

MŰANYAG SZERKEZETI ANYAGOK

Pukánszky Béla

a kémiai tudományok doktora, tanszékvezető egyetemi tanár,
BME Műanyag- és Gumiipari Tanszék és MTA KK Kémiai Intézet

1. Bevezetés

A műanyagok felhasználása rohamosan nő, sokkal gyorsabban, mint a hagyományos szerkezeti anyagoké, gyakorlatilag az élet minden területén használják őket. A szerkezeti anyagokon túl nagy mennyiségű műanyagot alkalmaznak csomagolásra és más területeken is. A hazánkban felhasznált műanyagok több mint 40 %-ából csomagolóanyag készül. A műanyag szerkezeti anyagok sok területen már régen kiszorították a hagyományos anyagokat. Például az építőipar és a gépjárműgyártás nagyon sok műanyagot használ fel, egyes iparágakban pedig egyáltalán nincs vetélytársuk (repülés, űrhajózás, hadiipar, sportszergyártás) (Pilato és Michno, 1994). E területeken a műanyagokat általában nem az alacsony ár teszi versenyképessé, hanem vagy a nagy termelékenységű feldolgozás, mint pl. a rövidszál-erősítésű műszaki műanyagok esetében, vagy az egyedülálló műszaki jellemzők, amit jól példáznak a végtelenszál-erősítésű térhálós gyanta-kompozitok. Ez utóbbiak nagy előnye, hogy a kitűnő mechanikai tulajdonságokat nagyon kis tömeg mellett érik el, ami bizonyos felhasználási területeken egyáltalán nem közömbös (autóipar, repülés, sportszergyártás).

A szerkezeti anyagokkal szemben támasztott követelmények egyre szigorúbbak, az adott alkalmazás körülményei között hosszú ideig kell betölteni funkciójukat. A szerkezeti anyagoknak általában merevnek, szilárdnak és ütésállóknak is kell lenniük, és

többnyire az alkalmazás hőmérsékleti tartománya is tág. Gyakran különleges jellemzőket is várnak tőlük, például égésgátoltnak, antisztatikusnak vagy elektromos vezetőnek kell lenniük. A merevség és az ütésállóság egymásnak ellentmondó tulajdonság, ezért nehéz egyidejűleg megfelelni mindkét követelménynek. A műanyagok közül ezeket az igényeket általában a heterogén polimer rendszerek elégítik ki. A töltőanyagot tartalmazó műanyagok, a polimer keverékek és a szálerősítésű kompozitok felhasználása még a műanyagokénál is gyorsabban nő. Ezeknek az anyagoknak a jellemzőit azonban önmagában az összetétel általában nem határozza meg, fejlesztésük komoly erőfeszítést igényel.

2. Heterogén polimer rendszerek

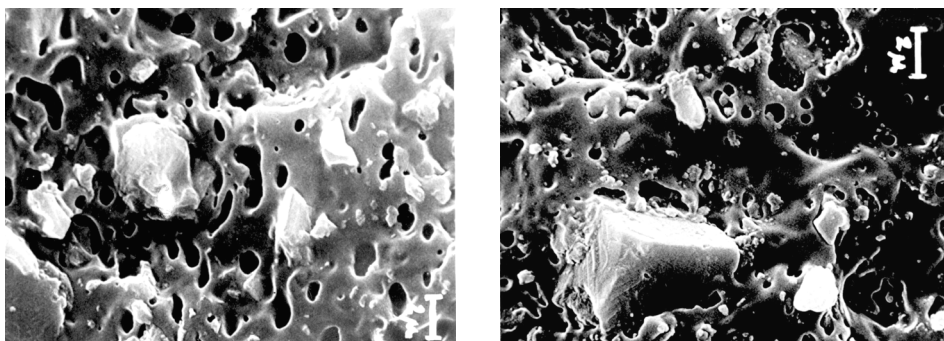
Bár a különböző heterogén polimer rendszerek sok szempontból különböznek egymástól, tulajdonságaikat lényegében ugyanaz a négy tényező határozza meg: a komponensek jellemzői, az összetétel, a határfelületi kölcsönhatások és a szerkezet. Az utóbbi kető különösen fontos, gyakran meghatározó. Ezekben az anyagokban külső feszültség hatására a heterogenitások körül feszültségkoncentráció alakul ki, s ennek hatására lokális mikromechanikai deformációk mennek végbe. 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; a deformációt nem kíséri térfogatváltozás. A mikrorepedezés során repedések alakulnak ki, amelyek széleit többszörösen megnyúlt polimer szálak kötik össze. Ez a deformációs folyamat az ütésálló polisztirolra jellemző, térfogatnövekedéssel jár. A határfelületek elválása a töltőanyagot tartalmazó polimerek jellemző deformációs mechanizmusa, a töltőanyag pólusain üregek alakulnak ki. 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, üreg képződik az elasztomerben belül. A mikromechanikai deformációs folyamatok jellege és mértéke határozza meg a műanyag makroszkopikus jellemzőit. A merevség és ütésállóság mellett más szempontok is indokolhatják heterogén rendszerek alkalmazását. A mobiltelefonok akkumulátorainak védőburkolata – a folyóképesség és a színezhetőség javítása érdekében – műszaki műanyag és folyadék-kristályos polimer keverékből készül. Egy ilyen ház előállításának ciklusideje néhány tized másodperc, csak ez a nagy termelékenység teszi lehetővé a gazdaságos termelést.

