

Környezetbarát önerősítéses polimer kompozitok
Izer A, Kmetty Á, Bárány T

Accepted for publication in MŰANYAG ÉS GUMI
Published in 2008

DOI:

Környezetbarát önerősítéses polimer kompozitok

IZER ANDRÁS*

PhD hallgató

KMETTY ÁKOS*

szigorló gépészmérnök hallgató

DR. BÁRÁNY TAMÁS*

egyetemi adjunktus

1. Bevezetés

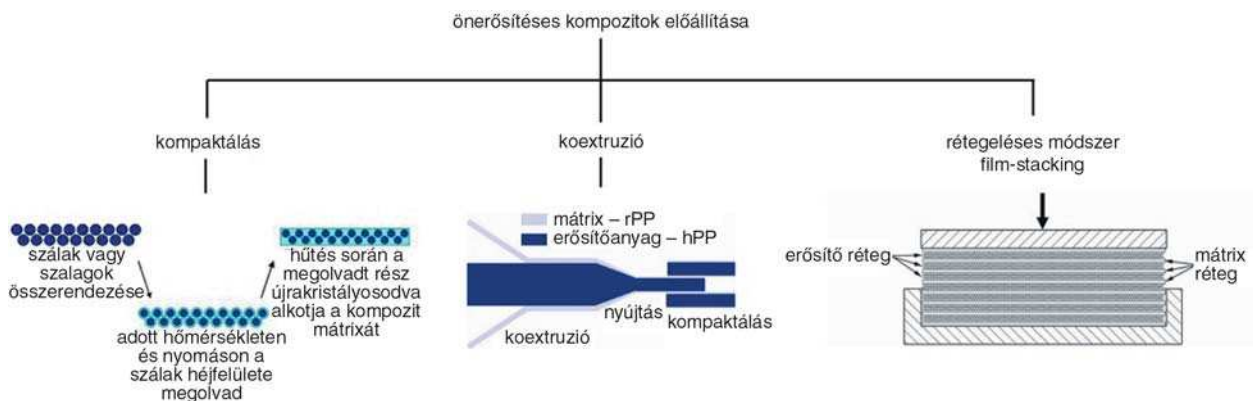
Napjainkban a szerkezeti anyagok újrahasznosítása kulcskérdéssé vált. Különösen igaz ez a polimer, illetve a polimer kompozit termékekre. A legnagyobb műanyag felhasználó iparágban, a járműgyártásban a műanyag alkatrészek jelentős hányada polipropilénből (PP) készül [1]. A PP önmagában tömegműanyagként nem veszi fel a versenyt a műszaki műanyagokkal, ezért erősíteni szükséges. Leggyakrabban üvegszálás erősítést alkalmaznak a PP tulajdonságainak javítására, így azonban a kompozit már nehezen újrahasznosítható, mivel a megömléssel történő újrafeldolgozásnál, az üvegszálak tördelődése miatt, jelentős tulajdonságromlással kell számolni. Ezért az egyszerűen újrahasznosítható termoplasztikus kompozitok fejlesztése nagy jelentőséggel bír az egész világon. Erre egyik lehetőség az ún. önerősítéses polimer kompozit [2]. Önerősítéses kompozitok esetében mind az erősítőszálakat befoglaló mátrix, mind az erősítőszál (orientált, nagy szilárdságú polimer szál) azonos polimer családba tartozik. Ez az alapja az egyszerű újrahasznosításnak, mivel a kompozit anyagának újra megömlésztésével (pl. fröccsöntéssel, extrudálással) jó minőségű termék készíthető. Ezen felül kitűnő szál/mátrix adhézió biztosított különböző felületkezelő szerek hozzáadása nélkül, illetve az azonos geometriával rendelkező terméknél akár 30% tömegcsökkenés is elérhető az üvegszál erősítéssel összehasonlítva.

