

Szebényi Gábor<sup>1\*</sup>, Tamás-Bényei Péter<sup>1,2</sup>, Ilya Sibikin<sup>1</sup>, Tatyana Ageyeva<sup>1</sup>, Osváth Zsófia<sup>3</sup>,  
Pásztor Szabolcs<sup>3</sup>, Iván Béla<sup>3</sup>, Karger-Kocsis József<sup>1</sup>, Czigány Tibor<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika  
Tanszék (H)

<sup>2</sup>MTA-BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport (H)

<sup>3</sup>Magyar Tudományos Akadémia, Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és  
Környezetkémiai Intézet, Polimer Kémiai Kutatócsoport (H)

### **„ $\epsilon$ -kapolaktám alkalmazása T-RTM technológiákban”**

#### **T-RTM technology based on the activated anionic polymerization of $\epsilon$ -caprolactam**

#### **Absztrakt**

Napjainkban az autóipar és az autóipari beszállítók egyre komolyabb igényeket támasztanak a felhasznált alapanyagokkal és szerkezetekkel szemben. Az eddigi, főleg a megfelelő szilárdságra, merevségre, alacsony gyártási ciklusidőre és kis súlyra vonatkozó igények mellett felmerült a felhasznált szerkezetek anyagában történő újrahasznosíthatóságának igénye is. Míg a merevségi és a szilárdsági követelmények a hagyományos, térhálós mátrixú végtelen szálerősítésű kompozitokkal könnyen teljesíthetők, addig az újrahasznosíthatóság egyelőre komoly kihívást jelent.

A hőre lágyuló mátrixú kompozitok anyagukban könnyen újrahasznosíthatóak darálás majd újraömlés után, azonban a legelterjedtebb rendszerek ömledéke nem tudja megfelelően impregnálni a végtelen szálal, tervezett erősítőstruktúrát. A megfelelő impregnálást és e mellett az alacsony ciklusidőt a kaprolaktám rendszerek in situ feldolgozása biztosíthatja. Ez a technológia ötvözi a gyakran alkalmazott térhálós gyanták kedvező viszkozitását a hőre lágyuló rendszer könnyű újrahasznosíthatóságával és technológiai rugalmasságával, automatizálhatóságával.

Az előadás során az in situ polimerizált poliamid rendszerekben rejlő lehetőségek és a feldolgozás kihívásai kerülnek bemutatásra.

## **Abstract**

Nowadays, car makers and suppliers of automotive parts pose higher and higher demands towards the applied materials and structures. Earlier requirements were focused mostly on adequate strength, stiffness, low production/cycle time and low density. Nowadays, however, the recyclability of the automotive parts became a “must issue” that should be considered also in the construction and design. The stiffness and strength parameters could be easily met by traditional composites composed of a thermoset matrix and endless fiber reinforcement in various architecture, but the straightforward recycling remained a great challenge.

Thermoplastic matrix composites can be easily recycled after shredding and remelting. On the other hand, the melt impregnation of the reinforcing structure by thermoplastic polymers having high melt viscosities is a challenging task. Good impregnation of the reinforcement combined with low cycle time production can be achieved by the in situ anionic polymerization of caprolactam. Good impregnation and wet-out of the fibers is due to the low viscosity of the monomer melt, whereas fast production is guaranteed by using suitable activators of the polymerization. This thermoplastic resin transfer molding (T-RTM) technology thus combines the good flow and impregnation properties of thermosetting resins with the recyclability of thermoplastic ones. Moreover, the T-RTM features technological/automation possibilities which are key parameters for serial industrial production.

In the presentation, the basic features and processing challenges of the in situ polymerized polyamide-6 systems will be addressed.

