



**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA**

Polipropilén hibrid kompozitok: szerkezet és tulajdonságok

PhD értekezés tézisei

Szerző: Várdai Róbert
Témavezető: Pukánszky Béla

Műanyag- és Gumiipari Laboratórium
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék
Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Polimerfizikai Kutatócsoport
Anyag- és Környezetkémiai Intézet
Természettudományi Kutatóközpont
Eötvös Lóránd Kutatási Hálózat



2021

1. Bevezetés

A műanyagok számos alkalmazási területen igen kedvelt anyagnak számítanak, köszönhetően alacsony fajsúlyuknak, alacsony árúknak és könnyű feldolgozhatóságuknak. A polipropilén (PP) az autóipar egyik legkedveltebb alapanyaga, de sok más területen is szívesen használják. Amellett, hogy viszonylag olcsó alapanyagnak számít, tulajdonságprofilja kiváló, hiszen könnyű, merev, jó szilárdsággal rendelkezik és mellette a deformálhatósága is kedvező. A PP termelés növekedési rátája az egyik legnagyobb a hagyományos tömegműanyagok között¹. További előnye, hogy számos módon módosítható, így tulajdonságprofilja tovább bővíthető.

A szerkezeti anyagokkal szemben támasztott technikai elvárások, különösen az autóiparban, gyakran nagy merevséget és ütésállóságot követelnek meg egyszerre. Habár, a követelményeket igen nehéz kielégíteni, mivel a legtöbb szerkezeti anyagra vonatkozóan, beleértve a műanyagokat, fémeket vagy kerámiákat², fordított arányosság figyelhető meg a merevség és az ütésállóság között. A polipropilén homopolimer ütésállósága meglehetősen kicsi, 2 kJ/m² körüli érték, ugyanakkor a követelmények gyakran 10-15 kJ/m² vagy még ennél is nagyobb ütésállóságot írnak elő. A 2-4 GPa merevség és a 15 kJ/m²-nél nagyobb ütésállóság kombinációja az autóiparban gyakran használt anyagok célzott tulajdonságprofilja.

Kutatócsoportunkat a Borealis AG, amely a világ egyik legnagyobb poliolefin előállítója, kérte fel a fentiekben említett követelményeknek megfelelő szálerősítésű PP alapú kompozit anyagok kifejlesztésére. A Budapesti Műszaki

¹ Talarico G, De R, Claudio, Auriemma F: Tacticity, Regio and Stereoregularity. In: Karger-Kocsis J, Bárány T, editors. Polypropylene Handbook: Morphology, Blends and Composites. 1 ed: Springer International Publishing, p. 1-35 (2019)

² Callister WD, Rethwisch DG: Materials Science and Engineering: An Introduction. New York: John Wiley & Son (2007)

és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékének a Műanyag- és Gumiipari Laboratóriuma, valamint a Eötvös Lóránd Kutatási Hálózat, Anyag- és Környezetkémiai Intézetének Polimerfizikai Kutatócsoportjával közösen hatalmas tapasztalata van a heterogén polimer anyagok fejlesztésében és vizsgálatában, beleértve a rövidszál erősítésű kompozitokat is. A polimertudomány és az ipar nemzetközi tendenciáit követve, laboratóriumunkban számos szálerősítésű kompozitokkal kapcsolatos projekt indult el és valósult meg az elmúlt években.

2. Elméleti háttér

Ahogy a bevezetésben említettük, a kutatómunka célja egyidejűleg nagy merevségű és ütésállóságú kompozitok előállítását volt. Az ütésállóság növelhető keverékkészítéssel, elasztomerek hozzáadásával; gyakran etilén-propilén (EPR) vagy etilén-propilén-dién (EPDM) kopolimereket alkalmaznak a PP esetében³. Azonban az elasztomerek hozzáadásával a merevség 1 GPa alá csökken nagy elasztomer tartalom mellett, ami számos alkalmazási területen már nem elfogadható³. A töltőanyagok növelik a merevséget és a hőalaktartóságot⁴, míg a száalakkal történő módosítás gyakran a merevség és a szilárdság egyidejű növekedését eredményezi⁵. Ebben a dolgozatban a rövid szálerősítésű kompozitokra összpontosítunk. A szálerősítésű kompozitok alapelve igen egyszerű, a merev és erős száalok viselik a terhelést, míg a polimer mátrix továbbítja azt a száalok között. A kompozitokban hagyományosan alkalmazott száalok merevséges és szilárdsága legalább két nagyságrenddel nagyobb, mint az alkalmazott mátrix

³ Yu CT, Metzler DK: Metallocene plastomers as polypropylene impact modifiers. In: Karian H, editor. Handbook of polypropylene and polypropylene composites, revised and expanded. Boca Raton: CRC Press, p. 200-250 (2003)

⁴ Móczó J, Pukánszky B: Particulate filled polypropylene: structure and properties. In: Karger-Kocsis J, Bárány T, editors. Polypropylene handbook: morphology, blends and composites. Cham: Springer International Publishing, p. 357-417 (2019)

⁵ Chu FP: Glass fiber-reinforced polypropylene. In: Karian H, editor. Handbook of polypropylene and polypropylene composites, revised and expanded. Boca Raton: CRC Press, p. 281-351 (2003)

megfelelő tulajdonsága. Valamennyi heterogén polimer kompozit tulajdonságait ugyanaz a négy tényező határozza meg: a komponensek jellemzői, az összetétel, a szerkezet és a határfelületi kölcsönhatások. Mind a négy tényező egyformán fontos a kompozit tulajdonságainak meghatározásában. Az optimális teljesítmény és gazdaságosság elérésének érdekében az előbb felsorolt tényezőket optimalizálni kell.