Az önerősítéses polimer kompozitok gyártásához szükséges feldolgozási tartományt a mátrix és az erősítőanyag olvadási hőmérséklet különbsége biztosítja. Előállításukra három fő módszer ismeretes: a kompaktálásos, a koextrúziós és a rétegeléses (1. ábra).

Mindhárom módszernél az előgyártmányt préssel alakítják kompozit lemezzé. Fontos megjegyezni, hogy kettős szalagprés (double belt press) alkalmazásával az önerősítéses polimer kompozit lemezek termelékenyen, folytonosan előállíthatók.

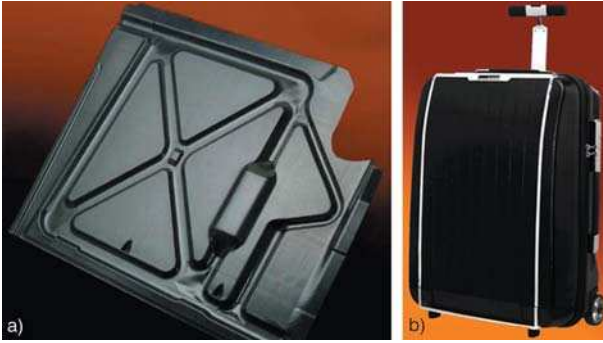
A kompaktálásos eljárás (hot compaction) lényege, hogy a szálak héjfelülete terhelés és hő hatására ömledék állapotba kerül, majd lehűtés során újrakristályosodva alkotja a mátrixot [3, 4]. E módszert először nagy molekulatömegű polietilén (UHMWPE) szálakra fejlesztették ki, majd fokozatosan áttértek PP szövetekre. Elméletileg minden olyan hőre lágyuló polimer anyagon alkalmazható, amelyből szál készíthető. Előnye, hogy a kompozit 100%-ban azonos polimerből épül fel, hátránya, hogy nagyon szűk feldolgozási tartomány lehetséges, a gyakorlatban 3–5°C. A PP szövetből készült kompozit a kereskedelemben is kapható *Curv*[®] márkanéven (2. ábra).

Koextrudálásakor a nagy szilárdságú erősítőszálakat egy alacsonyabb olvadáspontú mátrix anyaggal bevonják, majd nagy nyújtásnak vetik alá. E módszert PP-re fejlesztették ki. A szalagok felépítése mindig A/B/A, ahol a PP homopolimert (B) körbeveszi a random PP kopoli-



1. ábra. Különböző önerősítéses kompozit gyártási technológiák

*BME Polimertechnika Tanszék



2. ábra. Curv[®] anyagból készített termékek (www.curvonline.com). a – jármű alsó védőlemez, b – bőrönd

mer (A). A nagy szilárdságú szalagokból szövetet készítenek, amelyet préseléssel egyesítenek [5]. Előnye a szélesebb feldolgozási tartomány (20–30°C), hátránya, hogy további technológiai lépést (koextrúzió) igényel. A fenti anyagkombinációra kifejlesztett kereskedelmi termékek a Pure[®] és az Armordon[®] (3. ábra).



3. ábra. Pure[®] termékek (www.purecomposites.com). a – autóiipari belső panelek, b – védő sisak

A rétegeléses (film-stacking) módszernél az erősítőstruktúrát és a mátrix lapokat rétegesen egymásra helyezik, majd préseléssel egyesítik [6–10]. Nagy előnye az anyagkombinációk (ezáltal elérhető nagy feldolgozási ablak) és azok arányainak választási szabadsága, a különböző erősítőstruktúrák alkalmazásának lehetőségei.

