

A kerti széktől az F1 autóig: szerkezet-tulajdonság összefüggések polimer rendszerekben

Pukánszky Béla^{a,b,*}

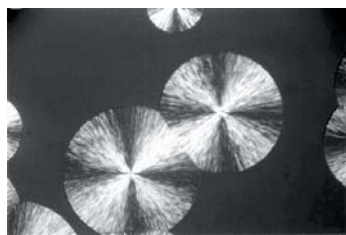
^aMűanyag- és Gumiipari Laboratórium, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 1521 Budapest, Pf. 91

^bMTA KK Anyag- és Környezetkémiai Intézet, 1525 Budapest, Pf. 17

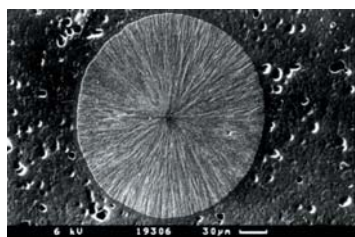
1. Bevezetés

A műanyagok ma már mindennapi életünk nélkülözhetetlen részét képezik, gyakorlatilag nincs az életnek olyan része, ahol ne találkoznánk velük. Egyaránt érvényes ez a megállapítás szakmai tevékenységünkre, szórakozásunkra vagy otthoni feladatainkra. A gépjárművek, gépek, műszerek számos alkatrésze, a sportszerek egy jelentős része, a háztartási gépek, a legtöbb anyag csomagolása többnyire műanyagból készül. Ez a felsorolás csak a tömegműanyagokat és leggyakoribb alkalmazási területeiket érinti anélkül, hogy a különleges tulajdonságú vagy felhasználású műanyagokat, a piezoelektromos, a nemlineáris optikai, a folyadékkristályos polimereket és az egyéb különlegességeket említettük volna.

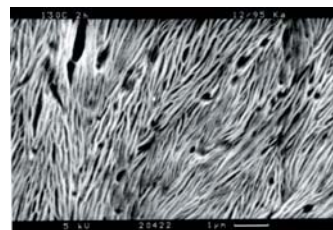
Magyarország műanyag-felhasználása még nem éri el a fejlett országok szintjét, de folyamatosan nő. Jelentős mértékű a műanyag alapanyagok gyártása és a műanyagfeldolgozó ágazat termelési értéke ma már eléri az alapanyag gyártását. A műanyagipar húzóágazat, a vegyipari termelés 30-35 %-át adja és további növekedése várható. Ugyanakkor a műanyagok a legfiatalabb szerkezeti anyagok, viszonylag kevés ismeret áll rendelkezésre velük kapcsolatban, ezért olcsóbb, adott célnak tökéletesebben megfelelő anyagok előállítása érdekében további fejlesztésük elengedhetetlen. Az említett megfigyelés természetesen intenzív kutatást indított meg ezen a területen.



a)



b)



c)

1. Ábra. PP szupermolekuláris szerkezete; a) szferolit (POM), b) szferolit (SEM), c) lamella (SEM).

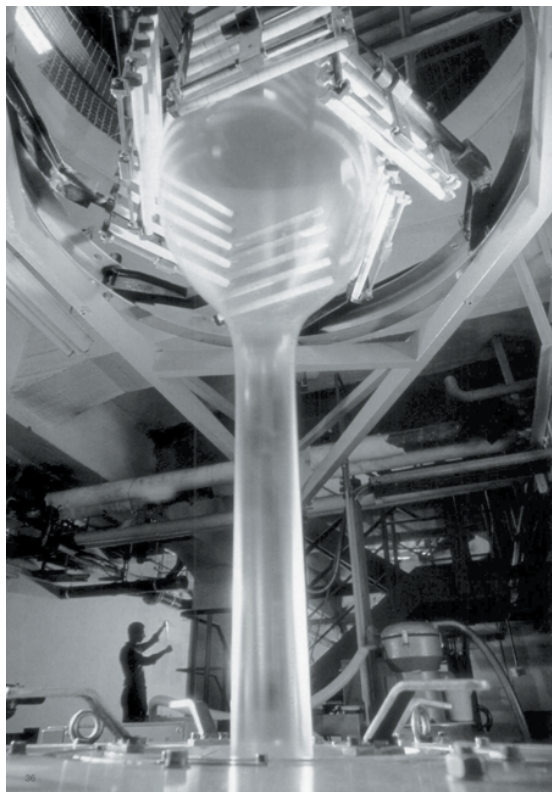
Bár mindennapi életünkben csak néhány műanyaggal találkozunk, a létező polimerek száma rendkívül nagy és egyre nő. Új anyagok létrehozhatók polimerizációval vagy létező műanyagok módosításával. A fejlesztés folyamatos és nagyon intenzív. Természetesen ezen a területen is léteznek népszerű slágertémák, mint például a nano- vagy a bio- előnévvel illetett anyagok, amelyek az érdeklődés középpontjában állnak, a hagyományos területeket, a tömegműanyagok fejlesztését viszont a kutatók többnyire elhanyagolják. Az élet azonban gyakran új problémákat vet fel. Nemrég például kimutatták, hogy az ivóvízvezetéként használt polietilén (PE) cső stabilizálására használt fenolos antioxidánsok beoldódnak az ivóvízbe és nem kizárt, hogy ezek között káros metabolitok is találhatók.

A műanyagok rendkívül bonyolult rendszerek. Ellentétben a kismolekulájú anyagokkal, már az előállítás, a polimerizáció során különböző méretű és szerkezetű molekulák halmaza képződik. A lánc szerkezete nagyon bonyolult lehet még azonos ismétlődő egységekből álló egyszerű polimerek esetén is, tartalmazhat különböző funkciós csoportokat, fej-láb és

láb-láb szerkezeteket, elágazásokat, különböző kiralitású atomokat és egyéb szerkezeti egységeket. A gyakorlatban azonban a polimert szinte soha nem abban a formában használjuk fel, ahogy a reaktorból kikerül, adalékokat, társító anyagokat adunk hozzájuk, ami tovább növeli a keletkező műanyagok választékát. Már a molekuláris szerkezet is elég bonyolult, de a szupermolekuláris képződmények és a társítással létrehozott műanyagok többfázisú szerkezete még tovább növeli a szerkezeti változatosságot, bonyolultabbá teszi a szerkezet-tulajdonság összefüggések megállapítását. Szemléltetésképpen bemutatjuk a polipropilén (PP), mint az egyik legnagyobb mennyiségben használt tömegműanyag szupermolekuláris szerkezetének néhány részletét.¹ Polipropilénből készül például a kerti szék, a legtöbb autó lökhárítója, mosógépalkatrészek és háztartási edények. A PP több sztereospecifikus módosulatban létezik (izotaktikus, szüindiotaktikus, ataktikus), több fajta kristálmódosulata van különböző cellaméretekkkel (α , β , γ), valamint kétfázisú, amorf és kristályos fázisból álló szerkezete többfajta szupermolekuláris képződményből áll. Az 1a. ábrán izoterm körülmények között kristályosított izotaktikus PP

*Pukánszky Béla az MTA levelező tagja 2004. november 16.-án elhangzott székfoglaló előadása alapján összeállítva. Tel.: 463-2015; fax: 463-3474; e-mail: bpukanszky@mail.bme.hu.

szferolitjainak polarizációs optikai mikroszkóppal (POM) készült képét láthatjuk. Az 1b. ábrán egy szferolit szerkezetét látjuk nagyobb nagyításban, míg további nagyítás már a szferolitokat felépítő lamellák szerkezetét is jól mutatja (1c. ábra). És ez az egyik legegyszerűbb tömegműanyag. A PP/elasztomer/töltőanyag kombinációból készült lökhárító háromkomponensű, négyfázisú anyag számos szerkezeti variációval.

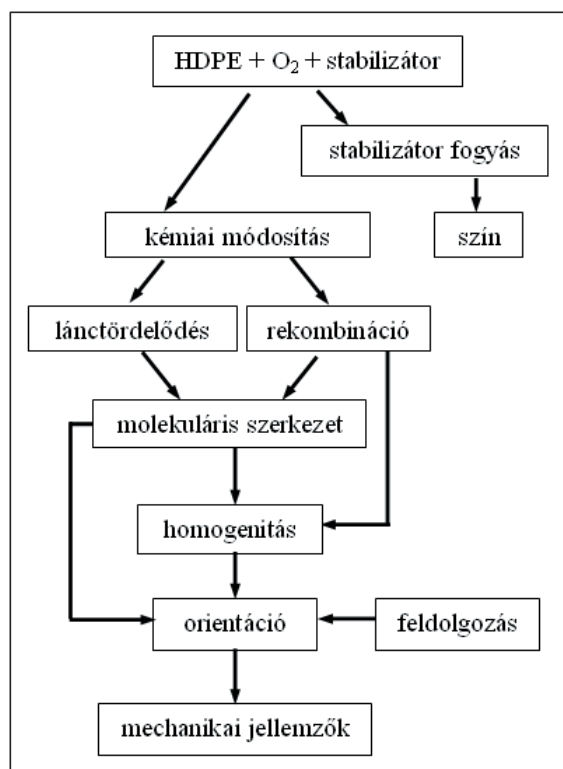


2. Ábra. Agrofólia előállítása extrúzióval.

Mint ahogy más anyagokét is, a műanyagok tulajdonságait is a szerkezet határozza meg. A szerkezet-tulajdonság összefüggések azonban elsősorban bonyolultságuk miatt többnyire nem ismertek. A megfelelő szerkezetű és tulajdonságú anyagokat általában empirikusan, próbálkozással állítják elő. A kutatás célja nagyon gyakran ezeknek az összefüggéseknek a felderítése, hiszen ismeretükben gyorsabban, olcsóbban, jobb tulajdonságú anyagokat lehetne előállítani. Az elmúlt évek során számos, igen gyakran az ipar által felvetett problémával foglalkoztunk. A probléma megoldásában szinte mindig a szerkezet-tulajdonság összefüggések feltárása segített. A feladatok többsége nagyon érdekes volt és a gyakorlati problémák megoldásán túl, elméleti kérdéseket is felvetet. Sokszor az ipari kapcsolat megszűnte, a megbízás lejártá után is folytattuk a munkát és megkíséreltük az összefüggések elméleti hátterét megérteni, mennyiségileg leírni azokat, esetleg modelleket felállítani. Egy ilyen előadás, illetve közlemény keretében lehetetlen az összes problémát ismertetni, ezért csak néhány példán szemléltetem a terület változatosságát, sokszínűségét és a felvetett problémákra általunk kínált megoldásokat.

2. A polietilén degradációja és stabilizálása

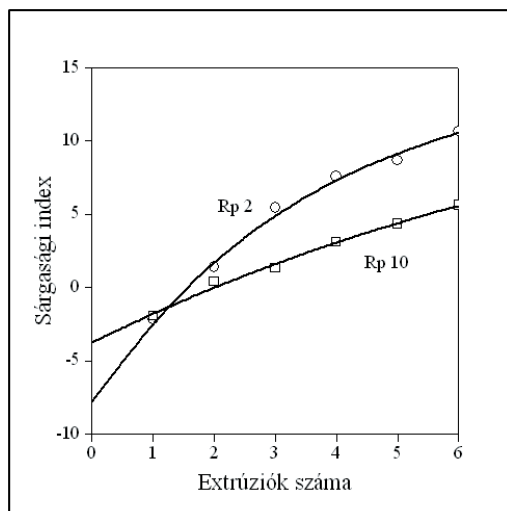
A PP mellett a másik legnagyobb mennyiségben felhasznált tömegműanyag a polietilén. Számos típusa létezik (nagysűrűségű, kissűrűségű, lineáris kissűrűségű, metallocén) és nagyon sok területen használják. Készítenek belőle csomagolóanyagokat, reklámtáskákat, de műszaki alkatrészeket, valamint gáz- és vízcsöveket is. Mint említettük, még egy ilyen egyszerű műanyag láncszerkezete is elég bonyolult. A polimerizáció katalizátorától függően különböző típusú és számú funkciós csoport képződik a láncon. Ezek többnyire kettőskötést tartalmazó csoportok, elágazások és láncvégi metil csoportok. Bár ezek a csoportok nagyon kis számban találhatók a láncon – 0-4 csoport/1000 szénatom – mégis jelentősen befolyásolják a polimer viselkedését annak feldolgozása és alkalmazása során is.