Üveg- (GF) és szénzál (CF) erősítésű polimereket évtizedek óta használnak^{4,6}, de a környezettudatosság növekedésével és néhány gazdasági szempont miatt megnőtt az érdeklődés a természetes szálak és a faliszt erősítés iránt⁷. A természetes szálak nem olyan merevek és erősek, mint az üveg- vagy a szénzálak⁸, de számos előnnyel rendelkeznek, beleértve azok természetes eredetét, környezeti előnyeit, kis sűrűségüket és alacsony árukat⁹. A mátrix polimer, a szál és az összetétel megfelelő megválasztásával elérhető a kívánt szilárdság és merevség a legtöbb alkalmazás számára, azonban az ütésállóságot nem sikerült növelni ezzel a megközelítéssel. A probléma megoldására az ipar azt a választotta, hogy egyidejűleg alkalmaznak elasztomert az ütésállóság növelésének érdekében és töltőanyagot vagy erősítőszálat a merevség javítása érdekében^{9,10}. A három anyag kombinációja bonyolult szerkezetet eredményez és a tulajdonságok széles tartományban változhatnak a komponensek tulajdonságaitól és a kialakuló

⁶ Hopmann C, Michaeli W, Puch F: Experimental investigation on the influence of the composition on the morphology and the mechanical properties of short glass fiber-reinforced polypropylene nanocomposites. *Polym Compos* **33**, 2228-2235 (2012)

⁷ Suddell BC, Evans WJ: Natural fiber composites in automotive applications. In: Mohanty AK, Mishra M, Drzal LT, editors. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. Boca Raton: CRC Press, p. 231-259 (2005)

⁸ Clemons C: Raw materials for wood-polymer composites. In: Oksman K, Sain M, editors. Wood-polymer composites. Boca Raton: CRC Press LLC, p. 1-22 (2008)

⁹ Sang L, Zheng G, Hou W, Yang X, Wei Z: Crystallization and mechanical properties of basalt fiber-reinforced polypropylene composites with different elastomers. *J Thermal Anal Calorim* **134**, 1531-1543 (2018)

¹⁰ Stamhuis JE: Mechanical properties and morphology of polypropylene composites. Talc-filled, elastomer-modified polypropylene. *Polym Compos* **5**, 202-207 (1984)

szerkezetétől függően¹¹. Az optimalizálás számos kereskedelemben is kapható, elfogadható tulajdonságokkal rendelkező kompozitot eredményezett, amelyek töltőanyagot vagy szálakat tartalmaznak a merevség növelésének érdekében. Számos kísérletet tettek a faliszt háromkomponensű rendszerekben történő alkalmazására, azonban sajnos nem sikerült áttörést elérni, bár a fejlesztett anyagok merevsége elérte a kívánt szintet, azok ütésállósága változatlanul kicsi maradt^{12,13,14,15}. A lokális deformációs és tönkremeneteli folyamatok részletes elemzése feltárta, hogy a kölcsönhatás erősségétől függően a faliszt szemcsék elválása vagy törése a kompozit azonnali tönkremeneteléhez vezet nagyon kicsi energiaeinyelés mellett^{16,17}.

A korábbi megközelítések, mint az elasztomer adagolása vagy a merev szálak alkalmazása nem sikerült kielégíteni az elvárt követelményeket, ezért egy teljesen új megközelítést vezettünk be a hibrid kompozitok előállítására, amely során különböző szintetikus vagy természetes merev szálakat használunk polimer szálakkal együtt a kompozitokban, a merevség és az ütésállóság egyidejű növelésének érdekében. A polimer szálak alkalmazása nem terjedt még el széleskörűen a kompozitfejlesztés területén, de különleges tulajdonságaik miatt meglehetősen jó ütésállóságot biztosítanak polipropilén kompozitokban.

¹¹ Kolárik J, Lednický F, Jancár J, Pukánszky B: Phase structure of ternary composites consisting of polypropylene/elastomer/filler. Effect of functionalized components. *Polym Commun* **31**, 201-204 (1990)

¹² Keledi G, Sudár A, Burgstaller C, Renner K, Móczó J, Pukánszky B: Tensile and impact properties of three-component PP/wood/elastomer composites. *Express Polym Lett* **6**, 224-236 (2012)

¹³ Oksman K, Clemons C: Effects of elastomers and coupling agent on impact performance of wood flour-filled polypropylene. Fourth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites. Madison: Forest Products Society, p. 144-155 (1997)

¹⁴ Sudár A, Burgstaller C, Renner K, Móczó J, Pukánszky B: Wood fiber reinforced multicomponent, multiphase PP composites: Structure, properties, failure mechanism. 103, 106-112 (2014)

¹⁵ Sudár A, Renner K, Móczó J, Lummerstorfer T, Burgstaller C, Jerabek M, Gahleitner M, Doshev P, Pukánszky B: Fracture resistance of hybrid PP/elastomer/wood composites. *Compos Struct* **141**, 146-154 (2016)

¹⁶ Sudár A, Burgstaller C, Renner K, Móczó J, Pukánszky B: Wood fiber reinforced multicomponent, multiphase PP composites: Structure, properties, failure mechanism. 103, 106-112 (2014)

¹⁷ Sudár A, Renner K, Móczó J, Lummerstorfer T, Burgstaller C, Jerabek M, Gahleitner M, Doshev P, Pukánszky B: Fracture resistance of hybrid PP/elastomer/wood composites. *Compos Struct* **141**, 146-154 (2016)

3. Célok

A kutatómunka legfőbb célja az egyaránt nagy merevséggel és ütésállósággal rendelkező kompozitok fejlesztése volt, amely kompozitokat reményeink szerint számos alkalmazási területen tudnak majd használni az iparban. Nagyszámú publikáció jelent meg a rövidszál erősítésű polimer kompozitok mechanikai tulajdonságainak vizsgálatáról, de nagyon kevés részletes elemzés található a tönkremenetel során végbemenő deformációs folyamatokról. Ezen folyamatok és az összefüggések jobb megértése elengedhetetlen a kompozit alapanyagok fejlesztése során. Ebben a dolgozatban többek között a természetes és szintetikus rövidszál erősítésű kompozitokban előforduló deformációs folyamatok azonosítására összpontosítottunk. Az egyik fő célunk annak ellenőrzése volt, hogy a természetes és megújuló erőforrásból származó faliszttel helyettesíthető-e a szén- vagy az üvegszál a polipropilén alapú kompozitokban. Egy másik eddig megválaszolatlan kérdés volt a hajlékony polimer szálak kompozitok tulajdonságaira gyakorolt hatása. A polimer szálakhoz köthető, azok környezetében külső terhelés hatására meginduló lokális deformációs folyamatok meghatározása és tönkremeneteli mechanizmusok pontos ismerete nélkülözhetetlen a hibrid kompozitok fejlesztésének szempontjából.

