag kezdeti hossza (mm). Ahol a hosszúságok nem mérhetők, ott a keresztmetszetek arányából számolható ez az arány [3, 7].

A nyújtási arány jelentősen befolyásolja az orientált szalagok mechanikai tulajdonságait és hőstabilitását, ezt a hatást vizsgálták Alcock és társai [10]. Az orientált szalagok a hőmérséklet hatására zsugorodnak, mivel a hőenergia bevitelével megnövekszik a polimer entrópiája, ezért az egy stabilabb helyzetbe akar visszaállni, azaz az orientációjából veszít, így a növelt mechanikai tulajdonságai romlanak. Ennek magyarázata, hogy a nyújtás során létrejövő kristályszerkezet (2.1.2 fejezet) áll a kristályos és amorf részekből, illetve az őket összekötő molekulákból, amik a terhelés átviteléért felelősek. Megfelelő hőbevitel esetén ezek az összekötő molekulák visszahúzódnak, így történik meg a zsugorodás [10]. Ez a tulajdonság különösen káros önerősített kompozitok gyártásakor, ahol a megfelelő konszolidációhoz szükséges emelt hőmérsékleten ez az orientációvesztés fellép [11]. Ez a csökkenés mérsékelhető, ha a szalagokat hőkezeljük, ilyenkor emelt hőmérsékleten a szalagokban

újrendeződés megy végbe és a kristályszerkezet finomodik, valamint csökken a belső feszültségük is [12].

Alcock és társai cikkükben bemutatták [10], hogy 160 °C-os nyújtási hőmérséklet mellett a nyújtási arány növelésével ($\lambda > 9,3$) a polimer elveszti áttetszőségét és csökken a sűrűsége. Ez a két jelenség a húzás során fellépő mikroüreg-képződéssel magyarázható, mivel a nyújtási folyamatok során anyagihiányok képződhetnek [13]. A nyúlási arány emellett összefügg a szalagok húzószilárdságával és szakadási nyúlásával is, a szakadási nyúlás csökken, a húzószilárdság növekszik (4. ábra). Ugyanebben a cikkben a szerzők vizsgálták a nyújtási hőmérséklet hatását is. Kimutatták, hogy a hőmérséklet növelésével a mikroüregek eltűnnek, így létrehozhatók átlátszó szalagok is. A hőmérséklet növelésével csökkent a szalagok húzási rugalmassági modulusa, ami azzal magyarázható, hogy nagy hőmérsékleten a molekulák mozgékonyasága révén az anyag relaxálódik a nyújtás közben [10].

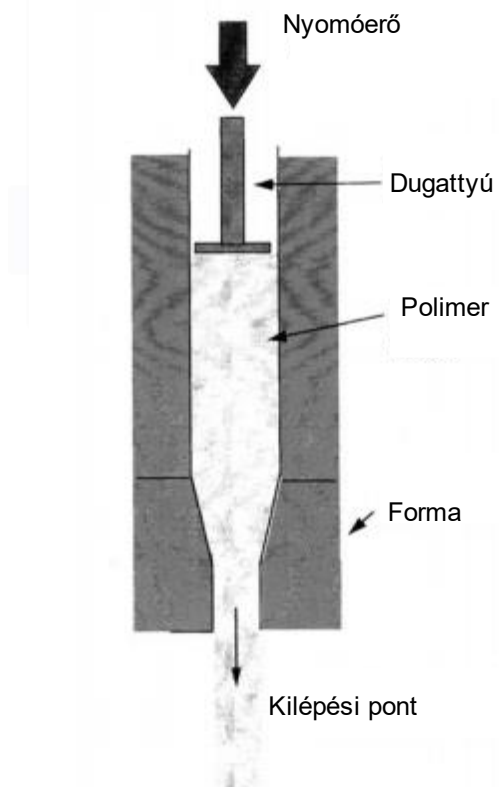


4. ábra: A mechanikai jellemzők változása a nyújtási arány függvényében [10]

Biaxiális nyújtással biaxiálisan orientált polipropilén (BOPP) fóliák állíthatók elő, ezt a növelt szigetelőképessége miatt elektromos szigetelőként [14], valamint több irányban növelt fárasztással szembeni ellenállása miatt gyakran alkalmazzák csomagolóanyagként is. Emellett ilyen fóliák rétegezésével elérhető megnövelt gázzáró képesség szintén a csomagolóanyagként történő alkalmazást segíti elő [15]. Az ilyen típusú fóliák különlegesen orientált szerkezettel rendelkeznek: három irányban is létrejön orientáció, a fólia síkjában történő nyújtáskor, arra merőlegesen, illetve a felületre közel merőleges irányban [16].

Szilárd állapotú extrúzió (5. ábra) során a már létrejött polimert egy szűkülő formán keresztltolva érik el az orientált állapotot. Erre a technológiára jellemző, hogy sokkal

jobban befolyásolható a nyújtási arány, azonban a fellépő súrlódás miatt megfelelő kenésre van szükség a polimer és a szerszám között [3].



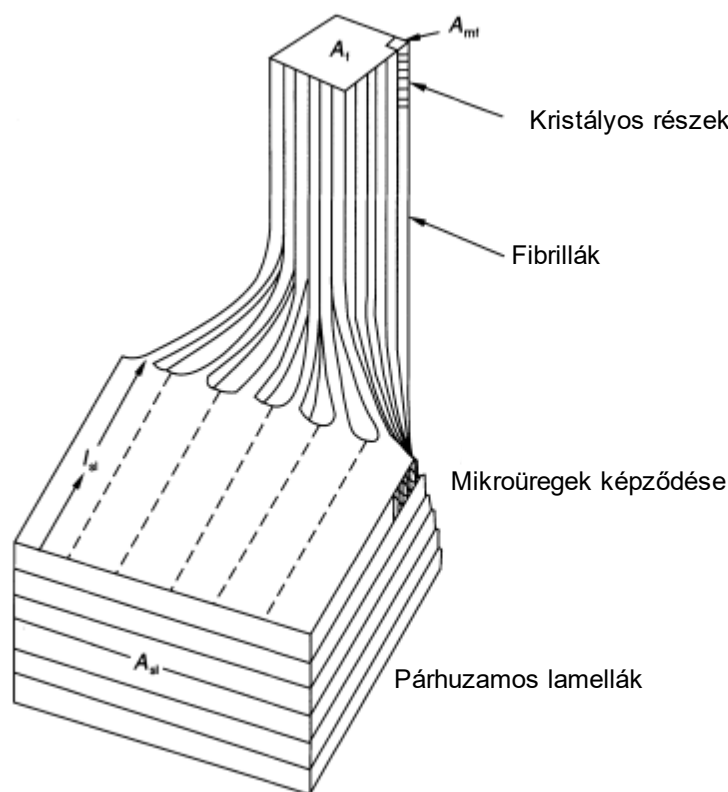
5. ábra: A szilárd állapotú extrúzió [3]

2.1.2. Az orientált polimerek morfológiája

A hajlékony láncú, nem orientált polimerek kristályosodása során lamellák jönnek létre, amiken belül a láncok merőlegesek lamella felületére. A lamellák kialakulása során a makromolekulák hajtogatva állnak be egymás mögé, ezáltal egy háromdimenziós, vékony réteget hoznak létre. Ezek a lamellák a polimer ömledék túlhűtése során keletkeznek és aggregátumokat alkotnak, amiknek a leggyakoribb formái a szferolitok [3]. Mivel a polimerek nem teljesen kristályosodnak ki, a rendezett kristályos részeket rendezetlen amorf részek határolják. Ezt a rojtos micella modellel megfelelően lehet szemléltetni, ahol a kristályos részeket az amorf részek közrefogják, az amorf részek nem a kristályosodás során alakulnak ki, hanem a polimerizáció eredményeképp. Emellett a részben kristályos polimerekben megjelennek a kötőmolekulák, amelyek több kristályos részen is áthaladnak, így ezektől a molekuláktól függ, hogy milyen a terhelésátadás mértéke a kristályos és amorf részek között. Megfigyelhető, hogy a nagyobb molekulatömegű polimerek több kötőmolekulát tartalmaznak, emiatt nagyobb szilárdságúak, mint a kisebb molekulatömegű anyagok [5, 16].

Ezekből következik, hogy egy orientált rendszer is egymást váltó kristályos és amorf részekből épül fel, a polimer mechanikai tulajdonságai attól függenek, hogy miképp képes a terhelés átvitelére a két rész között, ehhez biztosítani kell a megfelelő kapcsolatot a lamellák között [3]. A nagy szilárdságot a szén-szén kovalens kötés erőssége adja [5].

Az orientáció morfológiai hatása hasonló bármilyen orientálható polimerben, illetve bármely technológia hasonló morfológiát eredményez. Először lokálisan megvége az alakváltozás (nyakképződés), majd folyamatosan alakulnak át a szferolitok fibrillákká (hosszú, nyújtott alakú kristályok) a polimerben. A folyamat során a lamellák egymásra helyeződnek, így mikrofibrillákat alakítva ki, amelyek némi aggregáció után fibrillákká alakulnak. Az átalakulás során fellép csavarodás és rétegelcsúszás a lamellák különféle, nyújtás előtti orientációjából adódóan [3]. Ezt a folyamatot mutatja az 6. ábra.



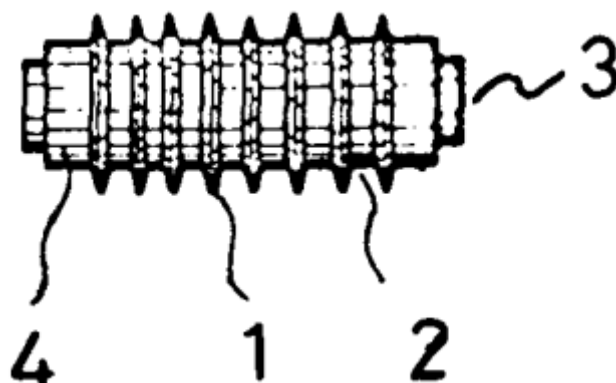
6. ábra: A lamellák átalakulása a nyújtás során [3]

Többféle modell is rendelkezésre áll a kristályszerkezet megértéséhez. Az első modellcsoport az aggregátum-modellek, ezek figyelembe veszik az orientáció-eloszlás jelenségét, azonban figyelmen kívül hagyják a kristályos és az amorf részek jellegzetességeit. A második modellcsoport az úgynevezett Takayangi-modellek, ezek már figyelembe veszik a polimer fázisainak egymással történő kölcsönhatásait, és az orientációt tökéletesnek vagy véletlenszerűnek feltételezik. Más modellek már jóval

bonyolultabbak, kompozitmechanikai alapokra épültek. Ilyen modell például a Peterlin-modell [18], amelynek alapja, hogy a fibrillák kisebb méretű fibrillumokból, amik pedig mikrofibrillákból épülnek fel, ezek a mikrofibrillák felváltva tartalmaznak amorf és kristályos részeket. A modell szerint a mikrofibrillákat kétfajta (laza vagy szoros) kötőmolekulák tartják össze, a szoros kötőmolekulák felelnek a terhelésátadásért. Az orientáció során a kötőmolekulák száma, és ezzel egyenes arányosságban a modulus növekszik, ezt a növekedést a Takayangi-modell alapján lehet meghatározni [3].

A fóliák nyújtása egy olyan folyamat, amelynek végeredménye egy nyújtott síkfólia, amiből valamilyen módon zsineget kell létrehozni. Ez leggyakrabban fibrillálást követő sodrással történik [19].

A fibrillálás célja, hogy a nyújtott szalagot valamilyen módon a szálaknál szélesebb szalagokká alakítsuk felhasítás útján. A felhasításnak három főbb alfaja létezik: nem kontrollált mechanikus fibrillálás, nem kontrollált vegyi-mechanikus fibrillálás, és kontrollált mechanikus fibrillálás. A nem kontrollált mechanikus fibrillálás során a fólia jelentős mechanikai anizotrópiája miatt keresztirányú mechanikai igénybevétel hatására hosszirányban felhasad. Ez a külső behatás lehet dörzsölés, hajlítás vagy nagynyomású gázsugár. A nem kontrollált vegyi-mechanikus fibrillálás során az alapanyagba inhomogenitást okozó adalékot kevernek, ami feszültséggyűjtő helyként funkcionál, így a mechanikai behatások hatására könnyebben felhasad, így hálószerű, nem teljesen felhasadt struktúra alakul ki. A külső behatások megegyeznek a nem kontrollált mechanikus fibrillálásnál alkalmazottakkal. A legelterjedtebb és legegyszerűbb módszer a kontrollált mechanikus fibrillálás, amelynek végeredménye valamilyen külső mechanikai behatással kialakított fóliacsíkok. Ebben az esetben a felhasadás a nyújtó erők hatására történik, így a fóliában lévő gyengített helyeket jellemzően a nyújtókemence előtt hozzák létre. Ezek a gyengített helyek a következőképpen hozhatók létre: a szerszámból kilépő fólia gyengítésével (szerszámba helyezett ékekkel, vagy a fólia dombornyomásával); hegyes tűkkel ellátott hengerre vezetéssel (amely során ezek a tűk a fóliát átlyukasztják és hálós struktúrát alakítanak ki); valamint a fólia késekkel történő felhasításával. Az utóbbi módszer a leginkább elterjedt, mivel könnyedén beépíthető a gyártósorba, illetve a cseréje és karbantartása is könnyen megoldható. Emellett az ilyen fibrilláló berendezés (7. ábra) előnye, hogy a szalagok szélessége könnyedén állítható a hasító pengék távolságának állításával [19].



7. ábra: A késes fibrilláló felépítése (1: körkés; 2: távtartó tárcsa; 3: tengely; 4: tartó csavar) [19]

2.2. Nanokompozitok

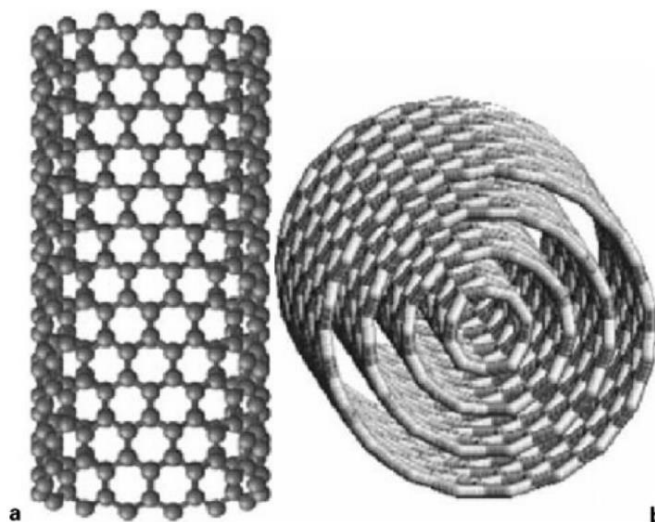
A nanokompozitok olyan anyagok, amelyekre jellemző, hogy egy folytonos fázisban nanorészecskék (minden olyan részecske, amelynek legalább az egyik jellemző mérete a nanométeres tartományba esik) vannak elosztatva, és ezek hatására az anyag legalább egy fizikai tulajdonsága kedvezően változik [20]. A leggyakoribb felhasználási területük az autóipar, ahol például lámpaburkolatok, szélvédők, vagy gumibroncsok erősítésére használják. Mivel a nanorészecskékre jellemző a nagy fajlagos felület, ezért már kis tömegszázalékú adagolás esetén is képesek jótékony hatásuk kifejtésére. Ilyen jótékony hatás lehet például a szilárdság vagy a modulus növelése anélkül, hogy ridegebb lenne az anyag, a méretstabilitás javítása, a vezetőképesség javítása, az égésgátlás vagy a gázzárás növelése [21].

A legelterjedtebb nanoméretű erősítőanyagok a rétegszilikátok és a szén alapú nanorészecskék. A rétegszilikátok réteges kapcsolódású szilikátok, amelyekben a negatív töltésű szilikát-anion-tetraéderekben elhelyezkedő oxigének összekapcsolódása egy réteget eredményez [21]. Alapvető előnyük, hogy a szilikát-anionok könnyen esnek szét lemezekre, így könnyen eloszthatók szilárd fázisban aggregátumok képződése nélkül. A másik nagy előnyük, hogy képesek a felületi kémiájukat ioncsere révén finomhangolni szerves és szervetlen kationokkal történő reakció során, ezáltal jó kapcsolódás érhető el a polimer mátrixban [22]. A leggyakrabban alkalmazott rétegszilikát a montmorillonit (MMT), amely lemezes felépítésű, negatív töltésű, és erősen hidrofil, szakítószilárdsága és rugalmassági modulusa a fémekkel összemérhető [16, 18].

A szén alapú nanorészecskék a szén allotróp módosulataiból épülnek fel: ilyen módosulatok a korom, a nanocsövek, a nanoszálak, valamint a grafén. A korom egy teljesen amorf módosulat, amit a gumiiparban alkalmaznak leggyakrabban [20].

A szén nanocsövek nanométeres átmérővel rendelkező, cső alakú anyagok, amelyeket úgy tudunk elképzelni, mintha egy grafénréteget folytonos csővé tekernénk össze. A grafén a szén egy allotróp módosulata, amely egyetlen, hexagonális rendben elrendeződő szénatomokból felépülő réteg, és ezek a rétegek alkotják a grafitot. Egy

ilyen réteg nagyon erős a szén-szén kovalens kötések miatt, ezért egy ilyen rétegből hajtogatott cső rendkívül nagy szakítószilárdsággal és merevséggel bír. A szénrétegek számától függően létezik egyfalú (SWCNT), duplafalú (DWCNT) és többfalú (MWNCT) szén nanocső. Az egyfalú szén nanocsőnek közel tökéletesnek kell lennie, ezáltal jóval drágább a többfalú nanocsőnél, amelynek a külsején előfordulnak amorf részek is [24].



8. ábra: Egyfalú (a) és többfalú (b) szén nanocsövek felépítése [25]

A szén nanocsövek gyártásának három fő típusa van. A legelső az elektromos ívvel történő gyártás, ahol magas hőmérsékleten grafit rudak között elektromos ívet gyújtunk, ezáltal az egyik rúdon nanocsövek növekednek. Különbféle katalizátorokkal (kobalt, nikkel, vas stb.) elérhető, hogy többfalú és egyfalú nanocsövet létrehozunk ilyen módszerrel. Egy másik eljárás a lézeres elgőzöltetés, ahol nagyhőmérsékletű kemencében gőzöltetünk el nagy tisztaságú grafitot, ezáltal tiszta nanocsöveket kapunk. A harmadik fő gyártás a gázfázisú katalitikus bontás (CVD), ahol egy kemencébe kvarccsőn keresztül szénhidrogén-gázt vezetünk. Ez a gáz a csőben elhelyezett fém ionos katalizátor hatására szén és hidrogén elemekre bomlik, és a katalizátoron elkezdene növekedni a nanocsövek [16, 19].

Nanokompozitok gyártása során a legfontosabb megoldandó feladatunk az aggregátumok (összetapadt nanorészecskék) felbontása és elosztatása, ennek hiányában a nanorészecskék nem oszlanak el megfelelően, és gömbszerű hibahelyeket hoznak létre a befoglaló anyagban, ezzel gyengítve azt (az ilyen, aggregátumokban gazdag nanokompozit valójában mikrokompozit). A jó elosztatással tudjuk kihasználni a töltőanyagok nagy fajlagos felületét és jó térkitöltő képességét. Erre többféle módszer is ismert. Ezek közül a legegyszerűbb az ömledékes eljárás, ahol összekeverjük a polimert és a nanorészecskét, majd hőbevitel és nagy nyíróerők (amely megvalósítható belső keverő vagy kétcsigás extruder segítségével) hatására ömledékben elosztatott nanorészecskéket kapunk, amelyet lehűtve állíthatunk elő a nanokompozitot. Az eljárás előnye az egyszerűsége, hátránya a viszonylag nagy maradó aggregátumok és a nyírás hatására bekövetkező lánc- és nanorészecske-

töredezés. Ennél hatékonyabb és bonyolultabb módszer az *in situ* polimerizáció, ahol a monomert keverjük össze a nanorészecskével, majd mérsékelt nyíróerők segítségével eloszlatjuk a nanorészecskéket, és az így kapott keveréket polimerizálva kapjuk a nanokompozitot. Ennél még jobb minőséget kaphatunk az oldószeres eljárást alkalmazva [26], amikor a polimerhez oldószerben elkevert nanorészecskét adunk, nyíróerő alkalmazásával homogenizáljuk, majd az oldószer elpárolgása után létrejön a nanokompozit. Ez adja a legjobb eloszlátottságot, ugyanakkor a nanorészecskékkal kompatibilis oldatot készíteni nehézkes, illetve az erősítőanyagot ehhez felületkezelni is szükséges [16, 22, 23].

A nanoméretű erősítőanyagok rengeteg innovatív alkalmazást tesznek lehetővé. Ilyen például a vezetőképes polimerek létrehozása, ahol a nagy vezetőképességű szén nanocsövekből vezetőképes hálózatot képzünk, amelyen az elektronok át tudnak haladni a polimer termék egyik oldaláról a másikra, így megvalósul az elektromos vezetés [29]. Emellett egy másik érdekes alkalmazása a nanorészecskéknak (különösen a montmorillonitnak, de a szén nanocsőre is jellemző) az égésgátlás. Az ilyen nanokompozitokban hamuképződés történik, mivel bizonyos nanorészecskék nem éghetők, ezért mikor a hozzájuk kapcsolódó polimer molekulák a hő hatására ömledékké válnak, a nanorészecskék az ömledék tetejére vándorolva elzárják a polimer felületét a környezettől, így gátolva az égés továbbterjedését [30].

