

Nyújtáskor mindkét irányban méretüket növelő polimerek

Vannak olyan különleges anyagok, amelyek mérete nyújtáskor mindkét irányban megnő. Ezeket kezdetben „antigumi”-nak nevezték, de ma már egyre inkább az „auxetikus” elnevezés kezd elterjedni. A szinterezéshez hasonló eljárással előállítható auxetikus anyagok alkalmazása még a kezdet-kezdetén tart, de az intenzív kutatások egyre jobban feltárják ezen anyagok szerkezetét, tulajdonságait és bővítik alkalmazásukat.

Tárgyszavak: auxetikus anyagok; Poisson-tényező; PTFE, PE-UHMW; PP; műanyag-feldolgozás.

Ha egy szokásos anyagot megnyújtanak, annak a húzás irányában megnő a mérete, a húzásra merőleges irányban viszont csökken. Az ilyen anyagok Poisson-tényezője pozitív szám. *Elméleti megfontolások alapján már korábban valószínűsítették olyan anyagok létezését, amelyek mérete nyújtáskor keresztirányban is nő. A gyakorlatban 1987-ben állítottak elő ilyen polimerhabot, majd egy 1991-es konferencián mutattak be néhány mintát belőlük. Ezek Poisson-tényezője negatív szám.*

A Poisson tényező a két irányban bekövetkező alakváltozás a következő képlet alapján kiszámított hányadosa:

$$\text{nyúlás hosszirányban, } \varepsilon_x = \ln \left(\frac{l}{l_0} \right),$$

$$\text{nyúlás keresztirányban, } \varepsilon_y = \ln \left(\frac{w}{w_0} \right),$$

$$\text{Poisson-tényező, } \nu_{xy} = - \frac{d\varepsilon_y}{d\varepsilon_x},$$

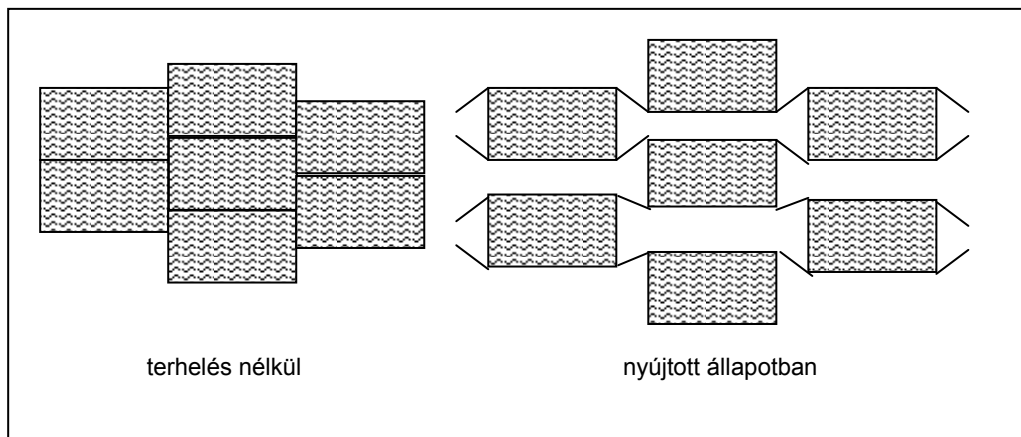
ahol l_0 az eredeti, l a nyújtott hosszúság; w_0 az eredeti, w a nyújtás alatti szélesség.

A szokásos PP-fóliák és számos más anyag Poisson-tényezője +0,2..+0,4 között van.

A terhelésre duzzadó anyagokat antiguminak, dilatációs anyagnak is nevezték, de a szakirodalomban az „auxetikus” (angolul auxetic) megnevezés kezd elterjedni. Ez a

görög szó „növekedés”-t jelent. A biológiában egy osztódás nélküli sejtnövekedést kiváltó növényi hormont neveznek „auxin”-nak.

A szokatlan tulajdonságú auxetikus anyagoknak sajátos mikroszerkezete van. Fő tömegüket kisebb-nagyobb szemcsék alkotják, amelyeket fibrilláris szerkezet köt össze egymással. Nyugalmi állapotban a fibrillák egymás közelében tartják a szemcséket, erő hatására azonban a fibrillák megnyúlnak, a szemcsék eltávolodnak egymástól (1. ábra). Ennek következtében ezek az anyagok mikropórusossá válnak. Ha egy szokásos fóliát középen bemetszenek, majd megnyújtják, a „sebhely” kitágul. Az auxetikus fóliáé összehárul (2. ábra).

