

Orientált polipropilén zsinetek fejlesztése és alkalmazásuk önerősített polimer kompozit erősítőanyagaként

Development of oriented polypropylene twines and their application in single polymer composites

GÖRBE Ákos, VARGA László József, Dr. BÁRÁNY Tamás

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék
1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3, Tel.: 06-1-463-2003
gorbea@pt.bme.hu; vargalj@pt.bme.hu; barany@pt.bme.hu; www.pt.bme.hu

Abstract

This study aimed to develop the production technology of oriented polypropylene twines and to investigate their applicability as reinforcement material for single polymer composites (SPCs). For this purpose, a modular fibrillation device was designed and used. We manufactured SPCs with two different reinforcement structures. The twines and composites were characterized by mechanical and morphological tests and the effect of the twines on the properties of the composite was investigated.

Keywords: orientation, single polymer composite, polypropylene, fibrillating, twisting

Kivonat

A kutatás célja orientált polipropilén zsinetek gyártástechnológiájának fejlesztése, valamint a zsinetek alkalmazhatóságának vizsgálata önerősített polimer kompozit erősítőanyagaként. Ehhez moduláris fibrilláló tervetünk, majd felhasználtuk zsinetek gyártásához. A zsinetek alkalmazásával önerősített kompozitokat gyártottunk kétféle erősítőstruktúrával. A zsineteket és a kompozitokat mechanikai és morfológiai vizsgálatokkal minősítettük, és vizsgáltuk a zsinetek hatását a kompozit tulajdonságaira.

Kulcsszavak: orientáció, önerősített polimer kompozit, polipropilén, fibrillálás, sodrás

1. Bevezetés

Az önerősített polimer kompozitok olyan kompozitok, amelyekben a mátrix és az erősítőanyag ugyanabba a családba tartozó polimer [1, 2]. Ezen kompozitok erősítőanyagait jellemzően nyújtással állítják elő. A folyamat során az összegabalyodott molekulaláncok kiegyenesednek, az így kialakuló molekuláris orientáció révén pedig a nyújtásirányú szilárdság jelentősen növekszik [3]. A nyújtás egyik legelterjedtebb formája a szilárd állapotú nyújtás, amikor az orientáció emelt hőmérsékleten, nagy húzófeszültség hatására történik meg egy fólianyújtósoron [4]. Ezt gyakran követi egy fibrillálási lépés, amely során a nyújtott szalagban alternáló bemetszéseket ejtenek, ez pedig a fólia zsineggé sodrását segíti elő. A fibrillálásra többféle módszer is ismert, a legelterjedtebb megoldás a tűskék használata [5]. A sodrás a szalagokat kezelhetőbbé teszi, emellett jellemzően a szilárdságuk is növelhető ilyen módon. A folyamat során a fibrillált szalagrészek csavarodásával alakítható ki a sík keresztmetszetű szalagból a kör keresztmetszetű zsineg.

A nanokompozitok olyan anyagok, amelyekre jellemző, hogy egy folytonos fázisban nanorészecskék vannak elosztatva, és ezek hatására az anyag legalább egy fizikai tulajdonsága kedvezően változik [6]. Orientált polimerek nanorészecskével való erősítése révén elérhető, hogy a szilárdság a szakadási nyúlás csökkenése nélkül növekedjen, mivel a nanorészecskék kis fajlagos felületük révén kis mennyiségű (1 m% alatti) adagolás esetén is ki tudják fejteni erősítő hatásukat [7]. A titán-dioxidot (TiO_2) leginkább jó fényszórása miatt alkalmazzák, azonban műszaki alkalmazásuk is egyre inkább elterjedt köszönhetően az általa biztosított jó szilárdsági tulajdonságoknak, mivel az erősítőanyag nagy fajlagos felülettel rendelkezik, emellett a megfelelően elosztatott TiO_2 a szferolitok átmérőjét is csökkenti. [8].

