
A NAGYENERGIÁJÚ BESUGÁRZÁS ÖMLEDÉKES SZÁLKÉPZÉssel ELŐÁLLÍTOTT POLIETILÉN SZÁLAKRA GYAKOROLT HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA

Tatár Balázs^{*1}, Takács Erzsébet², Molnár Kolos^{1,3}, Mészáros László^{1,3}

¹*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Polimertechnika tanszék,
1111, Budapest, Műegyetem rkp. 3.,*

²*Energiatudományi Kutatóközpont, Energia-és Környezetbiztonsági Intézet, Sugárkémiai
Laboratórium, 1121, Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.*

³*MTA-BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport, 1111, Budapest, Műegyetem rkp. 3.*

*- A Nívódíjra pályázó

Absztrakt

A kutatás keretein belül forró levegőárammal segített ömledékes szálképzéssel állítottunk elő szálakat, amelyeket gammasugárzásnak vetettünk alá: 50 és 200 kGy közötti dózisok hatását vizsgáltuk. A morfológiai vizsgálatok megmutatták, hogy a dózis növelésével a mind a kristályos részarány, mind a kristályolvadási hőmérséklet csökkent. A kristályolvadás feletti hőmérsékleten a besugárzott szálak megtartották alakjukat, míg a referencia minta teljesen ömledék állapotba került. A szálakon végzett szakítóvizsgálatok alapján elmondható, hogy a szálak szakadási nyúlása besugárzás hatására nagymértékben megnőtt, húzószilárdságuk kismértékben csökkent, rugalmassági modulusuknak 100 kGy elnyelt dózis környékén volt maximuma. A vizsgálatok alapján elmondható, hogy a térhálós polietilén szálak alkalmasak nagy ütésállóságú önerősített kompozitok előállítására.

Abstract

In this thesis low-density polyethylene fibres were prepared using air-assisted melt spinning and irradiated with doses ranging from 50 to 200 kGy. The morphological investigation showed, that the degree of crystallinity and the melting temperature of the materials decreased with the absorbed dose. Above the crystalline melting temperature, the irradiated fibres retained their shape, while the non-treated ones melted. The results of tensile tests showed that the maximum strain increased greatly with the absorbed dose, while the tensile strength decreased slightly. The elastic modulus reached its maximum around 100 kGy. We concluded that the irradiated fibres could be an efficient reinforcing material in self-reinforced composites.

1. BEVEZETÉS

A kompozitok felhasználásának bővülésével, fejlődésével a mérnökök új kihívások elé néznek. A kompozitok széleskörű elterjedése, és a környezettudatosság népszerűsödése az újrahasznosíthatóság előtérbe kerülését eredményezte. A kompozitok az újrafeldolgozás során bekövetkező szálrövidülés miatt, az erősítetlen polimereknél is nagyobb kihívással néznek szembe ezen a téren [1]. Számos más előnyük mellett erre a problémára is megoldást kínálnak az önerősített kompozitok, amelyek az eredendően jó kompatibilitás miatt rövidebb szálakkal is képesek funkcionálni. Ezeknek az előállítása azonban bonyolult technológiákat igényel, amelyekkel képesek elkerülni a szálak teljes megolvadását feldolgozás során, ez pedig jelentősen megnehezíti az elterjedésüket [2].

Az ömledékes szálképzés olyan ipari szálgyártó eljárás, amellyel oldószeres használata nélkül állíthatók elő néhány mikronos, vagy akár az alatti átmérőjű polimer szálak. A technológia szempontjából kritikus, hogy az alapanyag a feldolgozási körülmények között könnyen deformálható legyen. A kissűrűségű polietilén (LDPE) nem a legelterjedtebb

alapanyaga ennek a technológiának, de léteznek olyan változatok, amelyek megfelelők a gyártáshoz. Az eljárás során a polimer granulátumot extrúzió segítségével ömledék állapotba hozzák, majd, sok esetben ömledékszivattyúval megnövelt nyomáson sajtolják át a szálképző szerszám furatain. A furatokból kilépő szálakat a szerszámfejből kiáramló forró levegő ragadja magával, ömledék állapotban tartva és megnyújtva azokat. A nyújtott szálakat a kollektoron gyűjtik össze, ennek alakja lehet dob, szíj vagy rács is. Az ömledékes szálképzés egyik legnagyobb előnye, hogy az eljárás nem igényel oldószereket, ez különösen jelentős polietilén alapanyag esetében, amelyet igen nehéz oldatba vinni. [3].