A nanokompozitok között egyre jobban terjednek el a polipropilén alapúak, különös tekintettel a szén nanocsővel erősítettek, mivel a PP könnyű feldolgozhatósága elősegíti az ilyen nanokompozitok előállítását. E kompozitokban is különösen fontos a megfelelő homogenitás, a PP és a CNT között létrejövő határfelület nagysága arányos a nanocsövek tulajdonságmódosító hatásával [31]. A PP/CNT nanokompozitok legelterjedtebb előállítási módjai az *in situ* gyártás és az ömledékes eljárás. Mivel a PP a legtöbb szerves oldószerben nehezen oldható, ezért az oldatos keverés nem elterjedt. Az iparban legnagyobb mennyiségben az ömledékes keverés alkalmazott, ugyanis sokkal produktívabb mint az *in situ* polimerizáció, fröccsöntés vagy extrúzió során az alapanyag megömlesztése során történik a keverés [32]. A megfelelő eloszlátás érdekében célszerű mesterkeverék formájában bejuttatni a CNT-t a nanokompozitba, jellemzően 10-25 m% CNT tartalmú mesterkeveréket hígítanak fel PP-vel. Ilyen módszerrel csökkenthető az aggregátumok kialakulása, mivel a mesterkeverékek előállítása során már beágyazzuk az erősítőanyagot a mátrixba, így a már meglévő PP/CNT nanokompozitba már sokkal könnyebben hatolnak be a PP makromolekulái [33]. Ehhez megfelelő eloszlátottságú mesterkeverékre van szükség, ami leggyakrabban ikercsigás extruderrel készül. A megvalósításra egy módszer az eltérő viszkozitású PP használata, amikor a mesterkeverék előállításához kisebb viszkozitású PP-t használnak, ami a rövidebb molekulák (azaz a kisebb molekulatömeg) miatt jobban eloszlatja a CNT-eket [34]. Zhong és társai dolgoztak ki egy érdekes megoldást, ahol a mesterkeverék gyártásakor az ikercsigás extruder kilépési szakaszának közelébe rögzítettek egy ultrahangos keveréshez használt szonotródát, így a már ömledék állapotú PP/CNT keverékben meglévő

aggregátumokat a szonotróda által keltett rezgések segítségével szét tudták robbantani [35].

A titán-dioxid (TiO_2) egy ásványi alapú nanoméretű erősítőanyag, amelyet kiváló fényszórása miatt főként UV-szűrőként vagy fehér pigmentként alkalmaznak, azonban a műszaki alkalmazásuk is egyre inkább elterjedt [36]. Főként az energetika területén használják, ugyanis félvezető tulajdonságuk kihasználható napelemek akkumulátorában [37], valamint a víz fotokatalitikus bontásának révén megvalósíthatók TiO_2 -vel hidrogénnel működő üzemanyagcellák [38]. Emellett alkalmazzák gyógyszerhordozóként nagy fajlagos felületük révén [39].

Nagy fajlagos felületükből adódó szilárdságnövelő hatásuk és félvezető képességük miatt a TiO_2 -t polimer nanokompozitok töltőanyagaként is felhasználják, ezek között pedig igencsak elterjedtek a PP-mátrixúak [40]. Mivel a TiO_2 hidrofil, a PP pedig hidrofób, az aggregátumok kialakulása felületkezeléssel kerülhető el hatékonyan, jellemzően szilánnal vagy sztearinsavval [40, 41]. Emellett a megfelelő homogenitás eléréshez a mátrix módosítása is elterjedt módszer, ehhez különböző kompatibilizálókat használhatók (pl. maleinsav-anhidrid) [42]. Különböző kutatások is kimutatták, hogy megfelelően elosztatott TiO_2 hatására a polimerek kristályszerkezete megváltozik: a szferolitok mérete csökken, ezáltal egy sokkal finomabb kristályszerkezet jön létre, kevesebb kristályos aggregátummal. Emellett a TiO_2 jelentősen, csaknem 27%-kal növelni tudta a polimer mátrix merevségét is [40, 43].

2.3. Önerősített polimer kompozitok

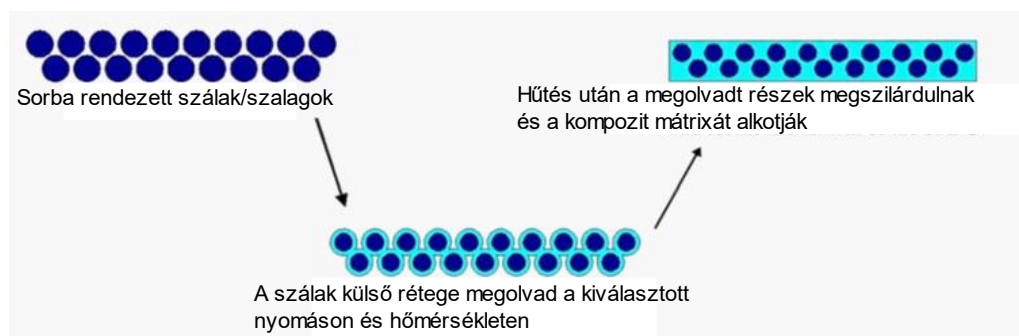
Önerősített polimer kompozitnak (más néven egyfázisú-, vagy homokompozitnak) nevezzük azt a kompozit anyagot, amelynek erősítő és mátrix fázisa ugyanabba a családba tartozó polimer [2]. Alkalmazásuk legnagyobb előnye az újrahasznosíthatóságuk, hiszen megömlesztéssel újrafeldolgozhatók, nem szükséges az alkotók szétválasztása. Lehetséges önerősített polimer kompozitok létrehozása biológiai úton lebontható polimerekből is [44]. Emellett érdemes megemlíteni azt, hogy mivel a polimer erősítőanyag sűrűsége kisebb, mint a hőre nem lágyuló mátrixú kompozitoknál leggyakrabban alkalmazott szén-, illetve üvegszálé, ezért további tömegcsökkenés érhető el az önerősített kompozitok alkalmazásával. Ezenfelül az erősítőanyag nem koptatja a feldolgozó szerszámokat olyan mértékben, mint a szén-, vagy üvegszálak [45]. Követelmény az önerősített kompozitok alapanyagául szolgáló polimerrel szemben, hogy a kialakított erősítőstruktúra (amely lehet egy-, kettő-, vagy háromdimenziós) merevsége nagyobb legyen a mátrixénál, illetve megfelelő módon, adhéziósan kapcsolódjanak egymáshoz. Ezt a megnövekedett merevséget az erősítőszálak nagymértékű orientációjával lehet elérni, többlépcsős nyújtással. A megfelelő konszolidációt a gyártás során tudjuk biztosítani [2].

Az önerősített polimer kompozitok erősítőanyaga jellemzően erősen orientált részben kristályos anyagból áll, amelynek a nyújtás irányában mért szilárdságnövekedését, valamint nagyobb olvadási hőmérsékletét a kristályos fázis

orientációja biztosítja. Jellemzően a mátrix is részben kristályos polimer, azonban lehet amorf is, például a polietilén-tereftaláttal (PET) erősített amorf kopolieszter (pl. PETG) [2].

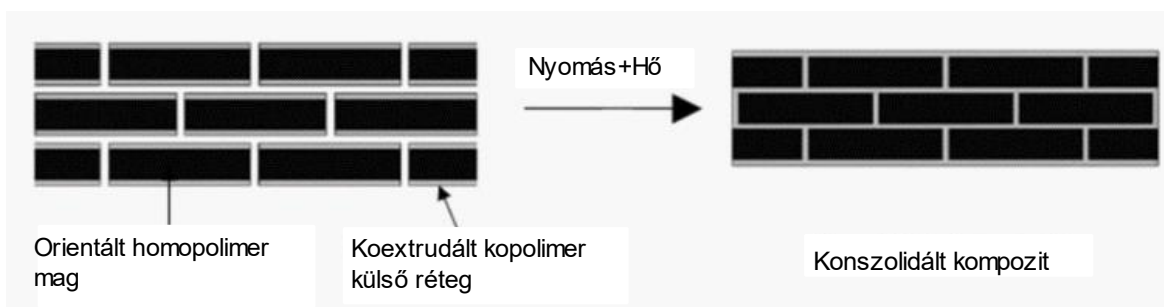
Az erősítőstruktúrákat lehet csoportosítani aszerint, hogy egy- vagy többlépcsős a gyártásuk; illetve hány dimenziós az erősítés. Az egylépcsős (*in situ*) gyártási folyamat során egy lépésben alakítjuk ki az erősítőstruktúrát (például extrúzióval); többlépcsős (*ex situ*) esetben több lépés szükséges az erősítés kialakításához (ilyen például a szálhúzás, ram extrúzió, hengerlés). Az erősítés lehet egy-, kettő-, vagy háromdimenziós attól függően, hogy milyen irányban állnak az erősítőszálak [2]. A szalagok használata elterjedtebb a szálakénál, ugyanis a konszolidáció során kevesebb üreget kell kitölteni a mátrixszal [11]. A következőkben a leginkább elterjedt technológiákat ismertetem.

Legjobban a kompaktálás (*hot compaction*) terjedt el, amely *ex situ* technológia, egy- vagy kétdimenziós erősítéssel. A gyártástechnológia lényege, hogy a termoplasztikus szálát vagy szalagot olyan hőmérsékletre hevítik nyomás alkalmazása mellett, hogy a szál felületén egy vékony réteg megolvadjon, amely hűtés után újrakristályosodva mátrixként, míg a szilárd állapotban megmaradt magrészt erősítésként funkcionál [46]. Ezt a folyamatot az 9. ábra mutatja. A jelenség alapja, hogy hő és nyomás együttes hatására a szálak magja és felülete eltérő olvadási tulajdonságokat mutat. Ennek az eljárásnak a legnagyobb előnye az, hogy a kialakuló mátrix és erősítőstruktúra között kiváló az adhéziós kapcsolat, interdiffúzió figyelhető meg. Ez a kapcsolat annyira erős, hogy a bekövetkező repedés gyakrabban terjed a szálakon keresztül, mint a határfelületen át. Ez a módszer könnyen alkalmazható részben kristályos, folyadékkristályos, valamint amorf anyagokra is [1, 5]. Emellett ki kell emelni, hogy kompaktálással nagy, akár 70-80%-os száltartalom esetén is jól konszolidált kompozitok gyárthatók. A kutatások kezdeti szakaszaiban inkább a polietilénre (PE) és a polipropilénre (PP) koncentráltak. Elmondható, hogy ezzel a módszerrel mindkét anyagból jó minőségű önerősített polimer kompozit gyártható, viszont a PP-nél felmerült néhány nehézség a PE-vel szemben: sokkal érzékenyebb a technológiával járó emelt hőmérsékletre; valamint amíg a PE esetében a mátrix szinte elhanyagolhatóan kis rugalmassági modulussal rendelkezik az erősítéshez képest, addig a PP-nél ezt mindenképpen figyelembe kell venni a kompozit szilárdsági jellemzőinek számításakor [46]. Ezzel szemben a PE a rosszabb hőállósága és nagyobb kúszási hajlama miatt mégis kevésbé elterjedt a PP-nél. A kompaktálás hátránya a rendkívül kicsi, mindössze néhány °C-os technológiai ablak, amin belül létre lehet hozni a kompozitot. Ha túl alacsony a hőmérséklet, akkor a külső réteg nem olvad meg megfelelően, ezáltal nem jön létre a folytonos mátrix; azonban, ha túl magas a hőmérséklet, akkor a mag egyre nagyobb hányadban olvad meg, így elveszíti az erősítőhatásának egy részét.



9. ábra A kompaktálás elvi vázlata [2]

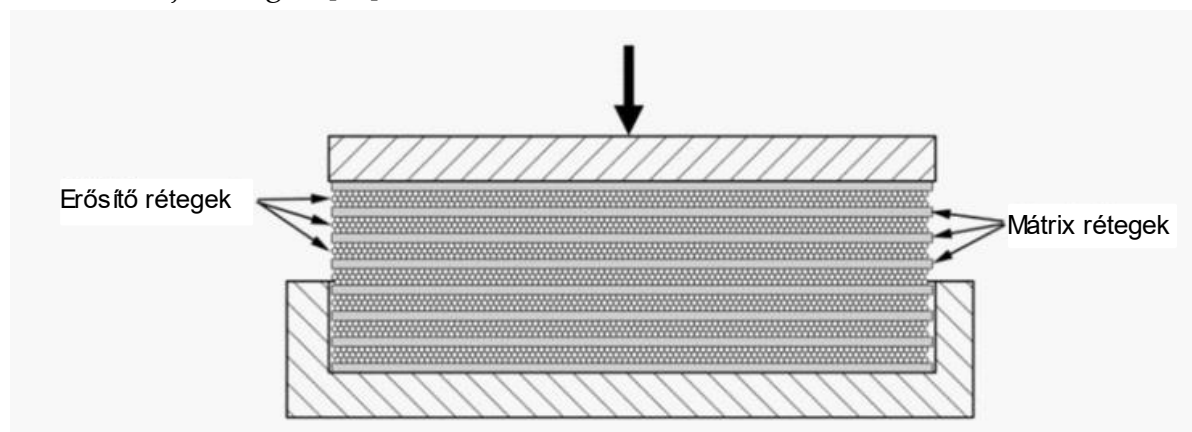
A kompaktálásnak egy módosított változata a koextrudált szalagok konszolidálása. Ez annyiban különbözik a kompaktálástól, hogy a szalagok két, eltérő olvadási hőmérsékletű polimerből állnak. Ennek elvi vázlatát mutatja a 10. ábra. A belső, nagyfokú orientációval rendelkező mag magasabb hőmérsékleten olvad meg, mint a külső réteg, ezáltal a (kompaktálásos eljárás eseténél jóval nagyobb) technológiai ablakon belül elérhető a konszolidáció a külső réteg megolvadásával. Ez a technológiai ablak ráadásul a követelményeknek megfelelően befolyásolható a héjrég változtatásával, így akár 20-40 °C-os feldolgozási ablak is elérhető [45]. Ez a technológia többkomponensű, mivel az alkalmazott külső bevonat általában egy kevésbé szabályos molekuláris szerkezetű kopolimer (például random PP kopolimer), míg a mag homopolimer (például izotaktikus PP homopolimer) [2]. Az így koextrudált szalagokat két lépésben nyújtják, ezzel érve el a kívánt mechanikai tulajdonságokat, majd ezekből a szalagokból felépíthető unidirekcionális és biaxiális erősítés. A technológia másik nagy előnye az igen nagy száltartalom, akár 80%-os érték is elérhető.



10. ábra Koextrudált szalagok konszolidálása [2]

Szintén széles körben használt gyártástechnológia a rétegelés (*film-stacking*), amelynek elvi vázlatát mutatja be a 11. ábra. A technológia lényege, hogy az erősítőrétegek a mátrixot alkotó vékony fóliarétegek közé kerülnek, majd fűtött préssel a kompozitot konszolidálják. A hő és nyomás hatására az alacsonyabb hőmérsékleten olvadó mátrixfilm ömledék állapotban impregnálja az erősítőszalagokat [1, 5]. A technológia lehet egy-, vagy többkomponensű, attól függően, hogy az erősítőanyag és a mátrix ugyanaz a polimer, vagy csak ugyanabba a polimer anyagcsaládba tartoznak. Egykomponensű lehet a kompozit, ha a mátrix és a szál ugyanazon polimer anyag eltérő kristálmódosulatai; polipropilén esetében [47]

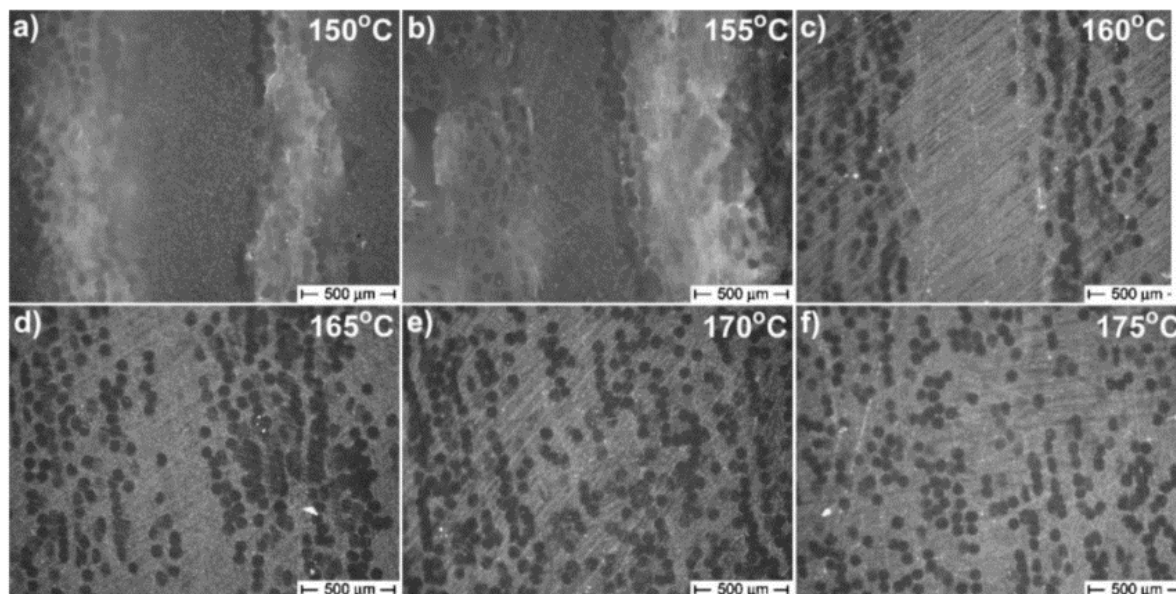
kialakítható olyan kompozit, amelynek mátrixa β -módosulatú izotaktikus polipropilén, erősítőanyaga pedig orientált α -módosulatú polipropilén. Ennél azonban elterjedtebb a többkomponensű kompozitok gyártása, ahol elég, ha az alapanyagok ugyanabba az anyagcsaládba tartoznak, például az erősítés valamilyen orientált homopolimer (például izotaktikus PP, iPP), a mátrix pedig kopolimer (például random PP kopolimer, rPP) [48]. Ennek a technológiának is fontos paramétere a technológiai ablak, ugyanis, ha túl kicsi a hőmérséklet, akkor a mátrix viszkozitása túl nagy ahhoz, hogy nedvesíteni tudja az erősítőszálakat; azonban, ha túl magas, akkor az erősítőszálak veszítenek mechanikai tulajdonságaikból. Erre irányuló kutatások [48] azt találták, hogy PP anyagú (iPP erősítőanyag, rPP mátrix) önerősített kompozitoknál a hőmérséklet növelésével 165 °C-ig jelentősen javul a konszolidáció. 165 °C felett a konszolidáció már csak kismértékben nő, majd a hőmérséklet további növelésével a szálak megolvadnak. Ellenben a szálak mechanikai tulajdonságai 165 °C felett erősen romlanak a PP nagymértékű relaxációja miatt, amely a hőmérséklettel exponenciálisan növekszik. Ez a két jelenség adja a technológiai ablak nagyságát. Fontos az optimális hőmérséklet megtalálása, ahol már a konszolidáció mértéke megfelelő, de az erősítőszalagok relaxációja még nem rontja számottevően a kompozit elérhető tulajdonságait [49].



11. ábra A rétegeléses módszer elvi vázlata [2]

A konszolidáció az egyik legfontosabb paraméter az önerősített polimer kompozitok gyártása során. A konszolidáció minőségét a kompozit üregtartalmával tudjuk jellemezni, és az erősítőszálak átnedvesítését jelzi. A jó konszolidáció azt jelenti, hogy az erősítőanyag és a mátrix közötti üregtartalom minimális [49]. A konszolidáció sűrűségmérés és lefejtő vizsgálat együttes alkalmazásával jól becsülhető. A sűrűség összefüggésben áll az üregtartalommal (minél nagyobb az üregtartalom, annál kisebb a sűrűség), a lefejtő vizsgálattal pedig a kompoziton belüli határfelületi szilárdságra következtethetünk. Több kutatás [7, 8] is kimutatta, hogy a jobb minőségű konszolidáció erősebb határfelületi szilárdságot (a mátrix és az erősítőanyag kapcsolatának erőssége) jelent. Ezeket a becsléseket érdemes fénymikroszkópos vizsgálati képekkel összevetni. A 12. ábra mutatja, ahogy növekvő konszolidálási

hőmérsékleten egyre jobban eloszlanak a szálak a mátrixban egy vágott hosszúságú kártolt és tűnemezelt paplan erősítés esetében.



12. ábra Fénymikroszkópi képek a konszolidáció mértékéről a hőmérséklet függvényében [49]

A kompozitok elterjedésének fő oka a kis sűrűség mellett elért nagy (akár a fémeké is meghaladó) szilárdságuk, amely a tervezhető anizotrópia miatt a felhasználásnak leginkább megfelelő irányban tág keretek közt változtatható. Azonban az egész keresztmetszeten eloszló, állandó terhelések mellett óhatatlanul fellépnek pontszerű, pillanatnyi igénybevételek is. Ennek az a veszélye, hogy szabad szemmel nem feltétlenül látható károkat okoz, de az anyag szerkezetében változás történhet; rétegelválás (delamináció), szálszakadás, vagy a mátrix törése léphet fel. A fémek, bár szívós jellegük miatt elegendő energiát nyelnek el, az anyag több igénybevétel után jelentősen felkeményedik, és akkor rideg törés következik be. Kompozitoknál ez nem történik meg, feltéve, ha jól választjuk meg az anyagot, illetve a kompozit szerkezetekre nem jellemző a gyors tönkremenetel [51]. A pontszerű igénybevételek tekintetében azonban el kell különítenünk a szálerősített hőre nem lágyuló mátrixú kompozitokat a hőre lágyuló mátrixú önerősített kompozitoktól. Agrawal és társai kimutatták [52], hogy a hőre nem lágyuló mátrixú szálerősített kompozitok pontszerű igénybevétel hatására ridegen viselkednek, illetve a deformációjuk során a rugalmas alakváltozás helyett a maradék kap domináns szerepet, ahol az elnyelt energia nem visszanyerhető. Ezzel szemben az önerősített kompozitok jobban ellenállnak a pontszerű igénybevételeknek, jobb az energiaelnyelésük [52]. A pontszerű igénybevétellel szembeni ellenállást leggyakrabban ejtősúlyos vizsgálattal vizsgálják, amelynek eredménye egy erő-idő görbe. A görbe alatti területből, azaz a görbe integráljából lehet meghatározni a próbatest által elnyelt energia nagyságát [53].

