

## Zárójelentés

a Mikro- és makromechanikai deformációs folyamatok vizsgálata töltőanyagot tartalmazó műanyagokban című 68579 számú OTKA szerződés keretében végzett munkáról.

### 1. Bevezetés

Kutatócsoportunk évek óta foglalkozik a heterogén polimer rendszerek, a polimer keverékek, töltőanyagot tartalmazó polimerek és szálerősítésű kompozitok tulajdonságait meghatározó törvényszerűségek vizsgálatával. A kutatás eredményei bebizonyították, hogy az ilyen rendszerek tulajdonságait négy tényező határozza meg: a *komponensek jellemzői*, az *összetétel*, a *határfelületi kölcsönhatások* és a *szerkezet*. Ezek a tényezők meghatározzák a külső terhelés hatására a kompozitban kialakuló feszültségeloszlást, a helyi feszültségmaximumok pedig a domináló mikromechanikai deformációs folyamatokat. A vizsgálatok felhívták a figyelmet a határfelületi kölcsönhatások jelentőségére és arra, hogy mind a kölcsönhatásokat, mind pedig a mikromechanikai deformációs folyamatokat jelentősen befolyásolják a töltőanyag *szemcseszerkezeti jellemzői* is. Az említett két tényező, a *szemcseszerkezeti jellemzők* és a *határfelületi adhézió* módosításával kívánt tulajdonságokkal rendelkező kompozit állítható elő. Az elmúlt néhány évben nagyon megnőtt az érdeklődés a *nanokompozitok* iránt. Ezekben az anyagokban a határfelületek rendkívül nagyok, így a határfelületi kölcsönhatások jelentősége tovább nő. Az ipar is intenzíven érdeklődik az említett kérdések iránt, így azok vizsgálata mind tudományos, mind pedig gazdasági szempontból fontos. A nanokompozitokhoz hasonló ütemben növekszik az érdeklődés a *természetes töltő- és erősítőanyagot tartalmazó kompozitok* iránt is. Ez a természetes szálak előnyös tulajdonságain kívül a környezetvédelmi elvárásoknak, és az alacsonyabb árak is köszönhető. A természetes szálak nagy mennyiségben állnak rendelkezésre, merevségük és szilárdságuk nagy, ugyanakkor sűrűségük kicsi. A nagyérdeklődés ellenére is viszonylag kevés információ áll rendelkezésünkre az említett heterogén rendszerekben lejátszódó mikromechanikai deformációs folyamatokról annak ellenére, hogy a deformációs folyamatok jellege és mértéke határozza meg a műanyag makroszkopikus jellemzőit, ezáltal az anyag felhasználhatóságát, tönkremenetelét. Az elmúlt három évben vizsgáltunk töltőanyagot tartalmazó polimereket, nanokompozitokat és természetes töltő- és erősítőanyagokat tartalmazó kompozitokat, valamint biológiailag lebomló polimerek kompozitjait. A szakma, mind az ipar, mind pedig a tudomány, érdeklődése is folyamatosan változik. Ennek megfelelően kutatásainkat néhány, az érdeklődés középpontjába került területen (elsősorban a természetes töltő- és erősítőanyagokat tartalmazó kompozitok területén) nagyobb intenzitással végeztük, mint pl. a ma már hagyományosnak számító töltőanyagok területén. Ezzel összhangban az új területeken elért eredményeinkről nagyobb részletességgel számolunk be ebben a jelentésben és csak említjük az egyéb területeken végzett munkát.

### 2. Töltő- és erősítőanyagok

Munkánk során nagy figyelmet szentelünk az elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt fontos mikromechanikai deformációs folyamatoknak. Új módszereket vezettünk be ezek vizsgálatára (akusztikus emisszió, térfogati deformáció), és megpróbáltuk a deformációs folyamatok, valamint a kompozitok makroszkopikus tulajdonságai közötti kapcsolatokat feltárni.

## 2.1 Rétegszilikát nanokompozitok

A polimer mátrixú nanokompozitok legalább egy dimenzióban nanoméretű részecskéket, társítóanyagot tartalmaznak. A kis méretek következtében a kompozitban kialakuló határfelület rendkívül nagy, ami várhatóan szokatlan, új jellemzőket eredményez. A hazai gyakorlat és az ipari megvalósítás szempontjából leginkább érdekesnek a rétegszilikát nanokompozitok tűnnek. Ezek az anyagok egy polimer mátrixból állnak, amelyben a szilikát kb. 1 nm vastag és 100-500 nm kiterjedésű lemezei egymástól függetlenül oszlanak el. Az általános vélemények szerint ezek a kompozitok nagy potenciális lehetőségekkel rendelkeznek, amelyeket azonban eddig még nem sikerült realizálni. A kutatás rendkívüli intenzitással folyik ezen a területen és a sikeres fejlesztés valószínűleg nagy tudományos érdemeket és még nagyobb gazdasági hasznot hozhat. Az elmondottakból egyértelműen kiderül, hogy a társított polimerek előállítása és vizsgálata, valamint a tulajdonságaikat meghatározó legfontosabb tényezők a határfelületi kölcsönhatások, a szerkezet és az általuk meghatározott deformációs mechanizmusok felderítése ezen a területen az átlagosnál is nagyobb elméleti és gyakorlati jelentőséggel bír.

