

Morfológiai és molekuláris paraméterek hatása hőre lágyuló műanyagok törésmechanikai jellemzőire

Karger-Kocsis József*

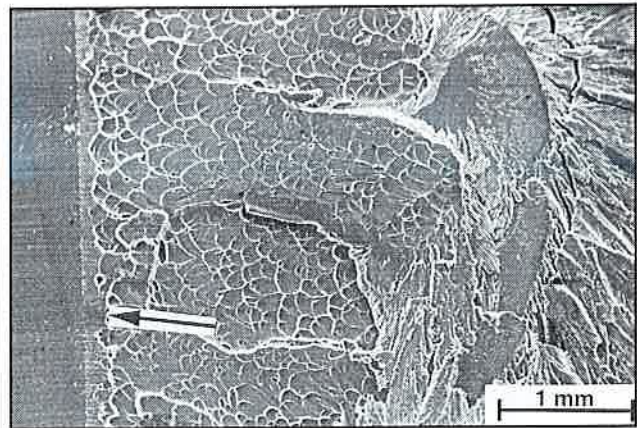
Bevezetés

Műanyag rendszerek alkalmazástechnikai szempontból rendkívül fontos jellemzői azok, amelyek ezen anyagok szívósságát, töréssel, kifáradással szembeni ellenállását számszerűsítik. A különféle szabványosított törési módszerek alkalmazása nem teszi lehetővé az eredmények összehasonlíthatóságát, egyebek között a vizsgált próbatestek eltérő mérete, konfigurációja, a bennük ébredő eltérő feszültségi állapot, valamint a vizsgálatok eltérő frekvenciája miatt. Felmerül azonban a kérdés, hogy a szívósság nem anyagi tulajdonság-e? Ha feltételezzük ugyanis azt, hogy a szívósság anyagi jellemző, akkor ez szükségszerűen a polimerek morfológiai szerkezetének, illetve molekuláris jellemzőinek függvénye. Ismertek-e olyan módszerek a szívósság meghatározására, amelyek anyagi jellemzőt eredményeznek? Erre a kérdésre a válasz egyértelműen igen, hiszen a síkbeli alakváltozási állapothoz rendelhető törésmechanikai jellemzők ezt a követelményt kielégítik. Alkalmazhatók-e azonban a fémek és egyéb szerkezeti anyagok esetében jól bevált törésmechanikai módszerek műanyagokra? Ebben a kérdésben a tématerület művelőinek véleménye igencsak megosztott. A European Structural Integrity Society (ESIS) TC-4-es munkacsoportja nem véletlenül tűzte ki maga elé azt a célt, hogy műanyagokra és rendszereikre alkalmas törésmechanikai módszereket dolgozzon ki, és ezek szabványosítását előmozdítsa. E munka jelenlegi állását jól tükrözi egy nemrég megjelent ESIS kiadvány [1]. Vajon mi annak az oka, hogy alig foglalkoznak a törésmechanikai jellemzők és a morfológiai, molekuláris jellemzők kapcsolatával? Valószínű magyarázat erre az, hogy a törésmechanika művelői gépészek, míg a műanyagok szerkezet-tulajdonság összefüggéseivel foglalkozók vegyészek képzetségűek. Nyilvánvaló tehát, hogy interdiszciplináris megközelítés nélkül nem lesz előrelépés a szerkezet-anyagjellemző, mint ok-okozat összefüggés vonatkozásában. Jelen közlemény célja az, hogy röviden ismertesse a tudomány állását a fenti kérdésben. Talán nem szükséges ehhez hozzátenni azt, hogy eme ismeret megglehetősen szubjektív, már csak azért is, mert a szerző három korábbi összefoglaló munkáján alapul [2-4]. Egy további műanyagokra vonatkozó jó összefoglaló munkát takar az [5] hivatkozás.