4. Anyagok és technikák

A kísérletek során két különböző polipropilén típust alkalmaztunk, mint mátrix, az egyik egy homopolimer (hPP), a másik egy heterofázisos etilén-propilén kopolimer (ePP) vagy reaktor blend volt, amely 32 m/m% elasztomert tartalmaz. Maleinsavanhidriddel funkcionizált polipropilént (MAPP) használtunk, mint kapcsolóanyag, hogy javítsuk a kölcsönhatást a komponensek között. A kutatómunka során öt különböző polimer szálát alkalmaztunk, amelyekből négy poli(vinil-alkohol) (PVA) és egy polietilén-tereftalát (PET) szál volt. Emel-

lett különböző szintetikus és természetes szálakat is alkalmaztunk, mint erősítőanyag; szénszál (CF), üvegszál (GF), faliszt (W), len (F) és cukorpálma szál (SP). A faliszt szemcseméretét lézerefényszórással, míg a többi esetben a szálhosszat és az alaki tényezőt pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) vagy digitális optikai mikroszkóp (DOM) segítségével készített felvételekről határoztuk meg.

A csak egyféle szálát tartalmazó kompozitok összetétele 0 és 60 m/m% között változott 5 m/m%-onként. A hibrid kompozitok mindig 20 m/m% erősítőszál (szénszál, üvegszál, faliszt, len, cukorpálma szál) tartalmaztak, míg a bennük található polimer szál (PET, PVA) mennyisége 0 és 50 m/m% között változott 5 m/m%-onként. A komponenseket, azaz a szálakat és a mátrixként alkalmazott polimert kétszigás extruderben homogenizáltuk. A falisztet, a lent és a cukorpálma szálakat 105 °C-on 4 órán át, míg a PVA szálakat 80 °C-on 4 órán keresztül szárítottuk vákuumban az extrúzió előtt. A homogenitás növelésének érdekében az extrúziós lépést kétszer végeztük el. A granulált kompozit alapanyagból fröccsöntéssel szabványos, 4 mm vastag piskóta alakú próbatestet hoztunk létre. A próbatestet ezután egy hétig szobahőmérsékleten (25 °C, 50% relatív páratartalom) tároltuk a további vizsgálatok megkezdése előtt.

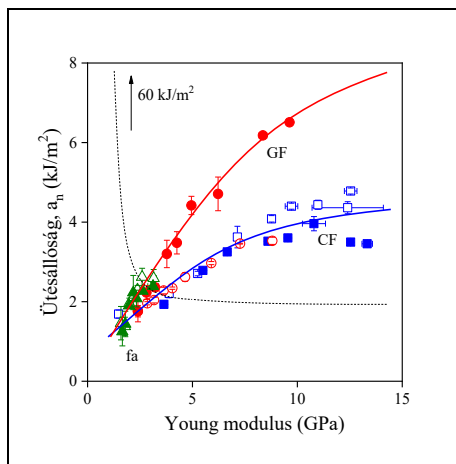
A kompozitok mechanikai tulajdonságait szakító- és törővizsgálatokkal jellemeztük. A lokális deformációs folyamatokat akusztikus emissziós (AE) vizsgálatokkal kísértük figyelemmel. A Charpy ütésállóságot bemetszett és bemetszést nem tartalmazó próbatesteken is meghatároztuk. Műszerezett törésvizsgálatokat is végeztünk a bemetszett és bemetszetlen próbatesteken egyaránt. A kompozitok szerkezetét és a deformációs folyamatokat azok szakítási és törési felszínéről készített pásztázó elektronmikroszkópos felvételek segítségével határoztuk meg. Bizonyos esetekben, a szálak tördelődését vékony, préselt filmekben vizsgáltuk digitális optikai mikroszkóp segítségével. A PVA szálak termikus tulajdonságait differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC) jellemeztük.

5. Eredmények

A szakirodalomban legnagyobb meglepetésünkre nem található olyan publikáció, amely a falisztet a hagyományosnak mondható üveg- vagy szénszálhoz hasonlítja, ezért a kutatómunka első szakaszában a különböző erősítő szálak hatását tanulmányoztuk polipropilén mátrixban, valamint megvizsgáltuk annak lehetőségét, hogy a szénszál és az üvegszál helyettesíthető-e faliszttel. Munkánk során nagy hangsúlyt fektettünk a kompozitok merevségének és ütésállóságának vizsgálatára. Ezen tulajdonságokat meghatározó legfontosabb tényezők azonosítása mellett, vizsgáltuk a kapcsolóanyag hatását, és különös figyelmet fordítottunk a lokális deformációs folyamatokra és azok kapcsolatára a makroszkópikus tulajdonságokkal. Az eredmények bizonyították, hogy mind három szál rendelkezik előnyökkel és hátrányokkal. A kompozitok merevsége az alkalmazott szál merevségétől, alakító tényezőjétől, orientációjától és az összetételtől függ, a kapcsolóanyag nem befolyásolja azt számottevően. Másrészt, a nagy deformációknál meghatározott tulajdonságokat a határfelületi kölcsönhatások és a lokális deformációs folyamatok erősen befolyásolják. A kialakuló kölcsönhatás erőssége leginkább az alkalmazott szál típusától függ. Kapcsolóanyag alkalmazása nélkül a nagyméretű faliszt szemcsék könnyedén elválhatnak a mátrixtól, míg erős kölcsönhatás esetén a faliszt szemcsék törése lesz a domináló folyamat, amely azonnali tönkremenetelhez vezet a PP/faliszt kompozitok esetén. A szénszállal erősített kompozitok esetében a kölcsönhatások erősségének növelése javítja az erősítést, viszont csökkenti a kompozitok ütésállóságát. A kutatómunka során használt üvegszál erős kölcsönhatást alakít ki kapcsolóanyag alkalmazása nélkül is. A faliszt természetes és megújuló jellege, valamint alacsony ára miatt, nagyon jól használható, mint erősítőanyag, ha a merevség növelése a fő célunk, ugyanakkor nem alkalmazható olyan esetekben, amikor az ütésállóság is fontos szempont. A szénszálak nagyon drágák és a felhasználásukkal előállított kompozitok nagyon merevek, másfelől nem rendelkeznek kiemelkedő tulajdonságokkal.

Erős adhézió esetén az üvegszál a tulajdonságok jó kombinációját kínálja, mind a merevség, szilárdság és ütésállóság tekintetében, ahogyan azt az **1. ábra** is mutatja.