Polipropilén rétegszilikát kompozitok röntgendiffrakciós vizsgálatával megállapítottuk, hogy a diffrakciós csúcs hiánya nem bizonyítja a teljes exfoliációt, ezt támasztják alá a SEM felvételek is. A megfelelő szerkezet kialakítása szempontjából tehát a nagysebességű, de viszonylag rövid ideig tartó feldolgozás lehet a legmegfelelőbb. A szerkezeti változások azonban önmagukban nem vonják maguk után tulajdonságok nagymértékű javulását. Kiemelkedő mechanikai jellemzők csak úgy érhetők el, ha a feldolgozási körülmények hatása mellett a komponensek közötti kölcsönhatásokat is figyelembe vesszük. A probléma megoldását ezen kölcsönhatások módosítása jelenti [Domikovics 2007 és 2008].

## 2.2 Hagyományos töltőanyagok

Mint azt a bevezetőben említettük a heterogén polimer rendszerek tulajdonságait jelentősen befolyásolják a határfelületi kölcsönhatások és ezzel egy időben a lejátszódó mikromechanikai deformációs folyamatok. PP/üveggyöngy kompozitokon végzett kísérletek rámutattak, hogy a meghatározó mikromechanikai deformációs mechanizmus a határfelületek elválása [Sudár 2007]. A töltőanyag nem reaktív felületkezelése ezt nem változtatja meg, azonban a különböző minőségű és mértékű felületkezelés befolyásolja az elvált felületek arányát. A sztearinsavval végzett nem reaktív felületkezelés csökkenti a határfelületi kölcsönhatás erősségét, ezért növekszik az elvált felületek aránya, aminek következtében jelentős mértékű szilárdságsökkenés tapasztalható. A 3-aminopropil-trietoxi-szilánnal történő reaktív felületkezelés hatására növekszik a töltőanyag és a mátrix közötti kölcsönhatás erőssége, ezzel együtt jelentősen javult a kompozit szilárdsága.

Hagyományos töltőanyagokat (kréta, üveggyöngy, talkum) tartalmazó kompozitok vizsgálata során megállapítottuk [Móczó 2008], hogy az akusztikus emisszió jól használható módszer a töltőanyagot tartalmazó kompozitok deformációs jellemzőinek vizsgálatára, de mint minden módszer, ez is rendelkezik korlátokkal. A szemcseméret jelentősen befolyásolja az akusztikus aktivitást, így egy bizonyos szemcseméret alatt a kompozitok egytengelyű nyújtása során akusztikus emissziós jelek nem detektálhatók. A szemcseméret növekedésével mind a jelek erőssége mind azok száma nagymértékben növekszik. A jelek számát, illetve erősségét (amplitúdó) a szemcseszerkezeti jellemzőkön túl a határfelületi kölcsönhatás erőssége is befolyásolja. Az adhézió mértékét nem reaktív felületkezeléssel és kapcsolóanyag al-

kalmazásával is változtattuk. A sztearinsavas kezelés hatására csökken a határfelületi kölcsönhatás erőssége, a határfelületek elválása könnyebben lejátszódik. Mivel az akusztikus emisszió során detektálható jelek energiája az adhézió erősségével is arányos, ezért ebben az esetben viszonylag kevés, kis energiájú jel detektálható. Kapcsolóanyag (MAPP) alkalmazása esetén az adhézió erőssége növekedett, a fent leírtaknak megfelelően a kölcsönhatás erősségének növekedésével a detektált jelek erőssége, illetve az összesen detektált jelek száma is növekedett. Az akusztikus emissziós vizsgálatok és a térfogat növekedés (térfogati deformáció) mérések rámutattak, hogy a meghatározó mikromechanikai deformációs mechanizmus a határfelületek elválása. A töltőanyag szemcsemérete jelentősen befolyásolja az elválást követő térfogat növekedés, és az elváláshoz szükséges feszültség mértékét [Jerabek 2010]. Az elvégzett vizsgálatok alapján kidolgoztunk egy eljárást, melynek segítségével a határfelületi kölcsönhatások erősségének becslése abban az esetben is elvégezhető, ha nem másodrendű kölcsönhatások eredményezik a komponensek közötti adhéziót. Az eredmények rámutattak, hogy funkcionális polimert (MAPP), illetve egyéb felületmódosító adalékokat (sztearinsav, szilánvegyületek) alkalmazva, az adhézió erőssége egy nagyságrendet változott a kapcsolóanyagot nem tartalmazó kompozitokhoz képest. A kölcsönhatás erősségének mennyiségi jellemzése további lehetőséget teremt a legtöbb felületmódosítási eljárás optimalizálására a töltőanyag/rövid szálakat tartalmazó kompozitokban [Renner 2010a]