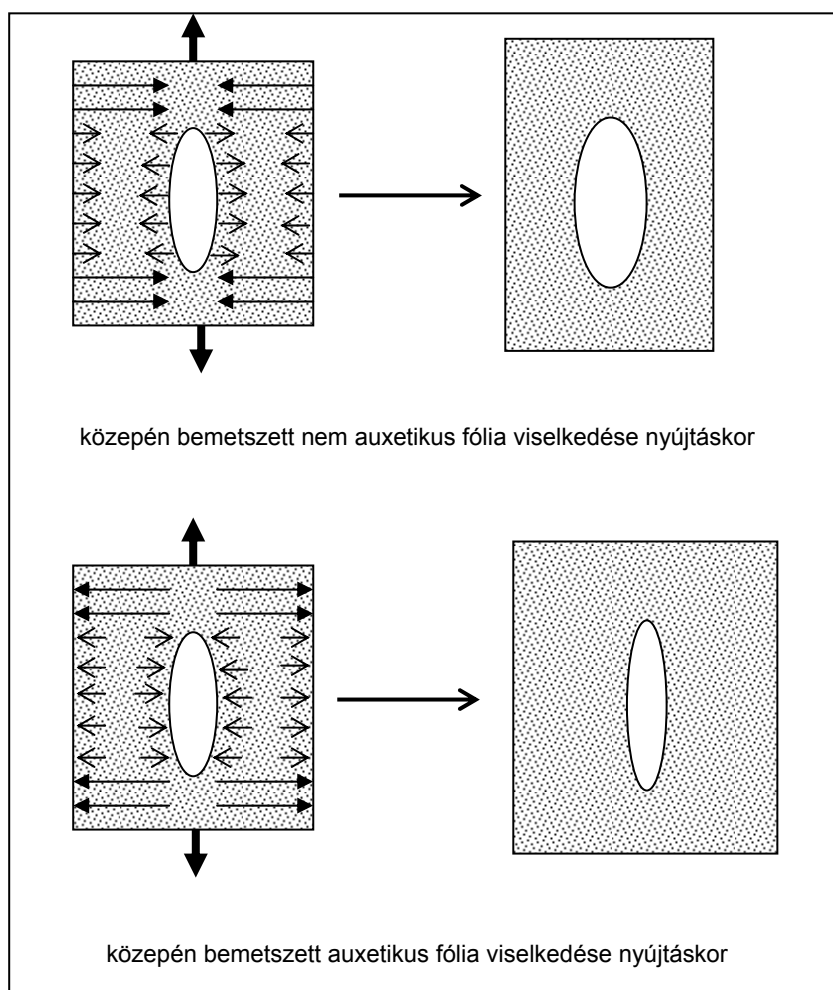


1. ábra Az auxetikus polimer szerkezete terheletlen és terhelt állapotban

Az auxetikus szerkezet és tulajdonság nem csak a polimerek sajátja, hanem szinte valamennyi anyagfajtának van ilyen változata, és ilyenek a természetben és az élő szervezetben is előfordulnak. Ezek rugalmassági modulus- és szemcseméret-tartománya az 1. táblázatban látható.

Az auxetikus anyagok gyakorlati felhasználása ma még nagyon csekély. Ilyen az űrhajók pirolitikus grafit hőpajzsa, a repülőgépek gázturbinalapátjaiban alkalmazott nagyméretű Ni_3Al egykristályok, egy expandált PTFE-készítmény az ún. Goretex textíliák vízállóvá tételére a izzadság áteresztése mellett. Ilyen textíliából sportruházatot, kempingfelszerelést máris gyártanak.

A mikropórusos habokat és méhsejtszerkezeteket szűrőként lehet(ne) felhasználni. Az elképzelések szerint ezek pórusméreteit meg lehet majd tervezni, és használat közben változtatni is lehet. A változtatható pórusméret nagyon megkönnyítheti a szűrő tisztítását vagy eltömődéskor a beavatkozást. Az eddigi (csekély) tapasztalatok szerint továbbszakítási szilárdságuk háromszorosa a szokásos polimerekének. A habokat védőöltözetként (pl. sisakbélészként) is lehetne hasznosítani. További alkalmazási lehetőségek: szabályozott gyógyszerleadás, seb duzzadását meggátló kötszer; mechanikus műtűdő, kopásálló kárpitanyag, hangszigetelő anyag stb.