Az említett eljárások alapja a megfelelő technológiai ablak megléte, amit a mátrix és az erősítőanyag eltérő olvadáspontja nyújt. Az olvadáspontok közötti különbség biztosítható a polimer fizika nyújtotta lehetőségek kihasználásával (kompaktálás), vagy kétféle anyag típus (pl. random PP kopolimer/PP homopolimer) kombinációjának alkalmazásával (koextrúzió, rétegeléses). A PP szál jelentősebb orientáltsága szintén az olvadáspont növekedését eredményezheti. A mátrix olvadáspontja csökkenthető a PP polimorf tulajdonságában rejlő lehetőségek kiaknázásával. Az izotaktikus PP homopolimer β módosulata (β -PP) szelektív β -gócképzők segítségével előállítható, amelynek az olvadáspontja 25°C-kal is alacsonyabb az általában használt α -PP-vel szemben. A β -PP tulajdonságai a szakirodalomban jól dokumentál-

tak [11–13]. A rétegeléses módszer során eltérő erősítőstruktúrákat (szőtt, nem szőtt) alkalmazhatunk, amellyel különböző erősíthetőséget érhetünk el.

Munkánkban a rétegeléses módszerrel kifejlesztett, önerősítéses polimer kompozitok gyártását és jellemzőit mutatjuk be.

2. Kompozit fejlesztés

2.1. Előgyártmányok előállítása

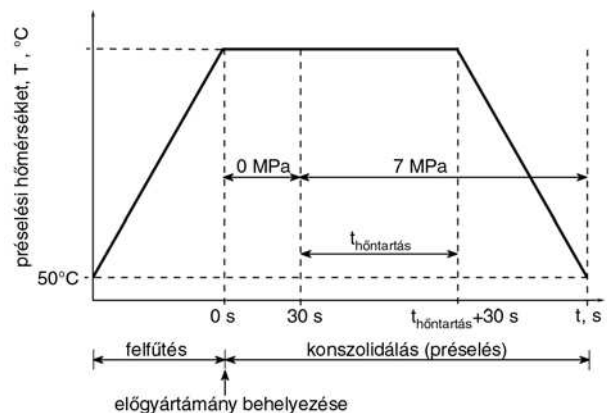
Az előgyártmányok előállítása két vonalon történik, nevezetesen a mátrix alapanyagból vékony fólia, az erősítőszálakból megfelelő struktúra készül.

Mátrix anyagként a TVK NYRT. (Tiszaújváros) által gyártott, különböző folyóképességű (Tipplen R359, R959A) random PP kopolimert, illetve BOREALIS β -PP-t (Daplen IBE 61) alkalmaztunk. Az alapanyagokból 350 μ m vastag fóliát állítottunk elő lemezgyártó extrudersorral.

Az erősítőszál a STRADOM S.A. (Czestochowa, Lengyelország) által forgalmazott, erősen orientált, nagy szilárdságú, 2200 dtex lineáris sűrűségű PP multifilament volt. Szálvizsgálatokat végeztünk 50 elemi szálon, amely alapján az átlagos szálátmérő 40,2 \pm 1,8 μ m, a szakítószilárdság 465 \pm 32 MPa, az olvadáspont, DSC vizsgálat alapján, 172°C volt.

2.2. Kompozit gyártása

Az önerősítéses kompozit lapokat rétegeléses módszerrel (a mátrix fóliát és az erősítő struktúrát váltakozva, rétegesen elrendezve), préseléssel készítettük. Elemeztük a préselési hőmérséklet és hűtési idő hatását, miközben a préselési nyomást állandó értéken (7 MPa) tartottuk. 3 mm vastag kompozit lemezeket sajtoltunk a 4. ábra szerinti technológiai program szerint.



4. ábra. A feldolgozási paraméterek

2.3. Vizsgálatok

A kompozit lapokat MSZ EN ISO 521 szabvány szerinti szakító (σ_t , E_t ; 5 mm/perc), illetve dinamikus ejtő-

súlyos (E_p ; maximális energia 229,1 J; dárda átmérője 20 mm; alátámasztás átmérője 40 mm; dárda súlya 23,6 kg; a dárda indulási magassága 1 m) vizsgálatokkal jellemeztük. A kompozitok polírozott keresztmetszetéről mikroszkópos felvételeket készítettünk. A vizsgálatokat az erősítőszál irányában, szobahőmérsékleten végeztük.

