

# Mikromechanikai deformációs folyamatok társított polimerekben

RENNER Károly,<sup>a,b,\*</sup> MÓCZÓ János<sup>a,b</sup> és PUKÁNSZKY Béla<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>MTA KK AKI Alkalmazott Polimer Fizika-Kémiai Osztály, Pusztaszeri út 59-67, 1025 Budapest, Magyarország

<sup>b</sup>BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Műegyetem rkp. 3, 1111 Budapest, Magyarország

## 1. Bevezetés

A műanyagok életünk szerves részét képezik, mindennap találkozhatunk velük, rendszeresen használjuk őket otthon és munkahelyünkön egyaránt. A műanyagok gyártása és felhasználása töretlenül növekszik szerte a világon. Különösen fontos ez figyelembe véve, hogy a hagyományos szerkezeti anyagok felhasználása évről évre alig változik.

Míg a fejlett Nyugat-európai országokban az egy főre eső műanyag-felhasználás eléri a 150 kg-ot, addig hazánkban ez az érték alig több, mint 65 kg/fő. A legfontosabb növekvő piacokat Kelet-Európa és Délkelet-Ázsia jelenti, így az egy főre jutó műanyag-felhasználás növekedés mellett ez a tényező is nagyban befolyásolja a magyar műanyagipar helyzetét és jövőjét.

A felhasznált műanyagok közel 80 %-át a tömegműanyagok teszik ki, a polietilén (PE), a polipropilén (PP), a PVC és a polisztirol (PS). Új polimerek előállítása bonyolult polimerizációs reakciók segítségével lehetséges, ipari mennyiségben való előállításukhoz üzem létrehozása szükséges, aminek beruházási költsége nagyon magas lehet.

Új polimerizációs technológia kifejlesztése helyett társítással rendkívül gyorsan és kis értékű beruházás segítségével, esetenként néhány hónap alatt hozható létre egy új műanyag. A társító komponensnek alapján három csoportot különböztetünk meg: a töltőanyagot tartalmazó polimereket, a polimer keverékeket és a szálerősítésű kompozitokat. Ilyen társított polimer rendszer például a kerti bútor, a személygépkocsi lökhárítója, a telefon vagy a számítógép monitorának háza, a Forma 1-es autó karosszéria elemei vagy a repülőgépek számos alkatrésze. A társítás célja jobb tulajdonságokkal rendelkező, esetenként olcsó anyagok előállítása, melyek maximálisan kielégítik az alkalmazási terület által támasztott követelményeket.

## 2. Mikromechanikai folyamatok

### 2.1. Társított rendszerek

A társító anyagokat gyakran a mátrix polimerrel összemérhető mennyiségben adagolják. Az esetek többségében a társított polimerek szerkezete heterogén, általában többkomponensű, többfázisú anyagok. Jó példa erre az előző bekezdésben említett lökhárító. Ezt gyakran, de nem mindig, módosított polipropilénből készítik, a mátrix polimer töltőanyagot és elasztomert tartalmaz a merevség

valamint az ütésállóság egyidejű növelése érdekében. A társítás következtében tehát egy háromkomponensű (PP, töltőanyag, elasztomer) és négyfázisú (PP kristályos és amorf fázis, töltőanyag, elasztomer) anyag jön létre. A kialakuló szerkezet változatosságát tovább növeli anizotrop társító illetve erősítő anyag alkalmazása, melynek egységei (részeszkék, szálak) a feldolgozási eljárástól függően rendeződnek, orientálódnak.