Törésmechanikai közelítések és alkalmazásuk

A törésmechanika kiindulási feltétele az, hogy az anyagban repedésként tekinthető hibahely, inhomogenitás legyen jelen (amely feltétel sok esetben teljesül műanyagok esetében is), amely a külső terhelés hatására terjedni képes. Fontos leszögezni azt, hogy a műanyagok szerkezeti hibái nem azonosíthatók azonban egy repedéssel vagy bemetszéssel, mert tönkremenetelük feszültség-, nem pedig feszültség- és hibahelyfüggő. Mit jellemez akkor a törésmechanika és mire jó egyáltalán? A különböző törésmechanikai módszerekkel meghatározott törési szívósság az anyag repedésterjedéssel szembeni ellenállását jellemzi. E megközelítés legfontosabb sajátossága az, hogy a törésmechanikai jellemző független az alkalmazott próbatest geometriájától, azaz csupán a terhelés típusától függ. Ennek következtében a különböző törésmechanikai módszerekkel mért jellemzők egymással összehasonlíthatók. Az összehasonlíthatóság alapja az, hogy bizonyos feltételek esetén e jellemzők azonosak, illetve egymásba átszámíthatók. Az anyag viselkedése szempontjából célszerű különbséget tenni a rugalmas és a képlékeny törésmechanika között. A rugalmas törésmechanika alkalmazhatóságának alapfeltétele az, hogy az anyag ridegen törjék egy adott feszültség

elérésekor. Ez a közelítés jól használható műanyagok esetében is, például ha hőre keményedőkről van szó, vagy a vizsgálati körülmények a hőre lágyuló polimer számottevő ridegedéséhez vezetnek (pl. alacsony hőmérsékletű vagy nagy deformációsebességű /frekvenciájú/ vizsgálatok). Sokkal fontosabbak azonban a képlékeny törésmechanikai módszerek, hiszen a műanyagokat éppen nagyfokú szívósságuk, ütészálóságuk miatt alkalmazzák sokhelyütt. A képlékeny törésmechanikai módszerek célja is a repedésterjedéssel szembeni ellenállás számszerűsítése és egy ehhez tartozó kritikus érték meghatározása. Műanyagok esetében a leggyakrabban alkalmazott módszerek a J-integrál és a repedés terjedéséhez szükséges, ún. lényegi törésmunka (essential work of fracture, EWF). Ez utóbbi használatát nemrég ismertette Major kolléga e lap hasábjain [6]. Noha a J-integrál meghatározható egy próbatesten is (többszöri részleges leterhelés módszere), a szerző véleménye szerint ez polimerekre kevésbé alkalmas a repedéscsúcsban (szuper) molekuláris szinten lejátszódó folyamatok miatt (lásd később). Helyette inkább több próbatest egyszeri terhelésének technikáját kell alkalmazni. További problémát jelent a J-integrál alkalmazásakor a kritikus érték meghatározása, amely a repedéscsúcs ideális tompulásához kötött. Ez műanyagok esetében ritkán lép fel (lásd az 1. ábrát) mert a repedéscsúcs tompulását vagy a mikrorepedezés (crazing) gátolja, vagy a folyás éppenséggel elősegíti. Nem meglepő tehát, hogy ennek következményeként a J-integrál kritikus értékének meghatározására különböző módszerek terjedtek el (amelyek jelentős különbségeket okoznak).



1. ábra. Ideális repedéstompulás (nyíl jelzi) a gyakorlatban egy poli(éter-éter-keton)-ból készült próbatestben

Az EWF módszer, a J-integrálhoz hasonlóan, egy ellenállás görbét (R-görbe) eredményez. A kritikus érték kiválasztása azonban itt nem okoz problémát, hiszen ez az y-tengelymetszet által adott fajlagos lényegi törésmunka.

Megjegyzendő, hogy bármely törésmechanikai módszer alkalmazásának vannak bizonyos peremfeltételei, amelyeket a vizsgált anyag vagy próbatest (méretei révén) sok esetben nem elégít ki. Ezt a tényt gyakran figyelmen kívül hagyták és megalapozatlan következtetéseket vontak le. Mindez nagyban hátráltatta, és mind a mai napig hátráltatja a törésmechanikai módszerek műanyagokra történő alkalmazását.

Morfológia és molekuláris szerkezet

A részlegesen kristályos műanyagok egyik sajátossága az, hogy óriásmolekuláik supermolekuláris képződményekké rendeződnek. Így a molekulák hajtogatódásával lamellák, belőlük pedig szferulitok képződhetnek. A kristályos szerkezet felépítése igencsak bonyolult. 100%-os

