

## Alakemlékező polimer szálak fejlesztése

### Development of shape memory polymer fibres

TATÁR Balázs<sup>1</sup> PhD hallgató, Dr. MOLNÁR Kolos<sup>1,2</sup> adjunktus,  
Dr. MÉSZÁROS László<sup>1,2</sup> egyetemi docens

<sup>1</sup> Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar,  
Polimertechnika Tanszék,  
1111, Budapest, Műegyetem rkp. 3.,

<sup>2</sup> MTA-BME Kompozittechnológia Kutatócsoport, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

#### Abstract

*The development of shape memory polymers is an important field of material science. These materials, when stimulated by heat, can return from a programmed shape to their original shapes. When compared to shape memory metals polymers offer a more economical alternative with tailored properties. Their major drawback is their low recovery stress. In this study shape memory polyethylene fibres were produced, that if used as composite reinforcement can increase the composite's shape recovery stress.*

#### Kivonat

*Az alakemlékező polimerek fejlesztése az anyagtudomány egy igen jelentős területe. Ezek az anyagok hő hatására egy programozott alakról az eredeti alakjukra képesek visszatérni. Az alakemlékező fémekhez képest a polimerek gazdaságosabb, könnyebben változtatható tulajdonságokkal rendelkeznek, hátrányuk azonban a kis munkavégző képességük. Kutatásunkban alakemlékező polietilén szálakat állítottunk elő, amelyek kompozit erősítőanyagként lehetnek felhasználhatók, így megnövelve a kompozit munkavégző képességét.*

**Kulcsszavak:** alakemlékezés, polimer szálak, gamma-sugárzás, térhálósítás, térhálós polietilén

## 1. BEVEZETÉS

A polietilén (PE) térhálósítása már jelenleg is széles körben alkalmazott eljárás. A térhálósítás egyik kedvelt módja a gamma-sugárzással történő besugárzás. Ennek során a gamma fotonok felszakítják a hidrogének szénlánccal alkotott kötéseit, az így maradó szabad gyökök pedig egymással alakítanak ki kötéseket [1]. Ezzel a módszerrel elérhető az anyag stabilitásának növelése, a hő-, vegyszer- és kúszásállóságának fokozása [2]. Az egyik legfigyelemreméltóbb térhálósodás révén kialakuló tulajdonság a térhálós polietilén (XLPE) kristályolvadási hőmérsékleten ( $T_{Trans}$ ) végbemenő alakemlékezési folyamata. Ennek során, a kristályos részek megolvadásakor, a felszabaduló belső feszültségek képesek visszatéríteni az anyagot a programozott alakról az eredeti alakra, míg a térháló-kötéspontok meggátolják a polimer ömledék állapotba kerülését [3].

A különböző PE típusok térhálósítását és az így kapott XLPE tulajdonságait számos kutatásban vizsgálták már. A mechanikai tulajdonságok a besugárzás hatására bizonyos esetekben kedvező, máskor kedvezőtlen irányban változtak. Liu és társai [4] kissűrűségű polietilén (LDPE) mintákon a húzószilárdság növekedését és a szakadási nyúlás csökkenését figyelték meg. Andrepous és Kampounis [5] szintúgy LDPE mintákon növekvő szakadási nyúlást, csökkenő modulust és kismértékben növekvő húzószilárdságot regisztráltak. Krupa és Lyut [6] lineáris kissűrűségű polietilénen (LLDPE) mind a húzószilárdság, mind a szakadási nyúlás csökkenését tapasztalta.

A PE alakemlékezési képességével kapcsolatban számos kutatás folyik, ipari méretekben pedig a zsugorcsovek formájában hasznosítják a jelenséget. XLPE szálakkal azonban egyelőre kevesen foglalkoztak. Térhálós polimer szálak használata megkönnyíthetné az önerősített kompozitok előállítását, segítséget jelentene alakemlékező önerősített kompozitok létrehozásában és alakemlékező textíliák vagy orvostechikai eszközök alapanyaga lehetne [0].

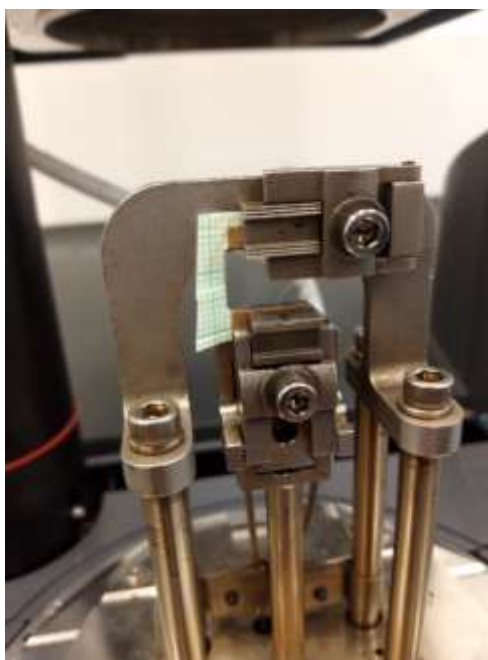
Kutatásunk céljából alakemlékező XLPE szálak előállítását, és az alakemlékezési képességük minősítését tűztük ki.