3. Ábra. A PE feldolgozása közben végbemenő kémiai reakciók, a polimer szerkezete és tulajdonságai közötti kapcsolatok.

A polietilént legalább kétszer feldolgozzák, mielőtt termék lesz belőle. A polimerizációban többnyire por keletkezik, amit extruderben kevernek össze az adalékokkal, hogy megkapják a kereskedelemben forgalmazott granulátumot. Ez az első feldolgozási lépés. A másodikban a feldolgozó állítja elő a végterméket, fóliát, csövet, profilt vagy egyéb használati cikket. Szemléltetésképpen bemutatunk egy ilyen feldolgozási eljárást, a mezőgazdaságban használt melegházi takarófólia extrúzióját (2. ábra). A polimert általában 200 °C fölötti hőmérsékleten, nyírás, kismennyiségű oxigén és stabilizátorok jelenlétében dolgozzák fel. A körülmények hatására gyakorlatilag mindig kémiai reakciók mennek végbe az extruderben, amelyek a stabilizátor fogyáshoz és a lánc szerkezetének megváltozásához vezetnek. A kémiai

reakciók-szerkezet-tulajdonságok összefüggésének minőségi leírására egy sémát készítettünk, amit a 3. ábrán mutatunk be. A nagysűrűségű polietilén (HDPE) az extruderben reagál az oxigénnel és a stabilizátorral. A fenolos antioxidáns reakciója kinoidális vegyületek képződéséhez vezet, ami a polimer elszíneződését okozza. A polimer szerkezete vagy lánc-tördelődéssel, vagy elágazások képződésével módosul. Nagy igénybevétel, több reakció gélképződéshez vezethet, ami heterogenitások kialakulását eredményezi. A termék, pl. fólia, előállítására a polimer orientációját eredményezi, ami a szerkezettel együtt meghatározza a film tulajdonságait.

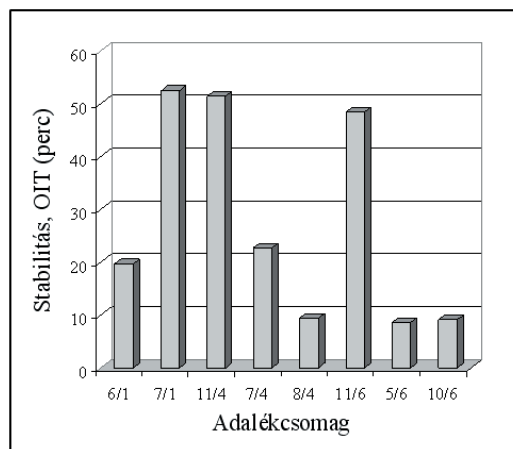


4. Ábra. Különböző adalékrendszert tartalmazó PE színének változása többszöri feldolgozás során.

A stabilizátor fogyása, illetve a kémiai reakciók a termék színének mérésével követhető. Az ipari gyakorlatban a több komponensből álló ún. adalékcsomagok hatékonyságát többszöri extrúzióval ellenőrzik. Laboratóriumi körülmények között többször, általában hatszor extrudálják az anyagot és mérik az egyes extrúziók után a polimer tulajdonságait, beleértve a színt is. A polimer elszíneződésének mértéke a többszöri feldolgozás hatására függ az adalékcsomag összetételétől. Ezt mutatja a 4. ábra, ahol két különböző adalékrendszerrel készült polietilén sárgasági indexének változását mutatjuk be az extrúziók számának függvényében. Látható, hogy a két adalékcsomag hatékonysága különböző és a szín folyamatosan nő a feldolgozások számának növekedésével.

Az elszíneződés elsődleges oka a fenolos antioxidáns reakcióiban keletkező kinoidális vegyületek megjelenése és mennyiségének növekedése minden egyes feldolgozási lépésben. A reakciótermékek mennyiségének növekedése együtt jár a hatékony stabilizátor fogyásával. A még aktív stabilizátor mennyisége termikus analízis segítségével határozható meg. A maradék stabilitást OIT (oxigen induction time) mérés segítségével határozzuk meg. A polietilén degradációja, oxidációja exoterm gyökös folyamat. Amíg aktív stabilizátor van jelen a polimerben degradáció nincs, annak elfogyása után azonban azonnal elindul. Az izoterm körülmények között, általában 190 vagy 200 °C-on meghatározott indukciós periódus tehát arányos a maradék stabilizátor mennyiségével. Néhány anyag maradék

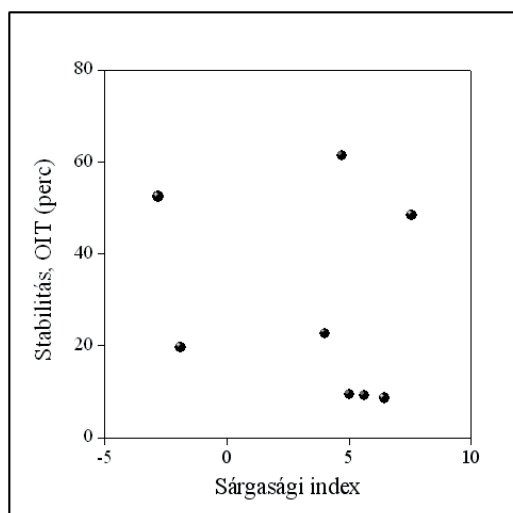
stabilitása látható az 5. ábrán. Az oszlopok alatti első szám az adalékcsomagot, a törtvonal alatti második szám az extrúziók számát mutatja. Látható, hogy jelentős különbség van az egyes adalékcsomagok hatékonysága között.



5. Ábra. Néhány PE minta maradékstabilitásának függése az adalékok összetételétől, illetve a feldolgozási lépések számától.

A szín és a maradék stabilitás egyaránt a stabilizátor reakcióitól, illetve hatékonyságától függ, tehát várható lenne, hogy szoros összefüggés áll fenn a két mennyiség, azaz a szín és a maradék stabilitás között. A 6. ábrán egymás függvényében ábrázoltuk a színt és a stabilitást az 5. ábrán bemutatott nyolc anyagra. A várakozással ellentétben semmiféle összefüggést nem találtunk a két mennyiség között, a szín és a stabilitás teljesen függetlenül változik egymástól. A látszólagos ellenmondás feloldására egy egyszerű bruttó kinetikai modellt állítottunk fel.² Feltételeztük, hogy az elszíneződés mértéke az elreagált stabilizátor mennyiségével arányos, azaz

$$YI = YI_0 + A(c_0 - c) \quad (1)$$



6. Ábra. Különböző módon stabilizált és feldolgozott PE minták stabilitása a minta színének függvényében ábrázolva.

ahol YI és YI_0 a polimer aktuális és kezdeti színe (sárgasági index), c_0 és c a kezdeti és aktuális stabilizátor koncentráció

és A egy arányossági tényező. A stabilizátor fogyása leírható egy egyszerű elsőrendű reakcióval, melynek sebessége:

$$\frac{dc}{dt} = k_1 c \quad (2)$$

ahol k_1 a reakció sebességi állandója. Mivel a kísérleteket nem a sebesség, hanem az extrúziók száma függvényében végeztük, idő helyett ez utóbbit (n) használjuk független változóként. Integrálás után megkapjuk a szín változását az idő

$$YI = YI_0 + A c_0 [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (3)$$

illetve az extrúziók számának függvényében:

$$YI = YI_0 + A c_0 [1 - \exp(-k_1' n)] \quad (4)$$

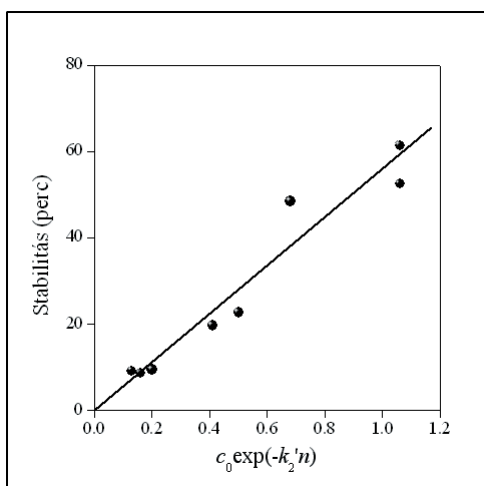
ahol k_1' a színváltozás módosított sebességi állandója.

Hasonló gondolatmenet alapján levezettük a stabilitás időfüggését is. A stabilitás azonban nem az elreagált, hanem a még jelenlévő aktív stabilizátor mennyiségétől függ, így az alapösszefüggés a következő:

$$OIT = OIT_0 + B c \quad (5)$$

ahol OIT és OIT_0 az aktuális, illetve a kezdeti stabilitás és B egy arányossági tényező. A továbbiak a fenti levezetésből következnek és így megkapjuk a stabilitás változását az extrúziók számának függvényében:

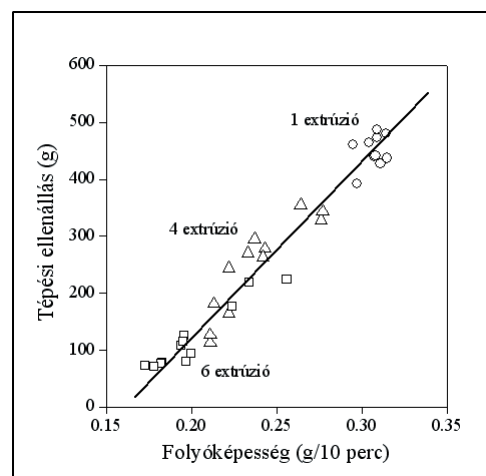
$$OIT = OIT_0 + B c_0 \exp(-k_2' n) \quad (6)$$



7. Ábra. PE minták számított és mért stabilitásának összehasonlítása.

A modell utolsó feltevése, hogy a k_1' és a k_2' sebességi állandók azonosak, mivel ugyanaz a reakció vezet az elszíneződést okozó kinoidális reakciótermékek keletkezéséhez, illetve a stabilizátor fogyáshoz. Amennyiben ez a feltevés igaz, a minta színéből kiszámítható a maradék stabilitás. A 7. ábrán a mért stabilitást ábrázoltuk a számított $c_0 \exp(-k_2' n)$ mennyiség függvényében. A fenolos antioxidáns kezdeti mennyiségét (c_0) és az extrúziók számát (n) ismerjük, a sebességi állandót pedig a színváltozásból meghatároztuk ($k_1' = k_2'$). Az összefüggés meglepően

jó, ami több következtetés levonását tette lehetővé. Az egyszerű bruttó kinetika érvényes annak ellenére, hogy a stabilizátorok számos reakcióban vesznek részt és az irodalomban bonyolult, többlépéses reakciókat javasolnak a stabilizálás leírására.³ A reakciók összefüggének egymással, azaz remélhetjük, hogy a színváltozás legalább jelzést ad a polimer szerkezetének és tulajdonságainak változására is. Végül egy adott adalékcsoomag esetén a termék színéből következtethetünk a stabilitás változására, ami nem mellékes, hiszen a színmérés sokkal egyszerűbb, gyorsabb és megbízhatóbb, mint az OIT meghatározása.



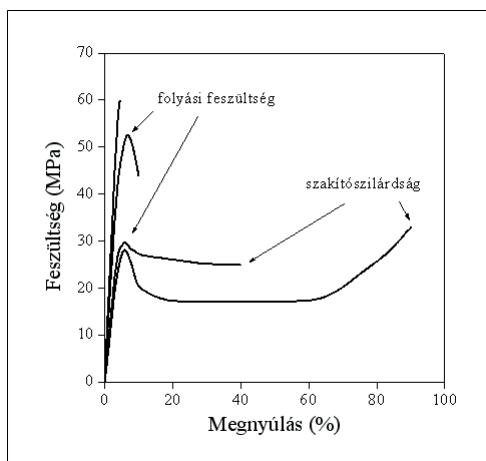
8. Ábra. PE minták folyókéessége és a polimerből készült filmek szilárdsága közötti összefüggés.