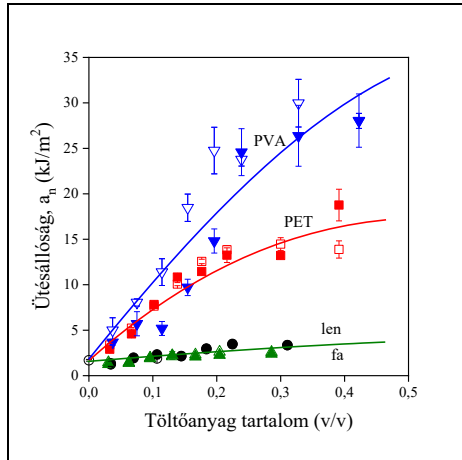
A faliszt, az üveg- és a szénszálak használata az ütésállóság növekedését eredményezik. Az eredetileg kis ütésállósággal (2 kJ/m^2) rendelkező PP törési ellenállása 4 kJ/m^2 értéket ér el faliszt vagy szénszál alkalmazása esetén, üvegszál használatával akár a 8 kJ/m^2 ütésállóság is elérhető. Habár az elvárt ütésállóság jóval nagyobb, gyakran meghaladja a 15 vagy 20 kJ/m^2 -t. Ezért egy új koncepcióval, nevezetesen po-



1. ábra Szálerősítésű PP kompozitok bemetszett Charpy ütésállóságának és merevségének összefüggése. Szimbólumok: (□, ■) CF, (○, ●) GF, (△, ▲) fa. Üres szimbólumok: MAPP nélkül, gyenge adhézió; teli szimbólumok: MAPP hozzáadásával, erős adhézió. A szaggatott vonal egy korábbi tanulmányban meghatározott általános összefüggést jelöl a két tulajdonság között¹⁷.

limer szálak alkalmazásával álltunk elő a kompozitok ütésállóságának növelésének érdekében. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a polimer szálak csak kis mértékben növelik a merevséget; mivel azok meglehetősen hajlékonyak, így nem orientálódnak a terhelés irányába. Következésképpen, a szálak alakai tényezője kevésbé fontos, mint olyan merev szálak esetében, mint az üveg- vagy a szénszál. A kompozitok szilárdsága széles határok között változik, amely nagyban függ a határfelületi kölcsönhatások erősségétől, vagyis a kapcsolóanyag alkalmazásától. Erős adhézió esetén a legnagyobb szilárdsággal a PVA és len szál tartalmazó kompozitok rendelkeznek. A kompozitok deformálható-

sága is jelentősen változik, ugyanis a PET vagy PVA szálat tartalmazó kompozitokban nagymértékű plasztikus deformáció játszódik le. A hagyományos, merev szálat tartalmazó kompozitokhoz képest az ütészállóság jelentősen javítható PET vagy PVA szálakkal; PVA szálak alkalmazásával akár 30 kJ/m²-es ütészállóság érték is elérhető, ahogyan az a **2. ábrán** is látható. A szál típusa és a kapcsolóanyag alkalmazása jelentősen befolyásolja a szál körül kialakuló deformációs folyamatokat, de a törési energia nem változik nagy mértékben. A határfelületek elválása és az azt követő plasztikus deformáció a leghatékonyabb az ütészállóság javítása szempontjából. Erős kölcsönhatás esetén a szálak törése dominál fa és len szálat tartalmazó kompozitokban, ugyanakkor ezek a folyamatok nem nyelnek el megfelelő mennyiségű energiát az ütészállóság növeléséhez.

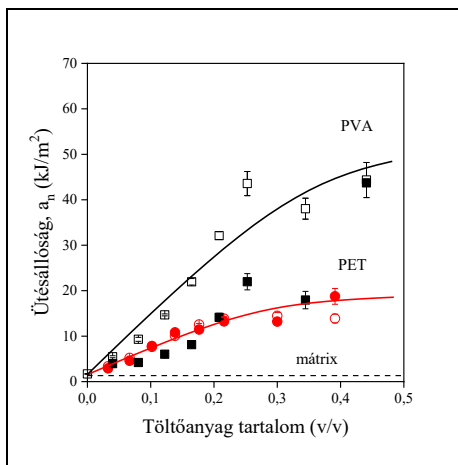


2. ábra A szerves szálat tartalmazó PP kompozitok bemetszett Charpy ütészállósága a töltőanyag tartalom függvényében. Kapcsolóanyag hatása. Szimbólumok: (\triangle , \blacktriangle) fa, (\circ , \bullet) len, (\square , \blacksquare) PET, (∇ , \blacktriangledown) PVA; üres szimbólumok: MAPP nélkül, gyenge adhézió; teli szimbólumok, MAPP hozzáadásával, erős adhézió.

A polimer szálak használata jelentősen befolyásolja a PP alapú kompozitok ütészállóságát. A szakirodalomban csak kevés publikáció áll rendelkezésre

szintetikus szálerősítésű PP kompozitokkal kapcsolatban^{18,19,20}, így magától értetődőnek tűnik, hogy a polimer szálakkal erősített kompozitok módosításának lehetőségét tovább kutassuk. Két különböző polimer mátrixot alkalmaztunk, amelyek tulajdonságai nagy mértékben eltérnek, az egyik egy homopolimer (hPP), a másik egy heterofázisos etilénpropilén kopolimer (ePP) volt. A kutatómunka során a kialakuló kölcsönhatások erősségé-

nek hatását is tanulmányoztuk. A vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy a mátrixok jellemzői a tulajdonságok eltérő kombinációját eredményezik. A PVA szálak hatékonyabb erősítőanyagként bizonyultak mind a két mátrix esetében, mint a PET szálak, előbbi a merevséget és a szilárdságot is nagyobb mértékben növelte. A kompozitok szilárdsága nagy mértékben függ a kialakuló kölcsönhatások erősségétől. A vizsgált tényezők (szál és mátrix típusa, határfelületi kölcsönhatások) hatása még jelentősebb az ütésállóság szempontjából. Mind a két alkalmazott szál növeli az ütésállóságot a hPP mátrix esetén (**3. ábra**), de a hatás



3. ábra Szálerősítésű PP kompozitok bemetszett Charpy ütésállósága a töltőanyag tartalom függvényében. Szimbólumok: (□, ■) hPP/PVA, (○, ●) hPP/PET; üres szimbólumok: gyenge adhézió (MAPP nélkül), teli szimbólumok: erős adhézió (MAPP hozzáadásával).