2. ábra A közepén bemetszett szokásos és auxetikus fólia alakváltozása nyújtáskor

1. táblázat

Auxetikus anyagok a molekuláris mérettől a makroszkópos méretig

Anyagcsoport	Szemcseméret-tartomány	Young-modulus-tartomány, MPa
Molekuláris α -krisztobalit fémek	0,5 nm–10 nm	20 000–700 000
Szinterezett kerámiák, bizmut-kuprát szupervezetők	0,5 nm–20 μ m	10 000–700 000
Kompozitok, szállal erősített kompozitok, szendvicsszerkezetek	0,4 mm–1 cm	8 000–400 000
Összekapcsolt téglaszerkezetek, nukleáris reaktormag	20 cm–8 m	9 000–100 000
Méhsejtszerkezet (polimer, fém)	0,5 μ m–5 cm	0,03–900
Mikropórusos polimerek (PTFE, PE-UHMW, PP)	5 μ m–0,2 mm	9–1100
Természetes bioanyagok, csont, bőr	8 μ m–5 mm	1–3000
Habok (polimer, fém)	50 μ m–1 cm	0,1–1000

A polimerek közül először a PTFE-ből készítettek auxetikus változatot. Ezenkívül PE-UHMW-ből rudakat, PP-ből szálat, újabban fóliát is próbáltak gyártani. *Az auxetikus polimerek előállítása erősen emlékeztet a szinterezésre. Lényege, hogy a polimerport nyomással tömörítik, majd felmelegítik az olvadáspontnál valamivel alacsonyabb hőmérsékletre. Itt a porszemcsék felülete meglágyul, és kialakul a már említett fibrilláris határréteg. A feldolgozási paraméterek pontos betartása döntő fontosságú.* Ha ugyanis alacsony a hőmérséklet, nem következik be a felületi fibrillák képződése. Ha magas, a polimer megömlik, és szokásos tulajdonságú termék jön ki a gépből. A PP feldolgozási „ablaka” különösen szűk; PE-UHMW feldolgozásakor kicsit tágabbak a lehetőségek.

Auxetikus tulajdonságú hengeres rúd előállítása PE-UHMW-ből

Az első auxetikus tulajdonságú polimer egy könnyű, nyitott cellás hab volt, amelyet a három fő irányban összenyomtak, majd szerszámba helyeztek. A szerszámot egész kevéssel a hab lágyulási hőmérséklete fölé melegítették. Ez a hab negatív Poisson-tényezőt adott.

A továbbiakban poli(tetrafluor-etilén)-ből (PTFE) készítettek mikroporózus, negatív Poisson-tényezőjű rudakat. Az eljáráshoz dugattyús extrudert (ram-extruder, döngölő extruder) használtak. Az eljárás hasonlít a PTFE feldolgozásához általánosan alkalmazott szinterezéshez, de sokkal pontosabban kell a különleges feldolgozási paramétereket betartani.

PA-ból ugyancsak készítettek autexikus henger alakú terméket.

Más polimereket kipróbálva az ultranagy molekulatömegű polietilénnel (PE-UHMW) értek el sikereket. Az eredeti eljárásban a PE-port extruderben tömörítették, majd ugyancsak az extruderben 160 °C-on szinterezték úgy, hogy a szemcsék között kialakuljon a szükséges fibrilláris szerkezetű határréteg. Megállapították, hogy előtömörítés nélkül is auxetikus kör keresztmetszetű rudat kaptak, de a darab mechanikai tulajdonságai nagyon gyengék voltak.

Nagy-britanniai egyetemek kutatóiból alakult munkacsoport egy újabb eljárást alkalmazott. Csiga nélküli extruderfélélt építettek, amelynek függőleges hengerébe helyezett szerszámban tömörítették a PE-UHMW port. A henger átmérője 15 mm, hossza 165 mm volt. Ezt üres szerszámmal 110 °C-ra fűtötték, majd 10 percig előmelegítették a beletöltött port. Ezután 140 mm/min sebességgel ráadták a 7 kN nyomást, amelyet 20 percig tartottak rajta. A formadarabot kivétel után szobahőmérsékleten lehűtötték. 20 darab előformát készítettek. Második lépésként 160 °C-ra melegítették ugyanazt a szerszámot, belehelyezték az előformát és 20 percig szinterezték. Készítettek egyszer, kétszer, háromszor, négyszer szinterezett darabokat, és néhány előformát szinterezetlenül hagytak.