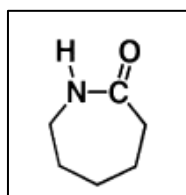
## **Bevezetés**

Napjainkban a végtelen szál erősítésű kompozitok a közlekedési eszközökben, az energetikában és az építőiparban is alapvető alapanyagokként számítanak szerkezeti és burkolati elemekben egyaránt [1]. Ezen alkalmazások egyik legfontosabb közös tulajdonsága, hogy a készített termékek kis és közepes szériában készülnek [2-4]. A végtelen szál erősítésű kompozitok további terjedésének elsősorban a ciklusidő az egyik legkomolyabb akadálya. A termékgyártási ciklusidőt alapvetően az erősítőrétegek kivágása és szerszamba helyezése, a felhasznált gyanták térhálósodási ideje, valamint az esetlegesen szükséges utómunkák időszükséglete adják. Az erősítőrétegek kivágását és pozicionálását nagymértékben segítheti a folyamat automatizálása, kivágó berendezések használata, majd a kivágott rétegekből szálerősítés előgyártmányok,

úgynevezett preformok, előformák készítése [5-7]. Az utómunkák elkerülését egyrészt a preformok méretpontosságára, másrészt a jó, akár látszó felületet adó gyantarendszerek alkalmazása teheti lehetővé. A legfontosabb, eddig még csak részben megoldott probléma a gyantarendszerek térhálósodásához szükséges idő csökkentése. A hagyományosan alkalmazott térhálós rendszerek térhálósodási ideje speciális iniciátorokkal és edzőszerekkel valósítható meg, például a HP-RTM gyártási eljárások során, ahol a térhálósodást akár 3 percre is le lehet szorítani [8, 9]. A térhálós rendszerek alkalmazásának általános hátránya, hogy a kapott terméket a termék élelciklusa végén nem lehet teljes egészében újrahasznosítani, míg a szálak esetleg visszanyerhetők, addig a gyantákat csak energetikailag vagy pirolízis útján, hasznosíthatjuk újra. Ez elfogadhatatlan a nagy szériás, például autóiipari felhasználók számára. Kézenfekvő megoldást jelentene a hőre lágyuló mátrixanyagok alkalmazása, ugyanakkor ezek az anyagok ömledék állapotban képtelenek a sűrű erősítő struktúra megfelelő impregnálására. A megoldást a hőre lágyuló, élelciklusuk végén újrahasznosítható polimerek a térhálós rendszerekhez hasonló, helyben, az erősítőrétegek között történő, *in situ* polimerizációja jelentheti, ami az úgynevezett termoplasztikus gyantainfúzió (T-RTM) technológia alapja [10-12].

### **Poliamid *in-situ* előállítása $\epsilon$ -kaprolaktámból**

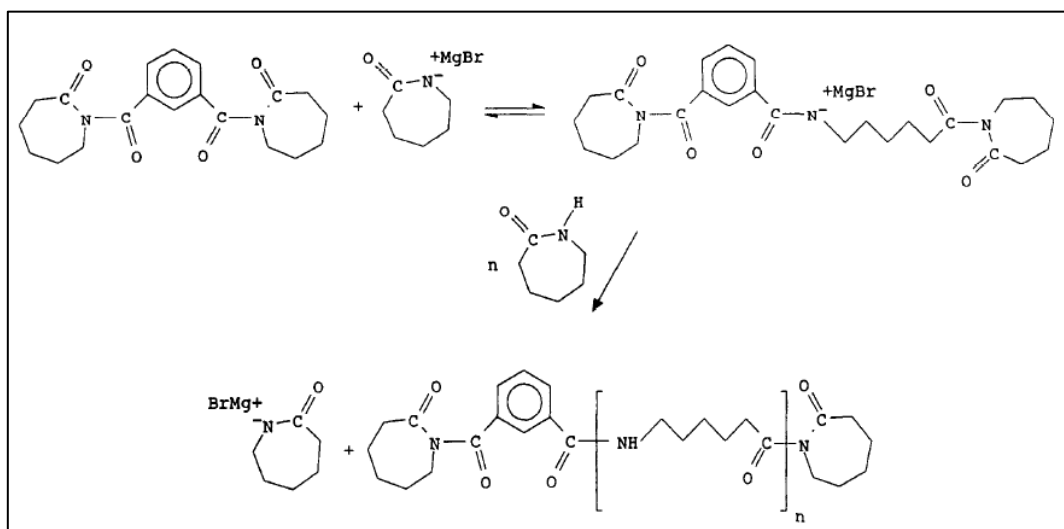
A T-RTM technológia mátrixanyaga a poliamid (PA). A PA-t számos más területen is alkalmazzák az autóiiparban és az elektronikai iparban, gyakran rövid üvegszál erősítésű fröccsöntött kompozitként. A PA egy műszaki műanyag, jó mechanikai tulajdonságokkal és megfelelő, 200°C feletti hőállósággal. A PA *in situ* előállítására a gyűrűs  $\epsilon$ -kaprolaktám monomerből (1. ábra) kiindulva van lehetőség.