A polimerekben nagyenergiájú sugárzás eredményeképpen degradáció és térhálósodás egyaránt jelentkezhet. Az, hogy melyik jelenség a domináns a kettő közül, a polimerlánc ismétlődő egységétől függ. A polietilén esetén a térhálósodás dominál, ellentétben például a polipropilénnel, amelynél a degradáció a domináns. Besugárzásos térhálósítás során a polimer átlagos molekulatömege, valamint az elágazódások száma is növekszik. Kellően nagyfokú térhálósodás során az egész anyag egyetlen molekulává kapcsolódhat össze. A molekulaszervezet megváltozása módosítja a polimer mechanikai tulajdonságait, kémiai stabilitását, valamint hő- és tűzállóságát [4, 5].

Kang és társa [6]0 kutatásukban széles tartományban vizsgálták az elnyelt dózis hatását ultranagy molekulatömegű polietilén (UHMWPE) lemezekre. Kimutatták, hogy 120 kGy és 250 kGy dózissal besugárzott minták esetén a kisebb dózissal besugárzott anyaghoz képest a nagyobb dózis nem okozott számottevő növekedést a keresztmetszetek számában. Továbbá 120 kGy dózis hatására jelentős szakítószilárdság növekedést figyeltek meg a referenciához képest. A besugárzás körülményeit tekintve vizsgálták az atmoszféra hatását. Az, hogy nitrogén vagy levegő volt a környező gáz, a vizsgált tulajdonságokban nem okozott nagy eltérést.

Dias és társai [7] LDPE lemezeket térhálósítottak elektronbesugárzással 10 és 100 kGy közötti dózissal, és ezekből készítettek polimer habot 229 °C-os kemencében. Azt tapasztalták, hogy a 60 kGy dózissal besugárzott minta még képes volt habot alkotni, de a 80 és 100 kGy-el besugárzottak már nem, 10 kGy dózis esetén szintúgy sikertelen volt a habosítás. Ezekből az eredményekből látszik, hogy 60 kGy fölött már jelentősen növelhető az anyag hőállósága.

Knack [8]0 szabadalmában térhálós polietilénből készült szűrőpapír előállításával foglalkozott. A szálakat ömledékes szálképzéssel állította elő, és β -sugárzással térhálósította. A térhálósítás hatásait 35-160 kGy dózisintervallumban vizsgálta folyóképesség (MFI) méréssel. Besugárzás hatására az anyag folyóképessége nagymértékben csökkent, az egyik minta MFI-je 100 kGy hatására 180 g/10 percről 1-2 g/10 percre esett, egy másik minta 160 kGy elnyelése után 190 °C-on pedig egyáltalán nem került ömledékállapotba.

A bemutatott eredmények alapján úgy tűnik, hogy a nagyfokú hőállóság eléréséhez nagyjából 100 kGy dózis elnyelése szükséges, de már kisebb dózisoknak is jelentős hatása lehet. A polimer húzási rugalmassági modulusa térhálósodás hatására valószínűleg nőni fog, de 150-200 kGy-es dózis után, további besugárzás hatására csökkenhet, ezt célszerű elkerülni. A szakítószilárdság változása nem volt egységes a bemutatott kutatásokban. A szakadási nyúlás minden esetben csökkent. A besugárzás során jelenlévő atmoszférának nincs jelentős hatása.