A bemutatott modell azonban csak a stabilizátor fogyását, illetve a kinoidális termékek képződését írja le, de nem ad felvilágosítást a polimer szerkezetében és a termék tulajdonságaiban bekövetkező változásokra. A polimer szerkezetének vizsgálata rendkívül nehéz feladat, mivel csak néhány, a polimer fő tömegét adó csoportoktól alig eltérő szerkezeti egység képződik bennük a feldolgozás során. Az általunk vizsgált Phillips technológiával króm-katalizátorral készült polietilén jellemzője, hogy minden lánc végén tartalmaz egy vinil csoportot. A feldolgozás során képződő makrogyökök reagálnak ezekkel a vinil csoportokkal, hosszuláncú elágazásokat hozva létre. Az 5. ábrán bemutatott nyolc mintát részletesen analizáltuk és meghatároztuk a molekulásúlyt illetve a molekulásúly eloszlását is. A gélpermeációs kromatográfiás (GPC) vizsgálatok gyakorlatilag semmilyen különbséget nem mutattak a minták között. Ugyanakkor a különböző adalékcsoomagot tartalmazó, különböző számú feldolgozáson átesett minták viszkozitása, illetve az ebből készült filmek mechanikai szilárdsága lényegesen különbözött egymástól. Többek között ezt mutatja a 8. ábra, ahol a PE filmek tépészilárdságát ábrázoltuk a filmgyártásra használt alapanyag folyókéessége függvényében. Rendkívül szoros összefüggést kaptunk, ami bizonyítja, hogy minden tulajdonság összefügg egymással: a kémia meghatározza a polimer szerkezetét, az pedig a tulajdonságokat.⁴ A bemutatott vizsgálatok óta a polietilének stabilizálásával kapcsolatban számos kérdést vizsgáltunk,⁵⁻⁸ de az itt kidolgozott szempontok és elvek képezték az összes vizsgálat alapját, és ezek segítettek a felmerülő problémák megoldásában is.

3. Heterogén polimer rendszerek

Annak ellenére, hogy a polietilén degradációjának és stabilizálásának vizsgálata az elmúlt években töretlenül folyt és ma is folyik csoportunkban, érdeklődésünk középpontjában a heterogén polimer rendszerek és azon belül is a határfelületi kölcsönhatások vizsgálata állt. A heterogén polimer rendszerek, a polimer keverékek, a töltőanyagot tartalmazó műanyagok és a szálerősítésű kompozitok gyártása és felhasználása lényegesen nagyobb sebességgel nő, mint a műanyagoké vagy az egyéb szerkezeti anyagoké.⁹⁻¹¹ A gyors fejlődés oka egyszerű. Egy új polimer kidolgozása, a polimerizációs technológia kifejlesztése, az üzem megépítése és az új polimer piaci bevezetése 5-10 évig eltarthat, míg egy módosított polimer jó esetben akár hónapok alatt is kifejleszthető. A módosított polimer gyártásához szükséges berendezések beruházási költsége is sokkal kisebb.

Igaz ugyan, hogy a heterogén polimer rendszerek előállítása és alkalmazása számos előnnyel jár, gyártásuk és alkalmazásuk során azonban több probléma is jelentkezik. Módosítás esetén mindig új anyag keletkezik, amelynek tulajdonságai eltérnek mindkét komponens jellemzőitől. A korábban bemutatott szerkezeti változatosság tovább nő, új morfológiai képződmények alakulnak ki és azonos összetételnél is különböző szerkezetek jöhetnek létre. Jól szemlélteti az anyagok viselkedésének és tulajdonságainak változását a 9. ábra, amelyen töltőanyagot tartalmazó PP kompozitok feszültség-nyúlás összefüggését, vagy a szokásos szóhasználattal szakítógörbét tüntettük fel. Látható, hogy a töltőanyag hatására a görbe kezdeti szakasza (modulus, merevség) nő, a maradék deformációhoz tartozó feszültség és deformáció (folyási vagy nyakképződési feszültség és nyúlás) is változik, mint ahogy a szakadás pillanatában mért mennyiségek (szakítószilárdság, szakadási nyúlás) is.



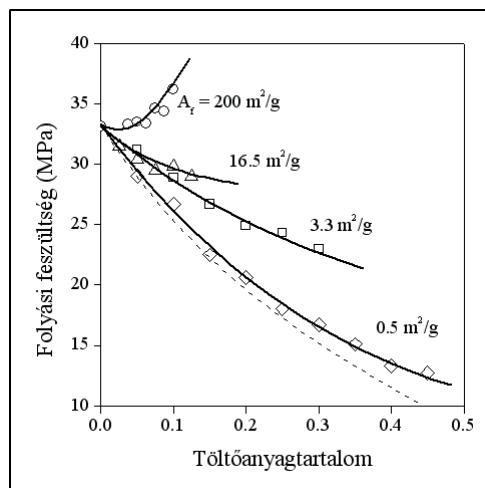
9. Ábra. Polimer tulajdonságainak változása módosítás hatására.

A heterogén polimer rendszerek szerkezete a komponensek számától és típusától függően lehet egyszerűbb vagy nagyon bonyolult is. Olyan egyszerű anyagoknál is, mint a töltőanyagot tartalmazó polimer, ahol feltételezzük, hogy a töltőanyag szemcsék egyenletesen oszlanak el a polimer mátrixban, felléphetnek szerkezeti jelenségek, mint pl. a szemcsék aggregációja vagy az anizotropia

reszcsek orientációja. Függetlenül azonban a rendszer bonyolultságától a heterogén anyagok tulajdonságait mindig ugyanazok a tényezők határozzák meg: a komponensek jellemzői, az összetétel, a határfelületi kölcsönhatások és a szerkezet.¹² A heterogén polimer rendszerek vizsgálata során elsősorban ez utóbbi két tényező szerepével foglalkoztunk.

3.1. Töltőanyagot tartalmazó polimer

A töltőanyagot tartalmazó polimer a legrégebbi társított, módosított műanyag, amelyeket régóta gyártanak és alkalmaznak. Szerkezetük elvileg egyszerű és sokan úgy vélik, hogy már nem sok új ismeret nyerhető vizsgálatukkal, mindent tudunk róluk. Valóban számos modell létezik, amelyek a töltőanyagot tartalmazó polimer merevségének összetétel-függését írják le.^{12,13} Ezek azonban nagyon egyszerű feltételezéseket alkalmaznak a kompozit szerkezetére vonatkozóan (a töltőanyag homogén eloszlása a mátrixban). Nem veszik figyelembe a töltőanyag szemcseméretét és a határfelületi kölcsönhatásokat, illetve tökéletes adhéziót tételeznek fel. A valóságban azonban az adhézió messze nem tökéletes és különösen a nagyobb deformációknál mért tulajdonságok (folyási feszültség, szakítószilárdság) erősen függenek a töltőanyag méretétől. Kiválóan szemlélteti ezt a 10. ábra, amelyen PP kompozitok folyási feszültségét ábrázoltuk a töltőanyag-tartalom függvényében. Látható, hogy a szemcseméret csökkenésével, azaz a fajlagos felület növekedésével a folyási feszültség jelentősen nő, azaz a két fázis érintkezésének, a határfelületi kölcsönhatások megváltozásának hatására a kompozit jellemzői nagyon erősen változnak.



10. Ábra. A töltőanyag mennyiségének és fajlagos felületének hatása PP kompozitok folyási feszültségére.

A nagy deformációknál mért jellemzők modellezésére nagyon kevesen vállalkoztak. Ennek egyik oka, hogy ezeknek a tulajdonságoknak a modellezése lényegesen bonyolultabb, mint a modulusé. Itt nem alkalmazhatóak a lineáris rugalmasságtan törvényszerűségei, mivel gyakorlatilag mindig fellép maradék, plasztikus deformáció és a fentiekben túl figyelembe kell venni a kölcsönhatások szerepét is. A legsikeresebb modellt Nicolais és Narkis¹⁴ dolgozta ki. Modelljük azonban csak egyetlen szemcseelrendezésre érvényes és teljesen figyelmen kívül hagyták a határfelületi kölcsönhatások szerepét, azaz a

10. ábrán bemutatott hatást. A töltőanyagot tartalmazó polimerekkel végzett szisztematikus vizsgálataink egy olyan modell kidolgozásához vezettek, amelyik figyelembe veszi a fenti tényezők hatását is. A modell kidolgozásánál feltételeztük, hogy a polimer és a töltőanyag kölcsönhatása egy határfázis kialakulásához vezet, amelynek tulajdonságai eltérnek mind a mátrixétól, mind pedig a töltőanyagétól. A határfázis mennyisége nyilvánvalóan függ az érintkező felületek nagyságától. A modell további feltételezése az volt, hogy a tulajdonságok változása arányos a jellemző aktuális értékével. A megfelelő műveletek elvégzése, illetve a határfeltételek elemzése alapján a következő végső összefüggéshez jutottunk:^{15,16}

$$\sigma_y = \sigma_{y0} \frac{1-\varphi}{1+2.5\varphi} \exp(B\varphi) \quad (7)$$

ahol σ_{y0} a kompozit, illetve a mátrix folyási feszültsége (ld. 9. ábra), φ a töltőanyag térfogattörte és B egy a határfelületi kölcsönhatással kapcsolatos paraméter. Az első tag (σ_{y0}) figyelembe veszi a mátrix jellemzőjét, a második $(1-\varphi)/(1+2.5\varphi)$ a polimer hatásos keresztmetszetét (nulla kölcsönhatás esetén a teljes terhelést a mátrix hordozza), míg a harmadik tag $[\exp(B\varphi)]$ a kölcsönhatást, a töltőanyag által viselt terhelés nagyságát. A határfeltételek segítségével B kifejezhető a következő formában:

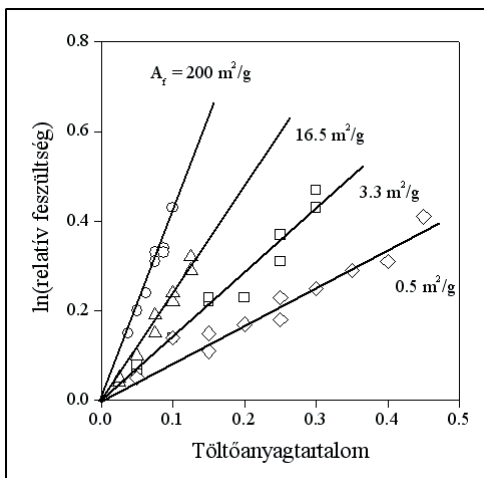
$$B = \left(1 + A_f \rho_f \ell\right) \ln \frac{\sigma_{yi}}{\sigma_{y0}} \quad (8)$$

ahol A_f and ρ_f a töltőanyag fajlagos felülete és sűrűsége, ℓ a határréteg vastagsága és σ_{yi} a határfázis jellemzője. A modell érvényessége ellenőrizhető, ha a redukált illetve a relatív feszültség logaritmusát ábrázoljuk a térfogattört függvényében, azaz

$$\sigma_{yred} = \sigma_y \frac{1+2.5\varphi}{1-\varphi} = \sigma_{y0} \exp(B\varphi) \quad (9)$$

$$\sigma_{yrel} = \frac{\sigma_y}{\sigma_{y0}} \frac{1+2.5\varphi}{1-\varphi} = \exp(B\varphi) \quad (10)$$

Ennek megfelelően a töltőanyag-tartalom függvényében mért folyási feszültség értékeknek egy egyenesre kell



11. Ábra. A 10. ábra adatainak ábrázolása a modellnek (10. egyenlet) megfelelő lineáris formában.

esniük. A 10. ábra pontjait a 11. ábrán tüntettük fel a 10. egyenlet logaritmikus formájában.