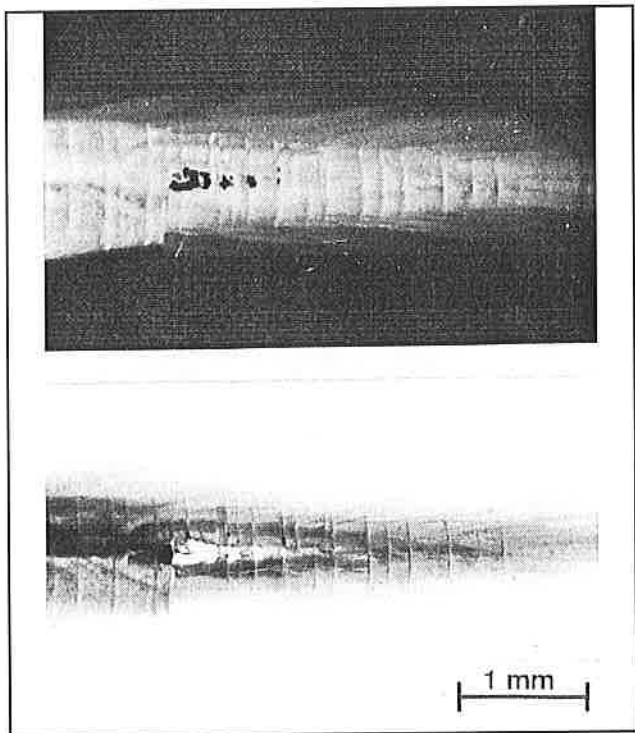
* Prof. Dr., Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, Universität Kaiserslautern, Pf. 3049, D-67653 Kaiserslautern, Germany, E-mail:karger@ivw.uni-kl.de

kristályosság a gyakorlatban alkalmazott műanyagok esetében nem létezik (innen származik a részlegesen kristályos elnevezés). A kristályos polimerek többsége polimorf, azaz több kristálymódosulaton fordul elő. Több módosulat jelenléte egyazon anyagon belül is gyakran kimutatható. A kristálycellától a szupermolekuláris képződmények felé haladva ki kell emelni a kötőmolekulák szerepét. Ez utóbbiak egyszerre több lamella kialakításában vesznek részt. A lamellákból felépülő szferolitok nyugvó ömledék kristályosodásakor képződnek. Ilyen körülmények azonban a műanyagok feldolgozása során ritkán alakulnak ki, hiszen a feldolgozás az ömledék számottevő nyírásával, nyújtásával jár. A helyzetet tovább bonyolítja az, hogy a feldolgozás magasabbrendű struktúrák, így pl. héj-nyírt réteg-mag szerkezet kialakulásához vezet. Ebben nemcsak az egyes rétegek orientáltsága más, hanem kristályosságuk és kristálymódosulataik is. Ez a rétegszerkezet esetenként olyan helyzetet teremt, hogy bármely törésmechanikai módszer alkalmazása kudarcot vall. Hőre lágyuló amorf műanyagok esetében a helyzet kissé egyszerűbb, hiszen a feldolgozás során kialakult molekuláris orientációt kell alkalmas módon figyelembe venni. Orientálatlan amorf anyagban pedig a molekuláris jellemzők és az óriásmolekulák hurkolódásából adódó „fizikai térhálószerkezet” jellemzőit kell figyelembe venni, miként ez a következőkben kitűnik. E helyen célszerű rámutatni arra, hogy a törésmechanikai módszerek többé-kevésbé sikeresen alkalmazhatók minden olyan esetben, amikor a repedésterjedés valamilyen módszerrel nyomon követhető (így pl. töltött vagy vágott üvegszálal rendszerekben is). Ha azonban a tönkremenetel nem repedésterjedés, hanem a károsodási zóna méretének vagy e zónán belül a károsodás mértékének megváltozásával jár, akkor a törésmechanikai módszerek alkalmatlanok (pl. keresztezett rétegekből álló laminátok, textilszövet erősítésű rendszerek).

Részlegesen kristályos polimerek morfológiájának és molekuláris jellemzőinek hatása a törésmechanikai jellemzőkre

Héj-nyírt réteg-mag szerkezet

E fröccsöntéskor kialakuló morfológia irányfüggő mechanikai jellemzők kialakulását eredményezi (anizotrópia). Ha például a fáradt re-



2. ábra. A fáradt repedés terjedését meggátoló „szalagok” kialakulása egy fröccsöntött polipropilén héjrétegében. Megjegyzés: a héjréteg irányítottága megegyezik a terhelésével