### 2.2. Folyamatok, típusok

Bár az eltérő heterogén polimer rendszerek sok szempontból különböznek egymástól, tulajdonságaikat lényegében ugyanaz a négy tényező határozza meg: a komponensek jellemzői, az összetétel, a határfelületi kölcsönhatások és a szerkezet.<sup>1</sup> Az utóbbi kettő különösen fontos, gyakran meghatározó. Ezekben az anyagokban külső feszültség hatására a heterogenitások környezetében feszültségkoncentráció alakul ki, s ennek következményeként lokális mikromechanikai deformációk mennek végbe.<sup>2</sup> Ezek a mikromechanikai deformációs folyamatok a terhelés során az anyag tönkremeneteléhez vezetnek, így nagyban meghatározzák az anyag makroszkopikus tulajdonságait is. A heterogén rendszerekben bekövetkező leggyakoribb mikromechanikai deformációs folyamatok a nyírási folyás, a mikrorepedezés, a határfelületek elválása és a kavitáció. Nyírási folyásnak nevezzük kristályos egységek vagy molekulakötegek elmozdulását, elcsúszását; az ilyen jellegű deformációt nem kíséri térfogatváltozás.<sup>3</sup> A mikrorepedezés során repedések alakulnak ki, amelyek széleit többszörösen megnyúlt polimer szálak kötik össze. Ez a deformációs folyamat az ütésálló polisztirolra jellemző és térfogat növekedéssel jár.<sup>3</sup> A határfelületek elválása a töltőanyagot tartalmazó polimerek jellemző deformációs mechanizmusa, ekkor a töltőanyag pórusain üregek alakulnak ki<sup>4</sup>. A kavitáció az elasztomerrel módosított polimerekben következik be, amennyiben a mátrix és az elasztomer között az adhézió megfelelő. Az elasztomerben a deformáció hatására nagy negatív hidrosztatikus feszültségek alakulnak ki, ami az elasztomer kohéziós szakadását eredményezi és üreg képződik az elasztomeren belül<sup>3</sup>. A mikromechanikai deformációs folyamatok jellege és mértéke határozza meg a műanyag makroszkopikus jellemzőit. Ugyancsak fontos a szerkezet szerepe az anizotrop társító anyagot tartalmazó műanyagokban, ezek tulajdonságait gyakorlatilag a társító illetve erősítő anyag orientációja határozza meg. A szerkezet mellett a határfelületi kölcsönhatások meghatározzák a külső terhelés hatására bekövetkező deformációs folyamatokat, és így a műanyag makroszkopikus tulajdonságait is.

\* Tel.: (06-1) 463-2479 ; fax: (06-1) 463-3474 ; e-mail: krenner@mail.bme.hu

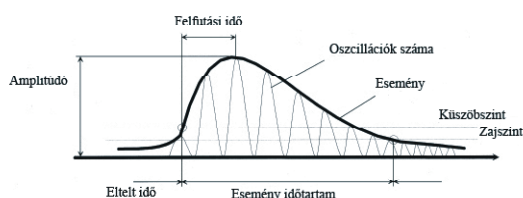
### 3. Mikromechanikai deformációs folyamatok vizsgálata

A társított és erősített műanyagok szerkezete gyakorlatilag mindig heterogén, egy mátrixban elméletileg egyenletesen diszpergált részecskékből állnak. A heterogenitás (töltőanyag szemcse, diszpergált polimer) mérete a mikrométer tartományába esik és ilyen az erősítő szálak átmérője is. A szálak hossza általában lényegesen nagyobb, néhány tized millimétertől (rövidszál-erősítésű műszaki műanyagok) gyakorlatilag a végtelenig terjedhet, azaz összemérhető lehet a tárgy méreteivel (végtelenszál-erősítésű kompozit). Mivel a mátrix és a társító anyag rugalmas jellemzői általában különböznek egymástól, külső terhelés hatására inhomogén feszültségtér alakul ki a heterogenitás környezetében. A külső erő és a tárgy keresztmetszete által meghatározott átlagos feszültséghez viszonyítva lényegesen nagyobb feszültség-maximumok is kialakulhatnak. Egy polimer mátrixba ágyazott merev részecske körül kialakuló feszültség az átlagos érték közel kétszerese.<sup>4</sup>

#### 3.1. Akusztikus emisszió

Az akusztikus emisszió módszerét egyre sűrűbben használják heterogén polimer rendszerek mikromechanikai deformációs folyamatainak vizsgálatára, különösen szálerősítésű kompozitok esetében.<sup>5-7</sup> Az ilyen kompozitok deformációja során a nagy amplitúdójú jelek könnyen detektálhatóak és a fő deformációs és/vagy tönkremeneteli mechanizmus a legtöbb esetben azonosítható a jelek amplitúdójának vagy frekvenciájának analizálásával. Rendszerint a határfelületek elválása, szál-kihúzóadás, és száltördelődés a fő összetevői a deformációs folyamatnak. Töltőanyagot tartalmazó kompozitok esetén lényegesen kisebb amplitúdójú jelek várhatók és a lokális deformációs folyamat meghatározása bonyolult. Az irodalomban csak néhány vizsgálat található, amely a töltőanyagot tartalmazó polimerek akusztikus emissziós jelenségeivel foglalkozik.<sup>8-12</sup>