A kísérleteink célja, hogy olyan szálas szerkezetű polietilén mintát állítsunk elő, amely a polimer krisztallitok megolvadása mellett szilárd halmazállapotban marad, megtartja a szál alakját, és így az kompozitgyártásra alkalmas marad. Ehhez polietilén szálak forró levegőárammal segített ömledékes szálképzéssel történő előállítását és azok 50, 100, 150 és 200 kGy dózissal történő besugárzását végeztük el. A vizsgálatok során feltártuk a minták megolvaszthatóságát, és a besugárzás hatását a mechanikai, illetve morfológiai tulajdonságokra.

2. FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS ESZKÖZÖK

2.1 A szálak előállítása

A kísérlethez LDPE-ből állítottunk elő szálakat, a felhasznált alapanyag DOW LDPE PG 7008 (Dow Chemical Company, USA) volt. Az alapanyag gyártója által megadott mechanikai tulajdonságok a következők voltak: húzási rugalmassági modulus: 160 Mpa; húzószilárdság: 10 Mpa; szakadási nyúlás: 450%. A szálak gyártása egy lépésben, ömledékes szálképző berendezésen történt. A gép egy Labtech Scientific LE8-24C extruderből és egyedileg gyártott szálképző szerszámból, valamint forró levegő fúvó egységből állt. A szálak előállítását két különböző beállítás mellett végeztük 'A': extrúziós hőmérséklet: 240 °C; szerszám hőmérséklete: 240 °C, extrudercsiga fordulatszáma: 100 fordulat/perc, illetve 'B': extrúziós hőmérséklet: 250 °C; szerszám hőmérséklete: 250 °C, extrudercsiga fordulatszáma: 100 fordulat/perc. A morfológiai vizsgálatoknál az eredeti granulátumot is vizsgáltuk, amelyet 'G'-vel jelöltünk. Az előállított szálkötegeket az Izotóp Intézet Kft-ben sugározták be, ⁶⁰Co gamma forrással, 1 kGy/óra dózisteljesítménnyel, lezárt kémcsövekben, szobahőmérsékleten.

2.2 Vizsgálati módszerek

Az előállított szálak átlagos átmérőjét pásztázó elektronmikroszkópi (SEM, JEOL JSM 6380LA, Jeol Ltd., Japán) felvételek alapján határoztuk meg. A SEM vizsgálat előtt a mintákat vékony aranyréteggel vontuk be a feltöltődés elkerülése érdekében. Mintánként 100 szál átmérőjét mértünk meg, amelyhez az ImageJ nevű szoftvert használtunk.

A besugárzás morfológiára gyakorolt hatását egy Q2000 típusú differenciális pásztázó kaloriméterrel (DSC, TA Instruments, USA) tártuk fel. A DSC mérések során kétszeri felfűtési ciklust alkalmaztunk, a mintákat a gép készenléti hőmérsékletéről, 35 °C-ról, 10 °C/perc fűtési sebességgel fűtötte 160 °C-ra. A kísérlet szempontjából fontos kristályolvadási hőmérséklettartomány LDPE esetében 110 °C körül található, így olyan tartományt választottunk, amely ezt biztosan tartalmazza. A görbék kiértékelését a gyártó TA Universal Analysis nevű programjával végeztük, szigmoid virtuális alapvonalillesztéssel. A kristályos részarány kiszámításához a 100%-ban kristályos PE kristályolvadási entalpiáját 293 J/g-nak vettük [9].

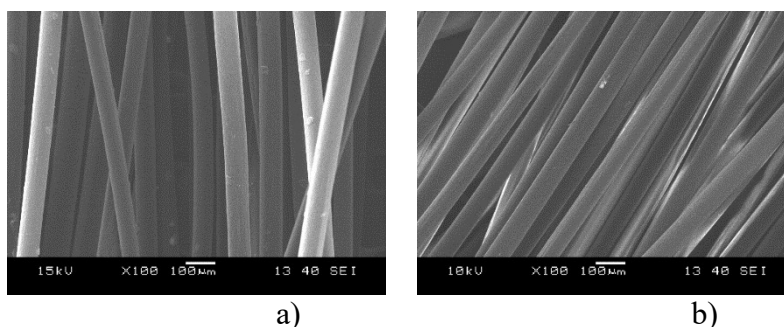
Az 'A' jelű minta esetében hősokk tesztet is elvégeztünk, amely során besugárzás nélküli, illetve 200 kGy dózist kapott mintát Q500 típusú termogravimetriai analizátorba (TA Instruments, USA) helyeztük és 50 °C/perc fűtési sebességgel 120 °C-ra fűtöttünk, amely hőmérsékleten 5 percig tartottuk a mintát. A vizsgált minták tömege ~ 5 mg volt.