3. A kifejlesztett kompozitok tulajdonságai

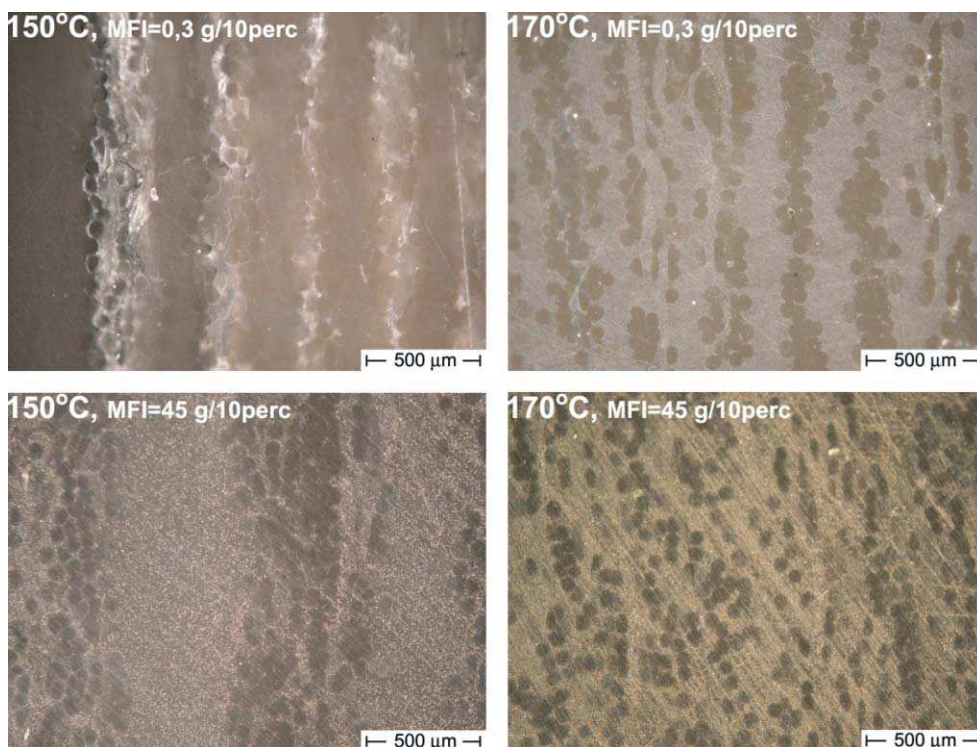
Önerősítéses kompozitok gyártásánál számos tényező befolyásolja a kialakuló lemez tulajdonságait. Amikor az előgyártmány réteges felépítésű, az alapanyagok (mátrix, erősítőanyag) tulajdonságai és azok arányai mellett a legfontosabb jellemző a kialakult konzolidáltság mértéke. A konzolidáltság annál jobb, minél kevesebb „szabad térfogat” marad a keresztmetszet mentén (azaz megközelítjük a kompozit elméleti maximális sűrűségét). A legfontosabb tényezők:

- a mátrix típusa, tulajdonságai,
- a mátrix anyag folyóképesége (MFI),
- az erősítő anyag típusa, tulajdonságai,
- az erősítő szerkezet felépítése (pl. kártolt, szövet, kötött stb.),
- az erősítő anyag aránya a kompozitban,
- a préselési hőmérséklet,
- a préselési nyomás,
- a hőtartási idő, adott nyomás mellett,
- a hűtési sebesség.