3. Szerkezet–tulajdonság összefüggések

Az égésgátolt polimerek alkalmazása elengedhetetlen a közlekedésben és az építőiparban. A bányászatban és a vegyiparban antisztatikus műanyag szerkezeteket (csővezetékek, szivattyúk stb.) kell alkalmazni az elektrosztatikus feltöltődés megakadályozása, a robbanás elkerülése érdekében. Gyakorlatilag minden ilyen anyag többkomponensű és többfázisú, így a tulajdonságok szempontjából a szerkezetnek és a határfelületi kölcsönhatásoknak kitüntetett szerepük van. Ezt két példán mutatjuk be.

A *polipropilén* (PP) az egyik legnagyobb mennyiségben alkalmazott tömegműanyag. Az előrejelzések szerint hamarosan nagyobb mennyiségben gyártják és használják, mint bármely más műanyagot. Ennek egyik oka az előnyös ár/tulajdonság viszony, a másik a módosíthatóság. Gyártanak belőle csomagolóanyagot (tejfölöspohár), háztartási edényt, lökhárítót, karosszériaelemet és egyéb autóalkatrészeket is. A lökhárító előállításához elasztomerrel és töltőanyaggal módosítják, az előbbi az ütésállóságot, az utóbbi a merevséget növeli. A tulajdonságot az összetétel önmagában nem határozza meg, azonos összetételű, de különböző szerkezetű kompozitok jellemzői lényegesen eltérnek egymástól. A két társított anyag eloszlására, a szerkezetre két szélső eset képzelhető el: a komponensek egymástól függetlenül oszlanak el a mátrixban, vagy az elasztomer körülveszi a töltőanyagot, ezáltal beágyazott szerkezet alakul ki. E viszonyokat szemlélteti a kétféle szerkezetű kompozit törésfelületéről készült elektronmikroszkópos felvétel (*1. ábra*). A törésfelületek maratása (*n-heptán*) az elasztomer kioldásához vezetett, ezt bizonyítják a felvételeken látható üregek. Az *1a. ábra* az egymástól függetlenül diszpergált komponenseket tartalmazó kompozit szerkezetét mutatja; az üregek és a töltőanyag szemcsék elhelyezkedése független egymástól, a területük nagyjából megfelel a kompozit összetételének (20 tf% elasztomer és 30 tf% töltőanyag). Az *1b. ábrán* látható, hogy az üregek egy része körülveszi a töltőanyagot, azaz beágyazott szerkezet alakul ki. Természetesen a két szélső eset, azaz teljesen független diszperzió, illetve tökéletes beágyazódás soha nem alakul ki, így a felvételen láthatók független töltőanyag szemcsék és kioldott elasztomercseppek is. A tulajdonságok ennek megfelelően alakulnak. Független diszperzió esetén a modulus, a merevség nő a töltőanyagtartalom növekedésével, a másik esetben csökken,



1. ábra • Többkomponensű PP lökhárítóanyag szerkezete (SEM). Összetétel: 20 tf% elasztomer, 30 tf% töltőanyag: a) független diszperzió, b) beágyazás

legalábbis akkor, ha nagy az elasztomer- és töltőanyag tartalom. Mint említettük, tökéletes szerkezet nincs, a töltőanyagnak mindkét esetben csak egy része ágyazódik be, az első esetben kisebb (<10%), a másik esetben nagyobb (>60%) arányban. A merevséget egyértelműen a beágyazás mértéke határozza meg, az ütésállóságot azonban más tényezők is befolyásolják, így pl. a töltőanyag részecskéinek szemcsemérete is. Az eredmények részletes analízise megmutatta, hogy az ütésállóságot a mikromechanikai deformációs folyamatok jellege és mértéke határozza meg, ami viszont nagymértékben függ a szerkezettől és a határfelületi kölcsönhatástól.