Minden esetben jó lineáris összefüggést kaptunk, és a meredekségek kiszámítása lehetővé teszi a határfelületi kölcsönhatások mennyiségi értékelését. Később kimutattuk, hogy a határfázis vastagsága a határfelületi kölcsönhatások típusától és erősségétől függ.^{17,18} A modell előnye, hogy figyelembe veszi a kompozitok tulajdonságait befolyásoló legfontosabb tényezőket, hátránya viszont, hogy ℓ és σ_{yi} nem ismert, így a tulajdonságok nem számíthatók ki előre. Számos szerkezeti hatás azonban nehezítheti a modell alkalmazását, így a töltőanyagok göcképző hatása, aggregációja vagy az anizometrikus részecskék orientációja. Ennek ellenére a modellt sikerrel alkalmaztuk mi is¹⁹⁻²³ és más kutatócsoportok is²⁴⁻²⁸ számos heterogén rendszer tulajdonságainak leírására. A modellt később kiterjesztettük más tulajdonságok, így a szakítószilárdság²⁹ és a törési jellemzők (ütésállóság, K_{IC} , G_c)³⁰ összetétel-függésének leírására is.

3.2. Határfázis

A heterogén rendszerek közös jellemzője, hogy külső feszültség hatására az inhomogenitás környezetében feszültségkoncentráció alakul ki, ha a komponensek rugalmas jellemzői eltérnek egymástól. Ez a feltétel a polimer kompozitok esetében fennáll, hiszen a mátrixpolimer rugalmassági modulusa minimum egy, de gyakran két-három nagyságrenddel kisebb, mint a töltő vagy erősítő anyagé. A feszültségkoncentráció azt jelenti, hogy a test keresztmetszetéből számítható átlagos feszültség helyett egy inhomogén feszültségtér alakul ki, amelynek egyes pontjain a feszültség többszöröse az átlagos feszültségnek. Egy homogén mátrixba ágyazott gömb alakú részecske körül kialakuló feszültségeloszlást Goodier³¹ megközelítésével számíthatjuk ki. Egy ilyen eloszlást mutat a 12. ábra. A kompozitot a függőleges irányban terheljük. Látható, hogy a szemcse pólusa közelében a feszültségkoncentráció körülbelül 2, azaz a lokális feszültség kétszer akkora, mint az átlagos érték.

Az előző szakaszban (3.1. szakasz) bebizonyítottuk, hogy a töltőanyagot tartalmazó kompozitokban spontán kialakul egy határfázis, amelynek tulajdonságai eltérnek a komponensek jellemzőitől, és ami jelentősen befolyásolja a kompozit tulajdonságait. A bemutatott modell levezetésénél feltételeztük, hogy a határfázis egy meghatározott vastagsággal és jól definiált átlagos tulajdonságokkal rendelkezik. A valóságban azonban a fázisok közötti kölcsönhatás erőssége csökken a szemcsétől távolodva, így a határfázis tulajdonságainak is változniuk kell a távolsággal. Ez a felismerés egy olyan modell kidolgozásához vezetett, amelyben helytől függő jellemzőkkel rendelkező határfázis kialakulását tételeztük fel.^{32,33} A modell alapegyenlete:

$$\hat{C}(r) = \hat{C}_0 f(r) \quad (11)$$

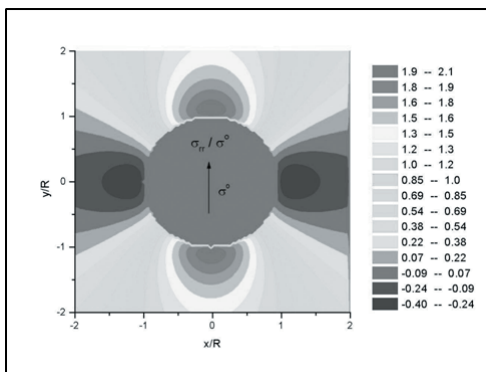
ahol $\hat{C}_0$ a mátrix rugalmas jellemzőit tartalmazó tenzor és a mögötte álló függvény fejezi ki a tulajdonságok helyfüggését. A fenti definícióból következik az egyensúlyi egyenlet, ami a következő alakot veszi fel:

$$\text{div } \hat{\sigma} = \text{div } [\hat{C}_0 f(r) \hat{\varepsilon}(r)] = 0 \quad (12)$$

és ebből kiszámíthatók az elmozdulások:

$$\lambda^0 \operatorname{grad} f(\underline{r}) \operatorname{div} \underline{u}(\underline{r}) + 2 \mu^0 \varepsilon(\underline{r}) \operatorname{grad} f(\underline{r}) + (\lambda^0 + \mu^0) f(\underline{r}) \operatorname{grad} \operatorname{div} \underline{u}(\underline{r}) + \mu^0 f(\underline{r}) \Delta \underline{u}(\underline{r}) = 0 \quad (13)$$

ahol λ^0 és μ^0 a mátrix rugalmas jellemzői és $\underline{u}$ az elmozdulás vektor. A megfelelő helyfüggvény kiválasztásával sikerült analitikusan kiszámítani a szemcse körül kialakuló elmozdulás és feszültségteret és ebből meghatározni a kompozit legfontosabb jellemzőit.³²⁻³⁴ A számításokat elvégeztük kemény és lágy határretegű, szemcsékre és szálakra. Bizonyítottuk, hogy a változó jellemzőkkel rendelkező határreteg jelentősen módosítja a kompozit tulajdonságait.³²⁻³⁵

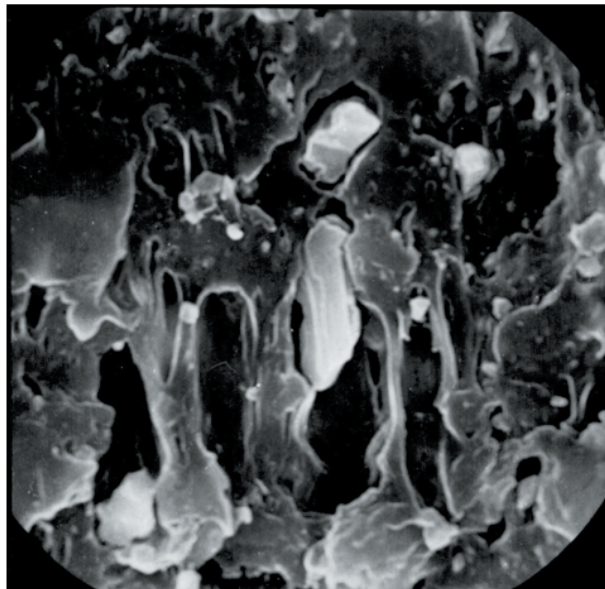


12. Ábra. Feszültségeloszlás egy lágy mátrixba ágyazott merev részecske körül. Goodier.³¹

3.3. Mikromechanikai deformációs folyamatok

A heterogenitás jelenléte és a határreteg kialakulása következtében létrejövő bonyolult feszültségeloszlás külső terhelés hatására lokális deformációs folyamatokat indít meg a kompozitban. Tekintettel arra, hogy a feszültségmaximumok a szemcsék, illetve általában a heterogenitások körül alakulnak ki, itt indulnak meg a lokális, mikromechanikai deformációs folyamatok is. A műanyagokban és heterogén polimer rendszerekben több ilyen folyamat is lejátszódhat, esetenként egymással párhuzamosan, vagy egyik a másikat iniciálhatja is. A heterogén polimer rendszerek legjellemzőbb mikromechanikai deformációs folyamatai a nyírási folyás, a mikrorepedés, a kavitáció és a határfelületek elválása. A *nyírási folyás* kristályos és amorf polimerekben is végbemehet. A folyamat a kristályos szerkezeti egységek, illetve a molekulakötegek elmozdulásából, elcsúszásából áll. A deformációt nem kíséri térfogatváltozás. A *mikrorepedés* az ütésálló polisztirol jellemző deformációs folyamata. Külső feszültség hatására az ütésállóságot biztosító elasztomer szemcsék környezetében repedés alakul ki, amelynek széleit több száz százalékban megnyúlt vékony polimer szálak kötik össze. A folyamat térfogat-növekedéssel jár, és a nagymértékű deformációhoz szükséges munka eredményezi az energiaelnyelést, a nagy ütésállóságot. A *kavitáció* az elasztomerrel módosított polimerek (epoxi gyanta, poliamid, PP) jellemző deformációja. A lágy szemcsékben a deformáció hatására kialakuló nagy negatív hidrosztatikus nyomás gyakorlatilag széttepi a szemcséket, ami üregek képződéséhez, térfogat-növekedéshez vezet. A töltőanyagot tartalmazó polimerek domináló mikromechanikai deformációs folyamata a *határfelületek elválása*, amikor

külső terhelés hatására a töltőanyag és a polimer elválik egymástól, egy üreg képződik, ami további terhelés hatására folyamatosan nő. Nagy üregek kialakulása és egyesülése a termék gyors tönkremenetelét eredményezi. Ilyen üregek kialakulása és növekedése látható a 13. ábrán egy PP/CaCO₃ kompozitban.



13. Ábra. Határfelületek elválása és az üregek azt követő növekedése PP/CaCO₃ kompozitban.

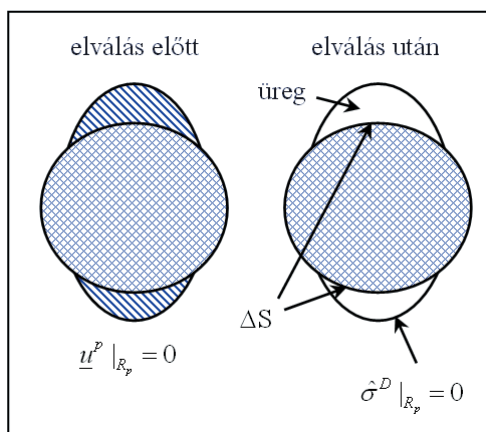
A határfelületek elválása többnyire kedvezőtlen folyamat. A tapasztalat azt mutatta, hogy a nagy szemcsék könnyebben elválnak és a töltőanyagot tartalmazó termék, pl. egy kerti szék lába, kis terhelés hatására is eltörik. A folyamat mennyiségi leírására modellt dolgoztunk ki. Feltételeztük, hogy a határfelületek elválásakor létrejövő új felületek képződéséhez szükséges energiát a deformációs munka biztosítja. A számítások alapját a 14. ábrán bemutatott séma képezte. A modell rámutatott arra, hogy a határfelületek elválásához szükséges feszültség (σ^D) nagysága függ a termikus feszültségtől (σ^T), amit a komponensek különböző hőtágulása hoz létre, valamint a határfelületi adhéziótól, amit a reverzibilis adhéziós munkával jellemezhetünk (W_{AB}), továbbá a mátrix merevségétől (E) és a töltőanyag szemcseméretétől (R) is.³⁶

$$\sigma^D = -C_1 \sigma^T + C_2 \sqrt{\frac{W_{AB} E}{R}} \quad (14)$$

ahol C_1 és C_2 az elválás geometriai feltételeitől függő állandók. A 14. egyenlet összhangban áll azzal a megfigyeléssel, hogy a szemcseméret növekedésével a határfelületek elválása egyre könnyebbé válik.