¹⁸ Asgari M, Masoomi M: Thermal and impact study of PP/PET fibre composites compatibilized with glycidyl methacrylate and maleic anhydride. *Compos Part B Eng* **43**, 1164-1170 (2012)

¹⁹ Santos P, Pezzin SH: Mechanical properties of polypropylene reinforced with recycled-PET fibres. *J Mater Process Technol* **143-144**, 517-520 (2003)

²⁰ López-Manchado MA, Arroyo M: Effect of the incorporation of pet fibers on the properties of thermoplastic elastomer based on PP/elastomer blends. *Polymer* **42**, 6557-6563 (2001)

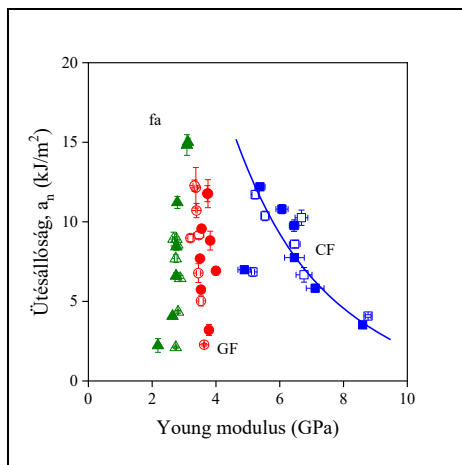
függ a szál típusától és a hatérfelületi kölcsönhatás erősségétől. A törési ellenállás változása széles tartományt ölel fel az ePP mátrix esetében; az ütésállóság növekedhet vagy csökkenhet a szál típusától és a hatérfelületi kölcsönhatások erősségétől függően, viszont mindig elmarad a mátrix törési ellenállásától. A hatérfelületi kölcsönhatások nagymértékben befolyásolják a lokális deformációs folyamatokat, amelyek a kompozitok makroszkopikus tulajdonságait határozzák meg. A mátrixban nyírási folyás és kavitáció játszódik le, míg elválás, száلكihúzóds és a szálak szakadása a fő deformációs mechanizmus a kompozitokban. A szálak elválása indítja el a mátrix plasztikus deformációját, amely nagyon sok energiát nyel el, míg a szálak szakadása kevésbé hatékony az ütésállóság növekedése szempontjából, ugyanakkor az ePP mátrixban végbemenő kavitáció gyenge ütésállóságot eredményez. A 3 GPa-os merevséget és 40 kJ/m²-es ütésállóságot meghaladó tulajdonságkombinációt csak PVA szálakkal erősített hPP kompozitokkal lehet elérni, míg ez a társítás kevésbé előnyös elasztomerrel módosított PP típus esetén.

Jelentős javulást értünk el a PP kompozitok merevségében szén- és üveg-szál felhasználásával, de ezen kompozitok ütésállósága meglehetősen kicsi maradt. Bebizonyítottuk, hogy polimer szálak alkalmazása polipropilén kompozitokban szignifikánsan növeli az ütésállóságot, de csak kismértékben növeli a merevséget. A hagyományos erősítőanyagok és a polimer szálak kombinációja egy új megközelítés lehet az egyaránt nagy merevségű és ütésállóságú kompozitok létrehozásához. Munkánk során olyan hibrid PP kompozitokat hoztunk létre, amelyek üveg- vagy szénszálat és polimer szálat (PET) tartalmaztak. A PP/falaszt/PET hibrid kompozitokat referenciaként használtuk a tanulmány során²¹. Az eredmények alapján kijelenthető, hogy a merev szálakat tartalmazó kompozitok ütésállóságának javítása az előbb említett módszer segítségével is

²¹ Várdai R, Lummerstorfer T, Pretschuh C, Jerabek M, Gahleitner M, Pukánszky B, Renner K: Impact modification of PP/wood composites: A new approach using hybrid fibers. *Express Polym Lett* **13**, 223-234 (2019)

elérhető és a koncepció nem csak a falisztet tartalmazó kompozitoknál működik. Hasonló ütészállóság érhető el a merev szálakat tartalmazó kompozitok esetében a PET szálak segítségével, amely az alkalmazott PET szál mennyiségétől függ. Ezzel a módszerrel 15 kJ/m^2 -es ütészállóság érhető el a kompozitokban. A nagy ütészállóságot a polimer szálak által indukált lokális deformációs folyamatok eredményezik. A határfeületi kölcsönhatások erősségétől függetlenül, a fő lokális defor-

mációs folyamat az elválás és/vagy a PET szálak kihúzódása, amely megkönnyíti a mátrix polimer plasztikus deformációját. A lokális deformációs folyamatok kombinációja nagymértékű energia elnyelést és nagy ütészállóságot eredményez. A kompozitok egyéb tulajdonságai az erősítőanyag típusától és a határfeületi kölcsönhatásoktól függenek. A szénaszálak alkalmazása nagy merevségű kompozitokat eredményez, míg jó adhézió esetén az üvegszállal erősített kompozitok segítségével érhető el a legnagyobb szilárdság. A **4. ábrán** az ütészállóságot mutatjuk be a kompozitok merevségének függvényében. A szénaszálakat tartalmazó kompozitok kivételével, a két mennyiség független egymástól; az ütészállóság növekedése nem jár együtt a merevség csökkenésével. A komponensek, az összetétel és a kölcsönhatások megfelelő kiválasztásával és beállításával viszonylag széles tulajdonságtartományba eső kompozitok állíthatók elő.



4. ábra PET szálakat tartalmazó hibrid kompozitok ütészállóságának és merevségének összefüggése. Szimbólumok: (□, ■) CF, (○, ●) GF, (△, ▲) fa; üres szimbólumok: MAPP nélkül (gyenge adhézió), teli szimbólumok: MAPP hozzáadásával (erős adhézió).

A PP/faliszt hibrid kompozitok kiemelkedő tulajdonságai és a környezet-
védelmi szempontok alapján döntöttünk úgy, hogy a polimer szál erősítésű hib-
rid kompozitok koncepcióját ellenőrizzük más, természetes szál erősítésű kom-
pozitok esetében is. Habár, Sudár és munkatársai¹⁷ tettek egy kísérletet 33 m/m%
elasztomert tartalmazó PP reaktor blend felhasználásával a PP/faliszt kompozi-
tok ütésállóságának javítására, de a kompozitok törési ellenállása kicsi maradt,
a nagy elasztomer tartalom ellenére is. A korábbiakban számos kísérletet tettek
a hagyományos erősítőanyagok és természetes szálak kombinálására^{22,23,24}, de
kiemelkedően jó tulajdonságokkal rendelkező kompozitokat nem sikerült előál-
lítani. Munkánk során igazoltuk a polimer szálak felhasználásával készített hib-
rid kompozitok koncepciójának érvényességét természetes és PET szál erősítésű
PP kompozitok esetén is. Len és cukorpálma szálakat alkalmaztunk, mint erősítő-
anyag és a falisztet használtunk referenciaként. A kutatómunkánk nem elsősor-
ban a hagyományos tulajdonságok, merevség és szilárdság vizsgálatára foku-
szált, hanem a kompozitok törési ellenállására. A lokális deformációs folyama-
tok vizsgálatával meghatároztuk a tönkremenetelért felelős mechanizmusokat.
Az eredmények bizonyították, hogy az új koncepció más természetes szálak al-
kalmazása mellett is működik, a len és a cukorpálma erősítésű kompozitok ütés-
állósága jelentősen javult. Az ütésállóság módosításának a mechanizmusa min-
dig ugyanaz, a PET szálak elválása vagy kihúzódása iniciálja a mátrix nyírási
folyását, amely jelentős energiát nyel el. A PET szálak szakadása hozzájárulhat