**1. ábra** Az  $\epsilon$ -kaprolaktám monomer szerkezete [13]

A monomerből a polimert a reakció során anionos gyűrűfelfnyitós polimerizációval (AROP) lehet kialakítani. A reakció indításához és közben tartott lefuttatásához általában két adalékanyagra, iniciátorral és aktivátorral van szükség. Az iniciátor leggyakrabban a

kaprolaktám egy nátrium-, vagy magnéziumsója, az aktivátor pedig egy kaprolaktámmal blokkolt diizocianát. A feldolgozás nehézségét a reakció extrém nedvesség-érzékenysége jelenti, mivel a nedvesség inhibitorként viselkedik a kaprolaktám polimerizációja szempontjából. A nedvesség kizárása érdekében az alapanyagokat akár 100 ppm nedvesség tartalom alatt kínálják a gyártók, továbbá a teljes gyártási folyamatot nitrogén atmoszféra alatt javasolják lefuttatni. A komponensek közül a leginkább az iniciátor érzékeny a nedvességre, bizonyos gyártók ezért ezt nem kaprolaktámhoz keverve, hanem oldószerben, a nedvesség teljes kizárása mellett kínálják további felhasználásra. A polimerizációs reakció mechanizmusát a 2. ábra szemlélteti.

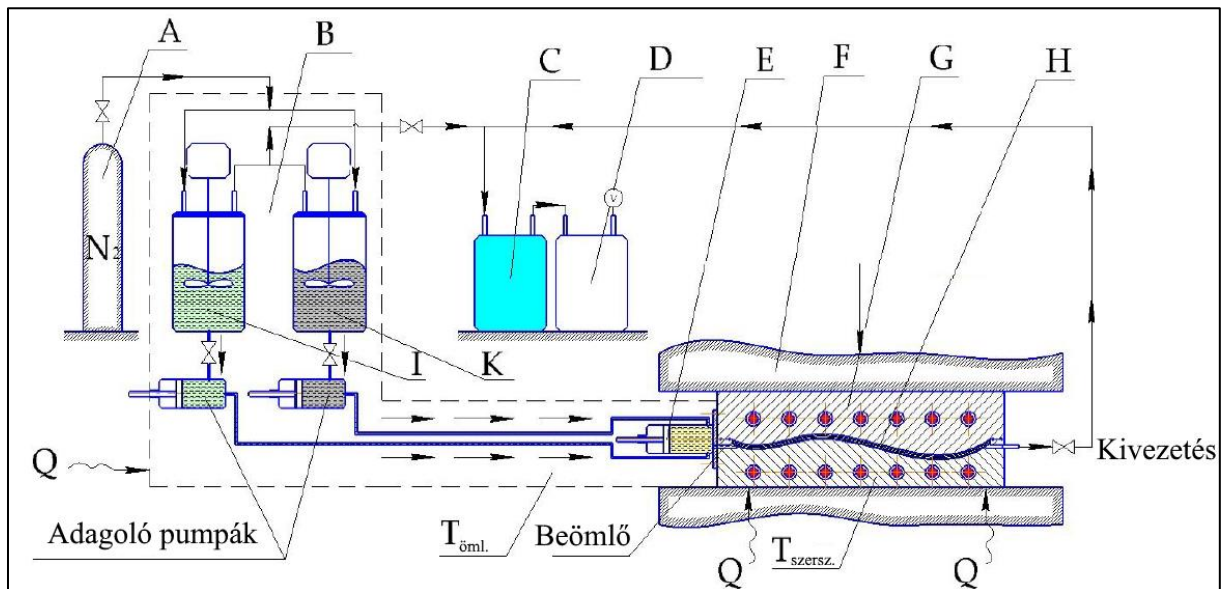


**2. ábra** Az  $\epsilon$ -kaprolaktám polimerizációs reakciójának mechanizmusa CLMgBr iniciátor alkalmazása mellett [14]