## 2. FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS ESZKÖZÖK

A szálak alapanyaga a DOW LDPE PG 7008, extrúziós bevonatoláshoz kifejlesztett típus volt, ami alkalmas szálképzésre is. A szálképzéshez egy Labtech Scientific LE8-24C típusú extrudert és egyedi készítésű csévéelő rendszert használtunk. A szálképzést 250 °C-on valósítottuk meg, 0,126 m/s elhúzási sebességgel, az átlagos szálátmérő 67,4  $\mu\text{m}$  volt, 7,6  $\mu\text{m}$  szórással.

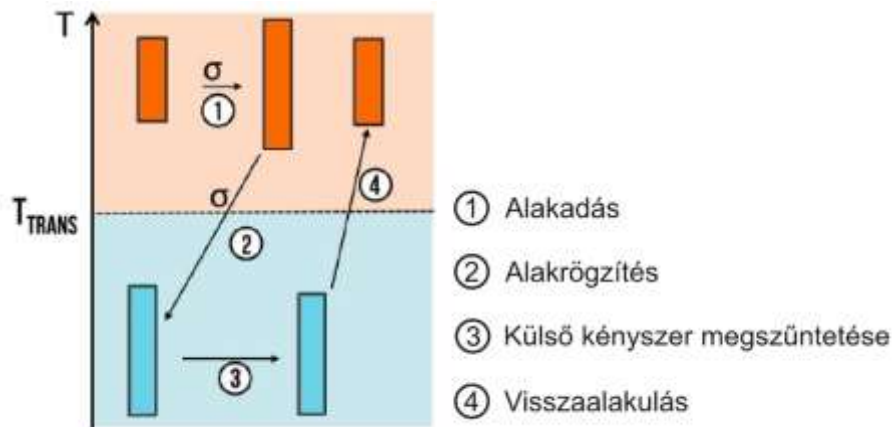
A szálak besugárzását az Izotóp Intézet Kft. végezte. A gamma-sugárzást  $\text{Co}_{60}$ -as izotóp szolgáltatta, a besugárzás szobahőmérsékleten történt vákuumban 2 kGy/óra dózisteljesítménnyel. A besugárzási dózisek 50, 100, 150 és 200 kGy voltak, referenciának megtartottunk nem besugárzott szálakat is.

Az alakemlékezési és relaxációs vizsgálatokat egy TA Instruments Q800 típusú dinamikus mechanikai analizátoron (DMA) végeztük. A vizsgálatok előtt a szálak épségének megőrzése, valamint az egységes befogási hossz biztosításának érdekében, a szálakat egyesével papír mintarögzítő keretekbe ragasztottuk, a befogási hossz 10 mm volt. A szál befogása után, a vizsgálat kezdete előtt a keret szélét elvágtuk. A mérési elrendezés az 1. ábrán látható. A méréshez előkészített szálak átmérőit egy Olympus BX51M típusú fénymikroszkóp segítségével, egyesével lemértük a befogási hossz közepénél. A kiértékelés során az egyenként meghatározott keresztmetszeteket vettük figyelembe. A mérés során a mintákat 100 °C-ra melegítettük, itt 5 percig hőn tartottuk, majd 5%-os nyújtást alkalmaztunk rajtuk. Ezután nyújtott állapotban 30 °C-ra hűtöttük őket, és levettük róluk a terhelést, 0,0005 N előterhelő erőt helyeztünk a szálakra, hogy megfeszüljenek a befogásban. Bár az előfeszítő erő befolyásolja a mérést, e nélkül a szálak felkunkorodhatnak, és hamis eredményeket kaphatunk (1. ábra).



1. ábra. Egy szál a DMA befogásában, 0 N erő esetén felkunkorodva

Az alakraögzítést követően újból 100 °C-ra melegítettük a mintákat, és 5 percig ezen a hőmérsékleten tartottuk őket. Eközben rögzítettük a minták alakváltozását. Az alakemlékezési ciklus lefolyását mutatja a 2. ábra. A szál relaxációs vizsgálatokat ugyanezen a gépen végeztük, azonos hőmérséklet és erő beállításokkal. Az így kapott görbéket a TA Universal Analysis programmal értékeltük ki.