Deformáció, pontosabban igénybevétel (mechanikai és termikus) során az anyagban fellépő feszültségek hatására bekövetkező változások az anyag szerkezetére jellemző hangeffektussal járnak. Az anyag típusától függően a kibocsátott hang frekvenciája az infrahang ( $10^{-2}$ -1 Hz) tartományától, a hallható hang (1-20000 Hz) tartományán keresztül az ultrahang tartományig (>20 kHz) terjedhet. A kibocsátott hang fémeknél és műanyagoknál az ultrahang tartományba esik. Az akusztikus emissziós vizsgálat célja, hogy az anyagban keletkező hanghatás révén a kíváltó



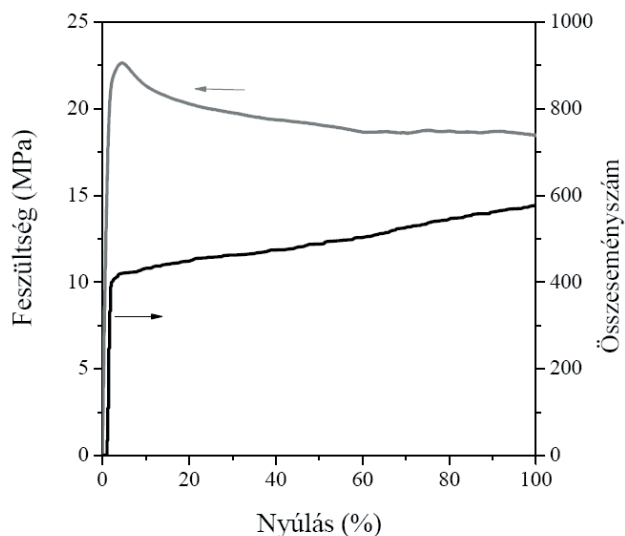
1. Ábra. Tipikus kitérés-szerű akusztikus emissziós jel.<sup>12</sup>

jelenséget minél pontosabban azonosítsuk. Az igénybevétel során kibocsátott hang időbeli lefolyása szerint lehet kitérés-szerű, illetve folyamatos jel. Kitéréses akusztikus emisszió jelenik meg, ha repedéscsúcsok vagy egyéb hibahelyek mozgása játszódik le. Jellemzője a jel meredek

felfutása és exponenciális lecsengése. A jel oszcilláló jellege tájékoztatást ad a hibahely növekedési intenzitásáról.

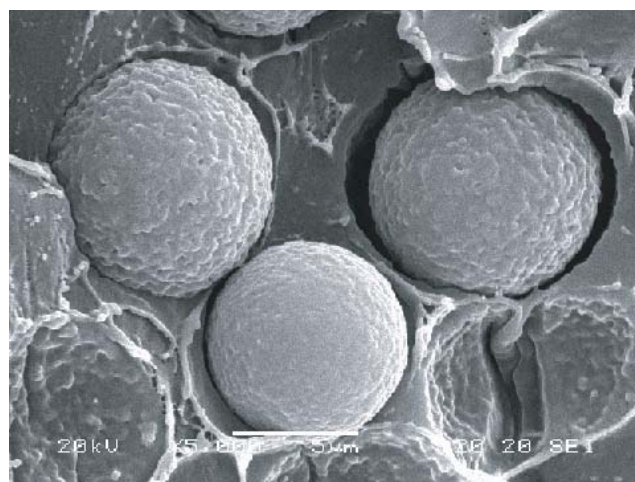
#### 3.2. Modell kísérletek

A határfelületek elválása a heterogén polimer rendszerekben leggyakrabban jelentkező mikromechanikai deformációs folyamat, különösen igaz ez, ha gyenge a mátrix és a töltőanyag közötti kölcsönhatás. A fenti folyamat nagyon jól nyomon követhető az akusztikus emisszió segítségével, a töltőanyag és a mátrix határfelületének elválásakor az anyagban a terhelés hatására addig tárolt rugalmas energia felszabadul és ez rezgésként jelentkezik az anyagban.



2. Ábra. Térhálós PMMA – PP kompozit akusztikus emissziós mérési eredménye.