A fenti tényezők együttesen befolyásolják a kialakult kompozit konzolidáltságát. Megjegyezzük, hogy hagyományos típusú, hőre lágyuló mátrixú kompozitok előállításánál a préselési hőmérséklet növelésével a mátrix viszkozitása csökkenthető, ezáltal valószínűsíthető a kialakuló jobb konzolidáltság. A mi esetünkben azonban az erősítő anyag (szál vagy szalag formában) a mátrixszal azonos anyagcsaládba tartozik, de magasabb az olvadási hőmérséklete, így ez megszabja a préselési hőmérséklet felső határát. Továbbá, a szá-

las szerkezet miatt az egyedi szálak nagy molekuláris orientáltsággal (a szálgyártás során a nagy nyújtás miatt) rendelkeznek, amely a nagy szilárdságot is biztosítja. Ezekben a szálakban a hőmérséklet emelkedésével a molekuláris relaxáció intenzívebbé válik, így az orientáció, és ezzel párhuzamosan a szilárdság is csökken. Összefoglalva, az önerősítéses kompozitok gyártásánál úgy kell előállítani a minél jobb konzolidáltsággal rendelkező kompozit lapokat, hogy a bennük lévő erősítőszálak molekuláris relaxációja a lehető legkisebb mértékű legyen.

A fenti tényezők közül a legjelentősebb a préselési hőmérséklet, valamint az erősítőszerszerkezet típusa és az erősítőanyag aránya, amelyet az alábbiakban részletesebben is bemutatunk. A relaxációs hatást figyelembe véve a préselési nyomást és a hűtési sebességet a lehető legnagyobb értékre választottuk (7 MPa és 20°C/perc). A hőtartási időt 1,5 és 20 perc között vizsgáltuk, azonban jelentősebb változást a mechanikai tulajdonságokban nem tapasztaltunk (a hosszabb hőtartás jobb konzolidáltságot eredményezett, viszont az erősítőszálak molekuláris relaxációja valószínűsíthető). Az erősítőanyag típusát a kereskedelemben kapható termékek köre korlátozza, amelyek közül a lehető legnagyobb szilárdságú PP multifilamentet választottuk ki. Megfelelő mátrix anyaggal biztosítható a kívánt feldolgozási tartomány, amely folyóképesége – tapasztalataink alapján – egy bizonyos határ felett (~5 g/10 perc, 230°C, 2,16 kg) már nem befolyásolja jelentősen a konzolidáltság hatását.

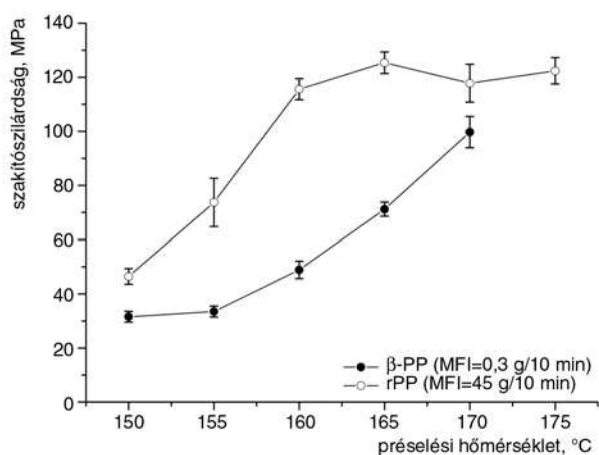


5. ábra. A 150 és 170°C-on előállított kompozitok keresztmetszeti csiszolati képe