A henger alakú próbatesteket három részre osztották: dugattyú felőli rész, középső rész, szerszámnyílás felé eső rész. A hengereket sugárirányú nyomóterhelésnek tették ki, a deformálódást a homloklapfelületre berajzolt jelek elmozdulásával mérték.

A szinterezetlen darabok törésfelületein 100 µm körüli részecskeméreteket észleltek pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatokkal. Az auxetikus anyagokra

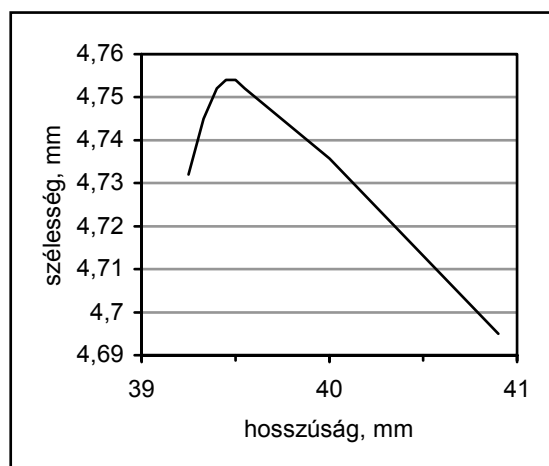
jellemző fibrilláris határrétegnek nyomát sem látták. Az *egyszer szinterezett darabokban* a dugattyú felőli részen átlagosan 9 μm , a középső részben 3 μm hosszú fibrillák alakultak ki; a szerszámnyílás felé eső végben nem voltak fibrillák. A *második szinterezés után* erősödött a fibrilláris szerkezet, nőtt a fibrillák száma, és valamelyest a hosszuk is. Orientációt nem észleltek. A *harmadik szinterezés* hasonló eredményt adott. A *negyedik szinterezés után* a részecskéken észlelhető volt az erősebb összeolvadás, a fibrilláris szerkezet gyengült.

A próbatestek sűrűsége a szinterezések során nőtt, átlagosan 790 g/cm^3 -ról (szinterezetlen darab) 932 g/cm^3 -re (négyyszer szinterezett darab). A *kétszer szinterezett darabon mért legnagyobb Poisson-tényező* $-0,32$ volt.

Ezek a kísérletek azt igazolták, hogy valódi extruder nélkül is lehet auxetikus formadarabot előállítani, ami nem csak költségtakarékos, hanem a darabok formaszabadságát is növeli.