### *2.3 Természetes töltő- és erősítőanyagok*

Az utóbbi években jelentősen megnőtt az érdeklődés a természetes töltő- és erősítőanyagot tartalmazó kompozitok iránt is. Ez a természetes szálak előnyös tulajdonságain kívül a környezetvédelmi elvárásoknak, és az alacsonyabb árak is köszönhető. A természetes szálak nagy mennyiségben állnak rendelkezésre, merevségük és szilárdságuk nagy, ugyanakkor sűrűségük kicsi. Ezeknek az anyagoknak további előnye, hogy gyakran a fejlődő országokban hagyományosan, nagy tömegben termelt növényekből (kender, juta), nagy mennyiségben keletkező mezőgazdasági hulladékból, melléktermékből (pl. rizsháncs, cukornád melasz, kukoricaháncs, pálmalevél), ipari hulladékból (fűrészpor) vagy újrahasznosított anyagokból is állíthatók elő ipari termékeket. A természetes töltő- és erősítőanyagot tartalmazó kompozitok tulajdonságait szintén a bevezetőben már ismertetett négy tényező határozza meg, ennek megfelelően vizsgálataink elsősorban a határfelületi kölcsönhatások jellemzésére, illetve a mikromechanikai deformációs folyamatok feltárására irányultak.

PP/falaszt kompozitok vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy a kompozitok merevsége növekszik a töltőanyagtartalommal, a kapcsolóanyagként alkalmazott funkcionális polimer típusa és mennyisége azonban nem befolyásolja különösebben a merevség értékét [Renner 2008]. A mechanikai jellemzők azonban nagymértékben függenek az alkalmazott kapcsolóanyag (maleinsav-anhidriddel módosított polipropilén) típusától és mennyiségétől, a nagyobb molekula-tömegű és kisebb funkcionális kapcsolóanyag használata előnyösebb a szilárdság és a törési ellenállás szempontjából egyaránt. A töltőanyag nagy szemcsemérete miatt a falaszt részecskék könnyen elválhatnak a PP mátrixtól, ami már kis deformációknál jelentős térfogat növekedéshez, és a kompozit gyors tönkremeneteléhez vezet. Az adhézió növelése a falaszt szemcsék töréséhez vezet, ami szintén hozzájárul a kompozit tönkremeneteléhez. Nagy falaszt tartalomnál a részecskék könnyen aggregálódnak, ami a szilárdság csökkenését eredményezheti.

Természetes szálakat tartalmazó polipropilén kompozitokban vizsgáltuk a természetes töltőanyagok jellemzőinek a hatását a kompozitban egytengelyű nyújtás hatására lejátszódó

mikromechanikai deformációs folyamatokra és megállapítottuk, hogy a töltőanyag szemcsemérete, szemcseméret eloszlása és alakja jelentős mértékben befolyásolja a deformációs mechanizmust [Renner 2009 és 2010b]. Nagy szemcsék és erős adhézió esetében a természetes töltő/erősítőanyag törése dominál, míg a gyenge adhézió mellett, kompozitokban a határfelületek elválása és az erősítő szálak kihúzódása következik be. Ezzel szemben kis szemcseméret esetén elsősorban a határfelületek elválása játszódik le erős és gyenge adhézió mellett is. A lejátszódó mikromechanikai deformációs folyamatok meghatározzák a kompozitok makroszkopikus tulajdonságait. A kompozitok tulajdonságainak további javítása, azonban csak az erősítőanyag szemcseméretének, orientációjának és belső szilárdságának optimalizálásával érhető el. Vizsgáltuk továbbá a polimer mátrix jellemzőinek a hatását a kompozitban lejátszódó mikromechanikai deformációs folyamatokra és megállapítottuk, hogy a domináló deformációs mechanizmust nagymértékben befolyásolják a mátrix tulajdonságai. Határfelületek elválása a domináló mechanizmus amennyiben a komponensek közötti kölcsönhatás gyenge, ezzel szemben a mátrix nyírási folyása és/vagy a természetes szálak tördelődése játszódik le a funkcionizált polimerrel végzett adhézió javítás esetén [Renner 2010c]. Különböző módszerekkel módosítottuk a természetes töltőanyag és a polipropilén mátrix közötti határfelületi kölcsönhatásokat. Megállapítottuk, hogy módosítási eljárások különbözőképpen befolyásolják a tulajdonságokat, a benzilezés erősen csökkenti a víz-felvételt, funkcionizált polimer alkalmazása (Maleinsav-anhidriddel ojtott polipropilén) növeli a szilárdságot, míg felületaktív anyagok (Sztearinsav) a feldolgozhatóságot javítják meg [Dányádi 2010].