A határfelületek elválást modell kompozitokon akusztikus emisszió segítségével vizsgáltuk. PP mátrixba kontrollált szemcseméretű térhálós poli(metil-metakrilát) töltőanyagot kevertünk, majd a kompozitokból szakító próbatesteket készítettünk. A szakítóvizsgálat közben detektált jelek számát a nyúlás függvényében ábrázolva (2. ábra) megállapíthatjuk, hogy milyen deformáció tartományban és milyen feszültség mellett zajlanak az emisszióval járó



3. Ábra. Térhálós PMMA – PP kompozit törési felületéről készült SEM felvétel.

folyamatok. Az úgynevezett összeseményszám görbe alakja is felvilágosítást adhat arról, hogy terhelés alatt mi lesz a domináló deformációs folyamat. A fent bemutatott lépcsőszerű görbe a határfelületek elválására jellemző, viszonylag szűk deformáció és feszültség tartományban játszódik le a folyamat, majd a határfelületek elválása után már csak plasztikus deformáció – a keletkezett üregek növekedése – történik, ami nem jár emisszióval. Ez jól látható a 3. ábrán is, ahol egy ilyen kompozit pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) készült felvételét mutatjuk be. A mátrix határfelülete láthatóan elvált a töltőanyag felületétől, ami nagymértékű deformációnál jól nyomon követhető.

### 3.3. Érdekesség

Az előző bekezdésben leírt folyamatok vizsgálata nem öncélú, mint már említettük a társítóanyagot tartalmazó rendszerek leggyakoribb domináló mikromechanikai deformációs folyamata a határfelületek elválása. Néhány esetben ez jelentősen befolyásolja a műanyag mechanikai tulajdonságait, a bevezetésben említett kerti székek esetén is az elválás vezet a termék tönkremeneteléhez. Különleges felhasználási területeken pontosan ez a folyamat teszi lehetővé, hogy a termék előnyös tulajdonságait kihasználhassuk. A lélegző fóliák esetében – amelyeket a babapelenkában is alkalmaznak – a gyártás során nagymértékű nyújtást alkalmaznak, mely elősegíti az elválás lejátszódását, így üregek kialakulását a fólián belül. A komponensek tulajdonságai és a feldolgozási paraméterek jó megválasztása így lehetővé teszi olyan pólusméretű fólia kialakítását, amin keresztül a vízgőz és a különböző gázok távozni tudnak, viszont a fólia a nedvességet már visszatartja.

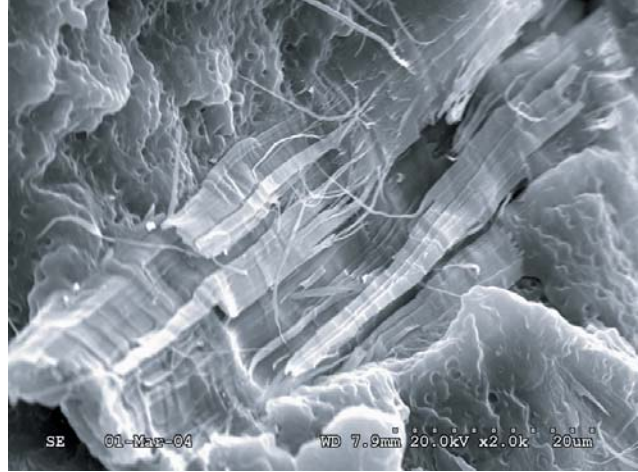


4. Ábra. Lélegző fólia keresztmetszetéről készült SEM felvétel.

### 3.4. Faliszt töltőanyagot tartalmazó kompozitok

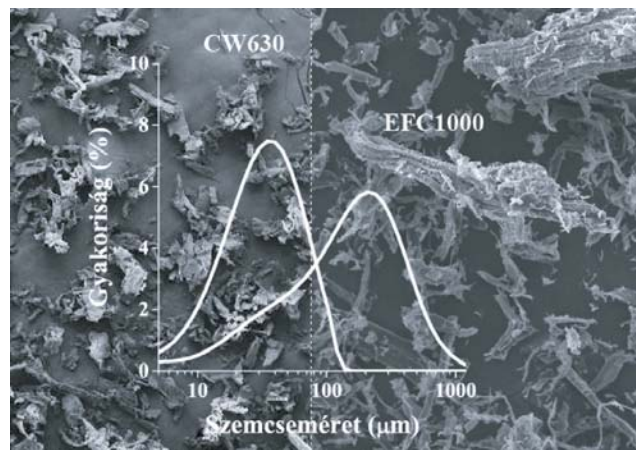
Hasonlóan az élet más területeihez, a társított és erősített műanyagok fejlesztése során újabb és újabb kérdések merülnek fel, amelyek elősegítik az új anyagok megjelenését. A környezetvédelem különös figyelmet szentel a műanyagoknak, sokan a műanyag csomagolóanyagokat tartják a környezetszennyezés egyik fő okának. Ez, és a megújuló energiaforrások iránti növekvő igény vezetett az úgynevezett faliszt-polimer kompozitok (wood-plastic