PP fólia negatív Poisson-tényezővel

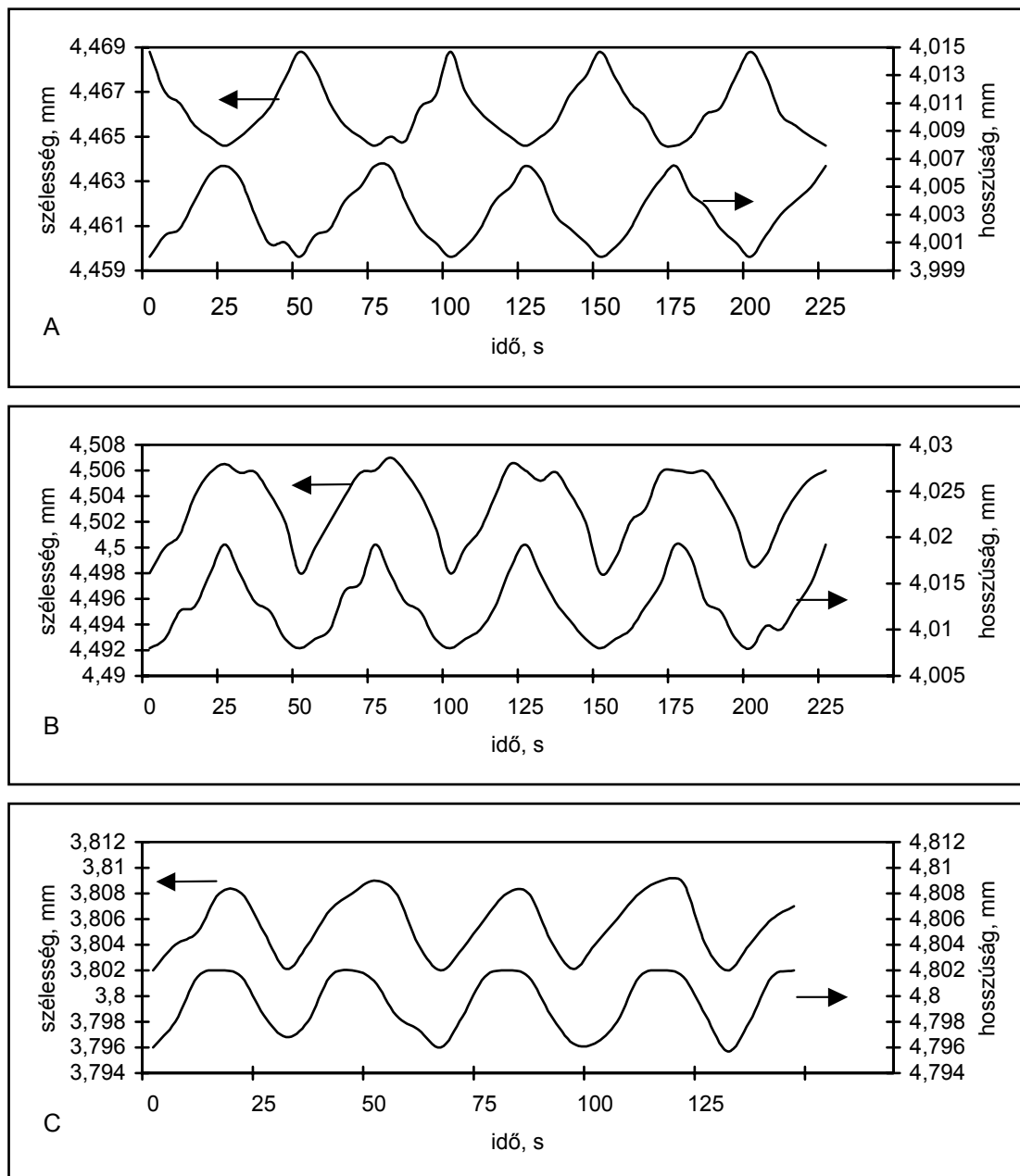
A PP ugyancsak alkalmas arra, hogy megfelelő körülmények között negatív Poisson-tényezőjű terméket, pl. szálakat készítsenek belőle. A PE-UHMW-vel kísérletező nagy-britanniai kutatócsoport *Coathylene PB0580 (Univar plc.)* márkanevű PP porból optimálisnak talált $159 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten, 1,05 rad csigafordulattal és 0,03 m/s szállítási sebességgel (take-up speed) a „melt spinning”-nek (~ömledékfonás) nevezett új szálgyártási technológiával készített olyan szálakat, amelyek optikai módszerrel – video-extenzométerrel – vizsgálva bizonyíthatóan hossz- és keresztirányban is növelték méretüket nyújtáskor.



3. ábra

159 $^\circ\text{C}$ -on 0,0225 m/s sebességgel extrudált PP-fólia hosszúságának és szélességének változása Instron szakítógépen végzett vizsgálata során. A próbatest 39,25–39,5 mm-es hossza között a szélesség nőtt a hosszúság növekedésével egyidejűleg

Ugyanez a nagy-britanniai kutatócsoport próbált meg auxetikus fóliát extrudálni PP-ből. Ehhez ismét azt az **Univar** cégtől kapott *Coathylene PB0580* márkanevű PP-porot használták fel, amelyből korábban sikeresen készítettek szálakat és rudakat. A por szemcsék mérete 50 μm körül, hosszúságuk és szélességük aránya 1,87 volt. DSC vizsgálat alapján a por $130 \text{ }^\circ\text{C}$ -nál kezdett megolvadni, és az olvadási görbe csúcsa



4. ábra A PP fóliák hosszának és szélességének változása ciklikus terhelés alatt Deben mikrohúzó-berendezésen video-extenzométerrel mérve.

A: 230 °C-on extrudált hagyományos fólia; terhelés gyártásirányban.

B: 159 °C-on készített auxetikus fólia; terhelés gyártásirányban.

C: 159 °C-n gyártott auxetikus fólia; terhelés a gyártásirányra merőlegesen.