Az önerősített kompozitok energiaelnyelése jelentősen függ a konszolidációjuk minőségétől, az elnyelt energia fordítottan arányos a határfelületi szilárdsággal. Tehát minél nagyobb a határfelületi szilárdság (ami a konszolidáció minőségének egy

jellemző értéke), annál rosszabb az energaelnyelése. Ennek az ellentétes trendnek az oka az, hogy rosszabb minőségű konszolidáció esetén a gyengébb határfelületi szilárdság miatt az elsődleges tönkremenetel a száلكihúzódás (a rétegelválás mellett), mivel ilyen esetben nincs meg a megfelelő adhézióhoz szükséges kritikus szálhossz. Ez a tönkremenetel rendkívül nagy energiaigényű, ezáltal több energiát nyel el, mintha másfajta tönkremenetel menne végbe. Azonban a konszolidáció növekedésével csökken az elnyelt energia, mivel a jobb adhézióval csökken a száلكihúzódás veszélye, ezáltal ekkor a legjellemzőbb tönkremenetel a szálszakadás. Ennek következménye az is, hogy jobban konszolidált lapok vizsgálatakor a becsapódás helyéhez közel, lokalizáltan megy végbe a tönkremenetel, míg a rosszabb minőségben konszolidált lapok terhelése esetén jobban széteszlik a terhelés. A terhelésnek ilyen mértékű eloszlása is segíti a kompozitot a nagyobb mértékű energaelnyelésben, ugyanis a lokalizált tönkremenetel előbb vezet penetrációhoz, mivel a deformáció a becsapódás közvetlen környezetére korlátozódik [53].

Az önerősített kompozitok felhasználása igen sokrétű lehet. Leggyakrabban melegalakítással adnak héjszerű alakot a gyártott lemezeknek, de rengeteg kutatás foglalkozik fröccsönthető önerősített kompozitok fejlesztésével is. Felhasználásuk során elsődleges szempont az energaelnyelés, valamint a tömegcsökkentés, így védőfelszerelések, burkolati elemek, vagy különböző sportezközök gyártására is alkalmazzák [1, 3, 5].

Manapság a környezettudatos gyártás és alapanyagok egyre fontosabbak, a gyártók egyre inkább érdekeltek a könnyen újrahasznosítható anyagok használatában. Ez különösen az autóiparban fontos, ahol emellett még a tömeg csökkentése is cél a károsanyag-kibocsátás minimalizálása miatt. A hagyományos szálerősített kompozitok megfelelő újrahasznosítása egyelőre nem megoldott, mivel a hőre nem lágyuló mátrix a térhálósodás után már nem dolgozható fel, ezért az önerősített polimer kompozitok alkalmazása kiváló alternatívát adhat. Felvetődik ugyan a szálerősített, hőre lágyuló mátrixú kompozitok használata is. Ebben az esetben az újrafeldolgozhatóság ugyan javul, de még így is igen csekély, ugyanis az újrafeldolgozás során az erősítőanyag töredezése a kompozit tulajdonságainak romlásához vezet [54]. Ezzel szemben az önerősített polimer kompozitok újrahasznosítása egyszerű, a kompozitok megolvasztásával és újbóli feldolgozásával (pl. extrúzió, fröccsöntés) jó minőségű termék készíthető [55].

3. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK

Ebben a fejezetben bemutatom a mérés során használt anyagokat, a gyártástechnológiát, valamint a mérés során alkalmazott berendezéseket.

3.1. Felhasznált alapanyagok

3.1.1. Polipropilén

A diplomatervem elkészítéséhez TIPPLEN H681F (MOL Petrolkémia Zrt., Tiszaújváros) extrúziós típusú homopolipropilént használtam fel, amelynek folyásindexe 1,7 g/10 perc (230 °C/2,16 kg), húzószilárdsága 36 MPa (gyártó által megadott adatok).

3.1.2. Stabilizálószer

A nyújtási művelet megfelelő stabilitásának érdekében a polipropilénhez és a kiválasztott PP/TiO₂ keverékhez Irganox B215 FF (BASF, Ludwigshafen, Németország) termikus stabilizálószeret adagoltam. Erre azért volt szükség, mert a referenciaként az ikercsigás extruderen készült PP-szalagok a nyújtás során könnyen elszakadtak a termikus degradáció miatt. Itt meg kell jegyezni, hogy a TiO₂-os, sodrásra készített szalagok nyújtásánál a nagy nyújtási arány miatt gyakrabban szakadt el a szalag, azonban a jobb összehasonlíthatóság érdekében nem csökkentettem a nyújtási arányt, hanem a fibrillálás során végtelenítettem a szalagrészeket.

3.1.3. Adalékanyagok

A dolgozat elkészítéséhez Nanocyl NC7000 (Nanocyl SA, Sambreville, Belgium) többfalú szén nanocsövet (MWCNT) használtam. A nanocsövek átmérője 10 nm, hosszuk 0,1-10 µm, fajlagos felületük 250-300 g/m².

Emellett felhasználtam Chrostiki KP-8550 Mastertint (Chrostiki S.A., Koropi, Görögország) polipropilénben elosztatott titán-dioxid mesterkeveréket, amelynek TiO₂-tartalma 50%.

Továbbá használtam a kompaundokhoz HTP05 talkumot (IMI Fabi S.p.A., Postalesio, Olaszország), amelynek sűrűsége 2,8 g/cm³.

3.1.4. *Mátrixanyag*

A kompozitok mátrixához Versify 2000 (Dow Inc., Midland, Michigan, Egyesült Államok) etilén-propilén termoplasztikus elasztomert alkalmaztam. Ehhez 25 m%-ban Vestoplast 703 (Evonik Industries AG, Essen, Németország) típusú amorf poli-alfa-olefint adagoltam az alacsonyabb olvadási hőmérséklet és a jobb folyóképesség elérése miatt.

3.2. Alkalmazott berendezések

Ebben a fejezetben a dolgozat elkészítése során felhasznált berendezéseket mutatom be.

3.2.1. *Ikercsigás extruder*

A fóliagyártáshoz használt keveréket Labtech Engineering LTE 26-44 (Labtech Engineering, Samutprakarn, Thaiföld) egyirányban forgó ikercsigás extruderen 210 °C-os hőmérsékleten készítettem el, majd az így készült extrudátumot Labtech Engineering LZ-120/VS (Labtech Engineering, Samutprakarn, Thaiföld) granulálóegységgel aprítottam.

Az alkalmazott kompaundokhoz PP-alapú mesterkeverékeket készítettem talkummal, CNT-vel és TiO₂-vel, amelyekben az adalékok tömegaránya 5 m% volt.

Az extruderrel készítettem a mesterkeverék hígításával 0,5; 1,0; és 1,5 m% talkumtartalmú PP/talkum; 0,1; 0,2 és 0,3 m% CNT-tartalmú PP/CNT; és 0,5; 1,0; és 1,5 m% TiO₂-tartalmú PP/TiO₂ keverékeket. Emellett referenciaként készítettem reggranulátumot PP-ből az azonos hőterhelés végett. A sodrásra gyártott szalagoknál a PP-hez 0,2 m% mennyiségben adagoltam stabilizátort a stabilabb gyártás érdekében.

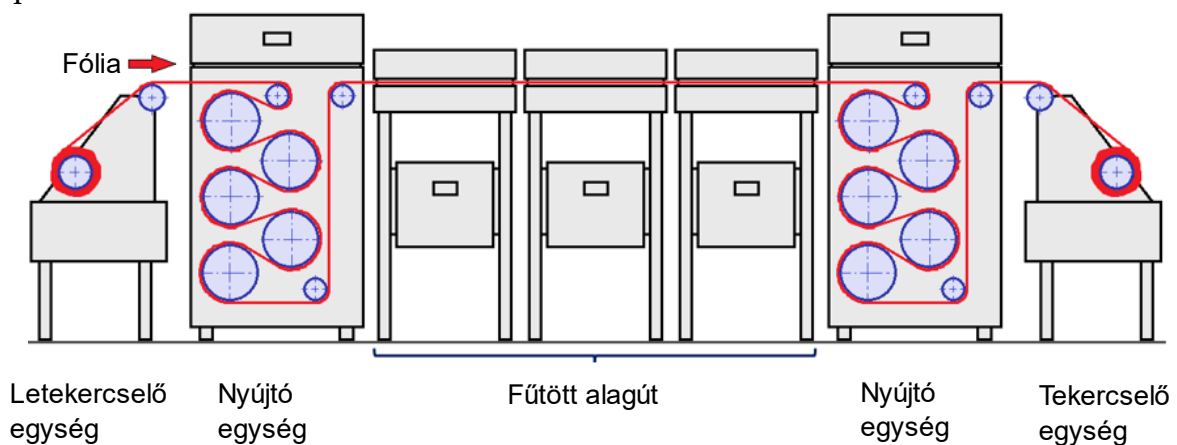
Az önerősített kompozitok mátrixához alkalmazott Versify/Vestoplast kompaundot is ezen az ikercsigás extruderen készítettem el 125 °C-on.

3.2.2. *Fóliagyártósor*

Az ikercsigás extruderen elkészített granulátumokból Labtech LCR 300 síkfólia gyártósoron Labtech 25-30C extruderrel (Labtech Engineering Co., Ltd. (Thaiföld, Samutprakarn)) síkfóliát gyártottam. Az anyagfejlesztés során a gyártott fólia 0,2 mm, a sodráshoz készített szalagoknál 0,1 mm volt. A gyártáshoz 210 °C-os szerszámot használtam, az elhúzó henger hőmérséklete 80 °C, az elhúzás sebessége 2 m/perc volt. Az előkísérletekhez 200 mm széles fóliákat használtam fel. A fibrilláláshoz készült szalagokhoz a szerszámból kilépő fóliát megfelelően pozicionált kések segítségével 50 mm szélesre hasítottam és tekerceslttem külön-külön. A kompozitok mátrixa is a fentebb említett fóliagyártósorral készült.

3.2.3. Fóliák nyújtása

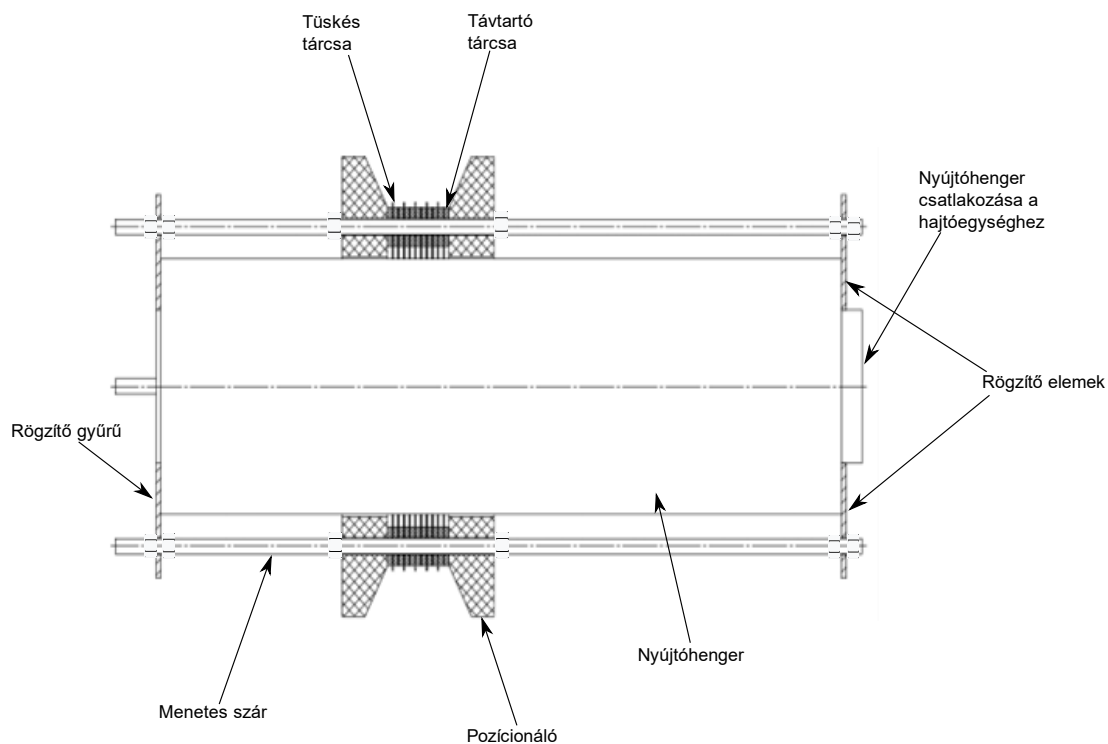
A gyártott síkfóliák nyújtását egy egyedi gyártású kísérleti nyújtósorral végeztem el. Ez a nyújtósor 2 db nyújtóegységből, 3 db fűtött alagútból (együttes hosszuk 1,8 m), egy le- és egy feltekercselő egységből áll (13. ábra). A nyújtási arányt az elhúzó és a nyújtó hengerek fordulatszámának arányával tudtam szabályozni, az elhúzó hengersor kerületi sebessége a gyártás során végig 2 m/s volt. Az előkísérletek során a vizsgált nyújtási arányok 8-as, 10-es és 12-es voltak, a fibrillálásra gyártott szalagok nyújtási aránya 12-es volt. A kemence a nyújtás során 205 °C fokra volt beállítva, több hőmérsékletmérés alapján ekkora beállított hőmérséklet mellett éri el a fólia a nyújtáshoz szükséges 130-135 °C-t. A második nyújtóegység hengereit 20 °C-ra temperáltam.



13. ábra: A fólianyújtósor felépítése

3.2.4. Fóliák fibrillálása

A nyújtott szalagokat a sodrás megkönnyítése miatt egy általam tervezett moduláris, kontrollált típusú fibrillálóval fibrilláltam. Ez 2 FDM-nyomtatott pozícionáló kúpából, 2 mm vastag távtartó lemezekből, illetve alternáló tüskékkel ellátott tárcsákból áll, ezek pedig menetes szárral vannak pozícionálva és összefogva. Ez a fibrilláló annyiban különbözik a 2.1. fejezetben bemutatott módszertől, hogy itt a fibrillálással egy lépésben nem történik sem nyújtás, sem vágás. Az így összeállított fibrilláló (10. és 15. ábra) a második nyújtó egység utolsó hengerére volt felfogatva két oldalról, lemezes rögzítők segítségével, így biztosítva a csapágyazott elfordulást.

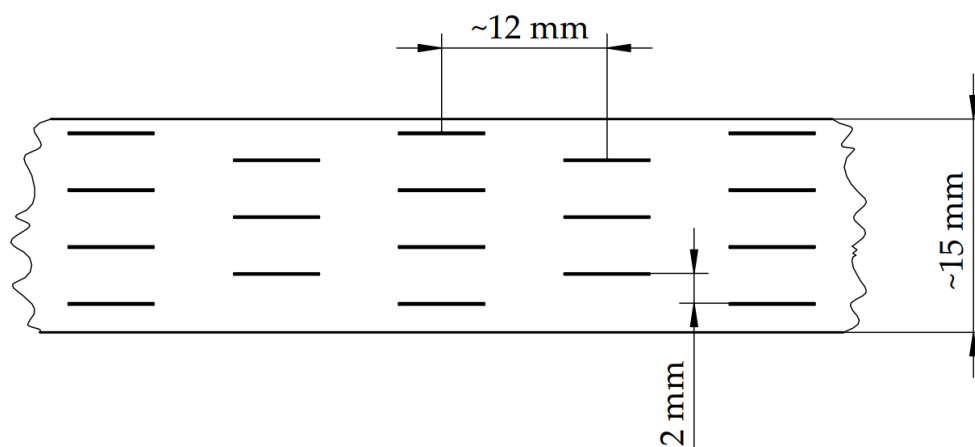


14. ábra: A fibrilláló egység egy lehetséges felépítése

A már korábban megnyújtott fóliát keresztülvezettem a fibrilláló egységen, ami a tekerceselő egység által biztosított elhúzás miatt ráfeszült a fibrillálóra (15. ábra), amely így meg tudta ejteni az alternáló bemetszéseket. A fibrillálási térképet a 16. ábra mutatja.



15. ábra: A fibrilláló egység működés közben



16. ábra: A fibrillált szalagok fibrillációs térképe

A nyújtóegységeken beállított fordulatszám 20, így az elhúzási sebesség 20,4 m/perc volt, így a fólia a fibrillálás alatt feszes maradt. A folyamat során a kemencét 120 °C-ra fűtöttem, amivel a nyújtott szalagokat hőkezelttem. Ennek a célja az volt, hogy a későbbiekben a magasabb hőmérsékleten történő használat során a molekuláris orientációvesztés (relaxáció) kevésbé lépjen fel. Ennek gyakorlati felhasználása az önerősített kompozitok erősítőanyagának fejlesztése során van: az erősítőszövetet és a mátrixot emelt hőmérsékleten konszolidálják, és jellemzően fellép az erősítőszövet relaxációja, aminek hatására a kompozit tulajdonságai romlanak. Ez a romlás azonban elkerülhető az erősítőszalagok hőkezelésével.

3.2.5. A fibrillált szalagok sodrása

A szalagok sodrását a TAMA Hungary Kft. (Berettyóújfalu, Magyarország) tulajdonában lévő gyűrűs sodró berendezéssel végeztük el, Z-sodrattal (jobbra emelkedő sodrat). A megfelelő sodratszám (hosszegységre eső csavarulatok száma) megállapításához három paraméterrel gyártottunk zsinegeket (38, 50-és 60 1/m-es sodratszám), majd szakítóvizsgálatokat végeztünk rajtuk, amelyeknek eredményeit az 1. táblázat tartalmazza.

Sodratszám (1/m)	PP zsineg		PP/TiO ₂ zsineg	
	Maximális erő (N)	Szakadási nyúlás (mm)	Maximális erő (N)	Szakadási nyúlás (mm)
38	201,8 ± 8,5	47,8 ± 1,1	219,0 ± 23,7	50,9 ± 6,3
50	198,9 ± 9,5	49,8 ± 1,9	226,2 ± 11,7	52,9 ± 3,1
60	195,5 ± 7,9	52,4 ± 1,9	235,9 ± 17,3	58,4 ± 2,4

1. táblázat: A vizsgált sodratszámok hatása a zsinegek maximális erejére és nyúlására

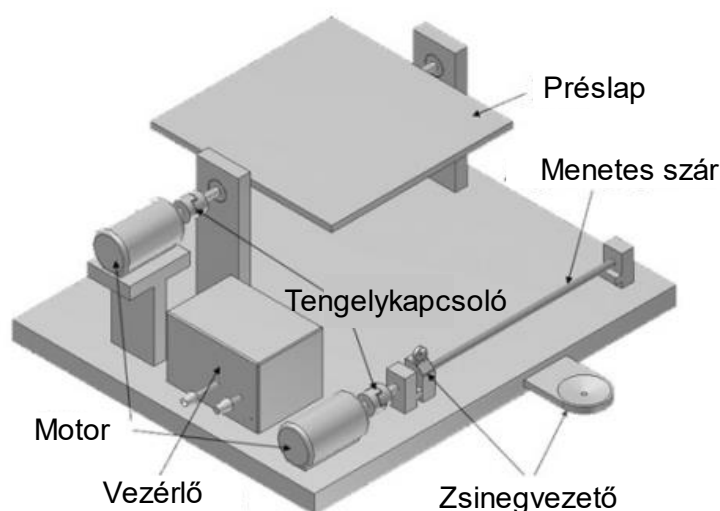
Az eredményeken látható, hogy a sodratszám a maximális szilárdságot nem befolyásolta jelentősen a PP zsinegek esetében, (varianciaanalízis alapján elmondható,

hogyan az eredmények között szignifikáns eltérés nem tapasztalható), azonban a sodratszám növelésével növekszik a szakadási nyúlás is, valamint sokkal kezelhetőbb, könnyebben gyártható zsineget kaptam. Emellett az is megfigyelhető, hogy a TiO_2 -t tartalmazó zsinegek esetén mind a maximális erő, mind pedig a szakadási nyúlás növekedett. Ezek alapján a zsinegek sodrásához a 60 1/m-es sodratszámot választottam.

3.2.6. Kompozitok préselése

A sodrott zsinegeket önerősített kompozitok készítéséhez használtam fel, amelyek olyan kompozitok, amikben a mátrix és az erősítőanyag ugyanolyan családba tartozó polimer anyag.

A kompozitok erősítőstruktúrájának elkészítéséhez egy tanszéki fejlesztésű tekercselő berendezést használtam (17. ábra), amivel egy unidirekcionális és egy keresztirányú (cross-ply, 0/90°-os elrendezésű) struktúrát hoztam létre. Ezek közé mátrixot helyeztem, majd az így elkészült, 3 réteg erősítőanyaggal és 2 réteg mátrixanyaggal rendelkező előgyártmányt egy Polystat 300S hidraulikus présel (Maschinenfabrik Fr.Schwabenthan&Co. KG (Berlin, Németország)) konszolidáltam 120 °C-on, 50 bar-os túlnyomással.