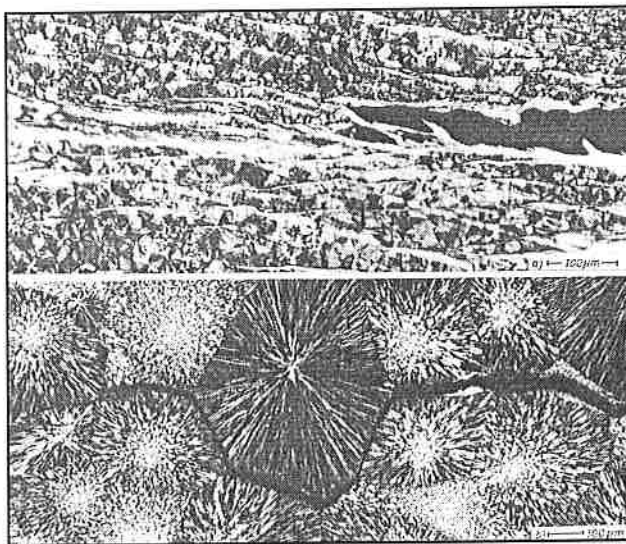
pedés terjedését vizsgáljuk és a próbatésben az erősen nyírt és különleges kristály-felépítésű héjréteg a terhelés irányába orientált, akkor ez nem csupán a repedésterjedést lassítja, hanem azt meg is állíthatja. A 2. ábrán a repedésféléteket összekötő „szalagok” olyan erősek, hogy a magban futó repedést leállítják. Megjegyzendő, hogy e szalagok erőssége nem csupán a feldolgozás során kialakult morfológia következménye. A ciklikus fásztó igénybevétel során bekövetkező morfológiai átrendeződés („felkeményedés”) a szalagok szilárdságának másik fontos összetevője. A törésmechanika alkalmazása itt tehát behatárolt. Ha az EWF módszert alkalmazzuk olyan próbatestre, amely jól kifejlett, héj-mag szerkezettel bír, akkor a repedés tovaterjedését a héjréteg irányítottága elterelheti meggátolva ezzel az adott módszer használhatóságát.

Kaucsukdiszperzió

Az ütésálló polimerek többsége diszperz kaucsukfázist tartalmaz, amelynek révén az anyag képlékenysége, és így ütésállósága számottevően javul. Húzó-húzó fásztó igénybevétel mellett a fáradt repedés terjedési folyamatára ezért kúszás szuperponálódhat, amelyet figyelembe kell venni. Ezen túlmenően, a meghatározható törésmechanikai jellemzők síkbeli feszültségi állapotokra vonatkoznak, mert a síkbeli alakváltozási állapothoz rendelhető jellemzők meghatározása olyan méretű próbatestek vizsgálatához kötött (elsősorban a vastagság jelent problémát), amely a gyakorlatban nem fellelhető.

Szferolitszerkezet

A 3. ábra szemléletesen mutatja azt, hogy a szferolit méretének növekedtével a repedés jellege transzszferolitikusból interszferolitikussá válik. Ez utóbbi pedig a törési szívósság jelentős csökkenésével jár.



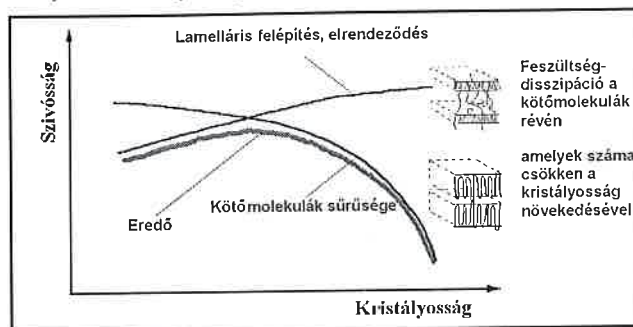
3. ábra. Repedésterjedés különböző szferolit-szerkezetű polipropilén próbatestekben (K. Friedrich munkájából)

Kristályszerkezet, polimorfia

Nyújtás hatására számos polimerben bekövetkezik egy kristályos fázisátmenet, amely a szívósság növekedésével járhat. A fémekkel és műszaki kerámiákkal való esetleges hasonlóságot vizsgálva a szerző arra a következtetésre jutott, hogy polimerek esetében a kristályszerkezetbeli változás éppen ellentétes irányú. Bizonyos fémek és műszaki kerámiák esetében a repedéscsúcs azért „tompul”, mert környezetében helyi térfogatnövekedés lép fel, amelyre a távolabbi környezet kompresszióval válaszol. Polimerek esetében, legalábbis az elemi kristályrács szempontjából, azonban éppen az ellenkező folyamat, azaz térfogatcsökkenés lép fel. Ezt a mikroüregképződés kompenzálja, ami megnövekedett képlékeny alakváltozási hajlamot eredményez. A mikroüregképződési hajlam azonban az átlagos molekulatömeg növekedtével nő. Eszerint a kristályos szerkezetbeli átalakulással előidézett szívósságnövekedés mögött a molekulatömeg szerepével is számolni kell.