A szakítóvizsgálatok előtt a szálak épségének megőrzése, valamint az egységes befogási hossz biztosításának érdekében, a szálakat egyesével mintatartó keretekbe ragasztottuk. A keretek teljes magassága 40 mm volt, belső magasságuk (a befogási hossz) pedig 25 mm, a keretek oldalán lévő papírcsíkot a vizsgálat előtt ollóval elvágtuk. A méréshez előkészített szálak átmérőit BX51M típusú fénymikroszkóp (Olympus, Japán) segítségével, a befogási hossz közepénél egyesével lemértük. A szakítóvizsgálatot egy Zwick Z005 (Zwick, Németország) típusú univerzális terhelőgéppel végeztük. A szakítás sebessége egységesen 10 mm/perc volt. A kísérlet során 10-10 jó mérést végeztünk. A húzási rugalmassági modulus kiértékelésénél húr modulust számoltunk a 0,05%-os és 0,25%-os nyúlások között.

3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

3.1 Az előállított szálak elektronmikroszkópi vizsgálata

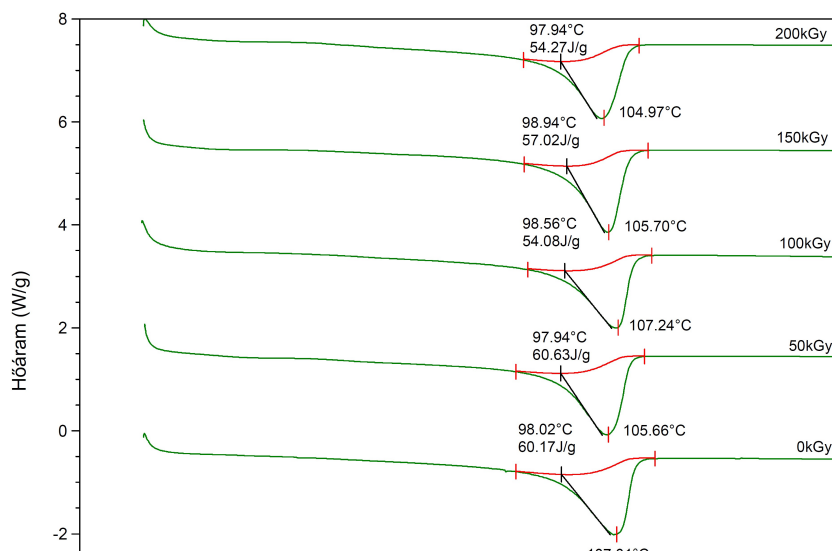
Az 1. ábra az előállított szálakról készített jellemző SEM felvételeket mutat. Jól látszik, hogy a beállítási paramétereiktől függetlenül felületi hibáktól mentes szálakat sikerült előállítani. A vizsgált mintáknál a szálátmérő kis szórású, és a szál mentén sem változik számottevően. A különböző extrúziós paraméterekkel előállított szálak átmérője nem tér el egymástól jelentős mértékben. Mindezt a szálátmérő mérés is alátámasztotta, ugyanis az 'A' esetben ez $77,2 \pm 9,2 \mu\text{m}$ -re, a 'B' esetben pedig $67,4 \pm 7,6 \mu\text{m}$ -re adódott, azaz a szórások kicsinek mondhatóak. Bár ha kis mértékben is, de a magasabb hőmérsékletű előállítás csökkentette a szálak átmérőjét.