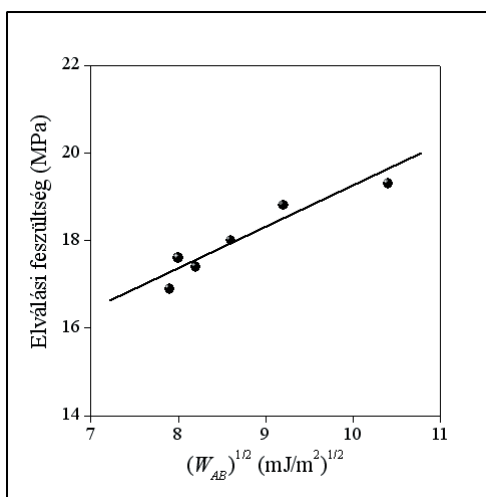
Az összefüggés érvényességét számos vizsgálattal ellenőriztük. A 14. egyenlet szerint az elválási feszültség egyenesen arányos a reverzibilis adhéziós munka négyzetgyökével. Egy együttműködés keretében végzett vizsgálatok sorozatában, a térfogati deformáció mérése segítségével megállapítottuk, hogy az elválási feszültség azonos a töltőanyagot tartalmazó polimer folyási feszültségével.³⁷ Később kiderült ugyan, hogy ez nem

egészen így van,³⁸ de a folyási és az elválási feszültség arányos



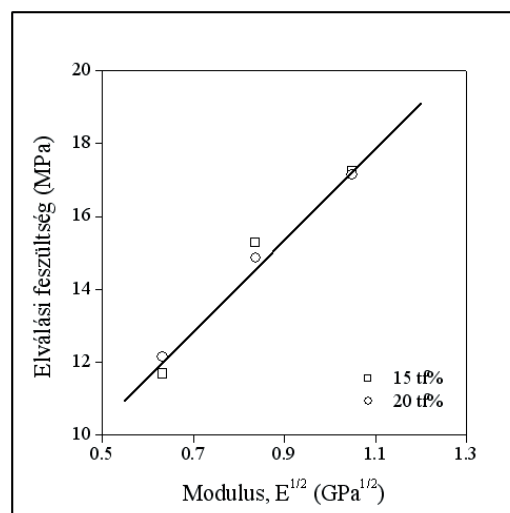
14. Ábra. A határfelületek elválásának leírására szolgáló modell.³⁶

egymással. A 15. ábrán az elválási feszültséget a modellnek megfelelő módon ábrázoltuk a reverzibilis adhéziós munka függvényében PP/CaCO₃ kompozitokra. A határfelületi kölcsönhatás erősségét a töltőanyag felületkezelésével változtattuk. Az összefüggés elég jó és igazolja a modell helyességét. Egy másik kísérletsorozatban különböző merevségű polietilénben vizsgáltuk a határfelületek elválását és a kompozit tulajdonságainak változását. A 16. ábrán az elválási feszültséget a rugalmassági modulus négyzetgyöke függvényében ábrázoltuk és a modellnek megfelelően szintén egyenest kapunk.



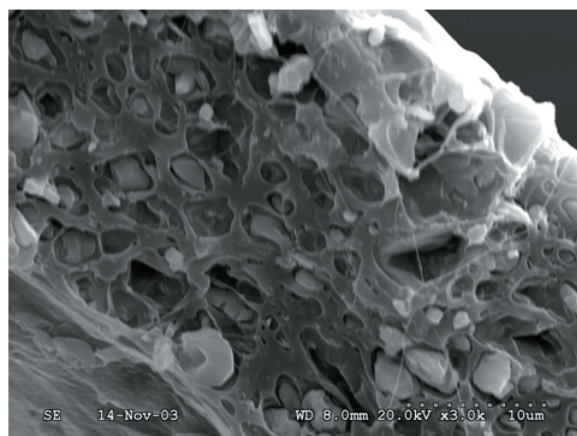
15. Ábra. Összefüggés az elválási feszültség és a határfelületi kölcsönhatás között, ld. 14. egyenlet.

Korábban említettük, hogy a határfelületek elválása többnyire káros jelenség. Van azonban olyan technológia, ami éppen ezt használja ki nagy értékű termékek előállításához. Egyre elterjedtebb higiéniai cikkek előállításánál, de az építőiparban is kihasználják ezt a tetőszerkezetek szigetelésére használt ún. lélegző fólia gyártásánál.³⁹ Az előállításukra használt technológia a határfelületek elválását használja ki a megfelelő áteresztés eléréséhez. A „lélegző” kifejezés azt jelenti, hogy a fólia a gőzt áteresztí vizont a folyadékot nem. Ezt úgy érik el, hogy a fólia megfelelő méretű pórusokat tartalmaz. Ha a



16. Ábra. Az elválási feszültség és a mátrix merevsége közötti kapcsolat PE/CaCO₃ kompozitokban (ld. 14. egyenlet).

pórusok elég kicsik, a felületi feszültség megakadályozza a folyadék áthaladását a filmen. A pórusok kialakításához nagymennyiségű CaCO₃ töltőanyagot tartalmazó polietilén fóliát állítanak elő, majd a fóliát megnyújtják. A megnyújtás hatására a határfelületek elválnak és létrejönnek az üregek. Egy ilyen fólia szerkezetét mutatja a 17. ábra, valamint a belőle készült terméket, egy bébi pelenkát a 18. ábra.



17. Ábra. Eldobható pelenkában használt PE lélegző fólia szerkezete.

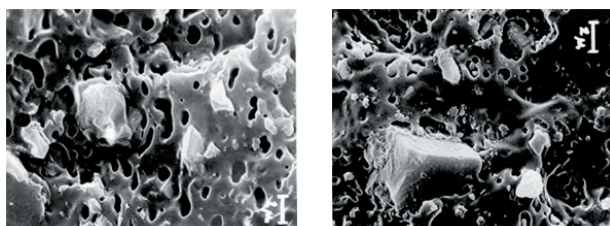


18. Ábra. PE lélegző fólia külsőréteggel ellátott bébi pelenka.

Bár nagyon egyszerű anyagokból indul ki, a technológia nagyon kényes. A töltőanyag szemcseméretének megválasztása, a felületkezelés, a nyújtási technológia mind befolyásolja a fólia áteresztőképességét, mechanikai jellemzőit, valamint egyéb használati tulajdonságait (esztétika, tapintás stb.). A mikromechanikai deformációs folyamatokkal kapcsolatos vizsgálataink jelentőségét nagymértékben növelte a terület egyik vezető vállalatának (Clipay Plastic Products, USA) végzett megbízásos munka, amelynek célja technológiai problémák okainak felderítése és a gyártott termék minőségének javítása volt.

3.4. Többkomponensű rendszerek

Korábban említettük, hogy új anyagok létrehozásának, a kívánt tulajdonságok elérésének az egyik legegyszerűbb és leggazdaságosabb módja a polimerek módosítása. Számos probléma megoldható egy polimer és egy társítóanyag összekeverésével, homogenizálásával, de egyes esetekben ez nem vezet eredményre, az alkalmazási terület által megkövetelt tulajdonságkombináció nem érhető el. Ilyen például az autóiparban alkalmazott szerkezeti anyagok egy része. Egy lökhárítónak például nagy merevséggel, de egyidejűleg nagy ütésállósággal, törési ellenállással kell rendelkeznie ahhoz, hogy a termék betöltse funkcióját. Amennyiben egy polimerhez töltőanyagot adunk, merevsége ugyan nő, de ütésállósága általában jelentősen csökken, különösen abban az összetételi tartományban, ahol már nagy modulus növekedést érünk el. A polimerek törési ellenállása, ütésállósága elasztomerek adagolásával növelhető. A diszpergált elasztomer cseppek új deformációs folyamatokat (nyírási folyás, mikropedezés) indítanak meg, ami megnöveli a mátrixpolimer ütésállóságát. Ezzel egyidejűleg azonban a polimer keverék modulusa nagymértékben lecsökken. Az anyagnak természetesen olcsónak is kell lennie. Egy nagy multinacionális alapanyaggyártó vállalat polipropilénből gyártott lökhárítóanyagától $>2,0$ GPa merevséget és >15 kJ/m² bemetszett próbatesten mért Charpy ütésállóságot kíván meg. A teljes képhez hozzátartozik, hogy az egyik legolcsóbb tömegműanyag a polipropilén, amelynek merevsége általában 1,4 GPa körül van, míg ütésállósága 2-3 kJ/m².



a) függetlenül diszpergált

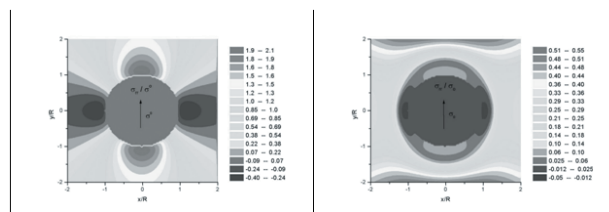
b) beágyazott

19. Ábra. Háromkomponensű PP/CaCO₃/elasztomer kompozitokban kialakuló szerkezetekről készült SEM felvételek.

A probléma nyilvánvaló megoldása a két kívánt tulajdonságot megfelelő irányba módosító adalék egyidejű alkalmazása, azaz egy háromkomponensű rendszer létrehozása, amelyik a mátrixpolimer mellett egyidejűleg tartalmaz merevséget növelő töltőanyagot és ütésállóságot javító elasztomert is. Egy ilyen kombináció azonban tovább bonyolítja az amúgy sem egyszerű szerkezetet. Elméletileg is két határszerkezet alakulhat ki, az egyikben a két társítóanyag egymástól függetlenül oszlik el a mátrixban, míg a másik esetben

az elasztomer bevonja a töltőanyag szemcséket és az így kialakult egységek oszlanak el egyenletesen a folytonos fázisban. Az előbbi függetlenül diszpergált, míg az utóbbit beágyazott szerkezetnek nevezzük. Talán némiképp meglepő módon a valóságban mindkét szerkezet előfordul, ahogy azt a 19. ábrán láthatjuk. Az ábrán háromkomponensű PP/CaCO₃/elasztomer kompozitok törésfelületéről pásztázó elektronmikroszkóppal készült képeket láthatunk. A képeken a lyukak reprezentálják az elasztomert, mivel azt a jobb kontraszt elérése érdekében kioldottuk a felületről. A baloldali ábra (19a. ábra) a függetlenül diszpergált szerkezetet mutatja. A lyukak mérete és száma jelentős és az elasztomer térfogattörtjének megfelelően a felület kb. 20 %-át foglalják el. A 19b. ábrán látható anyagban is 20 tfr% elasztomer van, a lyukak területe mégis lényegesen kisebbnek tűnik. Alaposabb vizsgálat megmutatja, hogy a nagyobb töltőanyagyszemcsék körül lyukak, illetve rések láthatók, ami kioldott elasztomerre utal, illetve a kioldott elasztomercseppek helyén töltőanyagyszemcsék láthatók, azaz az elasztomer valóban körülveszi a töltőanyagot. A két képen bemutatott szerkezetek természetesen nem kizárólagosak, egyidejűleg függetlenül diszpergált töltőanyag- és elasztomerszemcsék is találhatóak a kompozitban.

Bár a 19. ábrán bemutatott megfigyelés összhangban van az elvi lehetőségekkel és az elképzelésekkel, a két szerkezet kialakulásának oka és magyarázata egyáltalán nem kézenfekvő. Cseh kollégákkal végzett közös kutatásunk során mindkét helyen, Prágában és Budapesten is készítettünk kompozitokat. Az anyagok összetétele teljes mértékben megegyezett, viszont szerkezetük és tulajdonságaik jelentősen eltértek egymástól.^{40,41} A komponensek, a technológia és a mérési adatok részletes analízise alapján megállapítottuk, hogy a két rendszer közötti egyetlen különbség az, hogy Prágában felületkezelt töltőanyagot használtak a kompozit készítéséhez, míg Budapesten kezeletlen krétát adtak a polipropilénhez. További analízis és termodinamikai elemzés megmutatta, hogy az aktuális szerkezetet termodinamikai és kinetikai tényezők együttesen határozzák meg, a keverés során uralkodó adhéziós és nyíróerők viszonya dönti el, hogy döntően függetlenül diszpergált vagy beágyazott szerkezet alakul ki. Az adott anyagkombinációban termodinamikailag a beágyazás kedvezőbb, viszont ha a nyíróerők nagyobbak, mint a töltőanyag és az elasztomer közötti adhézió, akkor a töltőanyagot körülvevő elasztomert az ömledék „lenyírja” a felületről.⁴²



a) függetlenül diszpergált

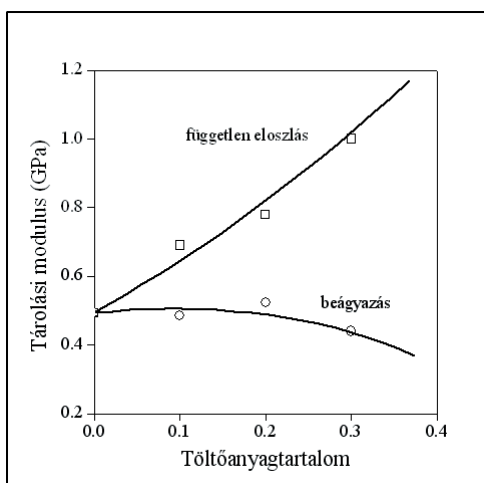
b) beágyazott

20. Ábra. Háromkomponensű PP/CaCO₃/elasztomer kompozitokban található szemcsék körül kialakuló feszültségeloszlás változása a szerkezettel.