composites, WPC) fejlesztéséhez illetve elterjedéséhez. Ezekben a kompozitokban az egyik komponens mindig valamilyen megújuló energiaforrásból származik, legtöbbször faipari hulladék, esetenként kukoricamaghéj, de akár rizsmag héja is lehet, jellemzően az adott terület mezőgazdasági szokásaira.



5. Ábra. A nagy szemcseméretű faliszt töltőanyag törése a jellemző mikromechanikai deformációs folyamat.

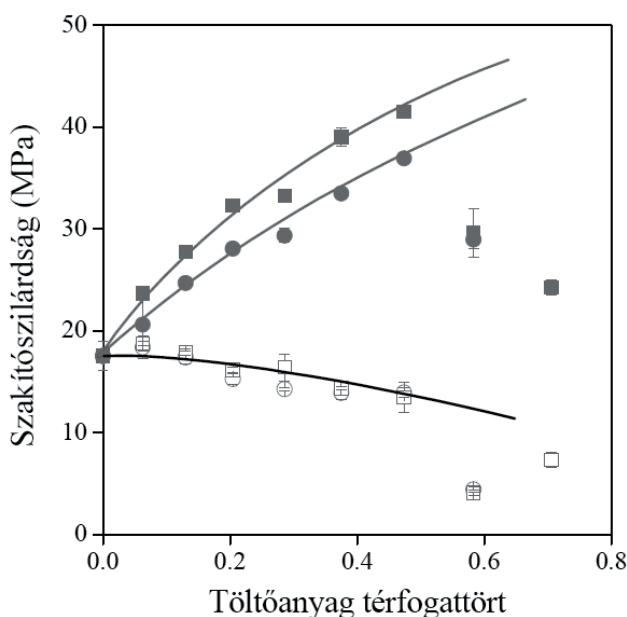
Legnagyobb felhasználási területe ezeknek a faliszt erősítésű műanyagoknak az építőipar, általában valamilyen szerkezeti anyagként alkalmazzák őket (ablakprofil, padló, burkolat), ezért fontos a mechanikai tulajdonságaik jellemzése. Korábbi vizsgálatok<sup>13,14</sup> igazolták, hogy a nagy szemcseméretű töltőanyagot tartalmazó kompozitok esetén a jellemző deformációs folyamat a terhelés irányától függően a faliszt szálak kihúzódása illetve a töltőanyag szemcse törése (5. ábra). Vizsgálati eredményeink alapján úgy gondoltuk, hogy kisebb töltőanyag szemcsék alkalmazása esetén a szemcsék törése kevésbé játszódhat le, így jobb mechanikai tulajdonságok érhetőek el. Vizsgálataink során két eltérő szemcseméretű faliszt töltőanyagot kevertünk PP mátrixba.



6. Ábra. Eltérő szemcseméretű faliszt töltőanyagok szemcseméret eloszlása és SEM felvétele.

A 6. ábrán az alkalmazott töltőanyagok szemcseméret eloszlását ábrázoltuk. A kis szemcseméretű faliszt (CW630 jelű) szemcseméret eloszlása szűkebb tartományt fed le, a