4. Határfelületi kölcsönhatások

A szálerősítésű polimerek elve az, hogy a merev, szilárd szál viseli a terhelést, és a mátrix közvetíti azt a szálak között. Ez az elv természetesen csak akkor működik, ha a szálak a terhelés irányába állnak és megfelelő kölcsönhatás alakul ki a mátrix és a szál között. Ennek hiányában külső terhelés hatására a szál elválik a mátrixtól, kihúzódik belőle. A megfelelő adhéziót általában reaktív felületkezeléssel, kovalens kötések kialakításával hozzák létre. A magas hőmérsékletű (1000–3000 °C) hevítéssel előállított poliakril-nitril (PAN) alapú szénszálak felülete

semleges, funkciós csoportokat alig tartalmaz. A kovalens kötés kialakítására képes csoportokat, illetve a megfelelő adhéziót két lépésben hozzák létre. Az első lépésben a szálát oxidálják, nedves vagy száraz eljárással oxigéntartalmú funkciós csoportokat alakítanak ki a felületén. A leggyakoribb eljárás az elektrokémiai kezelés. Az elektrolitól és az alkalmazott potenciáltól függően különböző csoportok jönnek létre a szál felületén. Kénsavban végzett elektrolitikus oxidáció hatására a felületen található funkciós csoportok száma jelentősen nő a koncentráció növekedésével. Hasonló hatása van az oxidációs potenciál növelésének is. A felület kémiai összetételének és jellemzőinek módosítása megmutatkozik a szál és a mátrix közötti kölcsönhatás változásában is, a funkciós csoportok számának növekedésével a határfelületi adhézió is erősebb lesz. Ez utóbbit a *határfelületi nyírószilárdsággal* (IFSS) jellemezhetjük, ami egyedi szálát tartalmazó mikrokompozitok vizsgálatával határozható meg úgy, hogy az egyetlen szálát tartalmazó mikrokompozitot a szállal párhuzamosan terheljük. A kialakuló nyírófeszültség hatására a szál tördelődik, a fragmentumok hosszából meghatározható a nyírószilárdság. Erősebb adhézió rövidebb átlagos szálhosszat eredményez. A szál technológiai kezelhetősége (tekerceslés, szövés, fonás) és a kémiai kötés

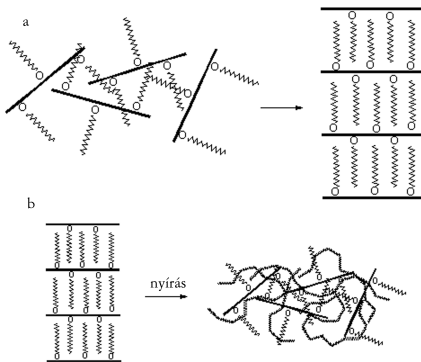
létrehozása érdekében azonban kezelőszereket is alkalmaznak, amelyek kialakítják a kívánt kapcsolatot a szál és a mátrix között. Az adott szál/mátrix párhoz tartozó felületkezelési eljárás kidolgozását alapos kutatások előzik meg, az eredményt a gyártó cégek szigorú titokként őrzik.

5. Nanokompozitok

A nanokompozitok iránti érdeklődést a Toyota szakemberei körülbelül 10 éve keltették föl, amikor rétegszilikát-poliamid nanokompozitból készítették egyik gépkocsi típusuk vezérművének burkolatát. Intenzív kutatás mintegy 5 éve folyik ezen a területen, számos egyetem, kutatóintézet és vállalat foglalkozik az anyagok új csoportjának fejlesztésével. Néhány országban nagy konzorciumok alakultak, jelezve a nanokompozitok potenciális jelentőségét.