A két szerkezet teljesen eltérő tulajdonságokat eredményez, ami elsősorban a heterogenitások környezetében kialakuló

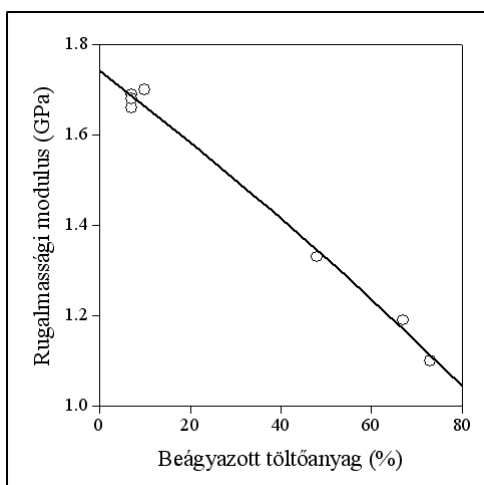
eltérő feszültségeloszlás, illetve feszültségkoncentráció következménye. A 20. ábrán egy merev szemcse, illetve egy lágy határréteggel bevont, beágyazott szemcse körül kialakuló feszültségeloszlást mutatunk be.

Látható, hogy beágyazás esetén a lokális feszültségmaximumok helye, de különösen a maximális feszültség nagysága lényegesen eltér a merev szemcse körül kialakuló viszonyoktól. Az eltérő feszültségviszonyok következményét a 21. ábrán láthatjuk, ahol a kétféle szerkezettel rendelkező kompozit merevségét a töltőanyag-tartalom függvényében ábrázoltuk 20 tf% elasztomer-tartalom mellett. Az összefüggés világosan mutatja, hogy beágyazott szerkezet esetén a várakozással ellentétben töltőanyag mennyiségének növekedésével a merevség nem nő, hanem csökken.



21. Ábra. PP/CaCO₃/elasztomer kompozitok merevségének függése a töltőanyag-tartalomtól. A szerkezet hatása.

A 21. ábra egyértelműen bizonyította, hogy az előállított háromkomponensű PP/CaCO₃/elasztomer kompozitok tulajdonságai a szerkezettől függenek. Az ábra azonban csak kvalitatív képet ad a viszonyokról, a szerkezet és a tulajdonságok összefüggéséről.

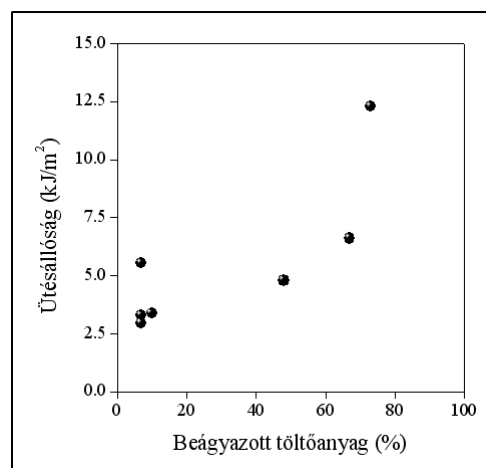


22. Ábra. A töltőanyag beágyazásának hatása PP/CaCO₃/elasztomer kompozitok merevségére.

Modellszámítások segítségével azonban további ismeretekhez jutottunk ezekkel az összefüggésekkel kapcsolatban. Lewis és Nielsen¹³ modellje és néhány egyszerűsítő feltételezés segítségével kiszámítottuk a beágyazott töltőanyag mennyiségét. A 22. ábrán a kompozitok merevségét ennek a mennyiségnek a függvényében ábrázoltuk. Az egyszerű modell és az elhanyagolások ellenére a két mennyiség közötti kapcsolat rendkívül szoros, a modulus egyértelműen a beágyazott töltőanyag mennyisége határozza meg;^{43,44} a szerkezet és az adott tulajdonság közötti összefüggés egyértelmű.

Nem ilyen világos azonban az ütésállóság és a szerkezet, illetve a beágyazás mértékének kapcsolata. A 23. ábrán ezt a két mennyiséget ábrázoltuk egymás függvényében. Az összefüggés lényegesen kevésbé szoros, mint a 22. ábrán bemutatott. A beágyazás hatása itt is látszik, a beágyazott töltőanyag mennyiségének növekedésével az ütésállóság egyértelműen nő. A pontok szórása azonban azt mutatja, hogy a beágyazáson kívül egyéb tényezők is befolyásolják a törési ellenállás nagyságát.^{43,44} Jelenleg sem az eltérés egyértelmű oka, sem a domináló tényező nem ismert, de feltételezzük, hogy a lokális feszültségeloszlás által indított mikromechanikai deformációs folyamatok különbözősége határozza meg az ütésállóság nagyságát.

A szakasz elején említettük, hogy az itt tárgyalt anyagokat az autóiparban, elsősorban lökhárítók előállítására használják és a velük szemben támasztott legfontosabb követelmény az egyidejűleg mutatott nagy merevség és ütésállóság. Ezt a követelményt azonban nagyon nehéz kielégíteni, mivel a két mennyiség gyakorlatilag mindig fordítottan arányos egymással, a merevség növekedése az ütésállóság csökkenését eredményezi. Ezt a kapcsolatot világosan mutatja a 24. ábra, amelyen háromkomponensű PP/töltőanyag/elasztomer kompozitok ütésállóságát ábrázoltuk a rugalmassági modulus függvényében. A vizsgált anyagok többsége megfelel az említett törvényszerűségnek, a pontok nagy része egyetlen görbére esik függetlenül az összetételtől, a töltőanyag vagy az elasztomer típusától.



23. Ábra. PP/CaCO₃/elasztomer kompozitok ütésállóságának változása a beágyazás mértékének függvényében.

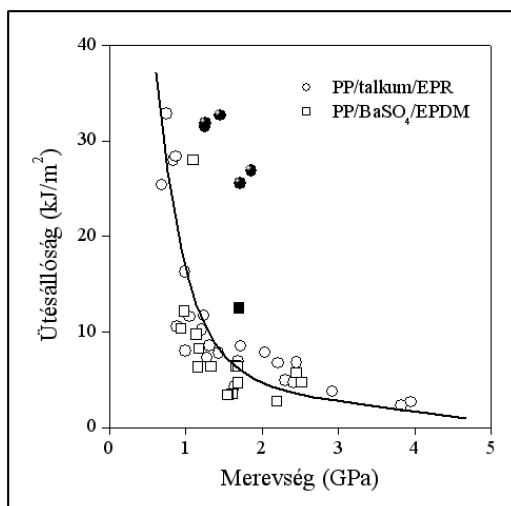
Néhány pont azonban a görbe felett található, azaz a kívánt irányba, a nagyobb merevség és ütésállóság irányába

mozdult el. A tulajdonságok ilyen változása a fentiek alapján nyilvánvalóan a szerkezet hatásával magyarázható. Sajnos a tulajdonságok egyelőre még nem tervezhetők, általános modellek, összefüggések nem ismertek. További vizsgálatok és analízis szükséges ezek felderítéséhez. Jelenleg a fejlesztés még mindig empirikus úton történik. Eredményeink azonban így is lehetővé tették olyan anyag kifejlesztését, amelyet több mint 10 éve kínál partnereinek egy multinacionális vállalat, a Borealis GmbH.

3.5. Nanokompozitok

Az elmúlt években bekövetkezett nanoőrület a műanyagokat és a polimer kompozitokat sem kerülte el. Az évek során a nanokompozitokkal kapcsolatos publikációk száma exponenciálisan nőtt. Nanokompozitokat megpróbálnak előállítani szilikátokból, szén nanocsövekből, mikrokristályos cellulózból és egy sor más nanoméretű társító és erősítő anyagból. Az ebbe a kategóriába tartozó anyagok egyik legnagyobb csoportját a rétegszilikát nanokompozitok képezik.^{45,46} Az érdeklődés akkor ébredt fel irántuk, amikor a Toyota laboratóriumában poliamidból in situ polimerizációval állítottak elő ilyen anyagot,⁴⁷ sőt az egyik Toyota típus vezérlénc burkolata ebből az anyagból készült. Azóta számos polimerből készítettek vagy próbáltak meg készíteni rétegszilikát nanokompozitokat több-kevesebb sikerrel. Hosszú ideig haboztam, hogy belevágjunk ezeknek az anyagoknak a vizsgálatába, de a töltőanyagokkal kapcsolatos tapasztalataink, valamint a rendkívül ellentmondásos publikációk arra készítettek, hogy néhány tétova kísérletet végezzünk ezen a területen is.

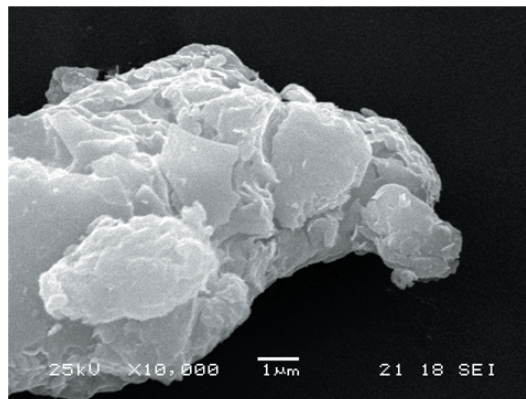
Azóta több publikáció és két PhD dolgozat^{48,49} készült ezeknek a kísérleteknek az eredményei alapján és ma már tudjuk, hogy hosszú út áll előttünk, mielőtt a kezdeti lelkesedést kiváltó elképzelések megvalósulnak.



24. Ábra. A merevség és az ütésállóság kapcsolata többkomponensű PP lökhárító anyagokra. A teli pontok a kívánt irányba elmozdult anyagokat reprezentálják.

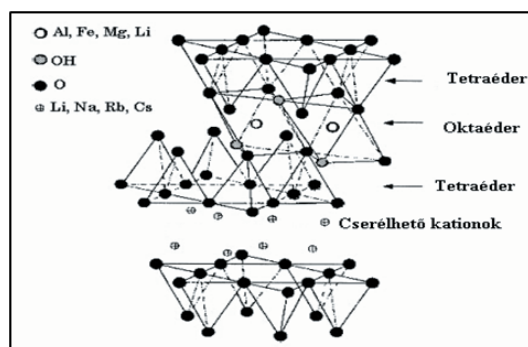
A rétegszilikát nanokompozitok kutatását elindító elképzelés, ideológia nagyon egyszerű, tetszetős és vonzó. A rétegszilikátoknak a természetben legnagyobb mennyiségben előforduló képviselője a bentonit, amelynek fő tömegét a montmorillonit (MMT) alkotja. A bányából kikerülő

bentonit lemezes, anizometrikus szemcséből áll (25. ábra). A kristályszerkezet jellegzetessége, hogy az egyedi lemezek három, két tetraéderes és egy oktaéderes, rétegből állnak és vastagságuk 1 nm. A rétegek között szolvatált kationok helyezkednek el (26. ábra). Ezek a szervesetlen kationok lecserélhetők szerves kationokra, amelyek általában hosszú alifás láncsal rendelkező ammónium ionok.



25. Ábra. Egy rétegszilikát szemcse.