Az önerősített polimer kompozitok legnagyobb előnye a hagyományos kompozitokhoz képest a kisebb sűrűségük és a kiváló energiaelnyelő képességük [9, 10], azonban a szilárdságuk rendre elmarad tőlük. A

kutatásunk során célunk e hátrány csökkentése, ennek érdekében polipropilénből (PP), és TiO_2 -dal társított nyújtott szalagokat fejlesztettünk, amiket egy saját készítésű fibrillálóval való fibrillálás után zsineggé sodrattunk. A zsinégeket mechanikai és morfológiai vizsgálatokkal elemeztük. Ezután majd kompozitokat préseltünk a fejlesztett zsinégekből készített erősítőstruktúrákkal, és vizsgáltuk a kompozitok mechanikai és morfológiai tulajdonságait.

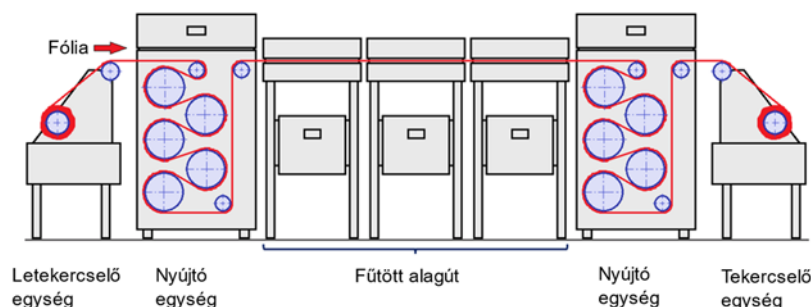
2. Felhasznált alapanyagok és alkalmazott technológiák

2.1. Alapanyagok

A zsinégek alapanyagaként TIPPLEN H681F (MOL Petrolkémia Zrt., Tiszaújváros) extrúziós típusú homopolipropilént használtunk fel, amelynek folyásindexe 1,7 g/10 perc (230 °C/2,16 kg), húzószilárdsága 36 MPa. A nyújtási művelet megfelelő stabilitásának érdekében Irganox B215 FF (BASF, Ludwigshafen, Németország) termikus stabilizálószerrel használtunk 0,2 m%-nyi mennyiségben. A zsinégekhez 0,5 m%-nyi titán-dioxidot használtunk (előkísérletek alapján ekkora mennyiség is a mechanikai jellemzők jelentős javulását okozta), Chrostiki KP-8550 Mastertint (Chrostiki S.A., Koropi, Görögország) típusú polipropilénben elosztatott titán-dioxid mesterkeverékből, ennek TiO_2 -tartalma 50%. A kompozitok mátrixához Versify 2000 (Dow Inc., Midland, Michigan, Egyesült Államok) etilén-propilén termoplasztikus elasztomert és 25 m% Vestoplast 703 (Evonik Industries AG, Essen, Németország) típusú amorf poli-alfa-olefint tartalmazó blendet használtunk az alacsony olvadási hőmérséklet és a jobb folyóképesség elérése miatt.