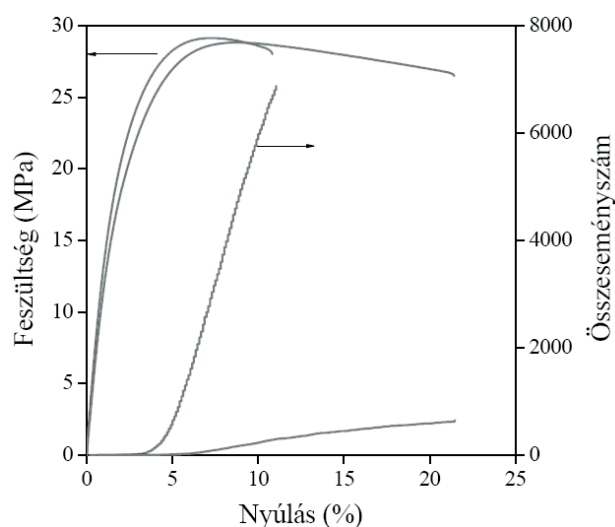
nagyobb szemcseméretű (EFC1000) töltőanyag szemcséi között akár milliméteres szemcséket is találhatunk. Az ábrán látható hogy a két töltőanyag alakja is eltérő, a nagyobb szemcseméretű falisztet hosszabb szálak alkotják. Töltőanyagok alakját az ún. alakú tényezővel szokás jellemezni, ami a szemcsék legnagyobb és legkisebb dimenziójának hányadosa. A nagyobb szemcseméretű faliszt (EFC1000) alakú tényezője 6.7, míg a kis szemcseméretű (CW630) csak 3.5, ez az eltérés a vizsgálatok során később alapvető fontosságú lesz.



7. Ábra. Faliszt töltőanyagot tartalmazó kompozitok szakítószilárdsága a töltőanyagtartalom függvényében (kapcsolóanyaggal: ● CW630, ■ EFC1000; kapcsolóanyag nélkül: ○ CW630, □ EFC1000).

A 7. ábrán két összefüggés figyelhető meg. Az alsó fekete görbe esetén a PP mátrix mellett a kompozit csak töltőanyagot tartalmaz. A faliszt tartalom növekedésével a szakítószilárdság csökken, a kétfajta töltőanyag között nem fedezhető fel lényegi különbség. Ebben az esetben a töltőanyag erősítő hatása nem tud érvényesülni, mivel a mátrix-töltőanyag határfelületen a kölcsönhatás gyenge, így a határfelületek elválása lesz a jellemző deformációs folyamat, és a kompozitok kis terhelés hatására is elszakadnak. Az ilyen falisztet tartalmazó PP kompozitok esetében a töltőanyag és a mátrix jobb adhéziója érdekében valamilyen funkcionális polimert szoktak a kompozitokhoz adagolni. Jelen esetben maleinsav-anhidriddel módosított polipropilént (MAPP) kevertünk a kompozitokhoz. A jobb kölcsönhatás eredményeként a szakítószilárdság növekszik a faliszt tartalom növelésével. Akusztikus emissziós mérésekkel (8. ábra) igazoltuk, hogy a jellemző deformációs folyamat valóban megváltozott a szemcseméret csökkentésével, lényegesen kevesebb jelet detektálhattunk, ami azt mutatja, hogy kevesebb töltőanyag szemcse kihúzódása illetve törése játszódik le terhelés hatására. Az ennek ellenére rosszabb szilárdság a két töltőanyag eltérő alakú tényezőjével magyarázható. A kisebb szemcsék kisebb alakú tényezővel rendelkeznek, így bár a deformáció során maguk a szemcsék nem vagy csak kisebb mértékben törnek, a kisebb alakú tényező miatt csökken az erősítő hatása. A vizsgálatok igazolták, hogy a töltőanyag szemcsemérete

mellett az alakú tényező valamint orientációja és orientáció eloszlása nagymértékben befolyásolja a kompozit tulajdonságait. A szilárdság további növelése csak a fenti tulajdonságok optimalizálásával érhető el.



8. Ábra. Eltérő szemcseméretű 30 térfogatszázalék faliszt töltőanyagot tartalmazó kompozitok szakítási és akusztikus emissziós mérési eredményei (– CW630, – EFC1000).

#### 4. Összefoglalás

A műanyagok jelentős helyet foglalnak el a világ és hazánk gazdasági életében. Egyre több területen alkalmaznak műanyag szerkezeti anyagokat, és egyre szigorúbb követelményeket támasztanak velük szemben. A szerkezeti anyagok jelentős része heterogén többfázisú morfológiával jellemezhető. A szerkezetnek és a határfelületi kölcsönhatásoknak kiemelt szerepe van az ilyen anyagok mikromechanikai deformációs folyamatainak meghatározásában. Ezeknek a folyamatoknak jellege és mértéke határozza meg a műanyag makroszkopikus jellemzőit. Mind világviszonylatban, mind hazánkban ezért lett a kutatás központi kérdése, a szerkezet és a tulajdonság közötti összefüggések és a határfelületi kölcsönhatások vizsgálata. A deformációs folyamatok nyomon követését és azonosítását nagyban megkönnyíti az akusztikus emisszió módszere. A deformáció során kibocsátott jelek az anyagra jellemzőek, így több párhuzamosan lejátszódó folyamat esetén is megállapítható melyik a domináló mechanizmus, ami a kompozit tönkremeneteléhez vezet.