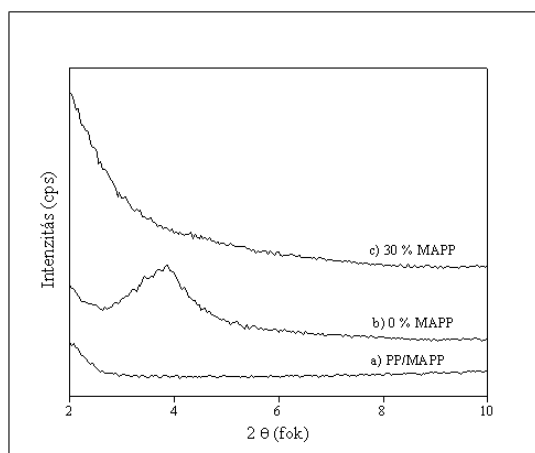
A hosszú láncok megnövelik a rétegtávolságot és csökkentik a rétegek közötti kölcsönhatásokat. Az eredeti elképzelések szerint a megnövekedett rétegtávolság, valamint a kisebb kölcsönhatások lehetővé teszik, hogy a nagy viszkozitású ömledékben uralkodó jelentős nyíróerők a lemezeket szétválasszák és az egyedi, 1 nm vastag lemezeket egyenletesen diszpergáljuk az ömledékben. A vékony, anizometrikus lemezek – laterális kiterjedésük általában 100-500 nm – fajlagos felülete rendkívül nagy, kb. 750 nm²/g,⁵⁰ ami nagyon nagy érintkező felületet és erősítő hatást jelentene, nagyon kis töltőanyag-tartalomnál. Azt várták, hogy a rétegszilikátok már 3-5 tömegszázalékban nagyobb moduluszt, szilárdságot és hőaktartóságot eredményeznek, mint a hagyományos töltőanyagok 30-50 m/m%-adagolásnál. Sajnos már az alapfeltevéseknél is figyelmen kívül hagytak néhány jelentős szempontot, pl. az orientáció és a határfelületi kölcsönhatások szerepét,⁵¹ és talán éppen ezért az elképzelés a gyakorlatban többnyire nem működik. Az irodalomban közölt eredmények alaposabb vizsgálata és saját eredményeink egyaránt azt mutatták, hogy az esetek többségében nem sikerül nanokompozitot előállítani, a tulajdonságok messze elmaradnak a várttól, és többnyire megegyeznek a hagyományos töltőanyagot tartalmazó polimerek jellemzőivel.



26. Ábra. A montmorillonit kristályszerkezete; cserélhető kationok.

Az alapelképzelés a gyakorlatban nem mindig működik és még olyan esetekben is, amikor látszólag sikerült nanokompozitot előállítani, kétségek merülnek fel a szerkezetet illetően, mivel a tulajdonságok elmaradnak a várakozástól. Jó példát szolgáltatnak erre a PP/rétegszilikát nanokompozitok. A kompozitok vizsgálatára általában két módszert használnak, a transzmissziós elektronmikroszkópiát, amelyik jól mutatja még az 1 nm vastag egyedi lemezeket is és a röntgendiffrakciót.

A kis szögek tartományában a szilikátok jellemző reflexióval rendelkeznek, ami a felületkezelés hatására a kisebb szögek, azaz a nagyobb rétegtávolságok felé tolódik el, a lemezek széthullásakor, exfoliációjakor pedig teljesen eltűnik. Polipropilénből és felületkezelt montmorillonitból (OMMT) nem lehet nanokompozitot készíteni, a lemezeket összetartó erő nagyobb, mint az ömledékben uralkodó nyíróerő. Jól bizonyítja ezt, hogy a PP/OMMT kompozitok diffraktogramján jól kivehető a szilikát reflexió (ld. 27. ábra, b) görbe, 0 % MAPP), tehát az alapelképzelés ebben a rendszerben nem működik.

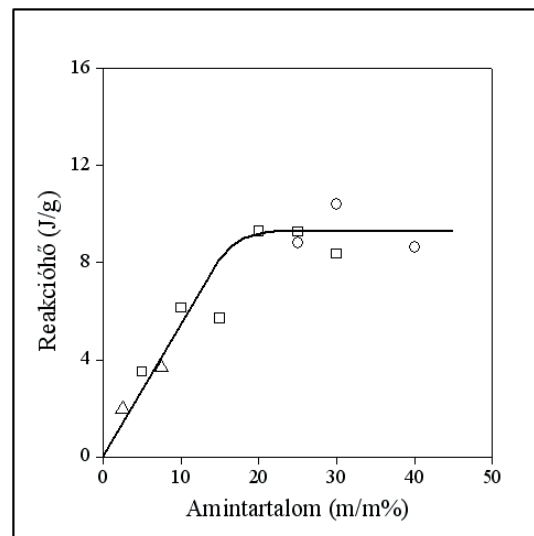


27. Ábra. Módosított polimerrel és anélkül készült PP/OMMT kompozitok röntgendiffraktogramja.

Ennek ellenére a magyarázat nem elégített ki bennünket és részletesen vizsgáltuk a komponensek (MAPP, szilikát, felületkezelőszert) kölcsönhatását. Modellkísérletek segítségével megmutattuk, hogy fizikai-kémiai kölcsönhatások mellett a maleinsavanhidrid reagálhat is a felületkezelőszerként használt vegyülettel.⁵³ A 28. ábrán az MAPP és hexadecilamin (HDA) pásztázó kaloriméterrel meghatározott reakcióhőjét mutatjuk be az amintartalom függvényében. Bebizonyítottuk, hogy a reakció akkor is végbemegy, ha az aminoszilikát felületén található.

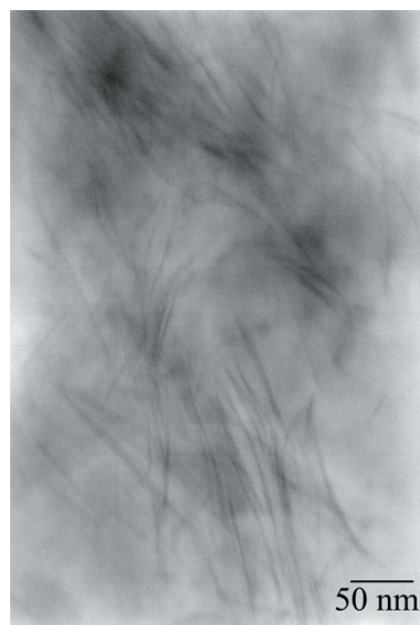
A probléma megoldására, azaz az exfoliáció elősegítésére funkcionális polipropilént adnak a kompozitokhoz. A funkcionálisítás során általában 1-3 m/m% maleinsavanhidridet ojtanak a PP láncokra (MAPP). Egy elmélet szerint a funkcionálisított polimer hidrogén hidakat alakít ki a szilikát felülettel, eltávolítja a lemezeket egymástól és elősegíti az exfoliációt.⁵² Az elmélet hiányossága, hogy a szilikátnak csak az élein található aktív -OH csoportok, ami kevesebb, mint a teljes felület 5 %-a, a maleinsavanhidrid egyáltalán nem tartalmaz aktív -OH csoportot, és a felületet egyébként is bevonták a kezelőszerekkel. Ennek ellenére a megoldás működik, mint ahogy azt a 27. ábra legfelső, piros

görbéje (30 % MAPP) mutatja, amelyen egyáltalán nem látható a szilikátra jellemző reflexió.



28. Ábra. Modellkísérlet PP rétegszilikát nanokompozitok komponensei között lejátszódó reakció bizonyítására (MAPP/HDA).

A 27. ábrán bemutatott bizonyíték, azaz a szilikát reflexió eltűnése, és néhány TEM felvétel alapján általában arra következtetnek az irodalomban, hogy végbement a teljes exfoliáció, azaz sikerült a szilikát egyedi lemezeit egyenletesen diszpergálni a polimer mátrixban. Nagyszámú adat részletes vizsgálata azonban azt mutatta, hogy ez többnyire nincs így. A szilikát reflexió hiánya ellenére az elkészített kompozitok szerkezete rendkívül komplex,



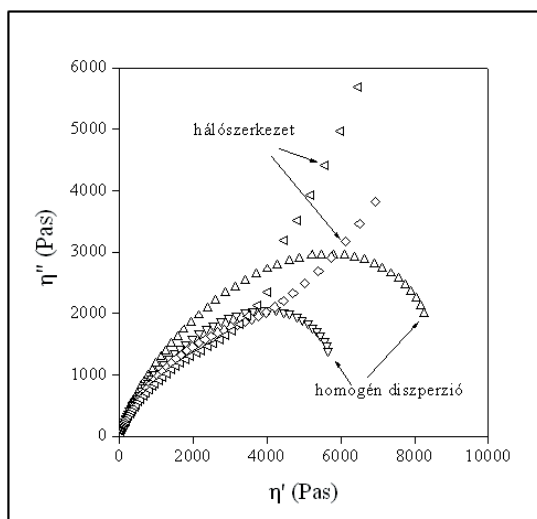
29. Ábra. Nagymértékben exfoliált PP/MMT/MAPP kompozit szerkezete (lemez, köteg, háló).

a heterogenitások mérete több tartományt ölel fel és többféle szerkezeti egység található benne. Gyakorlatilag minden esetben kimutathatók mikron nagyságú szemcsék, megduzzadt szilikát lemezkötegek (stacks, tactoids) és egyedi lemezek is.⁵⁴ Jelentősebb mértékű exfoliáció esetén

a diszpergált egyedi lemezek kölcsönhatásba lépnek és egy szilikátháló alakítanak ki. A szerkezet komplexitásának csak egy részét mutatja a 29. ábra, amelyen egy PP/ OMMT/ MAPP kompozit TEM felvételét mutatjuk be. A metszet felső részén láthatók a megduzzadt, szétesés előtt álló szilikát kötegek, de találhatók a kompozitban egyedi lemezek és a minta alsó részén felfedezhető a szilikátháló is. Persze az ilyen felvételek magyarázata nehéz és önmagukban nem bizonyítják a szerkezetet, ebben az esetben a háromdimenziós szilikátháló kialakulását. Ez utóbbi létezésének további bizonyítására kidolgoztunk, illetve alkalmaztunk egy ábrázolási módot, ami érzékenyen mutatja az ömledék szerkezetének változását. Az oszcillációs igénybevétellel meghatározott komplex viszkozitás komponenseinek ún. Cole-Cole ábrázolása egy torzult körívet eredményez a háló távollétében⁵⁵, de a görbe alakja jelentősen változik, amikor a háló kialakul (30. ábra)⁵⁶. Bár jelentős eredményeket értünk el a rétegszilikát nanokompozitok vizsgálatában, még sok a tennivaló mielőtt a szerkezet-tulajdonság összefüggések teljes komplexitásukban ismertté válnak, és gazdaságosan állíthatunk elő a gyakorlatban is hasznosítható anyagokat.

4. Következtetések, további munka

Az összegzés, egyértelmű következtetések levonása nem mindig egyszerű, de ebben az esetben igen. Azt hiszem nyugodtan megállapíthatjuk, hogy a heterogén polimer rendszerek szerkezete rendkívül bonyolult. A tulajdonságok egyértelműen a szerkezettől és a határfelületi kölcsönhatásoktól függenek. Általános összefüggések felderítése, megállapítása nehéz, de rendkívül izgalmas feladat. Büszke vagyok arra, hogy színvonalas alap kutatás mellett munkánknak nagyon gyakran közvetett vagy közvetlen gyakorlati haszna is van, a terület vezető hazai és külföldi vállalataival dolgozunk együtt. Nagyon remélem, hogy még egy ideig folytathatom a kutatást ezen a területen, lehetőleg továbbra is lelkes fiatal munkatársakkal.



30. Ábra. Szilikát hálószerkezet kimutatása reológiai mérés segítségével PP/rétegszilikát nanokompozitban.⁵⁶

A bemutatott területek többségén jelenleg is együttműködünk különböző akadémiai és ipari partnerekkel. Gyakorlatilag minden területen számos tennivaló áll előttünk annak

ellenére, hogy egyes kérdéseket már hosszú ideje vizsgálunk. Különösen kedves számomra a határfelületi kölcsönhatások vizsgálata, és ezen belül is a mikromechanikai deformációs folyamatok tanulmányozása, talán azért is, mert két tehetséges fiatal munkatársam jobbnál-jobb eredményeket produkál. Folytatjuk a nanokompozitokkal kapcsolatos vizsgálatainkat, és erősíteni kívánom a természetes és/vagy biológiailag lebontható polimerekkel kapcsolatos kutatást is. Új, izgalmas és kihívásokkal teli feladat a pécsi orvosokkal a közelmúltban indított kutatás, melynek célja agyérsebeszetre alkalmas poliuretán kidolgozása. Eddigi beszélgetéseink még számos további izgalmas, és ismét csak hasznos, kutatási, együttműködési lehetőséget villantottak fel.