1. ábra: Különböző paraméterekkel előállított szálakról készített SEM felvételek.
a) 240 °C-os; b) 250 °C-os feldolgozási hőmérséklet

3.2 DSC vizsgálatok

A granulátumok esetében a besugárzás hatására a kristályolvadási entalpia 50 kGy fölött kis mértékben csökkent (2. ábra). Ennek az oka, hogy a besugárzás nem csak az amorf részekre hat, hanem a kristályos részekben is megjelennek ún. befagyott szabad gyökök, amelyek kristályolvadáskor keresztköteket hozhatnak létre. Azaz a kristályos részarány elnyelt dózis függvényében mutatott csökkenése a térhálósodás bekövetkeztére utaló jel.



2. ábra: Különböző dózissal besugárzott granulátumok első felfűtési görbéi

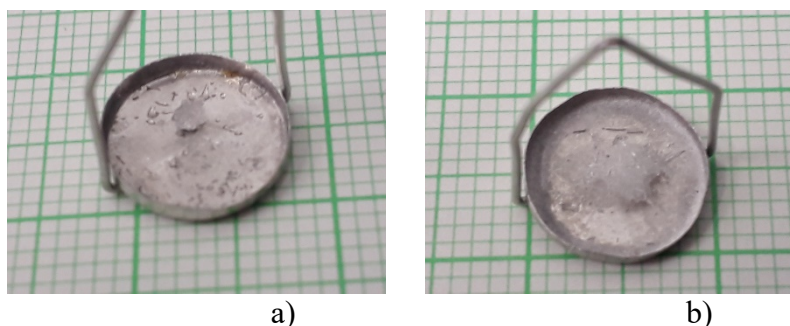
A szálminták esetében a görbék jellegre nagyon hasonlóan alakultak. A kiértékelés során kapott eredményeket az 1. táblázat tartalmazza. A szálminták esetében a kristályolvadási hőmérséklet nem változott jelentősen a granulátumokon mérthez képest, különböző dózisok esetén szintűgy csökkenő tendenciát mutatott. A kristályolvadási entalpia azonban

nagymértékben csökkent a granulátumokéhoz képest. Ez a változás a második felfűtési görbéken is jelen van, azonban kisebb mértékben, így a jelenség magyarázata a szálak nagy fajlagos felületén történő gyors hőleadás és a makroszkopikus felület torzításának együttes hatása lehet. Az 'A' minta esetén az entalpia a granulátumokon mért 55-60 J/g értékről 45-50 J/g-ra csökkent, a 'B' minta esetén 40-45 J/g-ra, ennek oka a kisebb szálátmérő lehet. A kristályolvadási entalpia, akárcsak a granulátumok esetében az elnyelt dózis növekedésével csökkent.

Minta jele	Elnyelt dózis [kGy]	Kristályolvadás hőmérséklete [°C]	Kristályolvadás entalpiája [J/g]	Kristályos részarány [%]
G	0	107,0	60,2	20,5
	50	105,7	60,6	20,7
	100	107,2	54,1	18,5
	150	105,7	57,0	19,5
	200	105,0	54,3	18,5
A	0	106,8	52,3	17,8
	50	106,5	48,7	16,6
	100	106,5	47,6	16,2
	150	106,4	42,3	14,4
	200	105,2	44,3	15,1
B	0	107,1	44,4	15,2
	50	106,5	60,0	20,5
	100	106,2	43,3	14,8
	150	105,6	42,1	14,4
	200	105,7	42,9	14,7

1. táblázat: A DSC vizsgálatok eredményei

A mintákat hősokk vizsgálatnak tettük ki, amelynél jól látható, hogy a besugárzás nélküli esetben a minta megolvadt és gömbszerűvé alakult (3. ábra a). A besugárzott minta esetén annak ellenére, hogy a kristályolvadási hőmérséklet fölött tartottuk az anyagot, megmaradt a szálak szerkezete (3. ábra b). Ezzel igazoltuk, hogy a térhálósodás valóban megtörtént.