²² Kalaprasad G, Thomas S, Pavithran C, Neelakantan NR, Balakrishnan S: Hybrid effect in the mechanical properties of short sisal/glass hybrid fiber reinforced low density polyethylene composites. *J Reinf Plast Compos* **15**, 48-73 (1996)

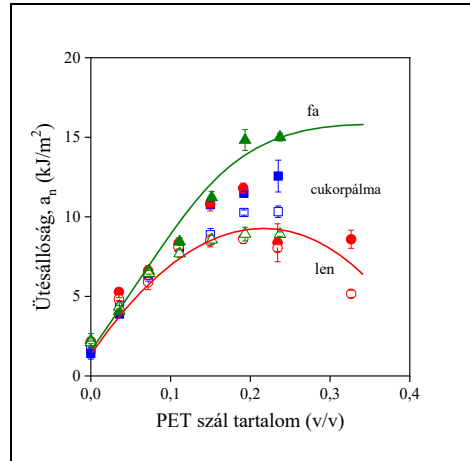
²³ Rozman HD, Tay GS, Kumar RN, Abubakar A, Ismail H, Ishak ZAM: Polypropylene hybrid composites: a preliminary study on the use of glass and coconut fiber as reinforcements in polypropylene composites. *Polym Plast Technol Eng* **38**, 997-1011 (1999)

²⁴ Samal SK, Mohanty S, Nayak SK: Polypropylene-bamboo/glass fiber hybrid composites: fabrication and analysis of mechanical, morphological, thermal, and dynamic mechanical behavior. *J Reinf Plast Compos* (2008)

az energia elnyeléshez. A felhasznált természetes szálak típusa nem befolyásolja a hatást, a PET szálak mennyisége határozza meg a kompozitok törési ellenállását, ahogyan azt az **5. ábra** is mutatja. A határfelületi kölcsönhatások növelésével a kompozitok szilárdságának növekedését értük el, az ütésállóság kismértékű növelése mellett.

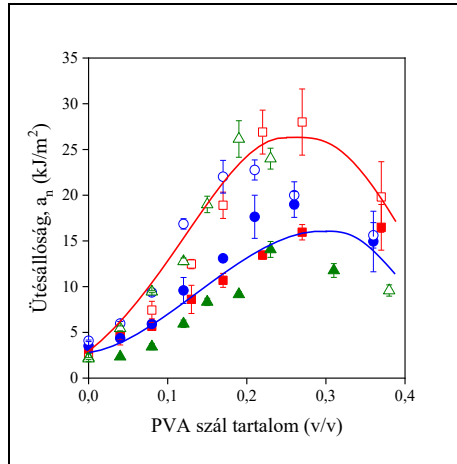
Korábbi eredményeink alapján azt a megállapítást tehetjük, hogy a szintetikus polimer szálak (PET, PVA) növelik a PP

ütésállóságát, abban az esetben, ha a szálakat önmagukban adjuk a mátrixhoz. Ugyanakkor, a PET szálak bizonyítottan hatékonyan növelik az ütésállóságot az üveg- és szénszál erősítésű, illetve a különböző természetes szálak felhasználásával (len, cukorpálma, faliszt) készített hibrid kompozitokban egyaránt. A PVA szálak nagyon hatékonyak voltak a kétkomponensű kompozitokban, viszont nincs bizonyíték arra vonatkozóan, hogy erősítő szálak jelenlétében is képesek növelni a kompozitok ütésállóságát. Munkánk során ellenőriztük, hogy a leggyakrabban használt szálak (üveg-, szénszál, faliszt) mellett alkalmazva a PVA szálakat működő képes-e az általunk korábban kifejlesztett koncepció. Az elért eredményeink azt bizonyítják, hogy a szintetikus szálak e célra történő felhasználásának új koncepciója sikeresen alkalmazható PVA szálakkal is. A kompozitok ütésállósága nőtt a PVA szál mennyiségével (**6. ábra**). Az ütésállóság növekedésének mértéke az erősítő szál típusától és annak mennyiségétől, valamint a



5. ábra PET szál tartalmú hibrid kompozitok ütésállóságának összetétel-függése. Természetes szál tartalom: 20 m/m%. Szimbólumok: (Δ , \blacktriangle) fa, (\circ , \bullet) len, (\square , \blacksquare) cukorpálma szál; üres szimbólumok: gyenge adhézió, MAPP nélkül, teli szimbólumok: erős adhézió, MAPP hozzáadásával.

határfelületi kölcsönhatások erősségétől függ, amely nagy hatással van a szálak körül kialakuló lokális deformációs folyamatokra a tönkremenetel során. Mind az erősítő és mind a szintetikus szálak részt vesznek ezekben a folyamatokban és az energia elnyelésben. Az elválás és az azt követő plasztikus deformációja a mátrixnak a leghatékonyabb energia elnyelő folyamat, de a PVA szálak szakadása is sok energiát igényel, ezért a PVA szálak javítják az



6. ábra Hibrid kompozitok bemetszett Charpy ütésállósága a PVA szál tartalom függvényében. Szimbólumok: (\triangle , \blacktriangle) fa, (\square , \blacksquare) GF, (\circ , \bullet) CF; üres szimbólumok: MAPP nélkül, gyenge adhézió; teli szimbólumok: MAPP hozzáadásával, erős adhézió.

ütésállóságot gyenge és erős adhézió esetén egyaránt. A megközelítés lehetővé teszi az anyagok szerkezeti anyagként való alkalmazását, hiszen a piacon jelenleg is kapható PP kompozitok ütésállósága és merevsége nem éri el a legtöbb esetben az általunk elért 4-6 GPa-os merevséget és a 20-25 kJ/m²-es ütésállóságot.