#### Hivatkozások

1. Pukánszky, B.; Turcsányi, B.; and Tüdös, F. *Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites*. Elsevier, New York, **1988**, 467-477.
2. Michler, G. H. *Kunststoff-Mikromechanik. Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen*, Carl Hanser, München **1992**
3. Paul, D. R.; Bucknall, C. B.. *Polymer blends*, Wiley, New York **2000**
4. Vörös, G.; Pukánszky, B. *Composites*, **2001**, 32A, 343-352.
5. Karger-Kocsis, J.; Harmia, T.; Czigány, T. *Compos. Sci. Technol.* **1995**, 54, 287-298.

6. Haselbach, W.; Lauke, B. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 2155-2162.
7. Bohse, J. *Compos. Sci. Technol.* **2000**, *60*, 1213-1226.
8. Kraus, J.; Wilke, W.; Zhuk, A.; Luzinov, I.; Minko, S.; Voronov, A. *J. Mater. Sci.* **1997**, *32*, 4397-4403.
9. Kraus, J.; Wilke, W.; Zhuk, A.; Luzinov, I.; Minko, S.; Voronov, A. *J. Mater. Sci.*, **1997**, *32*, 4405-4410.
10. Minko, S.; Karl, A.; Voronov, A.; Senkovskij, V.; Pomper, T.; Wilke, W.; Malz, H.; Pionteck, J. *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2000**, *14*, 999-1019.
11. Ou, Y.-C.; Yu, Z.-Z.; *Polym. Int.* **1995**, *37*, 113-117.
12. Czigány, T. *Élet és Tudomány*, **2000**, *55*, 461-463.
13. Dányádi, L., Renner, K., Szabó, Z., Nagy, G., Móczó, J., Pukánszky, B. *Polym. Adv. Technol.* **2006**, *17*, 967-974.
14. Dányádi, L., Renner, K., Móczó, J., Pukánszky, B. *Polym. Eng. Sci.* **2007**, *47*, 1246-1255.

### Micromechanical deformation processes in polymers

Particulate filled polymers are used in large quantities in many fields of application. They are extensively applied in the automotive industry as bumpers, various panels and structural components, as well as under hood parts. Garden furniture and household articles are also prepared from them and they are applied in construction as well. In such composites stress concentration develops around the particles under the effect of external load, and the actual stress distribution determines the local micromechanical deformation processes as well as the macroscopic properties of the composites. In particulate filled polymers the dominating deformation mechanism is the separation of the matrix/filler interface, i.e. debonding. The stress necessary to initiate debonding and the extent of void formation depends on the properties of the components, i.e. on the stiffness of the matrix, on the particle size of the filler, and on interfacial adhesion.

Although the theoretical background of debonding is clear, numerous questions remain open. Both the composition dependence of yield stress and SEM micrographs taken from the fracture surfaces of deformed samples prove that the dominating micromechanical deformation process is debonding in most of the studied composites. The fracture surface of such a composite is shown in Fig. 4 in order to support the statement. The debonding

process can be followed also by acoustic emission measurements. Fig. 2 displays a typical emission diagram containing signals of filler/matrix debonding and matrix fracture. The figure indicates that a number of acoustic events occur during the deformation of the investigated composite.

The study of the deformation and failure of PP/wood composites containing wood particles of different sizes and dissimilar adhesion proves that micromechanical deformations change drastically both with decreasing particle size and changing interfacial adhesion. Hardly any change was observed in the mechanical properties of the composites with decreasing particle size, in spite of the drastic modification of the deformation mechanism. The apparently slight influence of particle size on composite strength results from the smaller aspect ratio of the small particles, which indicates that orientation and orientation distribution must have a strong effect on reinforcement. Further improvement in composite strength is possible only through the optimization of particle size, aspect ratio and the inherent strength of wood.

The result obtained by acoustic emission measurements made possible the identification of the characteristic deformation processes of the composite and offered guidelines for further improvement of their properties.