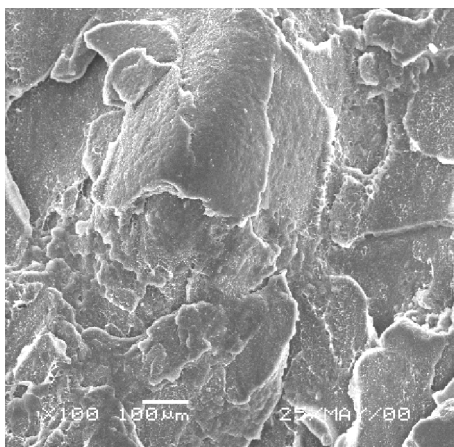
Ezek az anyagok polimer mátrixból és legalább egy dimenzióban nanoméretű heterogenitásból állnak. Lehetnek molekuláris kompozitok, kolloidális diszperziók vagy rétegszilikát nanokompozitok. A *molekuláris kompozitok* előállításához lágyabb mátrixba merev polimer láncokat diszpergál-

nak; ezek inkább polimer keverékek, mint kompozitok. Tulajdonképpen ilyenek a folyadék-kristályos polimereket tartalmazó keverékek is. A *kolloidális kompozitok* nanoméretű szemcséket tartalmaznak, és szolgél reakcióval vagy a komponenseket tartalmazó oldatok elegyítésével, kicsapással állítják elő őket. A gyakorlatban leginkább a rétegszilikát nanokompozitokkal foglalkoznak. Ezek előállíthatók *in-situ* polimerizációval, a rétegek delaminációjával vagy polimer ömledék interkalációjával. A kompozitok előállítására többnyire *montmorillonitot* használnak. Ennek az ásványnak a rétegei között szolvatált kationok vannak, amelyek szerves kationokra, többnyire kvaterner ammóniumsókra cserélhetők. Az így organofilizált ásvány lemezei között csupán gyenge másodlagos kötések hatnak, amelyek nem tudnak ellenállni a feldolgozás során fellépő nagy nyíróerők hatásának, végbemegy a delamináció (2. ábra). A lemezek vastagsága kb. 1 nm, a kiterjedése 100 nm körül van. A szálerősítésű kompozitokhoz hasonlóan az anizotróp részecskéktől nagy erősítő hatás várható. Ez a PA nanokompozitok esetében meg is valósul, mivel ezek polimer láncai ionos kötéssel kapcsolódnak a lemezek felületéhez. A többi polimernél azonban nem alakul ki ilyen kötés, így a szilárdság csökken. Összecsapási vonalakat tartalmazó fröccsöntött műanyag tárgyak esetében a nanorészecskék jelenléte kifejezetten káros, a szilikáttartalom növekedésével jelentősen csökken az összecsapási vonal szilárdsága az inert töltőanyagként viselkedő kezeletlen montmorillonit-hoz viszonyítva is. A szilárdság csökkenésének az az oka, hogy a szilikát nanoméretű felületkezelt lemezei az összecsapási vonallal párhuzamosan helyezkednek el, és megakadályozzák az ömledékfrontok összehegedését. Ezt meggyőzően szemlélteti az elszakított próbatestek felületéről készített elektronmikroszkópos felvétel (3. ábra).



2. ábra • Nanokompozitok delaminációs előállításának elve:

- a) a szilikát felületkezelése hosszú láncú alifás aminnal, b) delamináció



3. ábra • Az összecsapási helyet tartalmazó próbatest elszakítása után a törésfelületről készített SEM felvétel

Az eredmények kiemelik a határfelületi kölcsönhatások szerepét a heterogén polimer rendszerekben. A nanokompozitok kutatásában, gyártásában és alkalmazásában a várt áttörést még nem sikerült elérni, a megoldást a mátrix és a szilikát lemezek közötti megfelelő adhézió kialakításától várják. E területen további intenzív kutatások várhatók.

6. Különleges műanyagok

A műanyag szerkezeti anyagok fejlesztése és kutatása továbbra is az ágazat központi kérdése lesz. Időközben megjelentek új polimer bázisú anyagok is. Ezek lehetnek a szilikát nanorészecskék prekursorai, készíthetők belőlük ellenőrzött hatóanyag-leadásra képes *gyógyszer-hordozóanyagok*, és megindult az *intelligens polimer gélek* kutatása is. Ezek a külső környezet (hőmérséklet, pH, elektromos vagy mágneses tér) hatásaira megváltoztatják az alakjukat, a méretüket vagy egyéb jellemzőiket. Ilyen módon pl. *mesterséges izom* készíthető belőlük, és szá-

mos műszaki területen (fény vagy elektromos tér hatására működő redőny, mágneses folyadékkal működő sűrűlódásmentes tengelykapcsoló, láz hatására működésbe lépő gyógyszer stb.) is várható az alkalmazásuk. Ezen a területen világviszonylatban is úttörő kutatás folyik hazánkban.