6. Új tudományos eredmények

1. A természetes szálak előnyeiről és kiváló teljesítő képességükről szóló számos állítás és nyilatkozat ellenére, három különböző erősítő szállal készült polipropilén kompozit összehasonlító vizsgálatával először mutattunk rá arra, hogy a hagyományosnak mondható üveg- vagy szénszálat nem lehet automatikusan helyettesíteni természetes erősítő szálakkal.

Minden szálnak megvan a saját előnye és hátránya, ezért a követelményeket szem előtt tartva kell a megfelelő szálat kiválasztani. A falisztnak számos előnye van környezetvédelmi szempontból, a szénszálak pedig nagy merevséget biztosítanak, míg az üvegszálak a tulajdonságok kiegyensúlyozott kombinációját adják.

2. Különböző szerves szálak (PET, PVA, faliszt, len) polipropilén mátrix tulajdonságaira gyakorolt hatásának vizsgálatával rámutattunk, hogy bár az alkalmazott szálak nem növelik nagymértékben a merevséget, de a szintetikus polimer szálak jelentősen növelik a kompozitok ütésállóságát. A megfigyelés, miszerint a polimer szálak jelentősen javítják az ütésállóságot vezetett oda, hogy egy új koncepciót dolgozzunk ki, amelyet eddig még nem használtak.
3. Két különböző polipropilén mátrixban alkalmazott eltérő típusú polimer szálak erősítésének és ütésállóságra gyakorolt hatásának tanulmányozásával bebizonyítottuk, hogy az erősítés és az ütésállóság módosításának mértéke nagyban függ a mátrix tulajdonságaitól és a határfelületi kölcsönhatásoktól. Az új koncepció, miszerint polimer szálakkal javítjuk az ütésállóságot, jól működik a merev PP homopolimer mátrixban, ugyanakkor a random kopolimerekben vagy reaktor blendekben kevésbé hatékony.
4. Szisztematikus kísérletsorozatok segítségével bebizonyítottuk, hogy a szintetikus szálakkal végzett ütésállóság módosítás koncepciója jól alkalmazható hibrid kompozitokban is, amelyek erősítő és polimer szálat is egyaránt tartalmaznak. A két szál együttes alkalmazása nagy merevséget és ütésállóságot biztosít, amely az ipar által nagyon keresett tulajdonságkombináció. Kimutattuk, hogy az ütésállóság módosításának

mechanizmusa a szálak elválása és az ezt követő plasztikus deformációja a mátrixnak.

5. Egy másik kísérletsorozat segítségével rámutattunk arra, hogy az ütésállóság módosításának új koncepciója bármilyen természetes szállal erősített hibrid kompozitban működik. Az ütésállóság módosításának mértéke nem függ a természetes szál típusától, csak a szintetikus szál (PET) mennyiségétől, mivel a természetes szálak nem járulnak hozzá az ütésállóság javításához.
6. A polipropilén hibrid kompozitokban a törés folyamatának elemzésével és a modellezésével bebizonyítottuk, hogy bizonyos esetekben mind az erősítő, mind pedig a polimer szálak hozzájárulnak az ütésállóság módosításához. A komponensek hozzájárulása függ azok jellemzőitől, a kialakuló határfelületi kölcsönhatások erősségétől, amelyek meghatározzák a szálak környezetében, külső terhelés hatására meginduló lokális deformációs folyamatokat. Rámutattunk, hogy a hibrid kompozitokban a PVA szálak alkalmazásával még jobb tulajdonságkombinációk érhetők el, mint PET szálak használatával.
7. A kutatómunka során fokozott figyelmet fordítottunk a lokális, mikro-mechanikai deformációs folyamatokra és rámutattunk arra, hogy számos ilyen folyamat (nyírási folyás, kavitáció, elválás, száltörés és száلكihúzóds) egyszerre vagy egymás után is végbe mehet a polimer kompozitokban a deformáció során, és ezek a folyamatok határozzák meg a kompozitok makroszkópikus tulajdonságait. A határfelületek elválása és a száلكihúzóds a mátrix plasztikus deformációjával jár, amely sok energiát nyel el és az ütésállóság javulását eredményezi. Az irodalomban a

lokális, mikromechanikai deformációs folyamatok analízisét gyakran elhanyagolják azok fontossága ellenére a polimer kompozitok vizsgálata során.

7. Lehetséges alkalmazás

Kutatócsoportunk a Borealis AG-vel közösen, amely a világ egyik legnagyobb poliolefin előállítója, vett részt egy nemzetközi projektben. A Borealis a tiszta polimerek mellett rövidszál erősítésű kompozitokat is forgalmaz. Együttműködésünk célja olyan kompozit alapanyagok fejlesztése, amelyek kielégítik a korábban említett követelményeket. Az ipari oldaláról történő részvétel lehetőséget kínál a kutatási eredmények gyakorlati hasznosítására. Az általunk fejlesztett kompozitok már most is ígéretes alapanyagoknak számítanak az autóiparban, akár lökhárítók gyártására is használhatják őket. A kutatómunka 2014-ben kezdődött, azóta a kutatási eredményeink alapján a Borealis szabadalmat is szerzett²⁵.

8. Publikációk

8.1 A dolgozat alapját képező közlemények

1. Várdai R, Lummerstorfer T, Pretschuh C, Jerabek M, Gahleitner M, Faludi G, Móczó J, Pukánszky B: Comparative study of fiber reinforced PP composites: Effect of fiber type, coupling and failure mechanisms. *Compos Part A Appl Sci Manuf* **133**, 105895, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.105895> (2020), IF: 6.444, FI: 3
2. Várdai R, Ferdinánd M, Lummerstorfer T, Pretschuh C, Jerabek M, Gahleitner M, Faludi G, Móczó J, Pukánszky B: Effect of various organic fibers on the stiffness, strength and impact resistance of polypropylene: a comparison. *Polym Int* **70**, 145-153, DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.6105> (2021), IF: 2.574, FI: 0

²⁵ Lummerstorfer T., Jerabek M., Hochradi S., Pretschuh C., Renner K., Sobczak L., Stockreiter W., Pukánszky B., Moczo J.: Fiber Reinforced Polypropylene Composite, *United States Patent*, Patent No.: US 10,752,762 B2 (2020)