Kristályosság

Az irodalomban található információ a kristályosság tekintetében igen ellentmondó. Számos közlemény a törési jellemzők növekedéről, mások ezek csökkenéséről, megint mások a jellemzők változatlan-ságáról számolnak be. Ennek oka abban keresendő, hogy a kristályosság mögött egyéb jellemzők is szerephez juthatnak, így pl. a szferolit mérete, a lamella elrendeződése, a kötőmolekulák sűrűsége. A szerző meggyőződése az, hogy a törésmechanikai jellemzők maximumon mennek át a kristályosság függvényében (lásd a 4. ábrát). A kristályos lamellák számának és méretének növekedése nyilvánvalóan a szívósság növekedésének kedvez. Egy bizonyos kristályosság felett a kötőmolekulák hiánya azonban oda vezet, hogy a repedéscsúcsbeli terhelés már nem osztható el a környezetben lévő kristályos lamellák felé, és így a képlekeny alakváltozású repedéstompulás helyett a repedéscsúcs továbbra is hegyes marad, és ridegtörés következik be. Nem elhanyagolható szempont az sem, hogy a kristályosodás térfogatcsökkenéssel jár, amelynek eredménye üregek, lunkerek fellépte.



4. ábra. A szívósság változása a kristályosság függvényében, sematikusán

Molekulatömeg és a kötőmolekulák szerepe

Kimutatták azt, hogy az átlagos molekulatömeg növekedtével a törésmechanikai jellemzők is nőnek, illetve a közöttük levő összefüggés egy telítődési görbével közelíthető. A molekulatömeg növekedtével egyidejűleg azonban növekszik a kötőmolekulák hurkolódásának száma is, amelynek kísérleti meghatározása egyébként igencsak nehézkes. További problémát jelent annak az eldöntése, hogy milyen átlagosítógú molekulatömeg szerepe a döntő (a hivatkozások többsége a súlyszerinti átlag fontossága mellett foglal állást). Ha a kötőmolekulák szerepe a feszültségdisszipáció szempontjából olyan fontos (hiszen szívósság-növekedést eredményező repedéstompulást idéz elő), akkor e folyamat mechanizmusát is szemügyre kell venni (általában repedezettség – crazing – történik, amelyre immár molekuláris modellek léteznek).

A részlegesen kristályos polimerek morfológiája, molekuláris paraméterei és törésmechanikai jellemzői közötti kapcsolatok feltárását nagymértékben megnehezíti az, hogy a morfológia ugyan hierarhikus felépítésűnek tűnik, de egyes szintjei között nem elhanyagolható mértékű kereszt- és kölcsönhatások léteznek. Ez gyakran oda vezet, hogy a tanulmányozandó paraméter helyett egy vagy több másik kerül előtérbe, amelyeket a vizsgáló figyelmen kívül hagy vagy egyébként is alig szám-szerűsíthetők. A szerző meggyőződése az, hogy célirányos interdiszciplináris munka, és alkalmas, jól definiált polimerek vizsgálata révén közelebb juthatnánk az anyagszerkezet és a törésmechanikai jellemzők közötti összefüggések megértéséhez.

Vajon nem egyszerűbb-e a helyzet az amorf polimereknél?

Amorf polimerek hálószerkezeti és molekuláris jellemzőinek hatása a törésmechanikai jellemzőkre

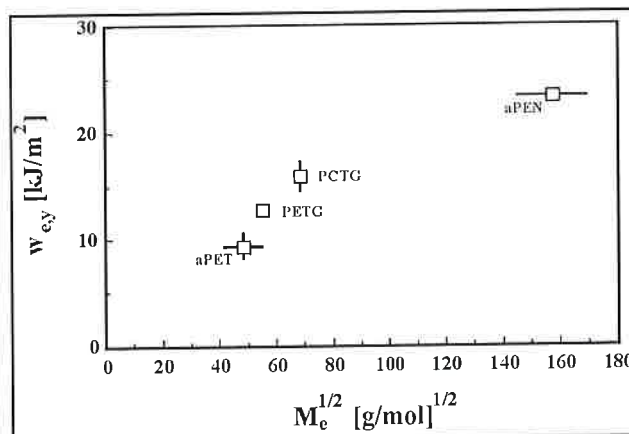
Fizikai térhálószerkezet

Bizonyított tény az, hogy a polimerek egy bizonyos lánc hossz (molekulatömeg) felett hurkolódnak. A lánchurkolódáshoz tartozó kritikus molekulatömeg minden polimerre egy adott érték. Sajnos ennek kísérleti meghatározása sok esetben nehézségekbe ütközik, illetve értéke csupán nagyfokú bizonytalansággal határozható meg. Ennek ellenére fel-