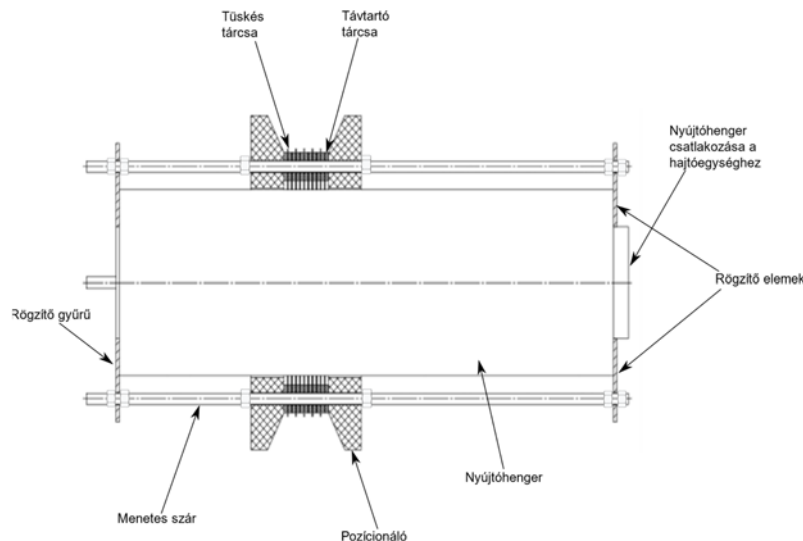
2.2. Zsinégek előállítása

A fóliagyártáshoz használt keveréket Labtech Engineering LTE 26-44 (Labtech Engineering, Samutprakarn, Thaiföld) egyirányban forgó ikercsigás extruderen 210 °C-os hőmérsékleten készítettük el, majd az így készült extrudátumot Labtech Engineering LZ-120/VS (Labtech Engineering, Samutprakarn, Thaiföld) granulálóegységgel aprítottuk. Az önerősített kompozitok mátrixához alkalmazott Versify/Vestoplast kompaundot is ezen az ikercsigás extruderen készítettük el 125 °C-on. A PP/ TiO_2 kompaundból Labtech LCR 300 síkfólia gyártáshoz Labtech 25-30C extruderrel (Labtech Engineering Co., Ltd. (Thaiföld, Samutprakarn)) 0,1 mm vastagságú síkfóliát gyártottunk. A gyártáshoz 210 °C-os szerszámot használtunk, az elhúzó henger hőmérséklete 80 °C, az elhúzás sebessége 2 m/perc volt, a szerszámból kilépő fóliát megfelelően pozicionált kések segítségével 50 mm szélesre hasítottuk és tekercseltük külön-külön. A kompozitok mátrixa is a fentebb említett fóliagyártóval készült. A gyártott síkfóliák nyújtását egy egyedi gyártású kísérleti nyújtósorral végeztük el. Ez a nyújtósor 2 db nyújtóegységből, 3 db fűtött alagútból (együttes hosszuk 1,8 m), egy le- és egy feltekercselő egységből áll (1. ábra). A nyújtási arányt (a nyújtott és a nyújtatlan szalagok hosszának aránya) az elhúzó és a nyújtó hengerek fordulatszámának arányával tudtuk szabályozni, az elhúzó hengersor kerületi sebessége a gyártás során végig 2 m/perc volt, a nyújtott fóliák nyújtási aránya 12-es volt.



1. ábra: A fólianyújtósor elvi vázlata

A nyújtott szalagokat egy általunk tervezett moduláris, kontrollált típusú fibrillálóval fibrilláltuk. Ez két FDM-nyomtatott pozicionáló kúpból, 2 mm vastag távtartó lemezekből, illetve alternáló tüskékkel ellátott tárcsákból áll, ezek pedig menetes szárral vannak pozicionálva és összefogva (2. ábra). Az így összeállított fibrilláló a második nyújtó egység utolsó hengerére volt felfogatva két oldalról, lemezes rögzítők segítségével, így biztosítva a csapágyazott elfordulást. A folyamat során a kemencét 120 °C-ra fűtöttük, amivel a nyújtott szalagokat hőkezeltük. Ennek a célja az volt, hogy a későbbiekben a magasabb hőmérsékleten történő használat során (önerősített kompozit préselése) a molekuláris orientációvesztés (relaxáció) kevésbé lépjen fel.



2. ábra: A fibrilláló berendezés elvi vázlata

A szalagok sodrását a TAMA Hungary Kft. (Berettyóújfalú, Magyarország) tulajdonában lévő gyűrűs sodró berendezéssel végeztük el, Z-sodrattal (jobbra emelkedő sodrat). Az optimális sodrasi paraméterek kiválasztása érdekében a zsinegeken szakítóvizsgálatokat végeztünk, ezek alapján pedig 60 l/m-es sodratszámot alkalmaztunk. Az így elkészült PP-zsinegek lineáris sűrűsége (1000 m hosszú szalag tömege grammban) 392 tex, a PP/TiO₂ zsinegeké 388 volt.