Köszönetnyilvánítás

Ellentétben a következtetésekkel, a köszönetnyilvánítás sokkal nehezebb. Nyilvánvaló, hogy manapság egyedül képtelenség eredményesen dolgozni, rendkívül sokan járulnak hozzá a sikeres munkához. Mindenkit lehetetlen felsorolni ezért nem is teszek erre kísérletet, remélem ezért senki sem haragszik meg rám. Természetesen mindenekelőtt családomnak és különösen feleségemnek, Tasnádi Gabriellának kell köszönetet mondanom, aki megteremtette a nyugodt munka feltételeit és elviselte, hogy az évek multával egyre kevesebbet foglalkozom vele és gyermekeimmel. Külön meg kell említenem édesapámat, Pukánszky Bélát, akivel borozás közben folytatott élénk és rendkívül hangos szakmai vitáink nagyban hozzájárult fejlődésemhez. Sajnos nem érthette meg sikereim nagy részét, de nagyon büszke lenne, mint ahogy én is az vagyok arra, hogy tudományos publikációt írhattam közösen apámmal⁵⁷ és fiammal is.⁵⁸ A tanáraink közül rendkívül hálás vagyok gimnáziumi osztályfőnökömnek, Podhorányi Györgynének, aki lehetővé tette, hogy egyáltalán tanuljak és Molnár Imrének, aki apám mellett elindított pályámon. Később sokat tanultam Varga Józseftől és Csikai Imrétől. Közvetlen munkatársaim közül meg kell említenem Turcsányi Bélát, Fekete Erikát, Földes Enikőt és különösen Vörös Györgyöt, aki olyan területeket is megnyitott előttem, amelyekre egyébként soha nem jutottam volna el. Meg kellene itt említenem doktoráns és diplomázó hallgatóimat, külföldi és hazai parterimet, de mint említettem a lista nagyon hosszú, ezért együttesen mondok köszönetet mindazoknak, akik a legkisebb mértékben is segítettek pályámon és abban, hogy tisztességesen végezhessem munkámat. A siker az enyém, az érdem azonban az övék.

Hivatkozások

1. Varga, J. J. *Mater. Sci.* **1992**, 27, 2557-2579.
2. Epacher, E.; Fekete, E.; Gahleitner, M.; Pukánszky, B. *Polym. Degrad. Stabil.* **1999**, 63, 499-507.
3. Zweifel, H. *Stabilization of Polymeric Materials*, Springer Berlin, 1998, p. 41
4. Epacher, E.; Fekete, E.; Gahleitner, M.; Pukánszky, B. *Polym. Degrad. Stabil.* **1999**, 63, 489-497.
5. Epacher, E.; Tolvéth, J.; Stoll, K.; Pukánszky, B. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 74, 1596-1605.
6. Epacher, E.; Tolvéth, J.; Kröhnke, Ch.; Pukánszky, B. *Polymer* **2000**, 41, 8401-8408.
7. Nagy, K.; Epacher, E.; Staniek, P.; Pukánszky, B. *Polym. Degrad. Stabil.* **2003**, 82, 211-219.

8. Földes, E.; Maloschik, E.; Kriston, I.; Staniek, P.; Pukánszky, B. *Polym. Degrad. Stabil.* **2006**, *91*, 479-487.
9. Paul, D.R.; Bucknall, C.B. *Polymer blends*, Wiley, New York, **2000**.
10. Rotheron, R.N. *Particulate-filled polymer composites*, Shawbury, Rapra, **2003**.
11. Wypych, G. *Handbook of fillers*, Toronto, ChemTec Publishing, **1999**.
12. Pukánszky, B. In *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, Karger-Kocsis, J., Ed.; Chapman and Hall, London, **1995**, vol. 3, p. 1-70.
13. Nielsen, L.E. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, New York, Marcel Dekker, **1974**.
14. Nicolais, L.; Narkis, M. *Polym. Eng. Sci.* **1971**, *11*, 194-199.
15. Turcsányi, B.; Pukánszky, B.; Tüdös, F. *J. Mater. Sci. Lett.* **1988**, *7*, 160-162.
16. Pukánszky, B.; Turcsányi, B.; Tüdös, F. In *Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites*, Ishida, H., Ed.; Elsevier, New York, **1988**, pp. 467-477.
17. Vörös, G.; Fekete, E.; Pukánszky, B. *J. Adhesion* **1977**, *64*, 229-250.
18. Móczó, J.; Fekete, E.; Pukánszky, B. *J. Adhesion* **2002**, *78*, 861-875.
19. Pukánszky, B.; Tüdös, F. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1990**, *38*, 221-231.
20. Pukánszky, B. *New Polym. Mater.* **1992**, *3*, 205-217.
21. Demjén, Z.; Pukánszky, B.; Nagy, J. *Composites* **1998**, *A29*, 323-329.
22. Pukánszky, B.; Fekete, E. *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *139*, 109-153.
23. Százdi, L.; Pukánszky, B. Jr.; Vancsó, G.J.; Pukánszky, B. *Polymer* **2006**, *47*, 4638-4648.
24. Felix, J.M.; Gatenholm, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *50*, 699-708.
25. Stricker, F.; Bruch, M.; Mulhaupt, R. *Polymer* **1997**, *38*, 5347-5353.
26. Rong, M.Z.; Zhang, M.Q.; Zheng, Y.X.; Zeng, H.M.; Walter, R.; Friedrich, K. *Polymer* **2001**, *42*, 167-183.
27. Marcovich, N.E.; Villar, M.A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 2775-2784.
28. Zuiderduin, W.C.J.; Huetink, J.; Gaymans, R.J. *Polymer* **2006**, *47*, 5880-5887.
29. Pukánszky, B. *Composites* **1990**, *21*, 255-262.
30. Pukánszky, B.; Maurer, F.H.J. *Polymer* **1995**, *36*, 1617-1625.
31. Goodier, J.N. *J. Appl. Mech.* **1933**, *55*, 39-44.
32. Pukánszky, B.; Vörös, Gy. *Polym. Compos.* **1996**, *17*, 384-392.
33. Vörös, Gy.; Fekete, E.; Pukánszky, B. *J. Adhesion* **1997**, *64*, 229-250.
34. Vörös, Gy.; Pukánszky, B. *Composites* **2001**, *A32*, 343-352.
35. Vörös, Gy.; Pukánszky, B. *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 139-148.
36. Pukánszky, B.; Vörös, Gy. *Compos. Interfaces* **1993**, *1*, 411-427.
37. Pukánszky, B.; van Es, M.; Maurer, F.H.J.; Vörös, Gy. *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 2350-2358.
38. Renner, K.; Yang, M.S.; Móczó, J.; Choi, H.J.; Pukánszky, B. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 2520-2529 (2005)
39. Moreiras, G. *Ind. Minerals* **2001**, (6), 29-33.
40. Pukánszky, B.; Kolarik, J.; Lednický, F. In *Polymer Composites*, Sedláček, B., Ed.; Walter de Gruyter, Berlin, **1986**, pp. 553-560.
41. Kolarik, J.; Lednický, F. In *Polymer Composites*, Sedláček, B., Ed.; Walter de Gruyter, Berlin, **1986**, pp. 537-544.
42. Pukánszky, B.; Tüdös, F.; Kolarik, J.; Lednický, F. *Polym. Compos.* **1990**, *11*, 98-104.
43. Hammer, C.O.; Maurer, F.H.J.; Molnár, Sz.; Pukánszky, B. *J. Mater. Sci.* **1999**, *34*, 5911-5918.
44. Molnár, Sz.; Pukánszky, B.; Hammer, C.O.; Maurer, F.H.J. *Polymer* **2000**, *41*, 1529-1539.
45. Pinnavaia, T.J.; Beall, G.W. *Polymer-Clay Nanocomposites*. New York, John Wiley, **2001**.
46. Alexandre, M.; Dubois, P. *Mater. Sci. Eng.* **2000**, *R28*, 1-63.
47. Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1179-1184.
48. Pozsgay, A.Gy. *PhD Thesis*, Budapest University of Technology and Economics, Budapest, **2003**.
49. Százdi, L.T. *PhD Thesis*, Budapest University of Technology and Economics, Budapest, **2006**.
50. Santamarina, J.C.; Klein, K.A.; Wang, Y.H.; Prencke, E. *Can. Geotech. J.* **2002**, *39*, 233-241.
51. Pukánszky, B. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 645-662.
52. Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 1781-1785.
53. Százdi, L.; Pukánszky, B. Jr.; Földes, E.; Pukánszky, B. *Polymer* **2005**, *46*, 8001-8010.
54. Százdi, L.; Ábrányi, Á.; Pukánszky, B. Jr.; Vancsó, G.J.; Pukánszky, B. *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, *291*, 858-868.
55. Cole, K.S.; Cole, R.H. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341-351.
56. Ábrányi, Á.; Százdi, L.; Pukánszky, B. Jr.; Vancsó, G.J.; Pukánszky, B. *Macromol. Chem. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 132-135.
57. Pukánszky, B. Jr.; Pukánszky, B. Sen.; Józsa, S. *Angew. Makromol. Chem.* **1979**, *79*, 107-124.
58. Rácz, L.; Pukánszky, B. Jr.; Pozsgay, A.; Pukánszky, B. *Progr. Colloid Polym. Sci.* **2004**, *125*, 96-102.

From garden furniture to F1 cars: structure-property correlations in polymer systems

In spite of their apparent simplicity, plastics are very complicated materials; a wide variety of structures form in them from the molecular level to supermolecular morphology. Structure determines the properties of all polymer systems and this paper presents examples of structure-property correlations. Polyethylene is used as gas pipe, but also as packaging material. Chemical reactions take place during its processing which lead to the consumption of the stabilizers protecting it and to the modification of chain structure. A simple kinetic model is presented that establishes correlation between color and residual stability of the polymer, and proves that all reactions occurring during processing are related and determine the final properties of the product (see Fig. 8).

The properties of heterogeneous polymers always depend on four factors: on the characteristics of the components, composition, structure and interfacial interactions. Interactions lead to the formation of an interphase with properties different from those of the two components. Based on this concept, a model was developed to describe the composition dependence of the tensile yield stress of particulate filled polymers. It takes into account matrix properties, the decrease of effective load-bearing cross-section and interfacial interactions. The model could be extended to describe the composition dependence of tensile strength and fracture resistance. Another model assumes the formation of an interphase with changing properties and shows that composite characteristics depend strongly on the profile of property change

in the interphase. The matrix, the reinforcement and the interphase have different elastic properties, thus external load initiates stress concentrations in composites. Large local stresses induce local deformation processes, which determine the macroscopic properties of the product. In filled polymers the most frequent local micromechanical deformation process is debonding. A model was developed which gives the critical stress for debonding and shows that it depends on thermal stresses, interfacial adhesion, matrix stiffness and particle size (Eq. 14, Figs. 15 and 16).

Sometimes a single modifier does not suffice to achieve the right combination of properties. Bumper materials contain a filler to increase stiffness and an elastomer to improve impact resistance. Two boundary structures can form in such materials,

the two modifying components may be distributed independently from each other or the elastomer may encapsulate the filler. Encapsulation is thermodynamically favored, but the components are dispersed separately, if shear forces exceed the adhesion between the filler and the elastomer. Stiffness depends only on the amount of encapsulated filler, but fracture resistance also on local deformation processes. The basic idea behind nanocomposites is to create extremely large interfaces by introducing nano-sized reinforcements into a polymer. However, the structure of such materials is very complicated; besides the claimed exfoliated/intercalated structure also large particles and a silicate network may be also present in them. Results are presented indicating that structure is controlled by interactions, but also chemical reactions may occur during the processing of these materials.