merül a kérdés, hogy vajon a kémiai térhálószerkezetű rendszerekre levezetett összefüggések alkalmazhatók-e? Gumik esetében, pl. a kritikus repedésterjedési energia (G_c) és a térhálópontok közötti átlagos molekulatömeg négyzetgyöke között lineáris összefüggést állapítottak meg:

$$G_c \sim Mx^{1/2}$$

A szerző különböző amorf (ko)poliésztereket vizsgálva próbálta a fenti összefüggést valószínűsíteni. Ehhez azonban szükség volt a kritikus, azaz síkbeli alakváltozási állapotokra érvényes, törésmechanikai jellemzőkre. Rendelkezésére azonban síkbeli feszültségi állapotokra vonatkozó értékek álltak. Feltételezése szerint a próbatest maradékhosszának meg-folyásához tartozó lényegi törésmunka értéke megegyezik a síkbeli alakváltozási állapotával [4, 7]. Az 5. ábrán bemutatott összefüggés sejtetni engedi a fenti, gumikra levezetett összefüggés helyességét [8].



5. ábra. Megfolyáshoz tartozó fajlagos lényegi törésmunka (w_{ey}) a fizikai térhálópontok közötti átlagos molekulatömeg négyzetgyöke ($Mx^{1/2}$) függvényében

Molekulatömeg

Mi a szerepe a molekulatömegnek, ha a törésmechanikai jellemzők az 5. ábra szerint csupán a fizikai térhálószerkezet jellemzőitől füg-genek? Különböző molekulatömegű amorf poli(etilén-naftalát) EWF vizsgálati eredményei arra utaltak, hogy egyenlőség tehető egy alacsony molekulatömegű anyag alacsony deformációsebességű (frekvenciájú) törése és egy nagy molekulatömegű változat nagy deformációs sebesség mellett előidézett törése között. Az átlagos molekulatömegnek tehát a repedéscsúcsbeli feszültség-eloszlásban van szerepe [4, 8]. Nyilvánvaló, hogy ez – mint valamennyi fontos tulajdonsága a műanyagoknak – frekvenciafüggő.

Jövőbeli feladatok

A már megemlített számos nyitott kérdés mellett szólni kell még egy tényezőről, amely az előrelépés komoly korlátját jelenti e témában. A műanyagokra levezetett törésmechanikai jellemzőket mérnöki tervezésben mindeddig nem használták. Szerepük így tehát az anyagfejlesztésre korlátozódik (összehasonlító vizsgálatok). Ez utóbbi téren azonban legalább komoly fejlődés könyvelhető el. Egyetlen példát kiragadva: manapság a hőre keményedő gyantát forgalmazó cégek többsége megadja termékismertetőiben a kritikus feszültségintenzitási tényező vagy a kritikus repedésterjedési energia értéket.

Irodalom

1. Fracture of Polymers, Composites and Adhesives - ESIS Publ. Vol. 27, (Eds.: J. G. Williams and A. Pavan), Elsevier Sci., Oxford, 2000
2. J. Karger-Kocsis; Macromol. Symp., 143, 185 (1999)
3. J. Karger-Kocsis; in Structure Development During Processing, (Eds.: A. M. Cunha and S. Fakirov), Kluwer Academic, Dordrecht, 2000, p. 163
4. J. Karger-Kocsis; in Fracture of Polymers, Composites and Adhesives - ESIS Publ. Vol. 27, (Eds.: J. G. Williams and A. Pavan), Elsevier Sci., Oxford, 2000, p. 213
5. Y.-W. Mai, S.-C. Wong and X.-H. Chen; in Polymer Blends: Formulations and Performance, Vol.2 Performance, (Eds.: D. R. Paul and C. B. Bucknall), Wiley, N.Y., 1999, p. 17
6. Z. Major; Anyagvizsgálók Lapja, 9, 1999, 138-140
7. J. Karger-Kocsis and D. Ferrer-Balás; Polym. Bull., 46, 507 (2001)
8. J. Karger-Kocsis; in Handbook of Thermoplastic Polyesters, (Ed.: S. Fakirov), Wiley-VCH, Weinheim, 2001 (nyomdában)