2.3. Kompozitok előállítása

A sodrott zsinegekből önerősített kompozitokat készítettünk unidirekcionális és cross-ply (0/90°-os elrendezésű) erősítéssel. A tekerceselő berendezéssel elkészített erősítőrétegek közé helyeztük a mátrixfóliákat, a 3 réteg erősítőanyaggal és 2 réteg mátrixanyaggal rendelkező előgyártmányt egy Polystat 300S hidraulikus préssel (Maschinenfabrik Fr.Schwabenthan&Co. KG (Berlin, Németország)) konszolidáltuk 120 °C-on, 50 bar-os túlnyomással.

2.4. Vizsgálati módszerek

A préselt kompozitok vágási felületéről, valamint a zsinegek keresztmetszetéről és hosszanti felépítéséről egy JEOL JSM 6380LA (Jeol Ltd., Japán, Tokió) pásztázó elektronmikroszkóppal készítettünk felvételeket. A sodrott zsinegek szakítóvizsgálatához egy speciális zsinegbefogót alkalmaztunk, amely sűrített levegős megfogással teszi lehetővé a kicsúszásmentes befogást. A mérést egy Zwick Z005 szakítógépen végeztük (Zwick GmbH, Ulm, Németország, max. terhelhetőség: 5 kN) 300 mm-es befogási hosszon 250 mm/perces szakítási sebesség mellett, szobahőmérsékleten, az elmozdulásokat a szakítógép keresztfejének elmozdulásával mértük. A kompozitok szilárdsági jellemzőinek meghatározásához a szakítóvizsgálatokat egy Zwick Z250 szakítógépen végeztük (Zwick GmbH, Ulm, Németország, terhelhetőség: 250 kN) 5 mm/perc szakítási sebesség mellett, szobahőmérsékleten, 90 mm befogási hosszal. A relaxáció mértékének meghatározásához az 1 m hosszú zsinegeket a kompozitok gyártásának hőmérsékletén (120 °C-on) 5 percig szabadon relaxáltattuk, majd számoltuk a zsugorodásukat. A kompozitok energiaelnyelését ejtősúlyos vizsgálatokkal minősítettük egy Ceast Fractovis 9350 ejtődárdás ütőművel (Instron/Ceast (Torino, Olaszország)) szobahőmérsékleten, 100x100 mm²-es próbatesteken. A vizsgálat során 1 m ejtési magasságot és 40 kg-os többletsúlyt (ejtődárdával együtt 45,4 kg) alkalmaztunk, ami 445,3 J becsapódási energiának és 4,43 m/s-os becsapódási sebességnek felel meg.

3. Kísérleti eredmények és értékelésük

3.1. Zsinegek vizsgálata

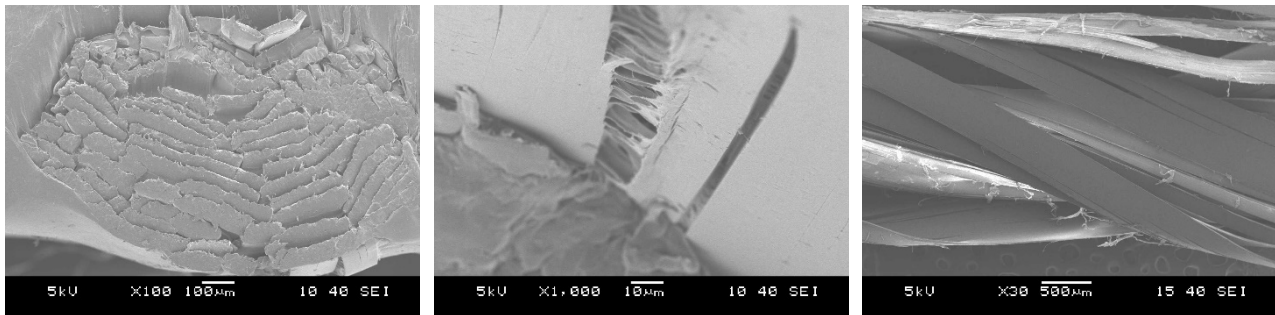
A vizsgált szalagok zsugorodását az 1. táblázat mutatja, ahol megfigyelhető, hogy a hőkezeléssel egybekötött fibrillálás a zsugorodást jelentősen csökkentette, a kristályszerkezet egy egyensúlyihoz közelebbi állapotba tudott kerülni. Továbbá megfigyelhető, hogy a sodrással kialakított csavart alak a zsugorodást gátolja, a relaxáció mértéke csökkent. Emellett látható, hogy a TiO₂-vel való társítás is csökkenti a zsugorodást, ennek a hátterében az adalékanyag által biztosított finomabb kristályszerkezet állhat.