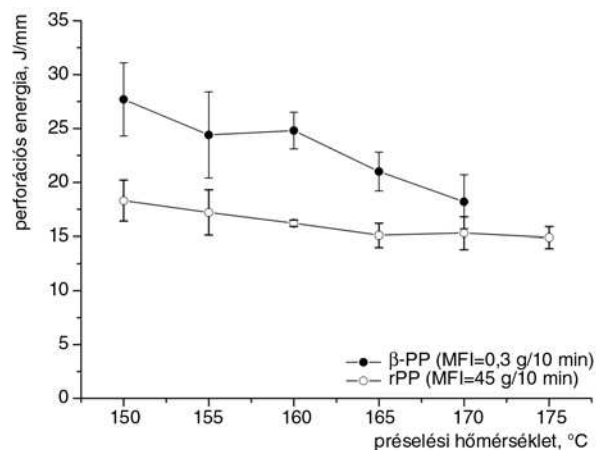
4. A vizsgálati eredmények

4.1. Préselési hőmérséklet hatása

A préselési hőmérséklet növekedésével a kompozit lapok konszolidáltsága javul. Viszonylag kis (0,3 g/10 perc) és viszonylag nagy (45 g/10 perc) folyóképességű mátrix, valamint ~50 tömeg% arányú kártolt és tűnemezelt paplan erősítés esetében a kialakult szerkezetet az 5. ábrán látható keresztmetszeti csiszolatok fénymikroszkópos felvételei mutatják be. A 6. és 7. ábra a szakítószilárdságot (szálirányban), illetve a perforációs energiát jellemzi a préselési hőmérséklet függvényében. Megfigyelhető, hogy kis folyóképességű mátrixnál a kompozit konszolidáltsága fokozatosan javul, de a réteges szerkezet mindvégig megmarad. Nagy folyóképességű mátrixnál már alacsonyabb hőmérsékleten is jó a konszolidáltság, a réteges szerkezet is fokozatosan eltűnt és az erősítőszálak egyenletes eloszlása figyelhető meg. A konszolidáció javulása tükröződik a szakítószilárdság növekedésében, illetve a perforációs energia (energiaelnyelő képesség) csökkenésében.



6. ábra. A szakítószilárdság a préselési hőmérséklet függvényében különböző mátrixú kompozitoknál



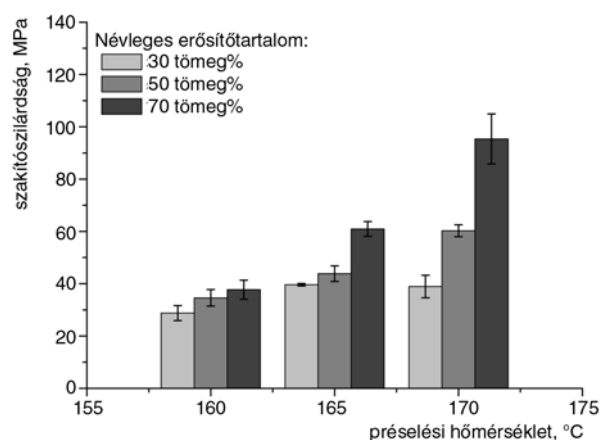
7. ábra. A perforációs energia a préselési hőmérséklet függvényében különböző mátrixú kompozitoknál

4.2. Erősítőszerkezet hatása

Korábban főleg kártolt és tűnemezelt [8–10], valamint vetülék befektetéssel erősített kötött kelmét vizsgáltunk [14]. Az eredmények alapján, a kvázi unidirekcionális kártolt paplan esetében érték el a legnagyobb szilárdsági tulajdonságokat (keresztirányban közel mátrix szilárdság tapasztalható, a cross-ply elrendezés egy későbbi vizsgálat tárgya), míg a legkisebb az erősítőhatás a vetülék befektetéssel erősített kötött kelménél. Ha figyelembe vesszük, hogy az erősítőstruktúrából csak a vetülék befektetett szálak növelik a szilárdságot, akkor belátható, hogy a valós erősítőanyag tartalom jelentősen kisebb, így kb. 50–50%-os kötött kelme/mátrix aránynál a valós erősítőszálak aránya 38% a kötött kelmében. Tehát, ha az előállított kompozitot vizsgáljuk, akkor az 50%-os kötött kelmével történő erősítésnél ennek mindössze 38%-a, azaz 19%-a fog erősíteni. Ezt figyelembe véve, a rossz mechanikai eredmények már nem meglepők.