Valamennyi fóliát 1,05 rad/s csigafordulattal és 0,0225 m/s szállítási sebességgel extrudálták

161 °C-nál jelentkezett. Az extrudáláshoz 24,5 mm átmérőjű, 3:1 kompresszióarányú, 24:1 L/D arányú archimedeszi szállítócsigát használtak. A szélesrésű szerszám mérete

63,5x14,2x0,38 mm volt. Az extrudálást a kísérletek legnagyobb részében 159 °C-on végezték, a csigaforulat 1,05 rad/s volt. A szállítási sebességet 0,015–0,0375 m/s között változtatták. A fóliát a szokásos módon, hengereken húzták le. Húzóvizsgálatokat végeztek Instron típusú szakítógéppel és Deben-féle mikroszakító-berendezéssel.

Az Instron húzóvizsgálatokhoz a fóliákból 100 mm hosszú piskóta alakú próbatesteket vágtak ki 40 mm hosszú, 15 mm széles nyakrésszel. A nyakrészre 5x40 mm-es téglalapot rajzoltak, és ennek deformációját mérték a húzóvizsgálatok alatt. A húzási sebesség 3 mm/min volt. A Deben-féle berendezésen 5x10 mm-es próbatesteket vettek nyújtás alá. A próbatestekre felvitt jelek eredeti távolsága itt húzásirányban 4 mm, keresztirányban 4,5 mm-re volt. A max. 1%-os nyújtást 0,1 mm/min sebességgel végezték. Ehhez a vizsgálathoz gyártásirányban és arra merőlegesen kivágott próbatesteket is alkalmaztak. Mindkét eszközön video-extenzométerrel mérték a deformációt.

Az Instron szakítógépen kapott görbék kizárólag a 0,0225 m/s szállítási sebességgel készített fóliákon mutattak ki auxetikus tulajdonságot, és azt is csak a húzóvizsgálat kezdetén, ~1%-os nyújtásig, e felett a fólia a szokásos módon viselkedett (3. ábra).

A Deben berendezésen négy terhelési ciklust vizsgáltak. Itt élesen kijött az, hogy a szokványos módon (230 °C-on) extrudált fólián ciklikus húzáskor a szélesség és a hosszúság 180°-kal eltolva jelentkezik; az optimális körülmények között, 159 °C-on és 0,0225 m/s szállítási sebességgel extrudált fóliánál mind a gyártásirányban, mint pedig a keresztirányban kivágott próbatesten mindkét irányban párhuzamosan változnak a méretek. A méretváltozások jól reprodukálhatók voltak (4. ábra).

A ciklikus terhelés 2., 3. és 4. ciklusában a <0,1%-os nyúlásból számított Poisson-tényező átlagos értéke a 230 °C-on extrudált fólián (x gyártásirányban) $v_{xy} = +0,38$, húzómodulusa, $E_x = 0,61$ GPa. A 159 °C-on és 0,0225 m/s szállítási sebességgel gyártott fólia anizotróp volt: Poisson-tényezője (x) gyártásirányban $v_{xy} = -1,12$, $E_x = 0,34$ GPa, gyártásirányra merőleges (y) irányban $v_{yx} = -0,77$, $E_y = 0,20$ GPa.

Az auxetikus jelleg előállításához szükséges optimális paramétereiktől való eltérés hatásának (a „feldolgozási ablak” határértékeinek felmérése céljából) 158–162 °C közötti hőmérsékleten, 0,0525–1,575 rad/s közötti csigaforulattal és 0,015–0,06 m/s szállítósebességgel is készítettek fóliákat. Kiderült, hogy a hőmérséklet ± 1 °C-os, a csigaforulat $\pm 0,5$ rad/s-os, a szállítási sebesség $\pm 0,01$ m/s-os eltérése már a pozitív tartományba tolhatja a Poisson-tényezőt.

Összeállította: Pál Károlyné

Alderson, K. L.; Webber, R. S. stb.: Novel fabrication route for auxetic polyethylene. Part 1. Processing and microstructure. = Polymer Engineering and Science, 45. k. 4. sz. 2005. p. 568–578.

Ravirala, N.; Alderson, A. stb.: Auxetic polypropylene films. = Polymer Engineering and Science, 45. k. 4. sz. 2005. p. 517–528.

Quinion, M.: Turns of phrase: Auxetic. = World Wide Words, www.worldwidewords.org/turnsofphrase/tp-aux1.htm, 2005.11.12.

Auxetic materials – an introduction. = www.azom.com/details.asp?Article_ID=167, 2005.11.12.