A vizsgált szalagok és zsinetek zsugorodása

1. táblázat

Vizsgált szalag		Zsugorodás (%)
PP	Nyújtott szalag	$8,8 \pm 0,7$
	Nyújtott, fibrillált és hőkezelt, sodrás nélkül	$2,9 \pm 0,7$
	Nyújtott, fibrillált és hőkezelt, sodrással	$1,6 \pm 0,5$
PP/TiO ₂	Nyújtott szalag	$4,3 \pm 0,5$
	Nyújtott, fibrillált és hőkezelt, sodrás nélkül	$2,3 \pm 0,2$
	Nyújtott, fibrillált és hőkezelt, sodrással	$1,4 \pm 0,3$

A zsinegekről készült elektronmikroszkópi képeken (3. ábra) megfigyelhető, hogy a sodrás során a fibrillált szalagrészek miként rendeződtek, illetve az is, hogy azok egymástól teljesen nem váltak el.



3. ábra: A zsinegekről készült SEM-felvételek a) és b) keresztmetszet, c) hosszanti nézet

A zsineszakító vizsgálatok eredményeit a 2. táblázat mutatja. Megfigyelhető, hogy a TiO₂-vel való társítás a PP zsinetek fajlagos maximális erejét úgy tudja növelni, hogy közben a maximális nyúlás is növekedett. Ennek a háttérben a TiO₂ által biztosított finomabb kristályszerkezet állhat, amely biztosítja a kristályos aggregátumok (azaz a nagyméretű, hibahelyként funkcionáló kristályos részek) előfordulásának kisebb valószínűségét. Emellett a korábbi vizsgálataink során kimutattuk, hogy sikerült a TiO₂-t PP-ben megfelelő mértékben elosztatnunk, így az ki tudta fejteni erősítő hatását oly módon, hogy eközben hibahelyként funkcionáló aggregátumok kis számban jöttek csak létre.

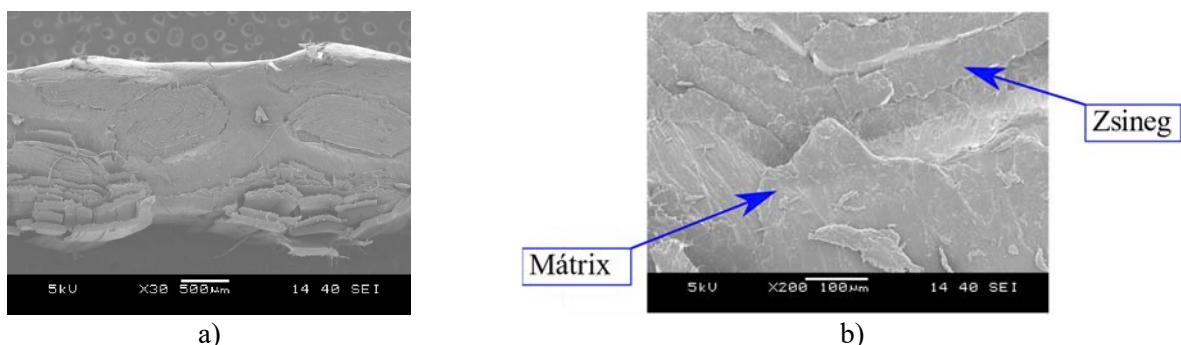
A zsineszakító vizsgálatok eredményei

2. táblázat

Zsineg	Maximális erő (N)	Fajlagos maximális erő (N/tex)	Maximális nyúlás (%)
PP	$195,2 \pm 10,5$	$0,49 \pm 0,03$	$15,8 \pm 0,9$
PP/TiO ₂	$235,3 \pm 4,9$	$0,61 \pm 0,01$	$18,8 \pm 0,8$