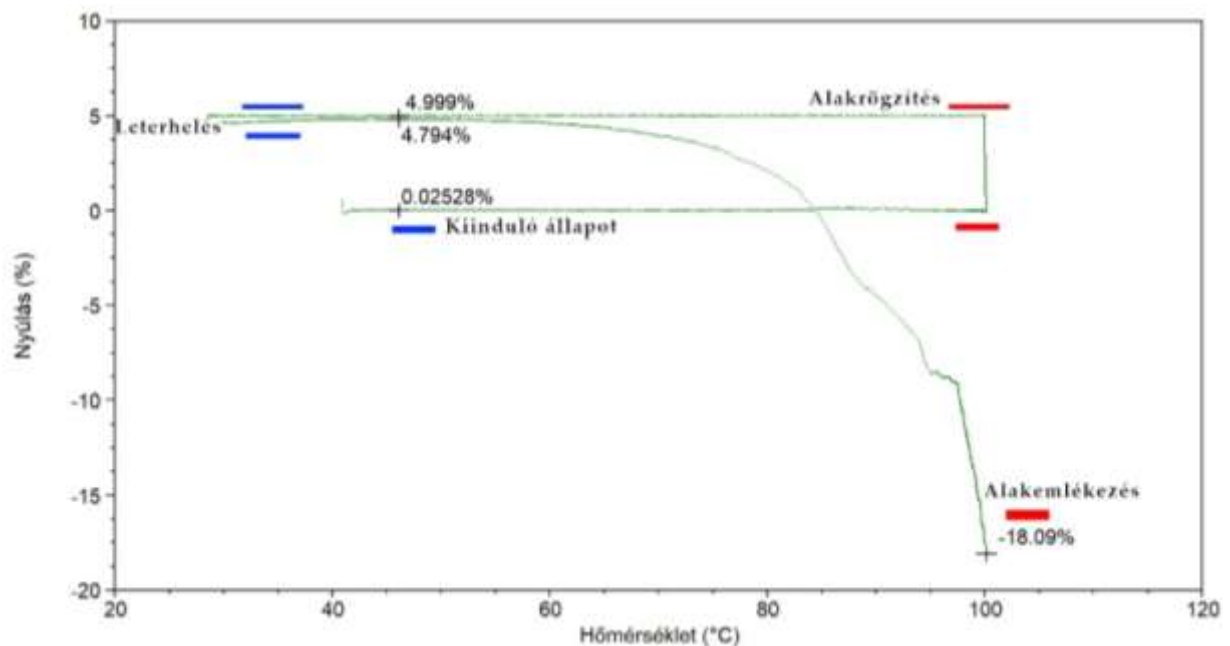


2. ábra. Az alaklékezési ciklus

### 3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

#### 3.1. Alaklékezési vizsgálatok

A korábbi vizsgálatok alapján a szálak a gamma-besugárzás hatására térhálósodtak, így alkalmasak lettek alaklékezésre. Az alaklékezés hőmérsékletét a kristályolvadási hőmérséklettartományban vettük fel. A szálak 105 °C-on a nyújtás hatására elszakadtak ezért csökkentettük a hőmérsékletet 100 °C-ra. Ezen a hőmérsékleten sikerült rögzíteni az alakot, és azt visszanyerni a 100 kGy és afeletti dózissal besugárzott minták esetén. 100 kGy alatt azonban már a felfűtés során elszakadtak a szálak. Ekkora dózis mellett még nem térhálósodtak kellő mértékben. A 200 kGy-el besugárzott mintához tartozó görbét mutatja a 3. ábra.