4.3. Száltartalom hatása

A 8. ábra a préselési hőmérséklet és a névleges száltartalom hatását mutatja be a szakítószilárdságra. Megfigyelhető, hogy a száltartalommal együtt a szilárdság is nő, illetve a konszolidáció javulásával az egyes száltartalmú kompozitok közötti különbségek nőnek. A perforációs energia a hőmérséklet növekedésével csökken, a száltartalmaknál a legalacsonyabb hőmérsékleten vannak a legnagyobb különbségek, valamint a száltartalom növelésével a perforációs energia is nő.



8. ábra. A préselési hőmérséklet és a névleges száltartalom hatása a szakítószilárdságra kártolt paplan erősítés és random PP kopolimer mátrix esetében

5. Összefoglalás

Önerősítéses polipropilén kompozitok gyártási lehetőségeit, illetve tulajdonságait vizsgálva megállapítottuk, hogy ezeket leginkább a konszolidálási hőmérséklet, az erősítő szál tartalma, illetve az alkalmazott erősítő

tőstruktúra befolyásolja. Ezek a kompozitok, tulajdonságaik alapján, megfelelő alternatívái az üvegszállal erősített polipropilén kompozitoknak, akár 30%-os súlycsökkenés mellett.

A cikk megjelenését az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA F60505 és NI62729), a Magyar Tudományos Akadémia Bolyai János Kutatási Ösztöndíja és az MTA-INSA kutatócsere pályázata támogatta.

Irodalom

- [1] Czigány, T.; Czvikovszky, T.: Polimerek és kompozitjaik járműipari alkalmazása – áttekintés, *Műanyag és Gumi*, 43, 45–50 (2006).
- [2] Pegoretti, A.: Trends in composite materials: the challenge of single-polymer composites, *Express Polymer Letters*, 1, 710 (2007).
- [3] Ward, I. M.; Hine, P. J.: The science and technology of hot compaction, *Polymer*, 45, 1413–1427 (2004).
- [4] Hine, P. J.; Ward, I. M.: High stiffness and high impact strength polymer composites by hot compaction of oriented fibers and tapes, *Polymer*, 44, 1117–1131 (2003).
- [5] Peijs, T.: Composites for recyclability, *Materials Today*, 4, 30–35 (2003).
- [6] Houshyar, S.; Shanks, R. A.; Hodzic, A.: Influence of different woven geometry in poly(propylene) woven composites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 290, 45–52 (2005).
- [7] Houshyar, S.; Shanks, R. A.: Tensile properties and creep response of polypropylene fibre composites with variation of fibre diameter, *Polymer International*, 53, 1752–1759 (2004).
- [8] Bárány, T.; Karger-Kocsis, J.; Czigány, T.: Development and characterization of self-reinforced polypropylene composites. Carded mat reinforcement, *Polymers for Advanced Technologies*, 17, 818–824 (2006).
- [9] Bárány, T.; Izer, A.; Czigány, T.: High performance self-reinforced polypropylene composites, *Materials Science Forum*, 537-538, 121–128 (2007).
- [10] Bárány, T.; Izer, A.; Czigány, T.: A konzolidáltság mértékének hatása az önerősítéses kompozitok mechanikai tulajdonságaira, *Anyagvizsgálók Lapja*, 4, 113–115 (2005).
- [11] Varga, J.: β -modification of isotactic polypropylene: preparation, structure, processing, properties, and application, *Journal of Macromolecular Science, Part B-Physics*, 41, 1121–1171 (2002).
- [12] Varga, J.; Ehrenstein, G. W.: Beta-modification of isotactic polypropylene. In 'Polypropylene: An A-Z Reference', Karger-Kocsis, J. (ed), Kluwer, Dordrecht, pp. 51–59, 1999.
- [13] Menyhárd, A.; Varga, J.; Liber, Á.; Belina, G.: Polymer blends based on the β -modification of polypropylene, *European Polymer Journal*, 41, 669–677 (2005).
- [14] Bárány, T.; Izer, A.: Environment-friendly polypropylene composites, *Gépészet '2006, Budapest, 2006. május 25–26, CD proceeding*, 6 oldal.