17. ábra: Az erősítőstruktúra elkészítéséhez használt tekercselő berendezés [56]

3.3. Vizsgálati módszerek

Ebben a fejezetben bemutatom az elkészített kompozitok minősítéséhez felhasznált anyagvizsgálati módszereket.

3.3.1. Pásztázó elektronmikroszkópia

A pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) során a vékony aranyréteggel vezetővé tett polimer minta felületét tudjuk egy pásztázó elektronsugárral leképezni, így a minta felületéről topográfiai információt nyerhetünk. A hagyományos fénymikroszkópokkal szemben ennek a mikroszkóppal sokkal nagyobb nagyítás, és jobb mélységélesség érhető el.

A vizsgálat célja a kompaundok és a mesterkeverékek morfológiájának elemzése, annak vizsgálata, hogy az egyes adalékanyagok mennyire oszlottak el, mennyire sikerült az aggregálódást elkerülni. Ehhez egy JEOL JSM 6380LA (Jeol Ltd., Japán, Tokió) pásztázó elektronmikroszkópot használtam, és 5000-szeres nagyítással készítettem képeket a folyékony nitrogénbe mártott, kriogén módon eltört minták töretfelületéről.

Emellett a préselt kompozitok töret- és vágási felületéről is készítettem felvételeket, valamint a zsinegek keresztmetszetét és hosszanti felépítését is vizsgáltam.

3.3.2. Differenciálpásztázó kalorimetria

A differenciálpásztázó kalorimetria (DSC) mérés célja a polimerek fizikai átalakulásának nyomon követése és a kristályosság vizsgálata, így az orientáció kristályszerkezetre gyakorolt hatásának vizsgálata. A mérést TA Instruments Q2000 (New Castle (USA)) berendezésen végeztem, -40 és 210 °C között, 10 °C/perc fűtési sebesség mellett. A nem nyújtott fóliákat fűt-hűt-fűt ciklussal, a 12-es nyújtási aránnyal megnyújtottakat pedig egyszeres felfűtési ciklussal vizsgáltam. A mért görbe alapján leolvasható a minta kristályolvadási hőmérséklete, valamint a mért adatokból, az (1) összefüggés szerint számolható a minta kristályos részaránya:

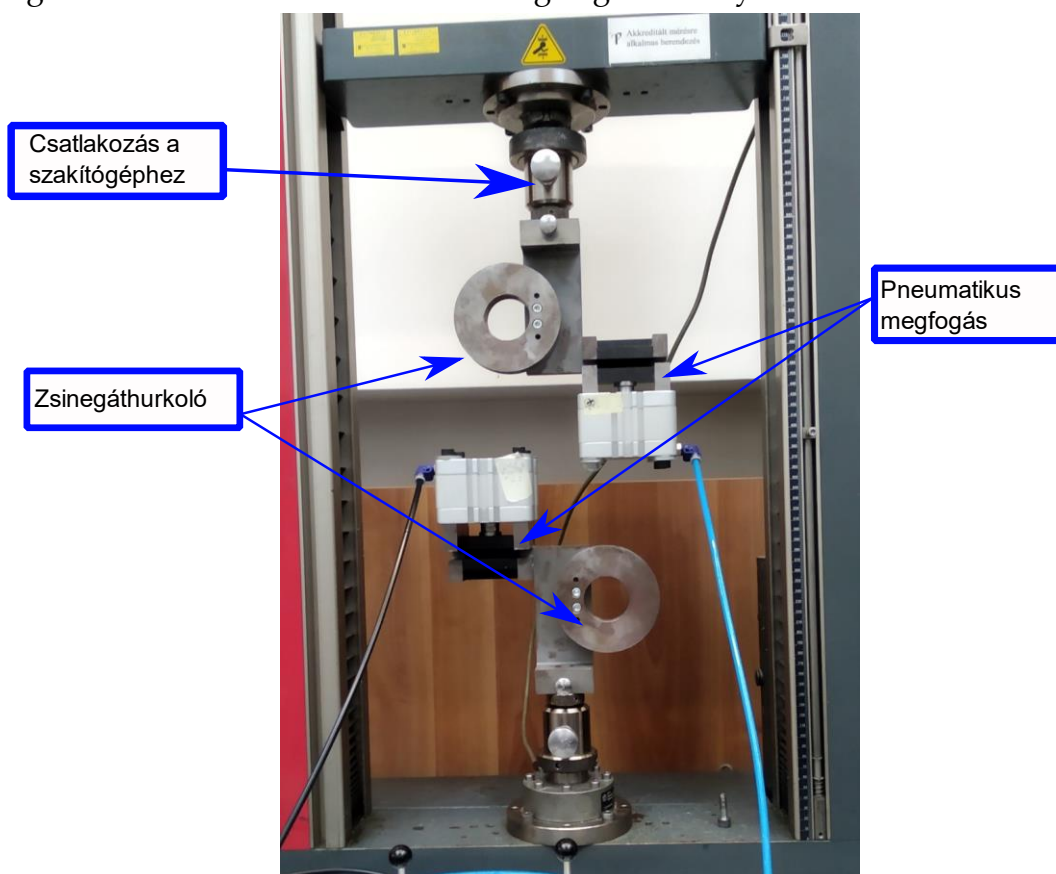
$$X = \frac{\Delta h_m}{\Delta h_m^0} \cdot 100, \quad (1)$$

ahol X a kristályos részarány (%), Δh_m a minta fajlagos olvadási entalpiája a DSC-görbe alapján (J/g), Δh_m^0 a 100%-ban kristályos polipropilén fajlagos olvadási entalpiája (szakirodalmi adatok alapján 207 J/g [57]).

3.3.3. Szakítóvizsgálat

Az anyagfejlesztés során végzett szalagszakítóvizsgálat célja a szalagok szakítószilárdságának meghatározása. A mérést Zwick Z005 szakítógépen végeztem (ZwickRoell GmbH & Co. KG (Ulm, Németország), terhelhetőség: 5 kN) 40 mm-es befogási hosszon 20 mm/perces szakítási sebesség mellett, szobahőmérsékleten, az elmozdulásokat a szakítógép keresztfejének elmozdulásával mértem. A szakításhoz 100 mm hosszú szalagokat használtam hosszirányban.

A sodrott zsinegek vizsgálatához egy különleges zsinegbefogót alkalmaztam, amely sűrített levegős megfogással teszi lehetővé a kicsúszásmentes befogást (18. ábra). A mérést egy Zwick Z005 szakítógépen végeztem (Zwick GmbH, Ulm, Németország, terhelhetőség: 5 kN) 300 mm-es befogási hosszon 250 mm/perces szakítási sebesség mellett, szobahőmérsékleten, az elmozdulásokat a szakítógép keresztfejének elmozdulásával mértem. A zsinegeket a befogón kétszer hurkoltam át. A jobb összehasonlíthatóság érdekében a mért maximális erőt, és annak a lineáris sűrűsége vonatkoztatott értéket adom meg végeredményként.



18. ábra: A zsinegbefogó

A kompozitok szilárdsági jellemzőinek meghatározásához a szakítóvizsgálatokat egy Zwick Z250 szakítógépen végeztem (Zwick GmbH, Ulm, Németország, terhelhetőség: 250 kN) 5 mm/perc szakítási sebesség mellett, szobahőmérsékleten, 90 mm befogási hosszal.

A szakítószilárdság a (2) összefüggésből adódik:

$$\sigma_m = \frac{F_m}{A_0}, \quad (2)$$

ahol σ_m a legnagyobb erőhöz tartozó szilárdság (MPa), F_m a legnagyobb mért erő (kN), A_0 a próbatest eredeti keresztmetszete (mm²).

A szakadási nyúlás a (3) összefüggésből adódik:

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \cdot 100, \quad (3)$$

ahol ε a próbatest relatív nyúlása (%), L a próbatest hossza a mérés során (mm), L_0 a próbatest kezdeti hossza (mm).

3.3.4. A relaxáció mértékének meghatározása

A vizsgálat célja a zsinegek és szalagok hő hatására bekövetkező szabad zsugorodásának meghatározása. A vizsgálatokat elvégeztem e nyújtott szalagokon, a fibrillált (és hőkezelt) szalagokon, illetve a sodrott zsinegeken is, így vizsgálni tudtam a hőkezelés és a sodrás hatását a zsugorodásra. Ehhez az 1 m hosszú zsinegeket a kompozitok gyártásának hőmérsékletén (120 °C-on) 5 percig szabadon relaxáltattam, a zsugorodást pedig a (4) összefüggés segítségével határoztam meg.

$$\Delta L = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \cdot 100, \quad (4)$$

ahol ΔL a relaxáció mértéke (%), L_0 a kezdeti hossz (mm), L_1 pedig a konszolidáció után mért hossz (mm).

3.3.5. A kompozitok száltartalmának meghatározása

A vizsgálat célja a kompozit jellemzése az erősítőhányadával. Mivel az erősítőstruktúra tömegét nem tudtam megmérni, a száltartalom számításához az (5) összefüggést használtam:

$$f = \left(1 - \frac{m_{\text{mátrix}}}{m_{\text{kompozit}}} \right) \cdot 100, \quad (5)$$

ahol f az adott kompozit száltartalma (%), $m_{\text{mátrix}}$ a mátrix tömege egy kompozit lapban (g), m_{kompozit} a vizsgált kompozit lap tömege.

3.3.6. Ejtő súlyos vizsgálat

A vizsgálat célja a kompozit lemezek energiaelnyelésének mérése penetrációval. A mérést Ceast Fractovis 9350 ejtődárdás ütőművel végeztem (Instron/Ceast (Torino, Olaszország)) szobahőmérsékleten, 100x100 mm²-es próbatesteken. A vizsgálatához 22 kN terhelhetőségű dárdát használtam, 20 mm-es átmérőjű dárdavéggel. A mérés kiértékelését végző szoftver az elnyelt energiát az erő-elmozdulás diagram alatti területből számolja. Az elnyelt energiát a próbatest vastagságával fajlagosítva kapjuk a perforációs energiát a (7) összefüggés szerint.

$$E_p = \frac{E}{v_0}, \quad (7)$$

ahol E_p a perforációs energia (J/mm), E az elnyelt energia (J), v_0 a próbatest vastagsága (mm).

A lemezek minősítéséhez penetrációs vizsgálatot végeztem, ehhez 1 m ejtési magasságot és 40 kg-os többletsúlyt (ejtődárdával együtt 45,4 kg) alkalmaztam, ami 445,3 J becsapódási energiának és 4,43 m/s-os becsapódási sebességnek felel meg.

A vizsgálatokat elvégeztem mind az unidirekcionális, mind pedig a cross-ply erősítéssel rendelkező kompozitokon, az előbbinél az elnyelt energiából a szál és a mátrix között fennálló kapcsolat minőségére lehet valamilyen szinten következtetni az egyirányú erősítés miatt.

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

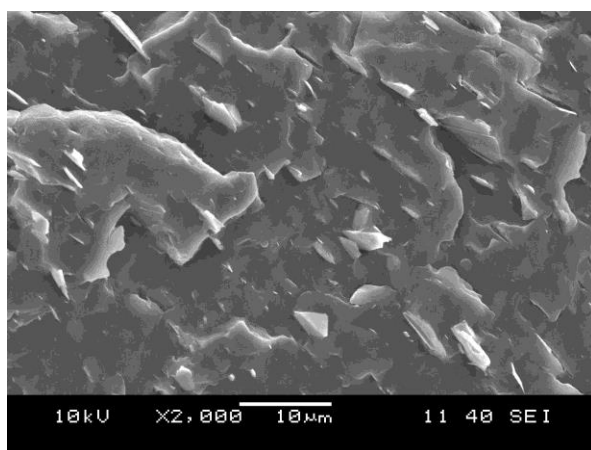
Ebben a fejezetben a vizsgálati eredményeket mutatom be és értékelem őket. A vizsgálatok három részre oszlottak: az első részben az anyagfejlesztés során többféle adalékanyag hatását vizsgálom az alapanyagokra és a nyújtott szalagokra; a folyamatos gyártás során a fibrillált és sodrott zsinegek tulajdonságait vizsgálom; majd a zsinegekből készített önerősített kompozitokat minősítem.

4.1. Anyagfejlesztés

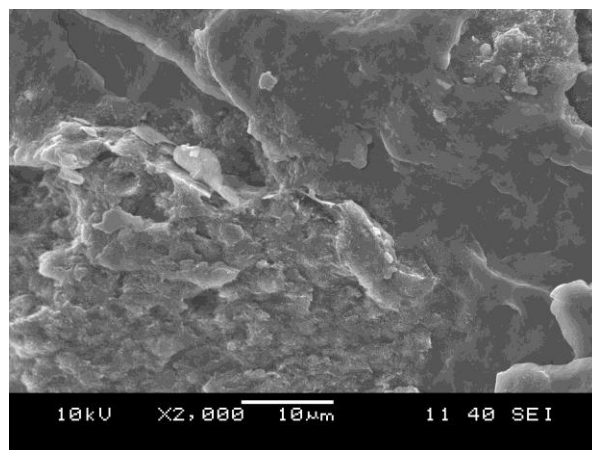
Ebben a fejezetben a különböző adalékanyagok hatását vizsgáltam az orientált szerkezetű szalagok morfológiai és mechanikai tulajdonságaira.

4.1.1. *A mesterkeverékek morfológiai vizsgálata*

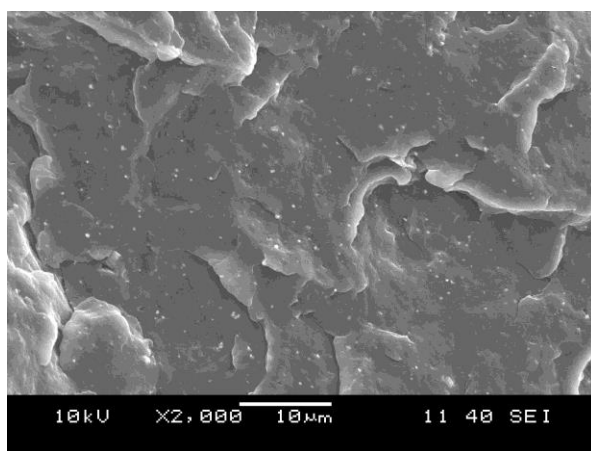
A mesterkeverékekről készült elektronmikroszkópi felvételeket a 19. ábra mutatja. A felvételeken jól látható hogy a talkum (19. ábra/a), és a TiO_2 eloszlása (19. ábra/b) a mátrixban megfelelő volt, homogén keverék alakult ki. A talkum esetében ennek az oka az adalékanyag kis aggregátumképző képessége, a TiO_2 esetében pedig az, hogy az adalékanyag egy már jó homogenitású keverékből került be az általam készített mesterkeverékbe. A CNT-mesterkeverékben (19. ábra/c), jelentős aggregátumképződést tapasztaltam, ugyanakkor ezek az aggregátumok valamelyest átitatódtak a mátrixszal. A nagyfokú aggregátumképződés oka az, hogy a CNT hajlamos ilyen viselkedésre, emellett az 5 m%-os töltöttség meglehetősen magasnak számít, jellemzően 1 m% alatti töltöttség esetén lehet elérni kisebb aggregátumképződést.



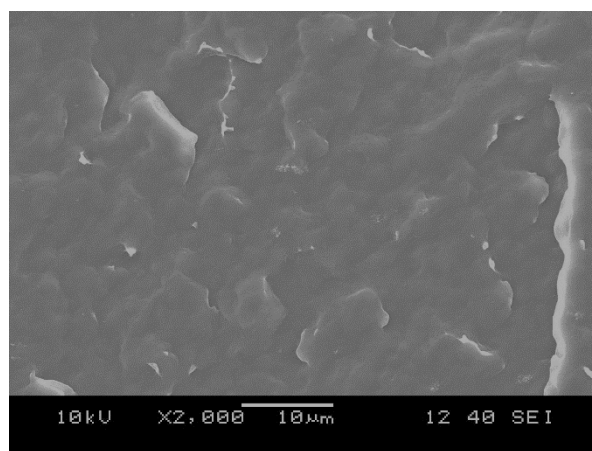
a.



b.



c.

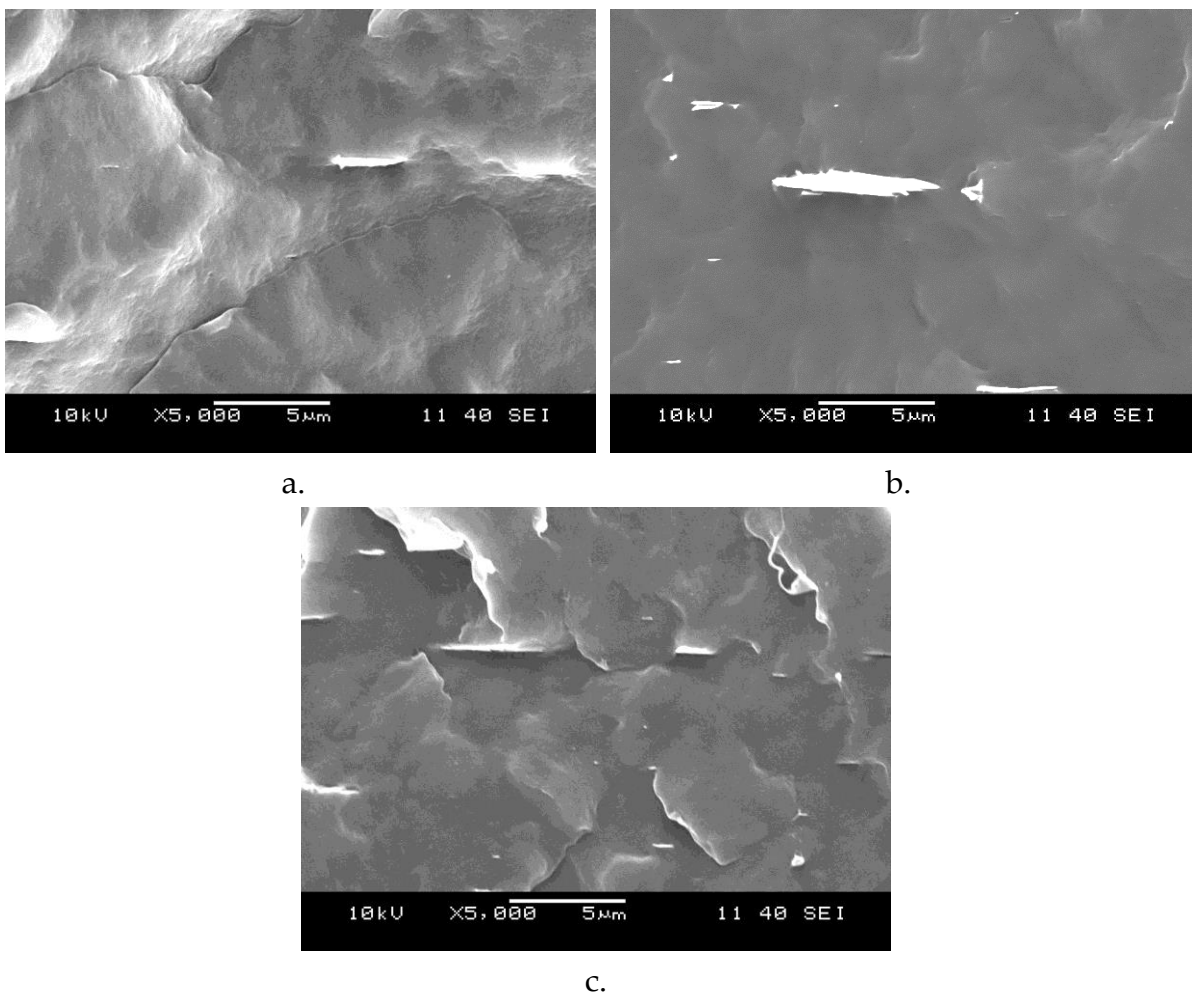


d.

19. ábra: SEM-felvételek az 5 m% adalékot tartalmazó mesterkeverékekről (a: talkum, b: CNT, c: TiO₂, d PP)

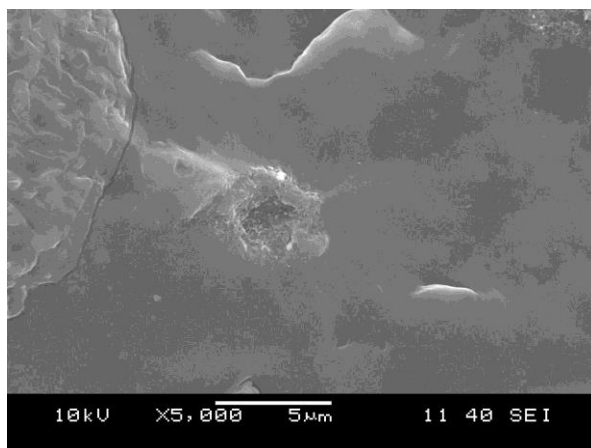
4.1.2. A fóliák morfológiai vizsgálata

A különböző koncentrációjú talkumos keverékekről készült SEM felvételeket a 20. ábra mutatja. A felvételekről jól látszik, hogy mindhárom esetben az elkeveredés minősége megfelelő, homogén keveréket kaptam. Ez a megfelelő homogenitású mesterkeverék (19. ábra/a), használatának köszönhető, ugyanis enélkül a por formátumú adalékanyag eloszlata nehézkes lenne.