7. 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. Az ilyen anyagok tulajdonságainak meghatározásában kiemelt szerepe van a szerkezetnek és a határfelületi kölcsönhatásoknak. Mind világviszonylatban, mind hazánkban ezért lett a kutatás központi kérdése a szerkezet és a tulajdonság közti összefüggések és a határfelületi kölcsönhatások vizsgálata. A közeljövőben további fejlődés várható ezen a területen. Várható az égiségátolt polimerek szélesebb körű alkalmazása, a szén-szállal erősített műanyagok elterjedése a polgári életben, illetve a polipropilén alapú szerkezeti anyagok további térhódítása. Intenzív kutatás folyik a műanyag nanokompozitok előállításában és alkalmazásában, és hamarosan áttörés várható. Hazánkban jelentősek a különleges polimerek szintézisével és az intelligens polimer rendszerek előállításával, valamint vizsgálatával kapcsolatos kutatások.

Kulcsszavak: *heterogén polimer rendszerek, szerkezet-tulajdonság-összefüggések, határfelületi kölcsönhatások, szálerősítésű polimerek, nanokompozitok, különleges műanyagok*

IRODALOM

- Bucknall, C. B. (1977). Toughened Plastics, Applied. Sci. Publ., London
- Bucknall, C. B., Karpodinis, A., Zhang, X. C. (1994). J. Mater. Sci. **29**, 3377
- Erdődi, G., Janecska, Á., Iván, B. (1999). Novel Intelligent Amphiphilic Conetworks, In: Wiley Polymer Networks Group Review Series, eds. Stokke, B.T., Elgsaeter, A., John Wiley, New York, **2**, 73
- Giannelis, E. P. (1998). Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications, Appl. Organometal. Chem. **12**, 675
- Gulyás, J., Földes, E., Lázár, A., Pukánszky, B. (2001). Electrochemical oxidation of carbon fibres: surface chemistry and adhesion. Composites **32A**, 353
- Gulyás, J., Rosenberger, S., Földes, E., Pukánszky, B. (2000). Chemical Modification and adhesion in Carbon Fiber/Epoxy Micro-Composites: Coupling and Surface Coverage. Polym. Compos. **21**, 387
- Marosi, Gy., Anna, P., Balogh, I., Bertalan, Gy., Tóth, A., Maatoug, A. M. (1997). Thermoanalytical study of nucleating effects in polypropylene composites III. : Intumescent flame retardant containing polypropylene. J. Thermal Anal. **48**, 717
- Michler, G. H. (1992). *Kunststoff-Mikromechanik. Morphologie, Deformations- and Bruchmechanismen*, Hanser, München
- Molnár, Sz., Pukánszky, B., Hammer, C. O., Maurer, F. H. J. (2000). Impact fracture study of multicomponent polyethylene composites. Polymer **41**, 1529
- Pilato, L. A., Michno, M. J. (1994). Advanced Composite Materials, Springer, Berlin
- Pozsgay, A., Papp, L., Fráter, T., Pukánszky, B. (2001). Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites Prepared by the Delamination of the Filler. Progr. Colloid Polym. Sci. **117**, 120
- Pukánszky, B. (1995). Particulate filled polypropylene: structure and properties, Structure, Blends and Composites., In: Polypropylene, ed. Karger-Kocsis, J., Chapman and Hall, London, vol. **3**, 1
- Pukánszky, B., Vörös, Gy. (1993). Mechanism of interfacial interactions in particulate filled composites. Compos. Interfaces **1**, 411
- Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O., Deguchi, R. (1990). Polym. Prepr. Jpn. **39**, 2427
- Walter, Ph., Mäder, D., Reichert, P., Mülhaupt, R., (1999). Novel Polypropylene Materials. J. M. S., Pure Appl. Chem. **A36**, 1613
- Zrínyi, M. (1999). Intelligens anyagok. Magyar Tudomány **6**, 697