A reakció általában 150 – 200°C közötti szerszámhőmérséklet mellett, akár 3 perc alatt is lezajlik. A kapott poliamid mátrix mechanikai tulajdonságaiban meghaladhatja a legtöbb térhálós mátrixot. A térhálós mátrixokkal ellentétben a poliamid lineáris szerkezetű, aminek hatására kristályos részek alakulhatnak ki a szerkezetében. A mechanikai tulajdonságokat lényegesen befolyásolhatja a poliamid kristályos részaránya.

## A T-RTM technológia

Az  $\epsilon$ -kaprolaktám feldolgozására alkalmas leginkább elterjedt kompozitgyártási technológia a T-RTM technológia. A térhálós mátrixú kompozitoknál alkalmazott gyantainjektálás (RTM) technológiához hasonlóan ez esetben is kétoldali merev (jellemzően alumínium vagy acél), fűthető szerszámot használnak, amibe az erősítőanyagot általában preform formájában szárazon helyezik be, majd a szerszámzárás után egy nitrogénnel történő rendszeröblítés után injektálják be az olvadt kaprolaktám rendszert a szerszámüregbe. A kaprolaktám alacsony, vízszerű viszkozitásának köszönhetően az impregnálás rendkívül gyorsan történik, a térhálós anyagokkal történő injektálással ellentétben itt már szinte lassítani kell az ömledék áramlását az áramlási viszonyok kézben tartása, az egyenletes kitöltés érdekében. Az injektálási nyomástartomány jellemzően a kis nyomású RTM-nek megfelelő néhány bar-os tartományban mozog. A szerszámot jellemzően 150-200°C hőmérsékletűre kell fűteni, a beinjektált kaprolaktám rendszer olvadáshőmérséklete rendszerint 100-110°C.



**3. ábra** A T-RTM technológia vázlatja (A - nitrogén forrás, B – adagoló egységek, C – hidegcsapda, D – vákuumpumpa, E – dinamikus keverőfej, F – szerszámlap, G – fém szerszám, H – preform, I – CL + iniciátor tartály, K – CL + aktivátor tartály[12])

A jó minőségű kompozitok előállításához szükséges a megfelelő ízésű erősítőanyag használata. A kísérleti eredmények alapján az elterjedten rendelkezésre álló, gyenge adhéziót biztosító, epoxigyantához vagy vinilészerhez felületkezelt erősítő anyagok mellett már több gyártó kínál kifejezetten PA-hoz felületkezelt erősítő szerkezeteket.

A technológia alkalmazhatóságát elsősorban a gyártósor eszközeinek előállítói és az alapanyagok gyártói demonstrálták egyes bemutató gyártósorok létrehozásával. Ilyen példák közé sorolható a KraussMaffei által készített, roadster tető-keret gyártó sor, aminek kialakításában a Diffenbacher preform gyártósora által előkészített erősítő-előformát töltötték ki a Brüggemann Chemie által gyártott kaprolaktám rendszerrel a saját fejlesztésű szerszámhordozó prés és adagoló rendszer felhasználásával [15]. Szintén a technológia bemutatása volt a célja az Engel cégnek, akik a Lanxess anyagát felhasználva hozták létre a saját gyártósorukat, aminek specialitása, hogy a kaprolaktám rendszer két, aktivátort és iniciátort tartalmazó komponense csak a szerszámban, és nem korábban, az adagoló keverő fejében találkoznak [16].