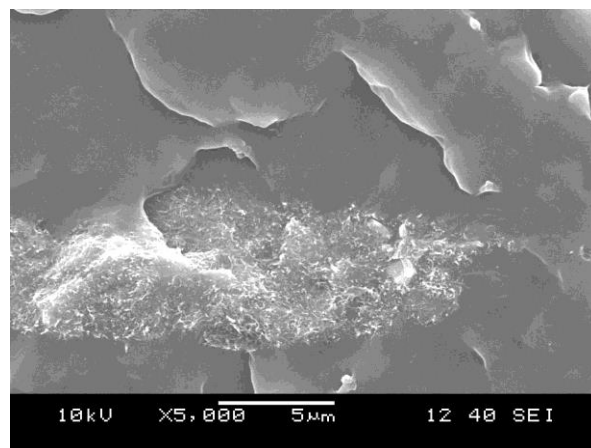


20. ábra: SEM-felvételek a különböző koncentrációban talkumot tartalmazó fóliákról (a: 0,5 m%, b: 1,0 m%, c: 1,5 m%)

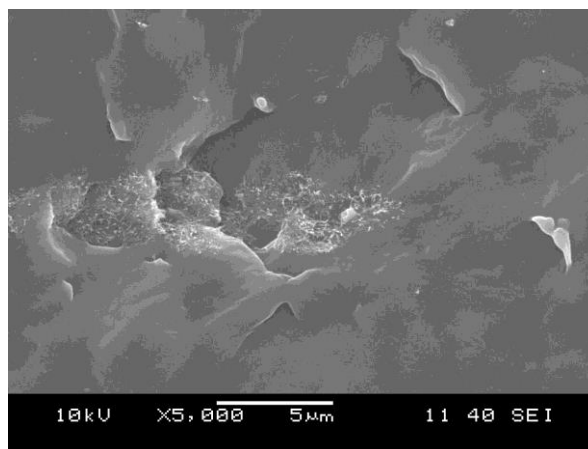
A különböző koncentrációjú CNT-s keverékekről készült SEM-képeket a 21. ábra mutatja. Itt a talkumos keverékekhez képest gyengébb minőségű elosztatottságot lehet látni, mindhárom kompaundra jellemző volt az aggregátumképződés. Ugyanakkor a PP mátrix át tudta itatni ezeket az aggregátumokat, és néhol láthatók egyedi, aggregátumból kibontott nanocsövek is (főként 21. ábra/b). Ez a jelenség megfelel a mesterkeverékeknél tapasztalttal (19. ábra/b), és látszik, hogy az ott meglévő, PP-vel átítatott aggregátumokat a két feldolgozási lépés sem volt képes teljesen felbontani.



a.



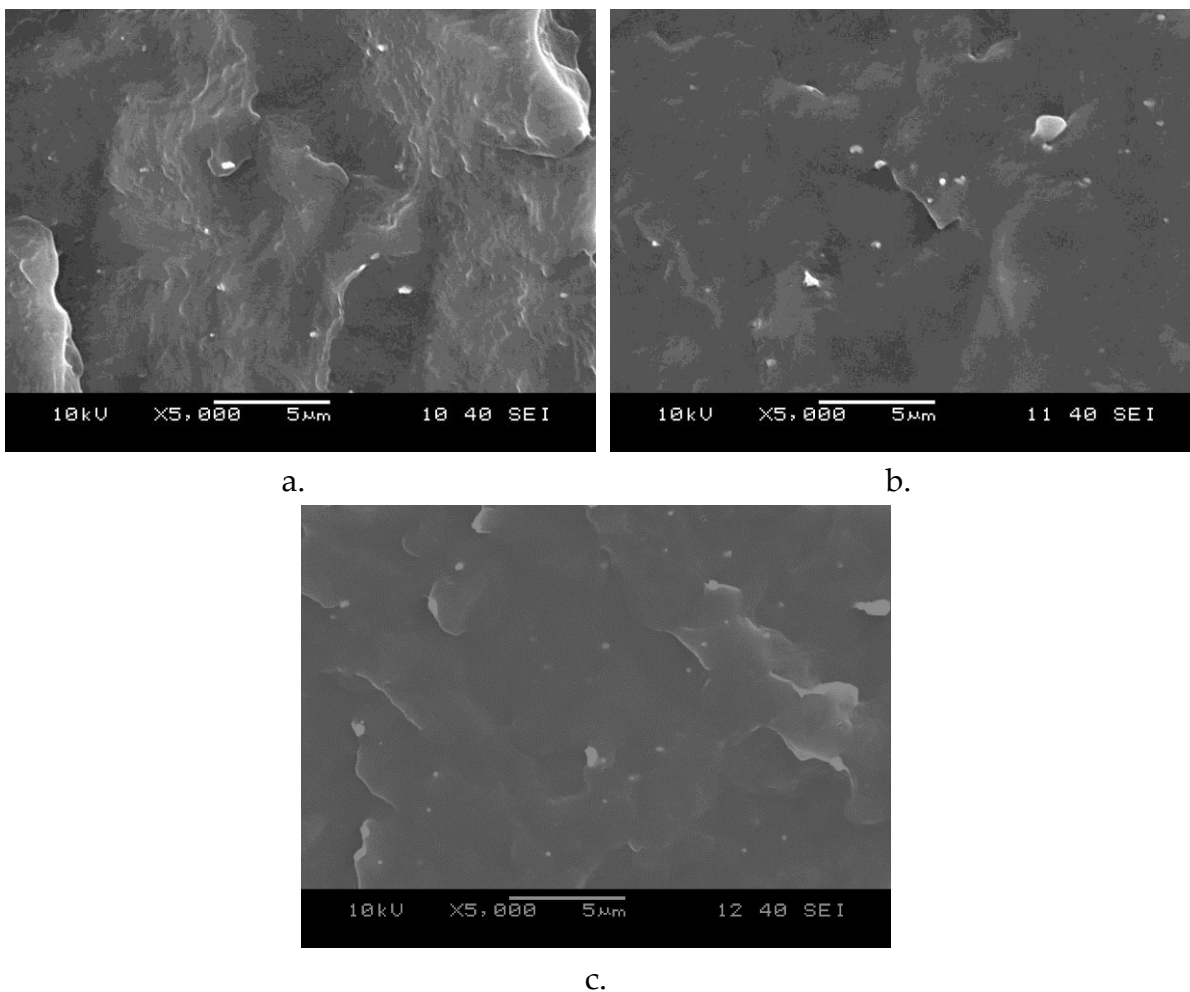
b.



c.

21. ábra: SEM-felvételek a különböző koncentrációban CNT-t tartalmazó fóliákról (a: 0,1 m%, b: 0,2 m%, c: 0,3 m%)

A különböző koncentrációjú TiO_2 -s keverékekről készült SEM képeket a 22. ábra mutatja. Itt az látható, hogy mindhárom keverékben a nanoméretű részecskék eloszlottsága megfelelő minőségű a TiO_2 a CNT-nél kisebb aggregátumképző hajlama és az eleve elosztatott TiO_2 -keverékből készült mesterkeverék (19. ábra/c) használata miatt.



22. ábra: SEM-felvételek a különböző koncentrációban TiO_2 -t tartalmazó fóliákról (a: 0,5 m%, b: 1,0 m%, c: 1,5 m%)

Összességében a SEM felvételek alapján elmondható az, hogy a legjobb eloszlátottságot a talkum esetében értem el. Emellett az is elmondható, hogy az aggregátumképzésre jóval hajlamosabb nanoméretű erősítőanyagok közül a TiO_2 eloszlátása megfelelő minőségű volt, a CNT-keverékek azonban már nem közelítették meg ezt a homogenitást. Ennek az oka lehet az, hogy a TiO_2 -mesterkeverékek már egy eleve jól eloszlátott keverékből készültek el, míg a CNT por formátumban került bele a mesterkeverékbe.

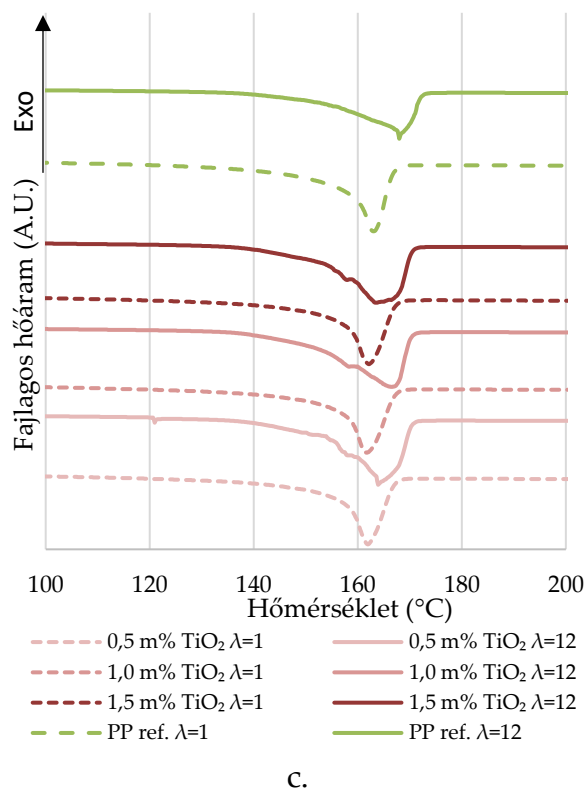
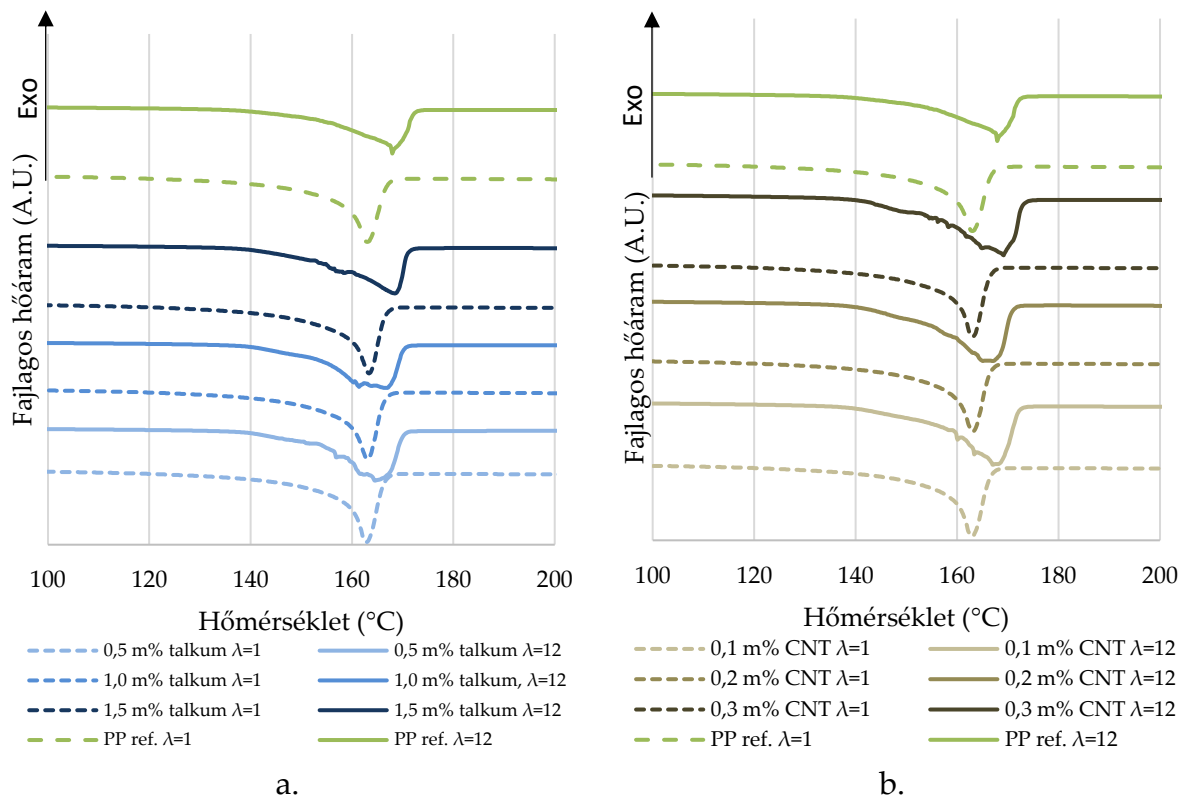
4.1.3. DSC vizsgálatok

A DSC vizsgálatok eredményeit a 2. táblázat, a mintákra jellemző DSC görbéket a 23. ábra mutatja. Megfigyelhető, hogy a nyújtás hatására növekedett minden anyag kristályolvadási hőmérséklete és kristályos részaránya. Ennek a háttérében a nyújtás során kialakuló nagyfokú molekuláris orientáció áll, amely jelentősen növeli a molekulák rendezettségét.

Megfigyelhető az adalékanyagok hatása is, elmondható, hogy az összes adalékanyag hatékonyan növelte a kompaundok kristályos részarányát és kristályolvadási hőmérsékletét. Ennek oka, hogy az adalékanyagok kristályos gócként viselkednek, így alakítva ki rendezettebb, kristályosabb szerkezetet. Az eredményekből megállapítható, hogy a leghatékonyabb adalék ilyen téren a CNT volt: jóval kisebb koncentrációban adagolva is jobban növelte a kristályolvadási hőmérsékletet a többi adaléknál; ugyanakkor a kristályos részarányban ez a növekedés csupán a nyújtás után fedezhető fel. Ez feltehetően az adalék kis méretének és alakjának köszönhető: az átmérőhöz képest nagy hosszúságú nanocsövekre merőleges irányban ki tud alakulni egy transzkristályos szerkezet [58], amely nyújtás hatására könnyebben orientálódik kis mérete miatt, ezáltal növekedhet ilyen nagy mértékben a kristályos részarány. Ezzel szemben a talkum inkább a nyújtatlan fóliák esetén volt képes a kristályos részarány növelésére, nyújtott állapotban ez a növekedés nem volt olyan számottevő mint a CNT esetében. A TiO_2 esetében az figyelhető meg, hogy míg a nyújtatlan fóliák esetében a kristályos jellemzőkben elért növekedés a legkisebb, nyújtás után közel azonos értékeket kaptam, mint a CNT-s kompaundok esetében. Emellett az a tendencia is megfigyelhető, hogy nyújtás előtt a hozzáadott TiO_2 -vel arányosan csökken a kristályos részarány, nyújtás után azonban ez megfordul. Ennek a hátterében állhat az, hogy a nyújtás előtti kisebb kristályos részarány a molekulák nagyobb mozgékonyágát teszi lehetővé, amely hozzájárul a nyújtás során elérhető nagyobb mértékű rendeződéshez. Emellett a jelenség hátterében a TiO_2 hatására kialakuló finomabb szferolitos szerkezet (kisebb átlagos szferolit méret) is állhat [40], ugyanis a kisebb kristályos aggregátumok a nyújtás során kevésbé akadályozták a molekulák rendeződését, így a kristályos részarányban tapasztalható növekedés a nyújtás hatására jóval nagyobb, mint a többi adalékanyag esetén.

Adalékanyag	Adalékanyag koncentráció	Nyújtási arány (-)	Kristályolvadási hőmérséklet (°C)	Kristályos részarány (%)
PP referencia		1	163	32,9
		12	168	37,2
Talkum	0,5 m%	1	163	43,5
		12	165	44,4
	1,0 m%	1	163	43,9
		12	167	44,1
	1,5 m%	1	163	41,9
		12	169	43,0
CNT	0,1 m%	1	163	39,1
		12	167	51,2
	0,2 m%	1	166	41,1
		12	167	53,1
	0,3 m%	1	163	38,2
		12	169	50,2
TiO ₂	0,5 m%	1	162	43,0
		12	164	50,7
	1,0 m%	1	162	40,1
		12	166	51,2
	1,5 m%	1	162	38,2
		12	166	51,7

2. táblázat: Az egyes nyújtatlan és nyújtott fóliák kristályos jellemzői



23. ábra: Az egyes kompaundokhoz és a vizsgált nyújtási arányokhoz tartozó DSC-görbék
(a: talkum, b: CNT, c: TiO₂)

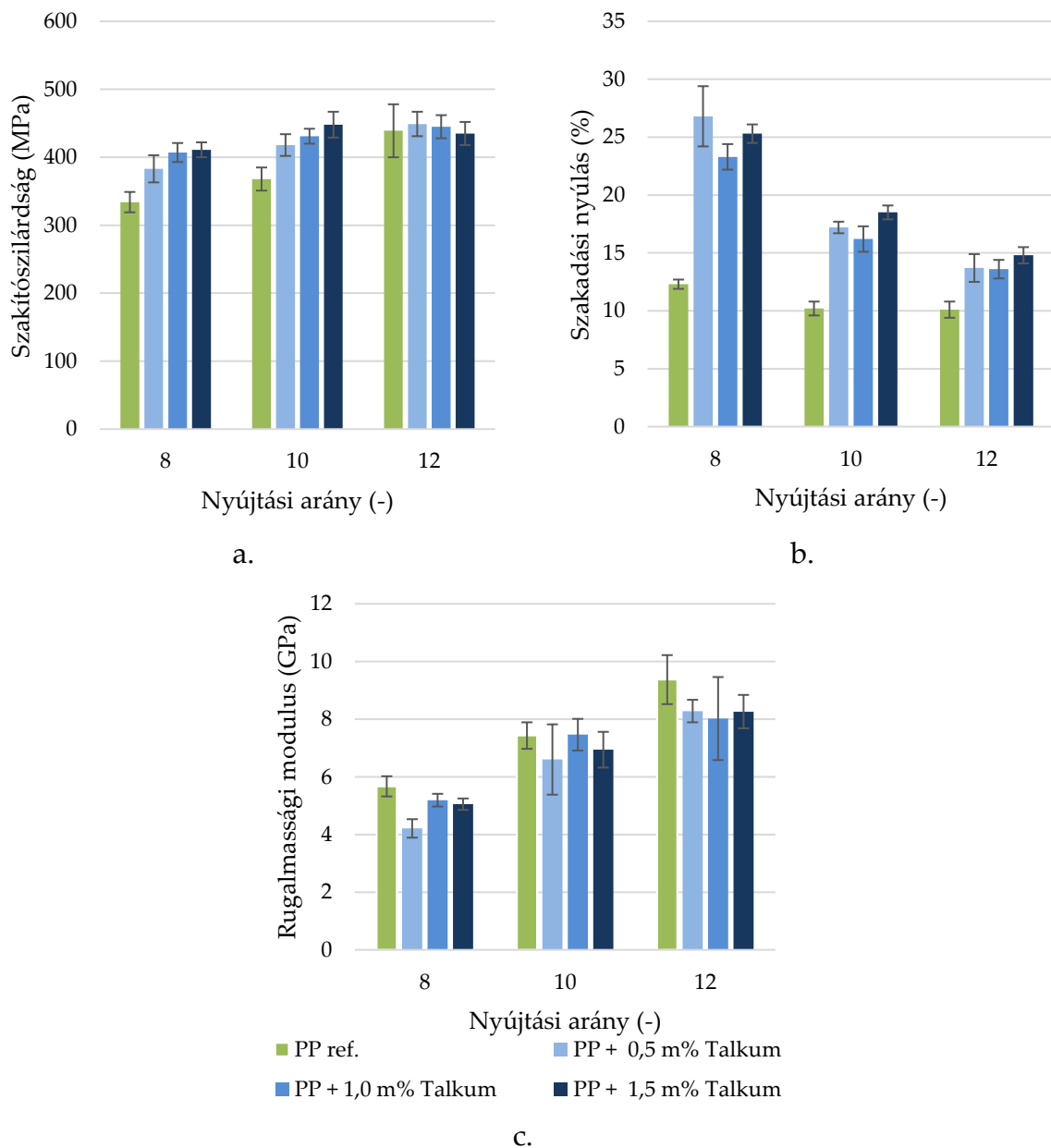
4.1.4. Szakítóvizsgálatok

A szakítóvizsgálatok eredményeit a 24., a 25. és a 26. ábra szemlélteti. Az eredményekből látható, hogy a szakítószilárdságot és a szakadási nyúlást csaknem minden esetben növelni tudtam a PP referenciához képest nyújtott állapotban, nyújtatlanul számottevő különbség nem volt kimutatható.