3. Várdai R, Lummerstorfer T, Pretschuh C, Jerabek M, Gahleitner M, Faludi G, Móczó J, Pukánszky B: Reinforcement of PP with polymer fibers: Effect of matrix characteristics, fiber type and interfacial adhesion. *Polymer* **190**, 122203, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122203> (2020), IF: 4.231, FI: 4
4. Várdai R, Lummerstorfer T, Pretschuh C, Jerabek M, Gahleitner M, Faludi G, Móczó J, Pukánszky B: Impact modification of fiber reinforced polypropylene composites with flexible poly(ethylene terephthalate) fibers, *Polym Int*, DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.6210> (2021), IF: 2.574, FI: 0
5. Várdai R, Lummerstorfer T, Pretschuh C, Jerabek M, Gahleitner M, Bartos A, Móczó J, Anggono J, Pukánszky B: Improvement of the impact resistance of natural fiber reinforced PP composites through hybridization. *Polym Adv Technol* **32**, 2499-2507, DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.5280> (2021), IF: 2.578, FI: 0

8.2 A dolgozat alapját képező kézirat

1. Várdai R, Ferdinánd M, Lummerstorfer T, Pretschuh C, Jerabek M, Gahleitner M, Faludi G, Móczó J, Pukánszky B: Impact modification of hybrid PP composites with PVA fibers. Submitted to *Compos Struct* (2021)

8.3 A dolgozathoz kapcsolódó egyéb közlemény

1. Várdai R, Lummerstorfer T, Pretschuh C, Jerabek M, Gahleitner M, Pukánszky B, Renner K: Impact modification of PP/wood composites: A new approach using hybrid fibers. *Express Polym Lett* **13**, 223-234, DOI: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.19> (2019), IF: 3.292, FI: 9

8.4 Egyéb közlemények

1. Kardos D, Hornyák I, Simon M, Hinsenkamp A, Marschall B, Várdai R, Kállay-Menyhárd A, Pinke B, László M, Kuten O, Nehrer S, Lacza Zs: Biological and Mechanical Properties of Platelet-Rich Fibrin Membranes after Thermal Manipulation and Preparation in a Single-Syringe Closed System. *Int J Mol Sci* **19**, 3433, DOI: [doi:10.3390/ijms19113433](https://doi.org/10.3390/ijms19113433) (2018), IF: 4.355, FI: 11

8.5 Konferencia előadások

1. Várdai R, Renner K: Szálerősítésű hibrid kompozitok: szerkezet és ütésállóság. TDK konferencia, November 16, 2015, Budapest, Hungary
2. Várdai R, Renner K, Pukánszky B: Deformációs folyamatok hatása PP/faliszt kompozitok ütésállóságára, MTA Műanyag és Természetes Polimerek Munkabizottsági ülése, April 27, 2016, Budapest, Hungary
3. Renner K, Várdai R, Lummerstorfer T, Jerabek M, Pretschuh C, Doshev P, Gahleitner M, Móczó J, Pukánszky B: Deformation processes in PP based hybrid composites, Eurofillers 2017, April 26, 2017, Heraklion, Greece
4. Várdai R, Renner K, Móczó J, Pukánszky B: Szerkezet, tulajdonság összefüggések keresése hagyományos és hibrid kompozitokban, MTA TTK AKI szeminárium, June 6, 2017, Budapest, Hungary
5. Várdai R, Horváth F, Balogh R: High resolution deposition of the conductive polymer paths on the flexible substrate for electronics and regenerative medicine, Soft Skills Training for Young Scientists, Project Proposal Competition, October 16, 2017, Bratislava, Slovakia
6. Várdai R, Renner K: Szálerősítésű hibrid kompozitok: ütésállóság növelése PET szál segítségével, SPE MSC Diplomadíj pályázat, November 16, 2017, Budapest, Hungary
7. Várdai R, Pukánszky B, Renner K: Polimer szál erősítésű kompozitok: szerkezet, tulajdonságok, deformáció, MTA TTK AKI szeminárium, March 13, 2018, Budapest, Hungary
8. Lummerstorfer T, Várdai R, Renner K, Jerabek M, Doshev P, Gahleitner M, Pukánszky B: Heterophasic PP/wood composites: interfacial interactions and their relation to deformation processes, BiPoCo 2018, September 3, 2018, Balatonfüred, Hungary
9. Kanyó L, Várdai R, Renner K: Damage process in PP/wood composites analyzed by acoustic emission, BiPoCo 2018, September 5, 2018, Balatonfüred, Hungary
10. Kovács Á, Várdai R, Faludi G, Renner K: Deformation processes and impact resistance in poly(lactic acid) based composites, BiPoCo 2018, September 5, 2018, Balatonfüred, Hungary
11. Várdai R, Lummerstorfer T, Pretschuh C, Jerabek M, Gahleitner M, Pukánszky B, Renner K: Impact modification of PP/wood composites: a new approach using PET fibers, BiPoCo 2018, September 5, 2018, Balatonfüred, Hungary

-
12. Kovács Á, Várdai R, Faludi G, Pukánszky B, Renner K: Poly(lactic acid) Based Composites: Interfacial Interactions and Impact Resistance, IC-AMME 2018, September 27, 2018, Bali, Indonesia
 13. Várdai R, Móczó J, Pukánszky B: Biopolymers, Their Blends, Composites and Application, IC-AMME 2018, September 27, 2018, Bali, Indonesia
 14. Várdai R, Kovács B Z, Faludi G, Móczó J, Pukánszky B: Természetes szál-erősítésű kompozitok ütésállóságának módosítása PET szál segítségével, MTA TTK AKI szeminárium, April 9, 2019, Budapest, Hungary
 15. Várdai R, Kovács B Z, Lummerstorfer T, Jerabek M, Gahleitner M, Renner K, Móczó J, Pukánszky B: Impact Modification Of PP/Natural Fiber Composites: A New Approach Using Pet Fibers, Eurofillers 2019, April 26, 2019, Palermo, Italy
 16. Várdai R, Cui Lu, Bartos A, Magyar N, Faludi G, Pukánszky B: Physical Ageing of Poly(Lactic Acid) Based Composites, PDDG 2019, September 3, St. Julian's, Malta
 17. Várdai R, Kovács B Z, Lummerstorfer T, Jerabek M, Gahleitner M, Móczó J, Pukánszky B: Impact modification of PP/natural fibre composites: A new approach using PET fibers, GCNPM 2019, October 10, Riga, Latvia
 18. Várdai R, Schäffer Á, Ferdinánd M, Móczó J, Pukánszky B: Erősített PP hibrid kompozitok ütésállóságának módosítása PVA szálakkal, ELKH TTK AKI szeminárium, April 13, 2021, Budapest, Hungary