3. ábra: A szálak 120 °C-os 5 perces hőkezelés utáni állapota
a) besugárzás nélküli 'A' minta; b) 200 kGy-t elnyelt 'A' minta

3.3 A szakitóvizsgálatok eredményei

Az alapanyaghoz képest a szálak húzószilárdsága és rugalmassági modulusa jelentősen nőtt, a szakadási nyúlásuk pedig jelentősen csökkent (2. táblázat). A szálak kisebb keresztmetszete miatt kisebb valószínűséggel fordul bennük elő olyan hibahely, amelyből a törés/szakadás kiindulhat. A besugárzás hatására a minták húzószilárdsága csökkent, szakadási nyúlásuk nőtt, rugalmassági modulusuk pedig az 'A' minta esetén az 50-100 kGy tartományban nőtt, majd csökkent, a 'B' minta modulusa pedig végig növekedett.

A húzószilárdság csökkenésének az oka az lehet, hogy az amorf részekben képződő keresztkötések és láncszakadások rontották az amorf és a kristályos fázis kapcsolatát. A húzószilárdság csökkenéséhez továbbá hozzájárulhatott, ha kis mértékben is, a kristályos

részarány csökkenése. A rugalmassági modulus növekedése egyértelműen az amorf részekben kialakuló keresztkötések okozta molekula mozgékonyság csökkenésére vezethető vissza.

Minta sorszáma	Elyelt dózis [kGy]	Húzószilárdság [Mpa]	Szakadási nyúlás [%]	Rugalmassági modulus [Mpa]
Alapanyag	0	8,0	450	160
A	0	33,8±4,2	64±13	237±43
	50	35,2±8,3	83±27	248±56
	100	29,0±3,5	110±33	244±39
	150	25,2±3,9	131±60	222±47
	200	23,0±3,1	97±29	227±32
B	0	32,3±3,7	66±28	200±36
	50	29,8±2,7	103±45	198±22
	100	26,4±2,7	106±34	230±46
	150	22,7±2,8	100±46	217±30
	200	21,6±2,7	150±55	232±29

2. táblázat: A szakítóvizsgálatok eredményei

4. ÖSSZEFOGLALÁS, ÉRTÉKELÉS

A kutatás keretein belül sikeresen állítottunk elő polietilén szálakat ömledékes szálképzéssel, amelyeket 50, 100, 150 és 200 kGy γ -sugárzásnak tettünk ki. A morfológiai vizsgálatok megmutatták, hogy a dózis növelésével a kristályos részarány kissé csökkent, ami a térhálósodás közvetett jele. A szakítóvizsgálatok során megállapítottuk, hogy a szálak szakadási nyúlása besugárzás hatására nagymértékben megnőtt, húzószilárdságuk lecsökkent, rugalmassági modulusuknak 100 kGy-es dózis környékén volt a maximuma. A vizsgálatok alapján megállapítható, hogy megfelelően megválasztott dózis esetén a térhálós polietilén szálak alkalmasak lehetnek nagy ütésállóságú önerősített kompozitok vagy fokozott hőállóságú szűrők előállítására.

5. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával valósult meg.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] K. L. Pickering et al., *Woodhead Publishing*, Cambridge, **2010**
- [2] T. Czvikovszky et al., *Műegyetemi Kiadó*, Budapest, **2000**
- [3] D. Zhang, *Woodhead Publishing*, Cambridge, **2014**
- [4] A. Charlesby, *Pergamon Press*, New York, **1960**
- [5] S. Rouif, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **2005**, 236, 68.
- [6] P. H. Kang et al., *Radiation Physics and Chemistry*, **2001**, 60, 79.
- [7] <https://www.ipen.br/biblioteca/2007/pps23/12463.pdf> [Megtekintve: 2019.09.16.]
- [8] I. Knack, WO 2014/032879 A1, Németország, **2014**
- [9] <http://www.tainstruments.com/pdf/literature/TN048.pdf> [Megtekintve: 2019.09.16.]