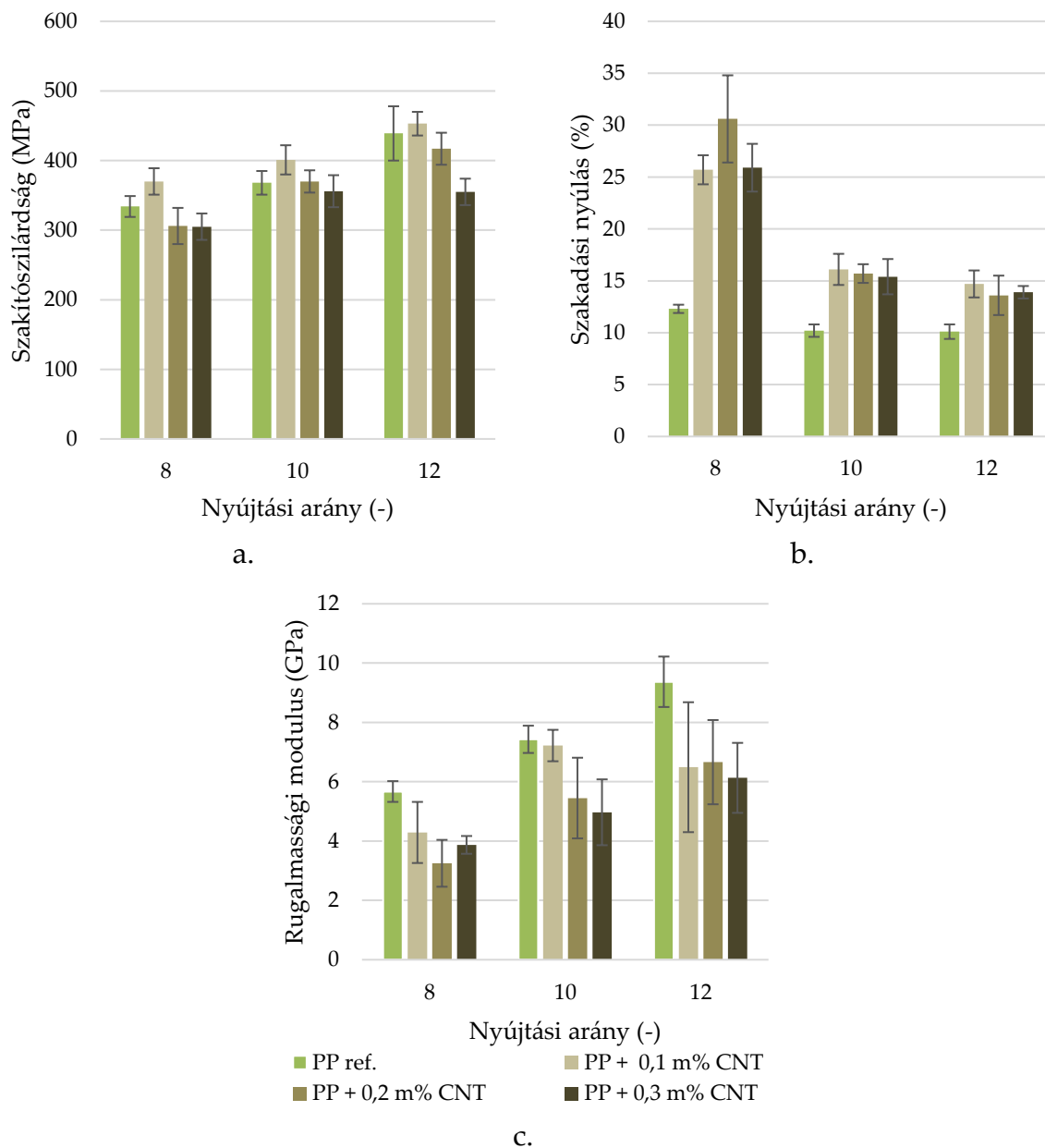
A talkum esetében megfigyelhető, hogy a 8-as és 10-es nyújtási aránynál az adalék mennyiségével arányosan növekszik a szakítószilárdság, a 12-es nyújtásnál pedig közel azonosak a mért értékek. A mért szakadási nyúlások is hasonló tendenciát mutatnak, itt is a 1,5 m% talkumot tartalmazó fóliák teljesítettek legjobban.

A CNT-t tartalmazó kompaundok esetében az adalékanyag mennyiségének növelése éppen ellentétes hatást váltott ki: a szakítószilárdság csökkent a CNT-mennyiség emelésével, a szakadási nyúlást pedig nem befolyásolta számottevően a 10-es és a 12-es nyújtási aránynál. Ennek hátterében a kompaundok homogenitása áll, a nehezen elosztható CNT-k nem elegyedtek megfelelően a mátrixban, és így aggregátumokat, dúsulásokat alakítottak ki (21. ábra), amelyek a szakítások során hibahelyként viselkedve rontották a szakítószilárdságot.

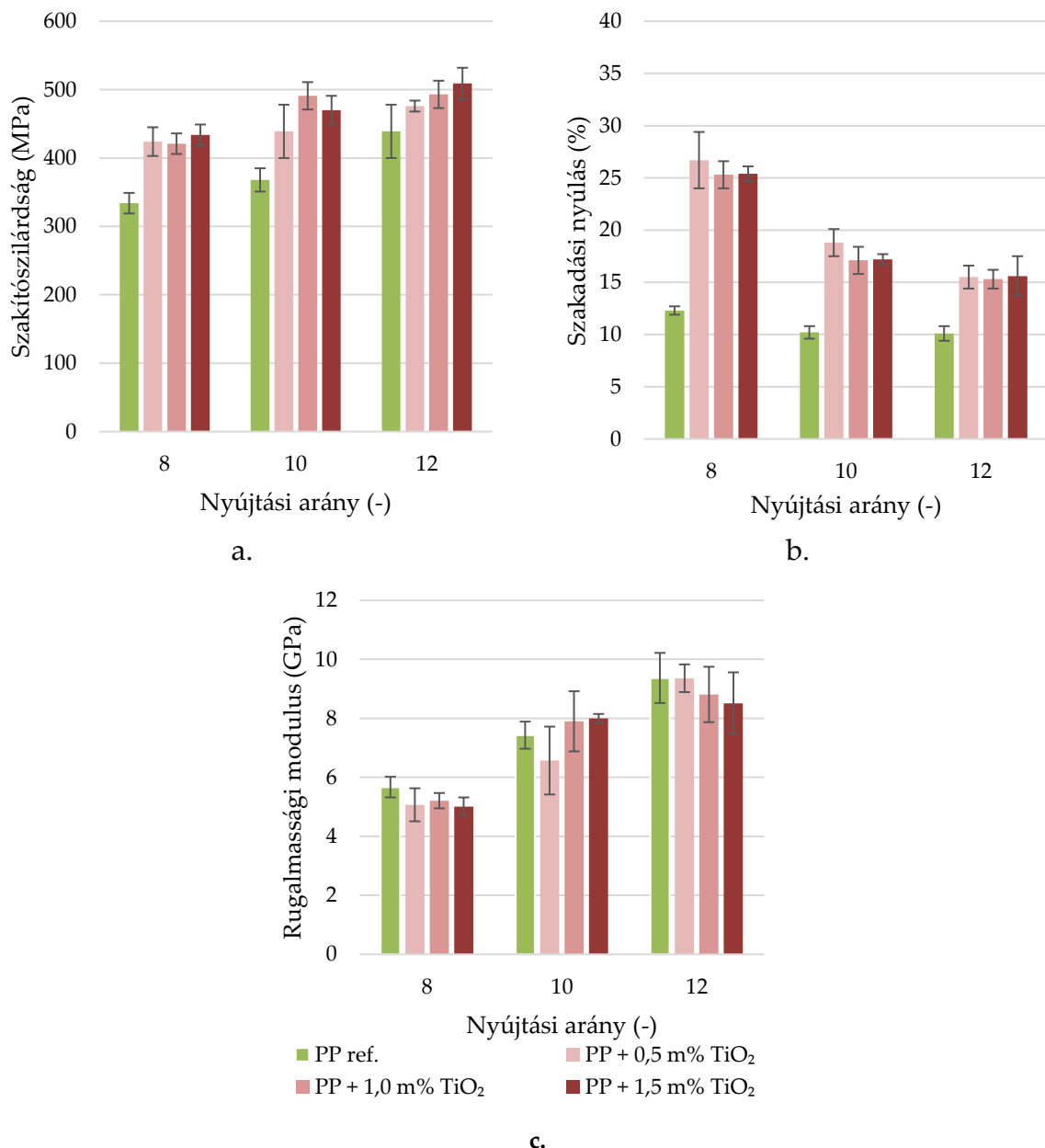
A legjobb szilárdságnövelő hatása a TiO_2 -nek volt, itt mindhárom koncentráció a legmagasabb értékeket tudta felmutatni. Ezt a nyújtás során kialakuló nagyfokú kristályosság okozhatta (3.3.2. fejezet). Emellett a kiugró szilárdsági értékek azzal is magyarázhatók, hogy a TiO_2 feltételezések szerint finomabb kristályszerkezetet biztosít, ezáltal kevesebb és kisebb méretű kristályos aggregátum fordulhat elő. Ezzel együtt azonban a szakadási nyúlások is jellemzően itt voltak a legjobbak, azaz a szilárdság növekedése nem ment a szívóosság rovására. Ennek hátterében a TiO_2 kiváló eloszlatottsága állhat, így nem volt hajlamos aggregátumok képzésére (22. ábra).



24. ábra: A talkummal adalékolt PP fóliák szilárdsági tulajdonságai a talkum mennyisége és a nyújtási arány függvényében (a: szakítószilárdság, b: szakadási nyúlás, c: rugalmassági modulus)



25. ábra: A CNT-vel adalékolt PP fóliák szilárdsági tulajdonságai a CNT mennyisége és a nyújtási arány függvényében (a: szakítószilárdság, b: szakadási nyúlás, c: rugalmassági modulus)



26. ábra: A TiO₂-vel adalékolt PP fóliák szilárdsági tulajdonságai a TiO₂ mennyisége és a nyújtási arány függvényében (a: szakítószilárdság, b: szakadási nyúlás, c: rugalmassági modulus)

A fent bemutatott eredmények alapján elmondható az, hogy szinte minden adalékanyag-kombinációval sikerült a nyújtott PP tulajdonságait javítanom, ezek közül azonban kiemelkedtek a TiO₂-s keverékek. Ennek fényében a zsinegek gyártásához a 0,5 m%-nyi TiO₂-al erősített PP-t választottam ki az adalékolt anyagok közül, mivel már ilyen kis mennyiség is kiváló szakadási szilárdságot biztosít, nagymértékű szakadási nyúlással és a legjobb húzó rugalmassági modulussal. Emellett mivel a TiO₂ egy nagyon kemény ásvány, nagy mennyiségben használva erősen roncsolja a késeket a fóliacsíkok gyártásánál, ezt is figyelembe vettem.

4.2. Zsinegek vizsgálata

Ebben a fejezetben a fibrillált és sodrott szalag tulajdonságait vizsgálom. Gyártottam sodrott zsineget PP referenciából, illetve a 4.1. fejezet eredményei alapján a 0,5 m% TiO₂-t tartalmazó szalagokból.

4.2.1. Zsugorodás

A 120 °C-on, 5 percen át mért szabad relaxáció eredményeit a 3. táblázat tartalmazza. Az eredményekből megfigyelhető, hogy mind a két vizsgált anyag esetén a legkisebb zsugorodása a sodrott zsinegnek van, a legnagyobb különbség pedig a nyújtott és a fibrillált szalagok között van. Ennek a nagy különbségnek az oka a hőkezelés, ennek hatására a szalagokban újrendeződés ment végbe, finomodott a kristályszerkezet, ezáltal a makromolekulák az egyensúlyi állapotukhoz sokkal közelebb vannak, így egy későbbi hőbevitel hatására a relaxációjuk is kisebb mértékű. Az is látszik, hogy a sodrás hatására is csökken a zsugorodás, ennek az oka lehet az, hogy a csavarodás egyfajta gátló tényező a relaxáció számára, kevésbé tud zsugorodni, mint egy egyenes szalag. Ezt öngerősített kompozitok gyártásánál lehet kihasználni, ugyanis a préselés során bevitt hő miatti kisebb zsugorodás a mechanikai tulajdonságok kisebb mértékű romlását teszi lehetővé.

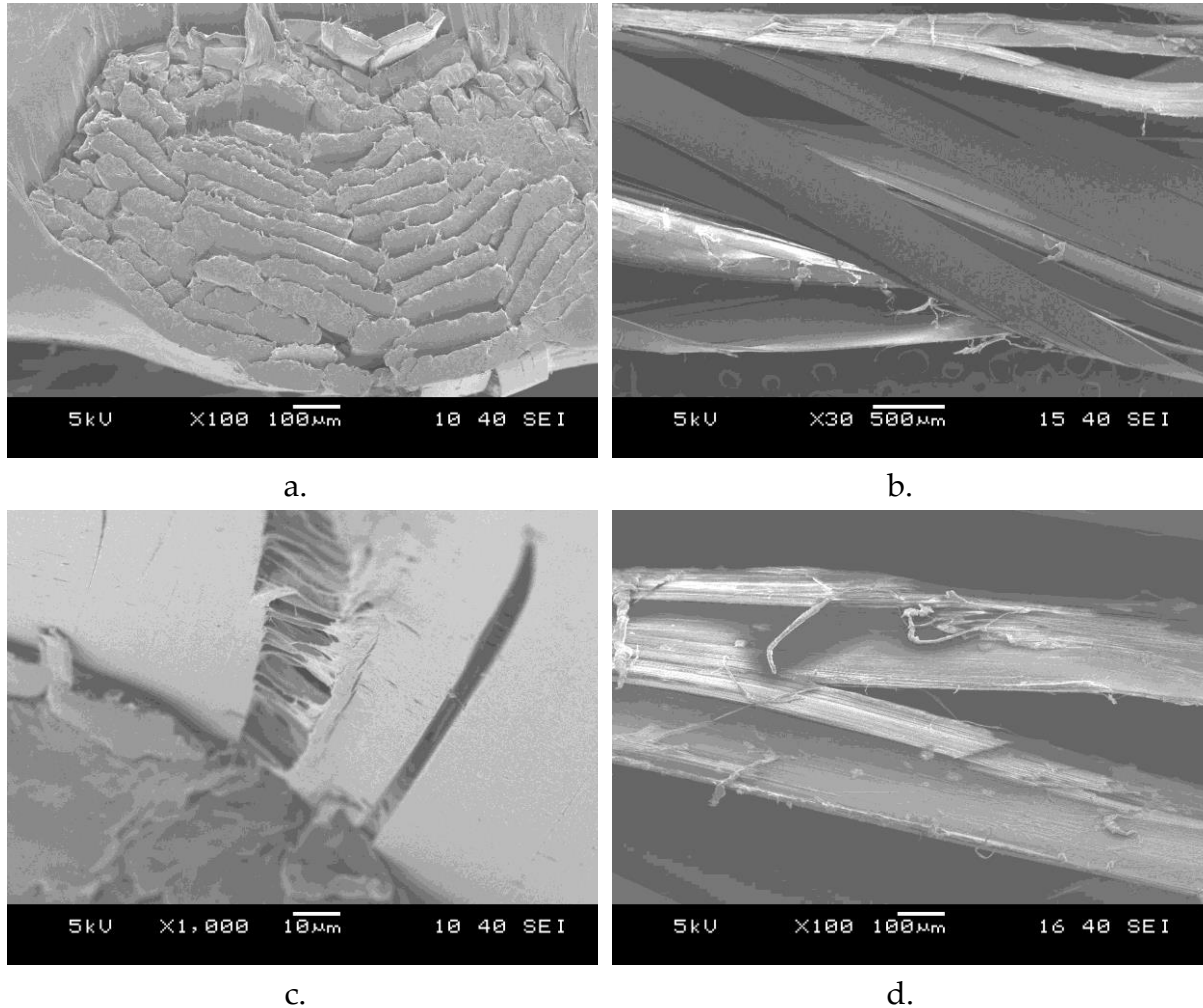
Emellett összehasonlíthatók egymással a PP-ből és a 0,5 m% TiO₂-ot tartalmazó PP-ből készült szalagok és zsinegek zsugorodásai: a TiO₂-s kompaundból készült szalag zsugorodása jóval kisebb volt a PP-szalagénál. Ennek a háttérében a DSC vizsgálatoknál tárgyalt (4.1.3. fejezet) feltételezés áll, miszerint a TiO₂ egy sokkal finomabb kristályszerkezetet biztosít, ebben a kristályszerkezetben lévő makromolekulák pedig feltehetően sokkal közelebb van az egyensúlyi helyzethez, mint a PP-szalagokban. Ebből következik az is, hogy a hőkezelés hatására a zsugorodás-csökkenés kevésbé volt intenzív, nagymértékű kristályszerkezet-finomodás itt már nem tudott végbemenni.

Vizsgált szalag		Zsugorodás (%)
PP	Nyújtott szalag	8,8 ± 0,7
	Nyújtott, fibrillált és hőkezelt, sodrás nélkül	2,9 ± 0,7
	Nyújtott, fibrillált és hőkezelt, sodrással	1,6 ± 0,5
PP/TiO ₂	Nyújtott szalag	4,3 ± 0,5
	Nyújtott, fibrillált és hőkezelt, sodrás nélkül	2,3 ± 0,2
	Nyújtott, fibrillált és hőkezelt, sodrással	1,4 ± 0,3

3. táblázat: A vizsgált szalagok zsugorodása

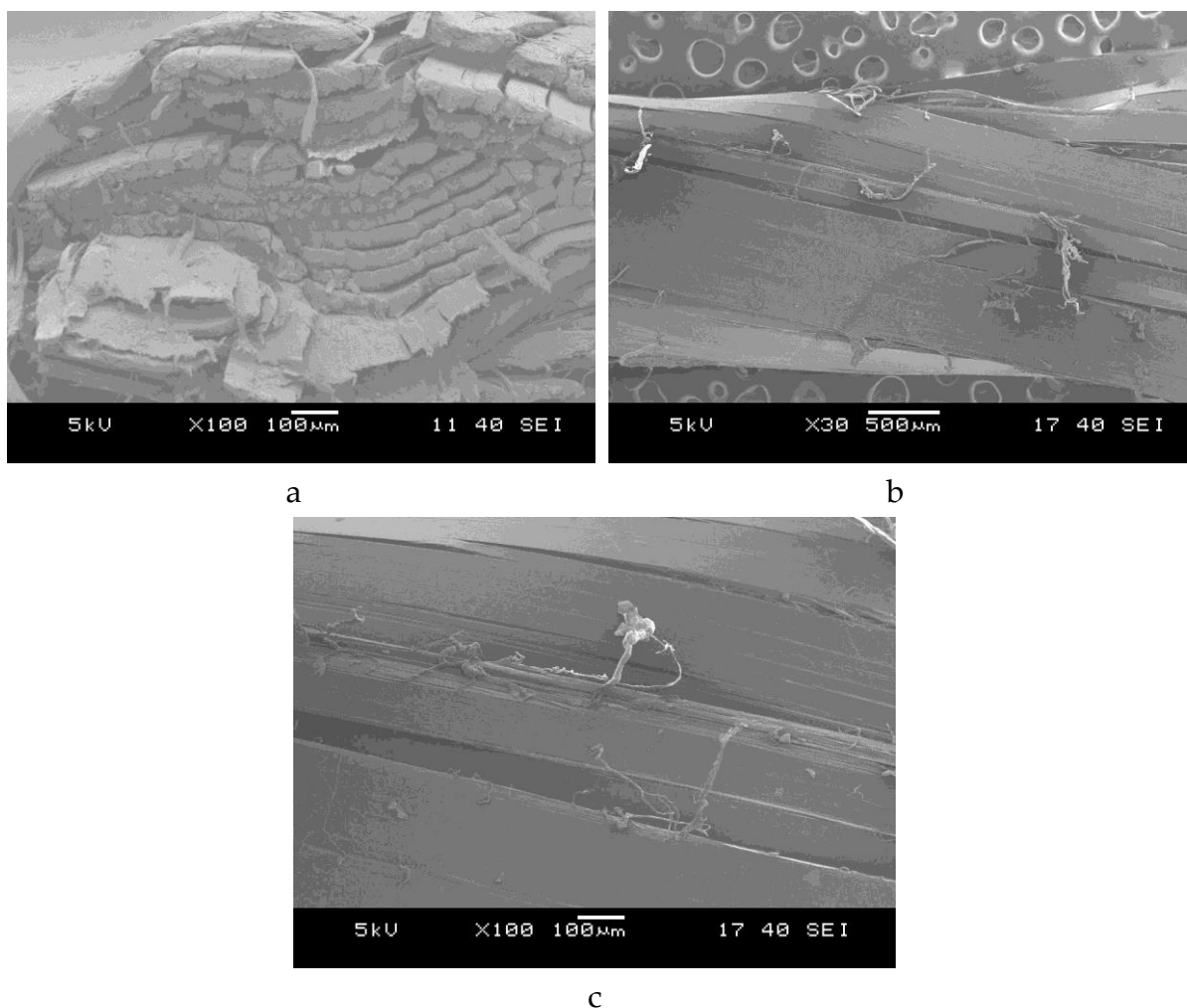
4.2.2. SEM

A zsinegekről készült elektronmikroszkópi felvételeket a 27. ábra mutatja. A keresztmetszeti felvételeken jól látható, hogy a fibrillált szalag részei hogyan hajtogatódtak egymásra, és alkottak egy zsineget. Nagyobb nagyításban (27. ábra/c) azonban megfigyelhető, hogy a fibrilláció során nem válnak el egymástól a szalagrészek, hanem közöttük kapcsolat áll fent. A hosszanti képeken pedig megfigyelhető a jobbra emelkedő Z-sodrat, illetve hogy a fibrillált szalagok szélein is mikrofibrillált részek jelennek meg.



27. ábra: SEM-felvételek a PP-zsinegekről (a és c: keresztmetszet, b és d: hosszanti kép)

A 28. ábra mutatja a TiO_2 -s zsinegekről készült SEM-felvételeket. Itt is megfigyelhető a PP-zsinegekkel megegyező, fibrillált részek egymásra hajtogatódásával kialakuló, kör keresztmetszet, valamint a hosszanti képen ugyanúgy megfigyelhető a z-sodrat.