3.2. Kompozitok vizsgálata

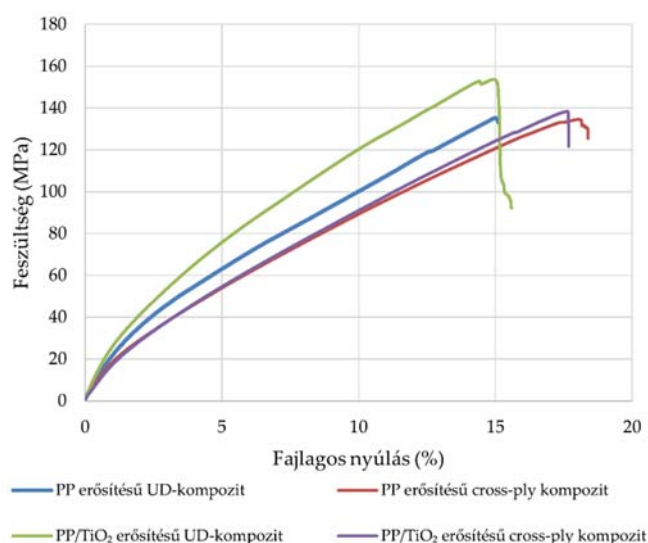
A kompozitok keresztmetszetéről készült elektronmikroszkópi felvételeket a 4. ábra mutatja. A képeken megfigyelhető, hogy bár a zsinetek beágyazottsága nem tökéletes, a sodrással kialakult strukturált felület lehetővé teszi a megfelelő folyóképességű mátrixanyagának, hogy befolyjon a fibrillált szalagrészek közé, így erősebb kapcsolatot alakít ki, mint egy sima felületű szalaggal.



4. ábra: A kompozitokról készült SEM-felvételek: a) keresztmetszet b) mátrix és zsineg kapcsolata

A kompozitokra jellemző szakítógörbéket az 5. ábra mutatja, a szakítóvizsgálatok eredményeit a 3. táblázat tartalmazza. Az eredményekből megfigyelhető, hogy a zsinetek TiO₂-dal való társítása a kompozitok

nagyobb rugalmassági modulusát és maximális feszültségét is biztosítja, emellett a kompozitokra is jellemző a megnövekedett szakadási nyúlás ilyen erősítőanyag alkalmazása esetén.



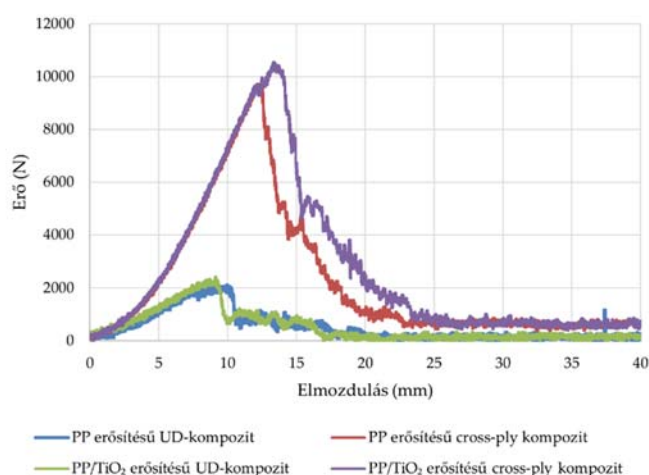
5. ábra: A kompozitokra jellemző szakítógörbék