## **Összefoglalás**

Az utóbbi időben előtérbe került újrahasznosítási kritériumok sok esetben válaszut elé állítják a kompozit gyártókat. A jelenleg feldolgozott térhálós rendszerekkel nehézkesen, vagy egyáltalán nem teljesíthetők az anyagok újrahasznosítására vonatkozó, egyre szigorúbb előírások. További probléma, hogy a gyártási ciklusidő, a gyantarendszerek térhálósításának idején keresztül történő csökkentésére is egyre kevesebb lehetőség van. Ezen akadályok jelentősen hátráltatják a végtelen szál erősítésű kompozitok további terjedését, sőt akár a jelenlegi felhasználásuk szintjének tartását is. Mindkét problémára megoldást jelenthet az  $\epsilon$ -kaprolaktám *in situ* polimerizálhatóságát kihasználó T-RTM technológia. Az új anyag és a technológia számos új lehetőséget (pl. kiváló mátrix tulajdonságok, kimagasló impregnáló képesség, magas folyási utak) és kihívást (reakció kézbe tartása, nedvesség érzékenység, szerszámok tömítése) is felvonultat. A demonstrációs gyártósorok bemutatták a technológia életképességét, azonban a technológiai átállás jelentős beruházásokat igényel.

## **Köszönetnyilvánítás**

A cikk megjelenését a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal NVKP 16-1-2016-0046 számú pályázata támogatta.

## **Irodalomjegyzék**

- [1] Holmes M 2017 High volume composites for the automotive challenge Reinforced Plastics 61 294-8
- [2] Ishikawa T, Amaoka K, Masubuchi Y, Yamamoto T, Yamanaka A, Arai M and Takahashi J 2018 Overview of automotive structural composites technology developments in Japan Composites Science and Technology 155 221-46
- [3] Witayakran S, Smitthipong W, Wangpradid R, Chollakup R and Clouston P L 2017 Reference Module in Materials Science and Materials Engineering: Elsevier)
- [4] Osborne J 2013 Automotive composites – in touch with lighter and more flexible solutions Reinforced Plastics 57 20-4
- [5] Zangenberg J, Brøndsted P and Koefoed M 2014 Design of a fibrous composite preform for wind turbine rotor blades Materials & Design (1980-2015) 56 635-41
- [6] Boisse P, Colmars J, Hamila N, Naouar N and Steer Q 2018 Bending and wrinkling of composite fiber preforms and prepregs. A review and new developments in the draping simulations Composites Part B: Engineering 141 234-49
- [7] Holmes M 2017 Aerospace looks to composites for solutions Reinforced Plastics 61 237-41
- [8] Fais C 2011 Lightweight automotive design with HP-RTM Reinforced Plastics 55 29-31
- [9] Qi Y, Jiang D, Ju S and Zhang J 2018 Investigation of strain history in fast and conventional curing epoxy matrix composites by FBGs Composites Science and Technology 159 18-24
- [10] Van Velthem P, Ballout W, Daoust D, Sclavons M, Cordenier F, Henry E, Dumont D, Destoop V, Pardoën T and Bailly C 2015 Influence of thermoplastic diffusion on morphology gradient and on delamination toughness of RTM-manufactured composites Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 72 175-83
- [11] Maazouz A, Lamnawar K and Dkier M 2018 Chemorheological study and in-situ monitoring of PA6 anionic-ring polymerization for RTM processing control Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 107 235-47
- [12] Ageyeva T, Sibikin I and Karger-Kocsis J 2018 Polymers and Related Composites via Anionic Ring-Opening Polymerization of Lactams: Recent Developments and Future Trends Polymers 10 357
- [13] Hashimoto K 2000 Ring-opening polymerization of lactams. Living anionic polymerization and its applications Progress in Polymer Science 25 1411-62
- [14] Udipi K, Davé R S, Kruse R L and Stebbins L R 1997 Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization: 1. Chemistry and some recent findings Polymer 38 927-38
- [15] [https://www.kraussmaffei.com/rpm-en/press/d/k2016\\_t-rtm.html](https://www.kraussmaffei.com/rpm-en/press/d/k2016_t-rtm.html)
- [16] <https://www.engelglobal.com/nl/nl/nieuws-en-pers/nieuws-en-persberichten/detail/news/detail/News/engel-to-present-latest-technologies-at-k-2016.html>