28. ábra: SEM-felvételek a PP/TiO₂-zsinegekről (a: keresztmetszet, b és c: hosszanti kép)

4.2.3. Zsinegszakító vizsgálat

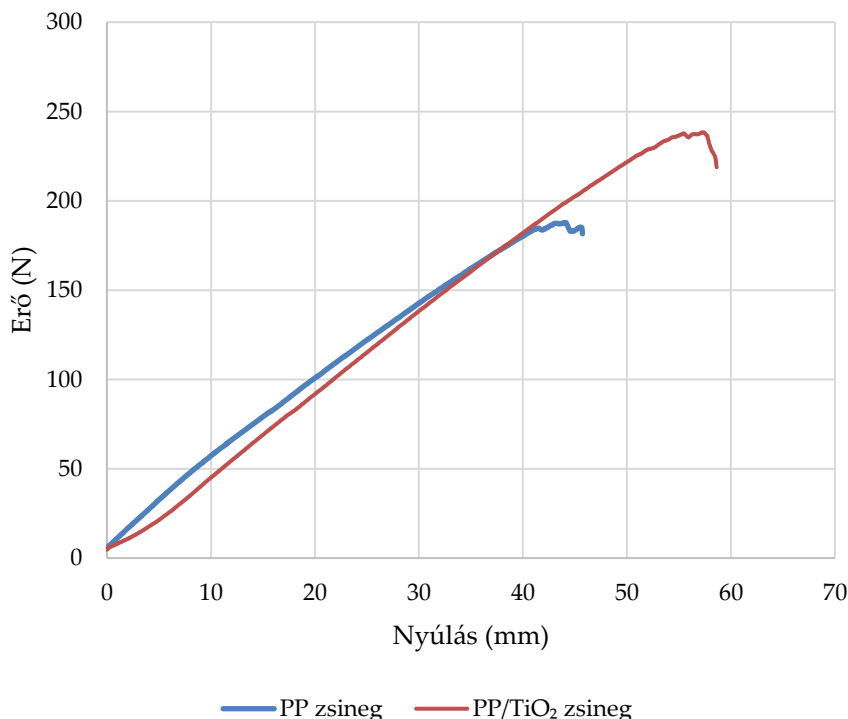
A szálak anyagainak keresztmetszetének mérése nehézkes, pontatlan, és speciális mérőműszereket igényel. Ezért az ilyen anyagoknál a szálfínomságot (vagy lineáris sűrűséget) szokás megadni, jelen esetben *tex*-ben. Ez a mértékegység 1000 m hosszú szalag tömegét jelenti grammban. A sodrott zsinegek finomsága átlagosan 392 tex volt a PP esetében, a PP/TiO₂ zsinegeké pedig 388, amik a kereskedelmi forgalomban kapható zsinegeknél (jellemzően több ezer tex) jóval finomabbak.

A zsinegszakító vizsgálatok eredményeit a 4. táblázat tartalmazza, a jellemző görbéket a 29. ábra mutatja. Az eredményekből jól megfigyelhető, hogy az anyagfejlesztés (4.1. fejezet) során a nyújtott szalagok esetén bemutatott tendencia a sodrott zsinegek esetén is érvényes: miszerint a TiO₂ hatására a maximális erő és a nyúlás is nagymértékben megnövekszik. A kereskedelmi forgalomban kapható zsinegek esetében a fajlagos maximális erő értékek jellemzően 0,4 N/tex körül mozognak, ezért elmondható, hogy az általam készített zsinegek hasonló fajlagos

maximális erőt tudtak elérni, sőt, a TiO₂-t tartalmazó zsineg jelentősen meg is tudta haladni ezt az értéket.

Zsineg	Maximális erő (N)	Fajlagos maximális erő (N/tex)	Maximális nyúlás (%)
PP	195,2 ± 10,5	0,49 ± 0,03	15,8 ± 0,9
PP/TiO ₂	235,3 ± 4,9	0,61 ± 0,01	18,8 ± 0,8

4. táblázat: A zsinegszakító vizsgálatok eredményei



29. ábra: A zsinegekre jellemző szakítási görbék

4.3. Zsinegek alkalmazhatósága önerősített polimer kompozitban

Ebben a fejezetben a sodrott zsinegek egy speciális alkalmazási lehetőségét mutatom be önerősített polimer kompozit erősítőanyagaként, ahol a mátrix Versify 2000 típusú etilén-propilén termoplasztikus elasztomer volt, 25 m%-nyi Vestoplast 703 típusú amorf -poli-lfa-olefinnel blendelve.

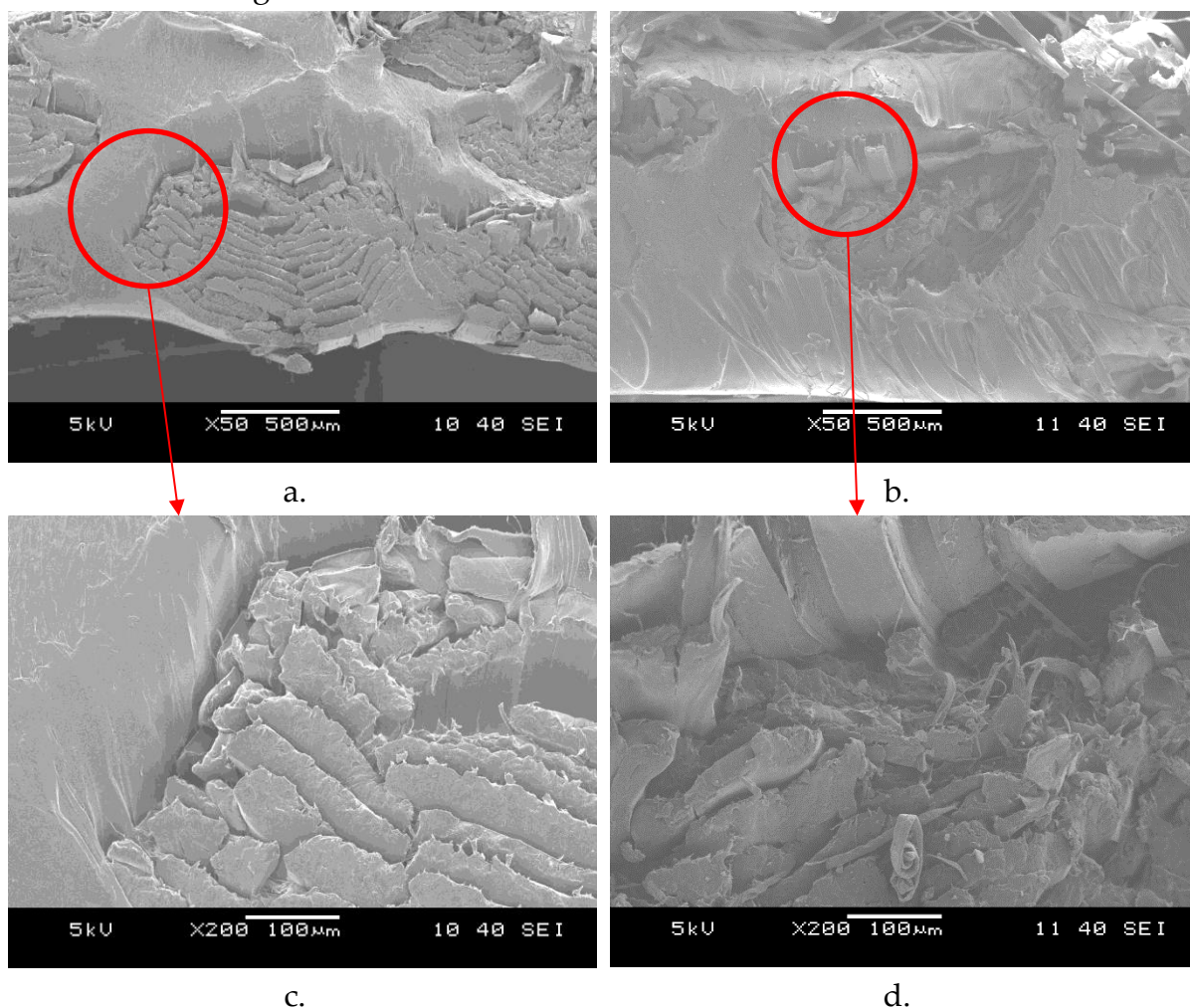
4.3.1. A kompozit szerkezetének jellemzése

A préselt kompozitok száltartalmát az 5. táblázat tartalmazza. Látható, hogy a cross-ply elrendezéssel valóban növekszik a szálarány, illetve az is megfigyelhető, hogy a megegyező erősítőstruktúrájú (de eltérő erősítőanyagú) kompozitok száltartalma közel azonos, tehát a gyártás megismételhetősége megfelelő.

Erősítőanyag		Száltartalom (%)
PP	UD	53,2 ± 0,3
	Cross-ply	63,2 ± 0,8
PP/TiO ₂	UD	52,1 ± 0,6
	Cross-ply	63,9 ± 0,3

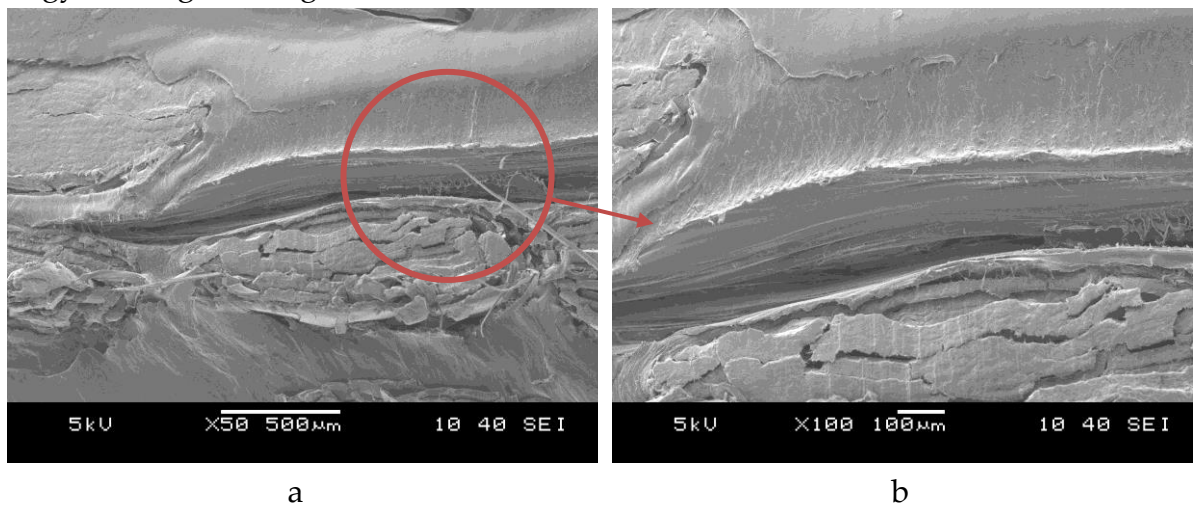
5. táblázat: Az egyes kompozitok száltartalmai

A PP-erősítésű UD-kompozitokról készült SEM-felvételeket a 30. ábra mutatja. A képeken jól látszik, hogy a zsinegeket beágyazta a mátrix, azonban nagyobb nagyításon (30. ábra/c) megfigyelhető, hogy a közöttük lévő adhézió viszonylag gyenge. Továbbá a zsinegek csavarodása révén egy strukturált felület jön létre, amihez feltehetően egy megfelelő folyóképeségű mátrix könnyebben tud kapcsolódni, mint a sík felületű szalagokhoz.



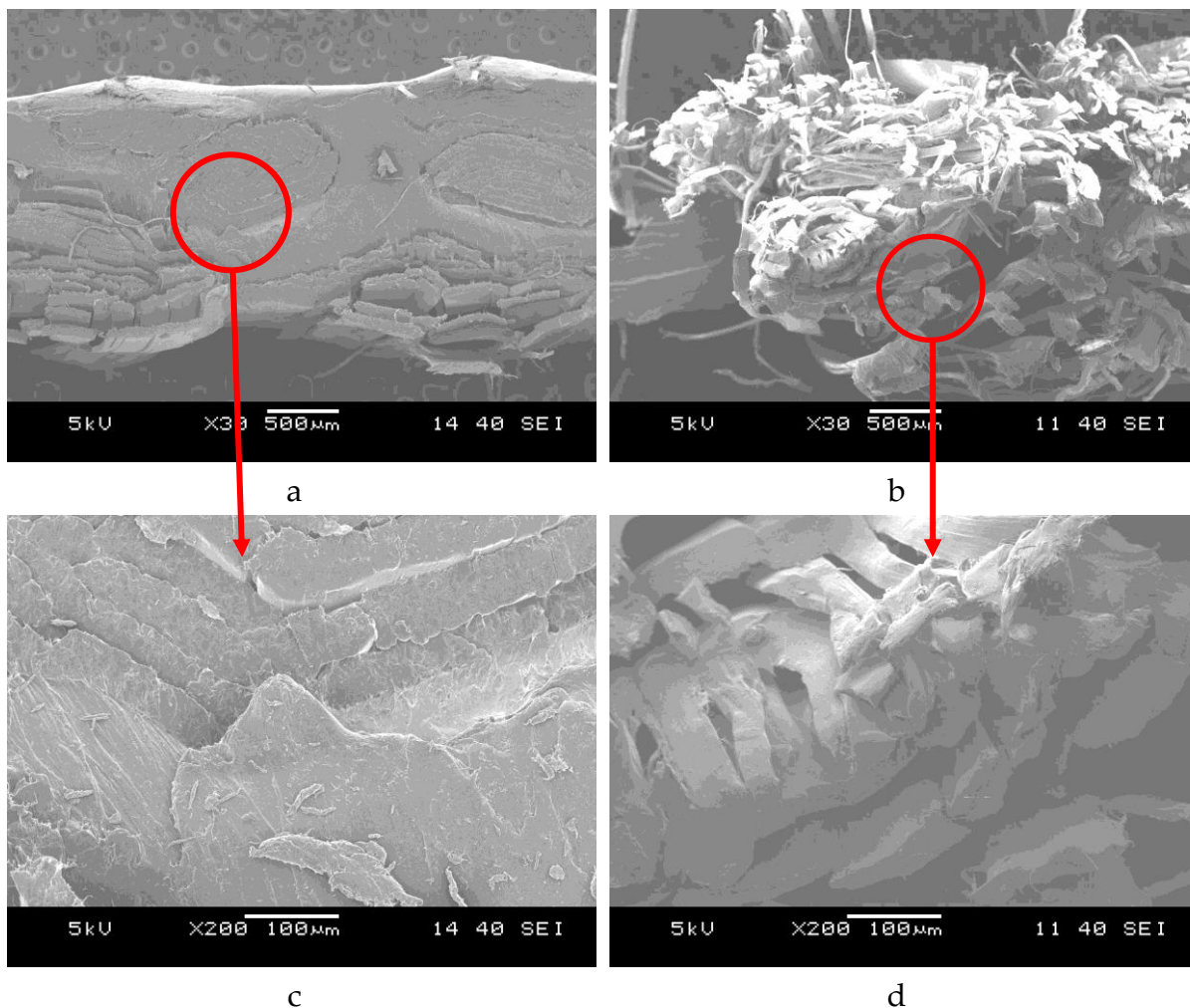
30. ábra: A PP-erősítésű UD-kompozitokról készült SEM-felvételek (a és c: vágási felület, b és d: töretfelület)

A PP-erősítésű, cross-ply kompozitokról készült SEM-felvételeket a 30. ábra mutatja. Ezeken a képeken is megfigyelhető a zsinetek megfelelő beágyazottsága, valamint a keresztirányban futó zsinegen (30. ábra/b) megfigyelhető, hogy ez a beágyazottság a zsineg hossza mentén fennáll.



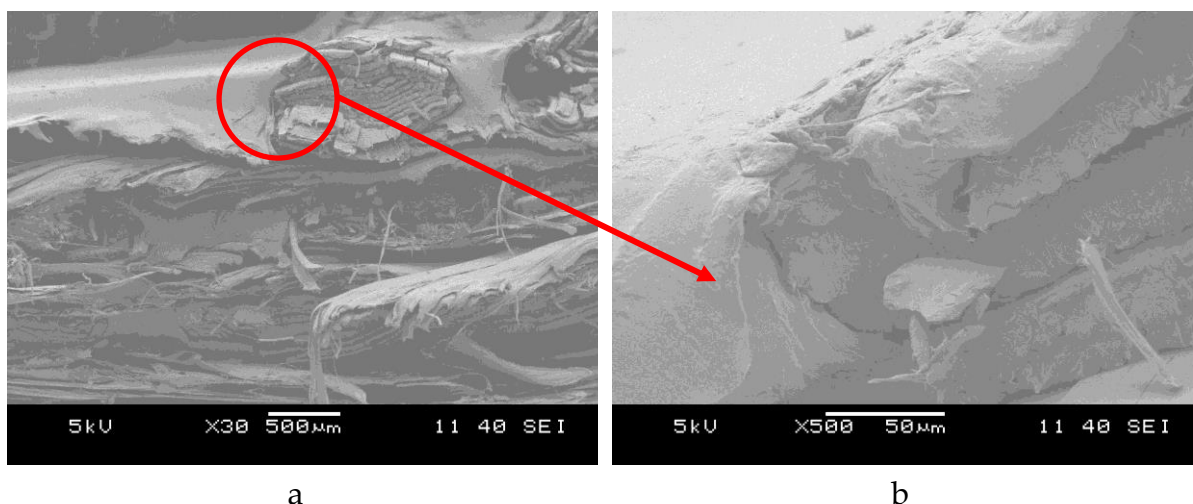
31. ábra: A PP erősítésű cross-ply kompozitokról készült SEM-felvételek

A PP/TiO₂ erősítésű UD-kompozitokról készült SEM-felvételeket a 32. ábra mutatja. Itt is megfigyelhető, hogy a zsinetek beágyazottsága a PP-zsinetekhez hasonlóan jó minőségű, nagyobb nagyításon továbbá látható, hogy az adhézió itt is viszonylag gyenge. Ezekből a megállapításokból következik, hogy a zsineg TiO₂-vel való erősítése nem befolyásolja jelentős mértékben a zsinetek beágyazhatóságát.



32. ábra: A PP/TiO₂ erősítésű UD-kompozitokról készült SEM-felvételek (a és c: vágási felület, b és d: töretfelület)

A PP/TiO₂ erősítésű cross-ply kompozitokról készült SEM-felvételeket a 33. ábra mutatja. Itt is megfigyelhető, hogy a PP-erősítésű kompozitokhoz hasonlóan a zsinegek beágyazottsága lánc- és keresztirányban megfelelő. Emellett nagyobb nagyításban (33. ábra/b) megfigyelhető, hogy a sodrás által nyújtott strukturált felület valóban lehetővé teszi, hogy a mátrix a fibrillált szalagrészek közé jusson, ezáltal egy jobb kapcsolatot tudjon azzal kialakítani, mint egy sima felületű szalaggal.



33. ábra: A PP/TiO₂ erősítésű cross-ply kompozitokról készült SEM-felvételek

4.3.2. Szakítóvizsgálat

A szakítóvizsgálatok eredményeit az 6. táblázat tartalmazza, a jellemző szakítógörbét a 34. ábra mutatja.

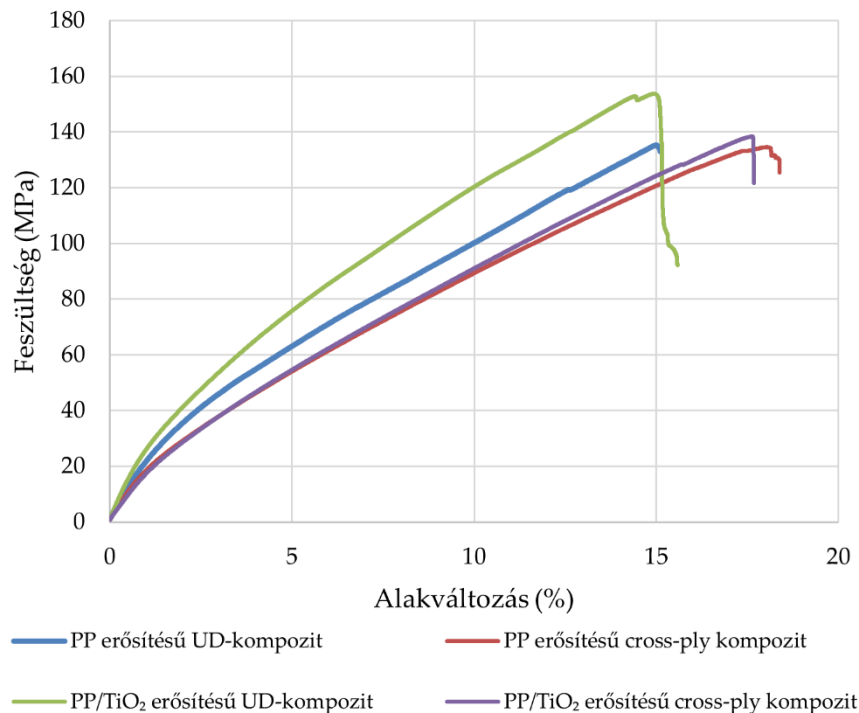
Az eredményekből látható, hogy mindkét erősítőanyag esetén a cross-ply struktúra kisebb merevséget és szakítószilárdságot nyújt az unidirekcionálisnál, mivel a szövés hiányában a keresztirányban álló zsinegek a szakítás során nem vesznek részt a teherviselésben, hanem hibahelyként funkcionálnak; azonban ezek a kompozitok hasonló szilárdsági jellemzőkkel rendelkeznek két irányban, szemben az unidirekcionális erősítésű kompozitokkal.

Emellett megfigyelhető, hogy a PP/TiO₂-erősítésű kompozitok minden téren jobban teljesítenek, mint a PP-erősítésűek, jóval nagyobb a rugalmassági modulusuk, a maximális feszültségük és a szakadási nyúlásuk. Ez visszavezethető a zsinegek jobb szilárdsági tulajdonságaira (4.2.3. fejezet), amelyek a megfelelő befoglalás miatt a kompozitban is érvényesülni tudtak.

A szakítóvizsgálati töretfelületekről készített SEM-felvételeken (pl. 30. ábra/b és d) megfigyelhető, hogy a kompozitokra jellemző tönkremenetel a szálszakadás volt, ugyanakkor némi száلكihúzódas is megfigyelhető néhány helyen.