#### *2.4 Biológiailag lebontható polimer kompozitok*

Az elmúlt években az érdeklődés jelentősen megnőtt a természetes anyagok és a biológiailag lebontható polimerek iránt. A politejsav (PLA) jelenleg a leggyakrabban alkalmazott és leginkább vizsgált lebontható polimer. Egy belga kutatócsoporttal együttműködésben kompozitokat készítettünk PLA és a polimer előállításánál keletkező kalcium szulfát ( $\text{CaSO}_4$ , gipsz) felhasználásával és vizsgáltuk azok tulajdonságait. Megállapítottuk, hogy a politejsav hatékonyan kompaundálható kalcium-szulfát töltőanyaggal [Molnár 2008 és 2009]. A sztearinsavas felületkezeléssel a  $\text{CaSO}_4$  felületi feszültsége jelentősen csökkenthető, a kezelés hatására a PLA/ $\text{CaSO}_4$  kompozitban nagymértékben csökken a határfelületi kölcsönhatás erőssége. A kezelt és a kezeletlen töltőanyagok hozzáadása a kompozit merevségének növekedését okozza. A homogenitás javulására enged következtetni, hogy a társítóanyag felületkezelése további merevség-növekedést eredményezett. A polarizációs optikai mikroszkóppal készült felvételek is ezt támasztották alá. A felületkezelés aggregációra gyakorolt hatása viszont csak kis töltőanyag tartalom esetén volt számottevő.

A politejsavat különböző természetes töltő-és erősítőanyagokkal társítva biológiailag teljesen lebontható kompozitokat állítottunk elő. PLA/lignocellulóz szálakból készített kompozitok vizsgálatával igazoltuk, hogy a kompozitok tönkremenetele során elsősorban a szálak tördelődése játszódik le. Ez pedig nagymértékben befolyásolja az erősítő hatást. A viszonylag erős adhézió eredményeként a kompozitok szilárdságának növelése a töltőanyagok saját szilárdságának növelésével érhető el [Gábor 2009].

### **3. Az eredmények hasznosítása**

A kutatást a BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Karának Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszékén diplomázó hallgatók bevonásával végeztük és támaszkodtunk a PhD

hallgatók munkájára is. Ezt már önmagában is jelentős eredménynek tekintjük, de elméleti eredményeinket a legtöbb esetben, a gyakorlatban is alkalmazzuk, legtöbb téma vagy ipari kapcsolatok hatására indul, vagy az eredmények ott hasznosulnak. A töltőanyagok felületi jellemzésével és a töltőanyagot tartalmazó polimerek mikromechanikai deformációs folyamataival kapcsolatos vizsgálataink szorosan kapcsolódtak a Milliken céggel folytatott együttműködéshez. A faliszttal erősített PP kompozitokra vonatkozó eredményeink tették lehetővé egy FP7 keretprogramban futó projekt elnyerését (FORBIOPLAST KBBE 212239). Ezen a területen együttműködtünk az Ongropack Kft-vel kukoricacsutka őrleményt tartalmazó PVC kompozitok tulajdonságainak javítására.

#### **4. Összefoglalás**

A F68579 számú OTKA szerződés által nyújtott támogatás biztosította a lehetőséget a heterogén polimer rendszerek területén évek óta végzett munkánk folytatásához. A folyamatos kutatás néhány területen nemzetközi elismerést szerzett csoportunknak. Tapasztalatainkat összefoglaló cikkekből és könyvfejezetekben tettük közzé [Móczó 2008 és Dominkovics 2008]. Jelentős eredményeket értünk el a heterogén polimer rendszerek mikromechanikai deformációs folyamatainak feltárásában, de úttörő jellegűnek és nagyon fontosnak tartjuk a határfelületi kölcsönhatások kvantitatív becslésével kapcsolatos munkánkat is. Munkánkban számos fiatal kutató vesz részt és kutatási eredményeink nagy része a gyakorlatban is hasznosult.