3. ábra. A 200 kGy dózissal besugárzott minta alaklékezési ciklusa

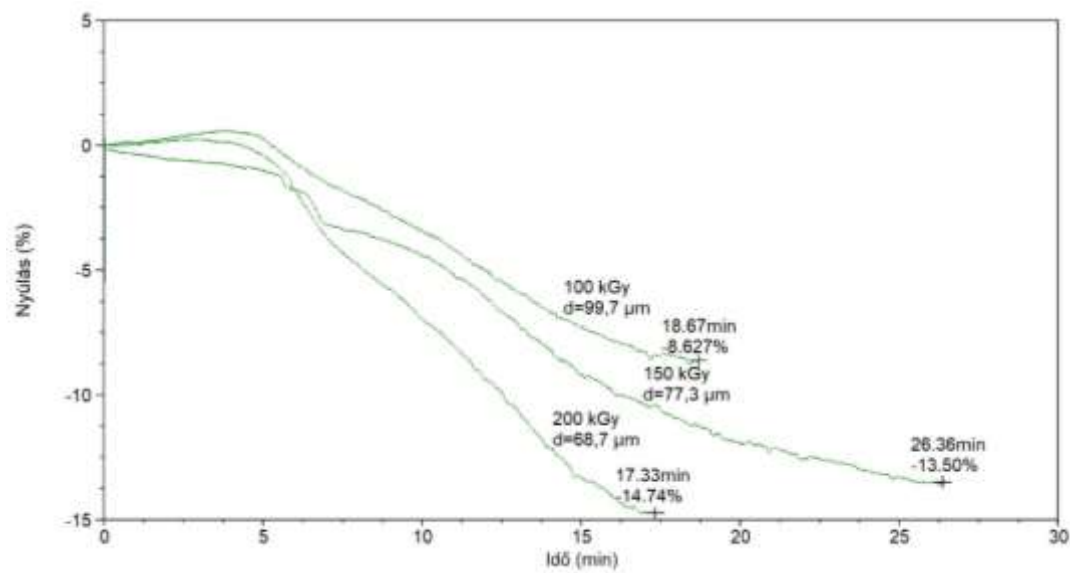
A szál minták esetén az alaklékezés megfigyelése egy különleges akadályba is ütközik. A szálak már a ciklus előtt rendelkeznek belső feszültségekkel, amelyek a gyártástechnológia során alkalmazott nyújtás miatt vannak jelen. Ez a belső feszültség a ciklus során rögzített alakból eredő feszültséggel együtt szabadul fel, így a szál rövidebbre zsugorodhat, mint a kiindulási hossza.

#### 3.2. Relaxációs vizsgálatok

Az alaklékezési jelenséget eltorzító belső feszültségek visszaalakulását relaxációs vizsgálatokkal próbáltuk jobban megismerni. Ezek során a különböző dózist elnyelt szálakat 100 °C-ra melegítettük, a

visszaalakulásnál használt előterhelő erővel. Addig tartottuk a szálakat ezen a hőmérsékleten, amíg a hosszuk nem csökkent tovább (4. ábra).

A vizsgálatokat a különböző dózisu szálakkal végeztük el, de elsősorban feltehetően nem az elnyelt dózis, hanem a szálak átmérője határozta meg a relaxációs folyamatot. Minden szál ugyanakkora átmérőjű furatokból lépett ki, majd került nyújtásra, csévézésre. Ennek megfelelően a kisebb átmérőjű szálak a nagyobb nyújtás miatt keskenyebbek, ezért ezek esetében nagyobb belső feszültségek, és zsugor lép fel. A zsugorodások abban a tartományban vannak, ahol a szál relaxációja miatti zsugorodást várnánk, hogy az alakemlékező görbék reálisak legyenek. A relaxáció időszükséglete úgy tűnik sem a dózistól, sem az átmérőtől nem függött, a különbség a hőmérsékletek beállításához szükséges időből eredhet



4. ábra. A 200 kGy dózissal besugározott minta alakemlékezési ciklusa

## ÖSSZEFOGLALÁS

A kutatás során sikeresen állítottunk elő térhálós polietilén szálakat, amelyek képessé váltak alakemlékezésre. A kristályolvadási hőmérsékleten megtartották az alakjukat és bizonyos szintig merevségüket is. Az alakemlékezési ciklusban megjelent a szálképzésből származó belső feszültségek hatása is. Ez a hatás feltehetően a szálak átmérőjével arányos, de ennek eldöntése további vizsgálatokat igényel. A továbbiakban a célunk a jelenség mennyiségi modellezése lesz.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerző részvételét az OGÉT 2021 konferencián az Emberi Erőforrás Támogatáskezelő NTP-HHTDK-20 pályázata támogatta.

## IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Peacock A.: *Handbook of polyethylene*. Marcel Dekker, Inc, New York, 2000
- [2] Rouif S.: *Radiation cross-linked polymers: Recent developments and new applications*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Elsevier, 2005, 236, 68–72
- [3] Parameswaranpillai J., Suchart S., Jinu J. G. Seno J.: *Shape memory polymers, blends and composites*. Springer Singapore, 2020
- [4] Liu S., Gong W., Zheng B: *The Effect of Peroxide Cross-Linking on the Properties of Low-Density Polyethylene*, Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, Taylor & Francis Group, 2014, 53, 67–77
- [5] Andreopoulos A., Kampouris E.: *Mechanical properties of crosslinked polyethylene*. Journal of Applied Polymer Science, John Wiley & Sons, Inc, 1986, 31, 1061-1068
- [6] Krupa I., Luyt A.: *Thermal and mechanical properties of LLDPE cross-linked with gamma radiation*. Polymer Degradation and Stability, Elsevier, 2001, 71, 361-366