Kompozit erősítőanyaga		Rugalmassági modulus (MPa)	Maximális feszültség (MPa)	Szakadási nyúlás (%)
PP	UD	2545 ± 120	149 ± 9	15,2 ± 1,7
	Cross-ply	2158 ± 214	126 ± 9	15,4 ± 0,5
PP/TiO ₂	UD	3300 ± 305	160 ± 33	16,2 ± 1,3
	Cross-ply	1748 ± 35	133 ± 4	16,3 ± 0,8

6. táblázat: A szakítóvizsgálatok eredményei



34. ábra: A kompozitokra jellemző szakítógörbék

4.3.3. Ejtősúlyos vizsgálatok

Az ejtősúlyos vizsgálatok eredményeit a 7. táblázat tartalmazza, a becsapódási görbéket a 35. ábra, a jellemző tönkremeneteli képeket a 36. ábra mutatja. Az UD-kompozitok esetén a maximális erő és a perforációs energia az erősítőanyag és a mátrix közötti kapcsolat minőségének összehasonlítására szolgál, ugyanis az unidirekcionális erősítés túlságosan anizotrop egy ilyen több irányú igénybevétel megfelelő felvételére. Az eredményekből az állapítható meg, hogy az eltérő erősítőanyag alkalmazása érdemben nem változtatott sem a maximális erőn, sem pedig a perforációs energián, tehát a TiO₂-vel való társítás valóban nem befolyásolja jelentősen a zsineg és a mátrix kapcsolatának minőségét.

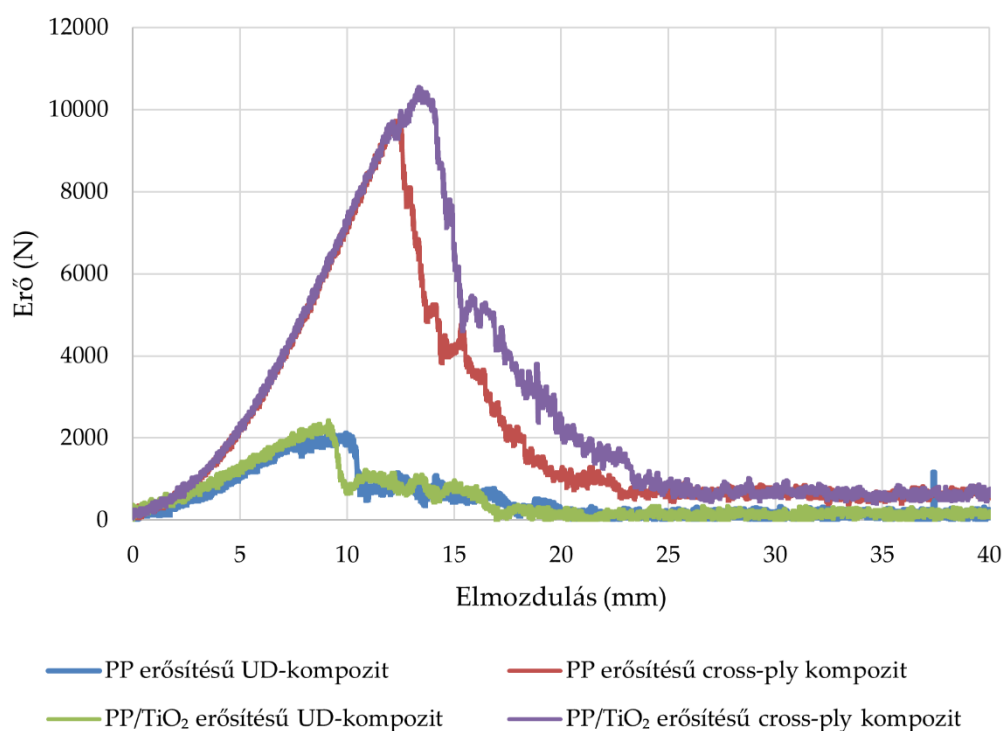
A cross-ply kompozitok esetében a két irányban erősített szerkezet miatt már a kompozitok energiaelnyelésére is lehet következtetni a mért értékekből. Látható, hogy a TiO₂-s zsinegek alkalmazásával jelentősen megnőtt mind a maximális erő, mind pedig a maximális deformáció a zsinegek nagyobb szakítószilárdságának és szakadási nyúlásának köszönhetően, ennek következményeképp pedig növekedett a kompozit által elnyelt energia mennyisége is.

A tönkremeneteli képeken (36. ábra) megfigyelhető, hogy az UD-kompozitok esetében a zsinegek behúzódtak, és a becsapódási pontnál nem szakadtak, hanem kitértek a dárda útjából. A cross-ply kompozitok esetén megfigyelhető, hogy a

jellemző tönkremeneteli forma a szálszakadás, száلكihúzóóás és rétegelválás kombinációja volt, hasonlóan a szakítóvizsgálatoknál tapasztaltakhoz.

Kompozit erősítőanyaga		Maximális erő (N)	Perforációs energia (J/mm)
PP	UD	2218 ± 150	12,9 ± 2,1
	Cross-ply	9685 ± 440	44,9 ± 3,3
PP/TiO ₂	UD	2216 ± 178	13,1 ± 1,9
	Cross-ply	10105 ± 476	49,6 ± 2,8

7. táblázat: Az ejtő súlyos vizsgálatok eredményei



35. ábra: Az egyes kompozitokra jellemző becsapódási görbék



a



b



c



d

36. ábra: Az egyes kompozitokra jellemző tönkremeneteli képek (a: PP UD-erősítés; b: PP cross-ply erősítés; c: PP/TiO₂ UD-erősítés; d: PP/TiO₂ cross-ply erősítés)

5. ÖSSZEFOGLALÁS

5.1. Magyar nyelvű összefoglaló

A diplomamunkám célja önerősített polipropilén kompozitok erősítőanyagának fejlesztése. Ennek első lépése volt orientált polimer szalagok gyártására kísérleti fólianyújtósorral, majd egy laborméretű fibrilláló berendezés tervezése, illetve ennek alkalmazása nyújtott és fibrillált szalagokból zsinegek sodrására, végül pedig az így elkészült zsinegek alkalmazhatóságának vizsgálata önerősített polipropilén kompozit erősítőanyagaként.

A dolgozatomban többféle koncentrációjú talkummal, szén nanocsővel, valamint titán-dioxiddal adalékolt polipropilén kompaundot készítettem el, és vizsgáltam az adalékok hatását a nyújtás függvényében DSC mérésekkel és szakítóvizsgálatokkal. Bemutattam, hogy a referencia PP-hez képest az adalékanyagok növelik a kristályos tulajdonságokat, valamint a kompaundok nyújtás után jobban teljesítettek a PP-nél mind a maximális feszültség, mind a szakadási nyúlás tekintetében. Ezek közül leginkább a TiO_2 -vel készült anyagok emelkedtek ki, köszönhetően a nanoméretű erősítőanyag jó eloszlásának, amivel sikerült kihasználni nagyfokú erősítő képességét.

Ezek után a referencia PP-ből és a 0,5 m%-nyi TiO_2 -t tartalmazó kompaundból készült nyújtott szalagokat a saját tervezésű, moduláris fibrilláló egység segítségével fibrilláltam, majd zsineggé sodroztam az ipari partner segítségével. Az így elkészült zsinegeknek vizsgáltam a relaxációját, amely a fibrillálás során elvégzett hőkezelés miatt elenyésző mértékű volt a nem hőkezelt szalagokhoz képest, valamint a sodrás hatására is csökkent a zsugorodás. Emellett bemutattam, hogy a TiO_2 az általa biztosított finomabb kristályszerkezet révén csökkenti a molekuláris relaxációt. Elektronmikroszkópi felvételeket is készítettem a zsinegekről, melyen a sodrott szalagok szerkezetét mutattam be keresztmetszeti és hosszanti képekkel. Emellett szakítóvizsgálatokkal minősítettem a zsinegeket, amiből megállapítottam, hogy a fejlesztett PP-zsineg szilárdsága lineáris sűrűségre fajlagosítva megegyezik a kereskedelmi forgalomban kapható bálakötöző zsinegekkel, a TiO_2 -t tartalmazó zsineg pedig felülmúlja azokat.

A fejlesztett zsinegeket felhasználtam unidirekcionális és cross-ply erősítésű önerősített polimer kompozit erősítőanyagaként. Az elkészült kompozitot száltartalom és SEM felvételek alapján minősítettem. Ezen kívül szakítóvizsgálatokat és ejtődárdás vizsgálatokat végeztem a kompoziton, ahol bemutattam, hogy a TiO_2 -vel társított zsineg jobb mechanikai és energiaelnyelő tulajdonságokat biztosít a kompozit számára.

5.2. Idegen nyelvű összefoglaló

The aim of my thesis was to develop a reinforcing material for self-reinforced polypropylene composites. The first step was the production of oriented polypropylene tapes with an experimental film drawing line, followed by the design of a laboratory-scale fibrillation device and its application to produce twines from stretched and fibrillated tapes. Finally the testing of the applicability of the twines was carried out as reinforcement for self-reinforced polypropylene composites.

In my thesis, I prepared polypropylene compounds with different concentrations of talc, carbon nanotubes and titanium dioxide and investigated the effect of the additives on drawn tapes by DSC measurements and tensile tests. I have shown that the additives increase the crystalline properties compared to the reference PP and that the compounds performed better than PP after stretching in terms of both maximum stress and elongation at break. The compounds with TiO_2 stood out the most due to the good dispersion of the nano-scale reinforcing material, which allowed us to exploit its high strengthening capacity.

Afterward, the drawn tapes made of reference PP and a compound containing 0,5 wt% TiO_2 were fibrillated using a self-designed modular fibrillation unit and then twisted into yarn with the help of the industrial partner. The resulting twines were tested for relaxation, which was found to be negligible compared to non-heat-treated tapes due to the heat treatment during fibrillation, and also showed reduced shrinkage due to the twisting effect. In addition, I have shown that TiO_2 reduces molecular relaxation through the finer crystal structure it provides. I have also taken SEM images of the twines, showing the structure of the stranded ribbons with cross-sectional and longitudinal images. In addition, I investigated the twines by tensile tests, which showed that the strength of the developed PP-twine, when characterized by linear density, is equivalent to commercially available bale twines and that the twine containing TiO_2 outperforms them.

The developed twines have been used as reinforcement for unidirectional and cross-ply reinforced self-reinforced polymer composites. The prepared composite was qualified by fiber content and SEM images. In addition, tensile tests and instrumented falling-weight tests were performed on the composite, where it was shown that the TiO_2 -filled twine provides better mechanical and energy absorption properties to the composite.

5.3. További megoldásra váró feladatok

A kutatási téma kiegészíthető a fejlesztett kompaundokból gyártott nyújtott szalagok fibrillálásával és sodrásával, ezek közül kiemelten a TiO_2 más koncentrációi lehetnek ígéretesek, illetve érdemes lehet hibrid rendszerek létrehozását vizsgálni. Emellett további adalékanyagok, vagy más polimer mátrix vizsgálata is javasolt. Tovább mélyíthető ezen kívül a kutatási téma a nyújtott szalagok szerkezetének behatóbb vizsgálatával: röntgenvizsgálatokkal és transzmissziós elektronmikroszkópiával tovább elemezhető az orientált molekulaszerkezet.

6. FELHASZNÁLT FORRÁSOK

- [1] Fu S. Y., Lauke B., Mäder E., Yue C. Y., Hu X.: Tensile properties of short-glass-fiber- and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **31**, 1117–1125 (2000).
- [2] Kmetty Á., Bárány T., Karger-Kocsis J.: Self-reinforced polymeric materials: A review. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, **35**, 1288–1310 (2010).
- [3] I. M. Ward: *Structure and properties of oriented polymers*. Springer Science and Business Media, Dordrecht, (1997).
- [4] Dees J. R., Spruiell J. E.: Structure development during melt spinning of linear polyethylene fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, **18**, 1053–1078 (1974).
- [5] Bigg D. M.: Mechanical property enhancement of semicrystalline polymers—A review. *Polymer Engineering & Science*, **28**, 830–841 (1988).
- [6] Aharoni S. M., Sibilía J. P.: On the conformational behavior and solid-state extrudability of crystalline polymers. *Polymer Engineering and Science*, **19**, 450–455 (1979).
- [7] Karger-Kocsis J.: *Polypropylene Structure, blends and Composites: Volume 2 Copolymers and Blends*. Springer Science & Business Media, Dordrecht, (1995).
- [8] Wibbeke A., Schöppner V.: Comparison of stretched polycarbonate films produced on a stretching line and a stretching frame. *Polymer Engineering and Science*, **54**, 1848–1857 (2014).
- [9] Schimanski T.: High-performance polypropylene structures for eco-friendly, fully recyclable composites. *Technische Universiteit Eindhoven*, (2002).
- [10] Alcock B., Cabrera N. O., Barkoula N. M., Peijs T.: The effect of processing conditions on the mechanical properties and thermal stability of highly oriented PP tapes. *European Polymer Journal*, **45**, 2878–2894 (2009).
- [11] Hine P. J., Ward I. M., Teckoe J.: The hot compaction of woven polypropylene tapes. *Journal of Materials Science*, **33** (1998).
- [12] Gupta V. B.: Heat setting. *Journal of Applied Polymer Science*, **83**, 586–609 (2001).
- [13] Pawlak A., Galeski A.: Plastic deformation of crystalline polymers: The role of cavitation and crystal plasticity. *Macromolecules*, **38**, 9688–9697 (2005).
- [14] Nash J. L.: Biaxially oriented polypropylene film in power capacitors. *Polymer Engineering and Science*, **28**, 862–870 (1988).
- [15] Lin Y., Hiltner A., Baer E.: Nanolayer enhancement of biaxially oriented polypropylene film for increased gas barrier. *Polymer*, **51**, 5807–5814 (2010).
- [16] Uejo H., Hoshino S.: Structure of biaxially oriented polypropylene film. *Journal of Applied Polymer Science*, **14**, 317–328 (1970).
- [17] Yamada K., Kamezawa M., Takayanagi M.: Relationship between orientation of amorphous chains and modulus in highly oriented polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, **26**, 49–60 (1981).

- [18] Peterlin A.: Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene. *Journal of Materials Science* 1971 6:6, **6**, 490–508 (1971).
- [19] Kraessig H.: Film to fiber technology. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, **12**, 321–410 (1977).
- [20] Czvikovszky T., Mészáros L., Toldy A.: A fenntartható fejlődés technológiái. (2019).
- [21] Koo J.: *Fundamentals, Properties, and Applications of Polymer Nanocomposites*. Cambridge University Press, Cambridge, (2016).
- [22] Giannelis E. P.: Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Advanced Materials*, **8**, 29–35 (1996).
- [23] Uddin F.: Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, **39**, 2804–2814 (2008).
- [24] Anzar N., Hasan R., Tyagi M., Yadav N., Narang J.: Carbon nanotube - A review on Synthesis, Properties and plethora of applications in the field of biomedical science. *Sensors International*, **1**, 100003 (2020).
- [25] Ciselli P., Wang Z., Peijs T.: Reinforcing potential of carbon nanotubes in oriented polymer fibres. *Materials Technology*, **22**, 10–21 (2007).
- [26] Karger-Kocsis J., Kmetty Á., Lendvai L., Drakopoulos S. X., Bárány T.: Water-assisted production of thermoplastic nanocomposites: A review. *Materials*, **8**, 72–95 (2015).
- [27] Xie X. L., Mai Y. W., Zhou X. P.: Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Materials Science and Engineering R: Reports*, **49**, 89–112 (2005).
- [28] Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R. E.: Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. *The Journal of Composite Materials*, **40**, 1511–1575 (2006).
- [29] Gordeyev S. A., Ferreira J. A., Bernardo C. A., Ward I. M.: A promising conductive material: highly oriented polypropylene filled with short vapour-grown carbon fibres. *Materials Letters*, **51**, 32–36 (2001).
- [30] Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J. M., Dubois P.: New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **63**, 100–125 (2009).
- [31] Kausar A.: Holistic analysis of nanocomposites of carbon nanotube with polypropylene. *Materials Research Innovations*, **25**, 186–197 (2021).
- [32] Bikiaris D.: Microstructure and properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites. *Materials*, **3**, 2884–2946 (2010).
- [33] Pötschke P., Mothes F., Krause B., Voit B.: Melt-mixed PP/MWCNT composites: Influence of CNT incorporation strategy and matrix viscosity on filler dispersion

and electrical resistivity. *Polymers*, **11**, 189 (2019).

- [34] Mičušík M., Omastová M., Krupa I., Prokeš J., Pissis P., Logakis E., Pandis C., Pötschke P., Pionteck J.: A comparative study on the electrical and mechanical behaviour of multi-walled carbon nanotube composites prepared by diluting a masterbatch with various types of polypropylenes. *Journal of Applied Polymer Science*, **113**, 2536–2551 (2009).
- [35] Zhong J., Isayev A. I., Huang K.: Influence of ultrasonic treatment in PP/CNT composites using masterbatch dilution method. *Polymer*, **55**, 1745–1755 (2014).
- [36] Kang X., Liu S., Dai Z., He Y., Song X., Tan Z.: Titanium Dioxide: From Engineering to Applications. *Catalysts* 2019, Vol. 9, Page 191, **9**, 191 (2019).
- [37] Liu G., Wang H., Wang M., Liu W., Anugrah Ardhi R. E., Zou D., Lee J. K.: Study on a stretchable, fiber-shaped, and TiO₂ nanowire array-based dye-sensitized solar cell with electrochemical impedance spectroscopy method. *Electrochimica Acta*, **267**, 34–40 (2018).
- [38] Zhong R., Zhang Z., Yi H., Zeng L., Tang C., Huang L., Gu M.: Covalently bonded 2D/2D O-g-C₃N₄/TiO₂ heterojunction for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, **237**, 1130–1138 (2018).
- [39] Gupta B., Poudel B. K., Ruttala H. B., Regmi S., Pathak S., Gautam M., Jin S. G., Jeong J. H., Choi H. G., Ku S. K., Yong C. S., Kim J. O.: Hyaluronic acid-capped compact silica-supported mesoporous titania nanoparticles for ligand-directed delivery of doxorubicin. *Acta Biomaterialia*, **80**, 364–377 (2018).
- [40] Mikešová J., Šlouf M., Gohs U., Popelková D., Vacková T., Vu N. H., Kratochvíl J., Zhigunov A.: Nanocomposites of polypropylene/titanate nanotubes: morphology, nucleation effects of nanoparticles and properties. *Polymer Bulletin* 2014 71:4, **71**, 795–818 (2014).
- [41] Nakayama N., Hayashi T.: Preparation and characterization of poly(l-lactic acid)/TiO₂ nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability. *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 1255–1264 (2007).
- [42] Kubacka A., Ferrer M., Cerrada M. L., Serrano C., Sánchez-Chaves M., Fernández-García M., de Andrés A., Riobóo R. J. J., Fernández-Martín F., Fernández-García M.: Boosting TiO₂-anatase antimicrobial activity: Polymer-oxide thin films. *Applied Catalysis B: Environmental*, **89**, 441–447 (2009).
- [43] Panaitescu D. M., Radovici C., Ghiurea M., Paven H., Iorga M. D.: Influence of Rutile and Anatase TiO₂ Nanoparticles on Polyethylene Properties. <https://doi.org/10.1080/03602559.2010.531431>, **50**, 196–202 (2011).
- [44] Dorigato A., Pegoretti A.: Biodegradable single-polymer composites from polyvinyl alcohol. *Colloid and Polymer Science*, **290**, 359–370 (2012).
- [45] Peijs T.: Composites for recyclability. *Materials Today*, **6**, 30–35 (2003).
- [46] Ward I. M., Hine P. J.: The science and technology of hot compaction. *Polymer*,

- 45, 1413–1427 (2004).
- [47] T. Bárány, J. Karger-Kocsis T. C.: Development and characterization of self-reinforced poly(propylene) composites: carded mat reinforcement. *Polymers for Advanced Technologies*, **17**, 818–824 (2006).
 - [48] Bárány T., Izer A., Czigány T.: High performance self-reinforced polypropylene composites. *Materials Science Forum*, **537–538**, 121–128 (2007).
 - [49] Bárány T., Izer A., Czigány T.: On consolidation of self-reinforced polypropylene composites. *Plastics, Rubber and Composites*, **35**, 375–379 (2006).
 - [50] Kim K. J., Yu W. R., Harrison P.: Optimum consolidation of self-reinforced polypropylene composite and its time-dependent deformation behavior. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **39**, 1597–1605 (2008).
 - [51] Cabrera N., Alcock B., Loos J., Peijs T.: Processing of all-polypropylene composites for ultimate recyclability. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, **218**, 145–155 (2004).
 - [52] Agrawal S., Singh K. K., Sarkar P. K.: Impact damage on fibre-reinforced polymer matrix composite - A review. *Journal of Composite Materials*, **48**, 317–332 (2014).
 - [53] Alcock B., Cabrera N. O., Barkoula N. M., Peijs T.: Low velocity impact performance of recyclable all-polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, **66**, 1724–1737 (2006).
 - [54] Yang Y., Boom R., Irion B., van Heerden D. J., Kuiper P., de Wit H.: Recycling of composite materials. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **51**, 53–68 (2012).
 - [55] Gucma M., Bryll K., Gawdzinska K., Przetakiewicz W., Piesowicz E.: Technology of single polymer polyester composites and proposals for their recycling. *Scientific Journals of the Maritime University of Szczecin-Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej W Szczecinie*, **44**, 14–18 (2015).
 - [56] Kmetty Á., Bárány T., Karger-Kocsis J.: Injection moulded all-polypropylene composites composed of polypropylene fibre and polypropylene based thermoplastic elastomer. *Composites Science and Technology*, **73**, 72–80 (2012).
 - [57] Gee D. R., Melia T. P.: Thermal properties of melt and solution crystallized isotactic polypropylene. *Die Makromolekulare Chemie*, **132**, 195–201 (1970).
 - [58] Zhang S., Minus M. L., Zhu L., Wong C.-P., Kumar S.: Polymer transcrystallinity induced by carbon nanotubes. (2008).