A kompozitokra jellemző szilárdsági adatok

3. táblázat

Kompozit erősítőanyaga		Rugalmassági modulus (MPa)	Maximális feszültség (MPa)	Szakadási nyúlás (%)
PP	UD	2545 ± 120	149 ± 9	$15,2 \pm 1,7$
	Cross-ply	2158 ± 214	126 ± 9	$15,4 \pm 0,5$
PP/TiO ₂	UD	3300 ± 305	160 ± 33	$16,2 \pm 1,3$
	Cross-ply	1748 ± 35	133 ± 4	$16,3 \pm 0,8$

A kompozitokra jellemző becsapódási görbéket a 6. ábra mutatja, az ejtősúlyos vizsgálat eredményeit a 4. táblázat tartalmazza. Az UD-kompozitok túlságosan anizotóp erősítésűek, így az ott mért maximális erős értékekből csak a mátrix és az erősítőanyag kapcsolatára tudunk következtetni. Látható, hogy a két érték közel azonos, így elmondható, hogy az eltérő erősítőanyagok nem befolyásolták ezt a kapcsolatot. A cross-ply kompozitok esetében látható, hogy a nagyobb szakadási nyúlású és szívósabb viselkedésű, TiO₂-dal társított erősítőanyag a kompozitnak is nagyobb maximális erőt és szívósságot, így nagyobb energiaelnyelést biztosított.



6. ábra: A kompozitokra jellemző becsapódási görbék

Kompozit mátrix és erősítőanyaga		Maximális erő (N)	Perforációs energia (J/mm)
PP	UD	2218 ± 150	12,9 ± 2,1
	Cross-ply	9685 ± 440	44,9 ± 3,3
PP/TiO ₂	UD	2216 ± 178	13,1 ± 1,9
	Cross-ply	10105 ± 476	49,6 ± 2,8

4. Összefoglalás

A kutatás során TiO₂-dal társított PP-alapú nyújtott zsinegeket fejlesztettünk, és vizsgáltuk önerősített PP-kompozitban történő alkalmazhatóságát.

Moduláris, kísérleti nyújtósorba illeszthető fibrilláló berendezést terveztünk, amit sikeresen alkalmaztunk sodrott zsinegek gyártásához. Kimutattuk, hogy a TiO₂-dal való társítás oly módon növeli a zsinegek maximális erejét, hogy közben a szívósságon is javít. Emellett bemutattuk, hogy a hőkezeléssel, a sodrással, illetve a TiO₂-dal való társítással is csökkenthető a szalagok molekuláris relaxációja.

A fejlesztett zsinegeket sikeresen alkalmaztuk önerősített kompozit erősítőanyagaként. A gyártott kompozitok vizsgálata során igazoltuk, hogy az erősítőanyagok szintjén tapasztalt tendenciák a kompozitok szintjén is helyt állnak, emellett a szívósabb erősítőanyag alkalmazása a kompozit energiaelnyelő képességét növeli.

Köszönetnyilvánítás

A kutatást a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal – NKFIH, 2019-1.1.1-PIACI-KFI-2019-00335 számú pályázata támogatta. Ezúton szeretnénk köszönetet mondani a TAMA Hungary Kft.-nek, hogy a zsinegek sodrásához a szakértelmüket és berendezéseiket biztosították.

Irodalmi hivatkozások

- [1] Kmetty, Á.; Bárány, T.; Karger-Kocsis, J.: Self-reinforced polymeric materials: A review. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, **35**, 1288–1310 (2010).
- [2] Cabrera, N.; Alcock, B.; Loos, J.; Peijs, T.: Processing of all-polypropylene composites for ultimate recyclability. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, **218**, 145–155 (2004).
- [3] I. M. Ward: *Structure and properties of oriented polymers*. Springer Science and Business Media, Dordrecht, (1997).
- [4] Schimanski, T.: High-performance polypropylene structures for eco-friendly, fully recyclable composites. *Technische Universiteit Eindhoven*, (2002).
- [5] Kraessig, H.: Film to fiber technology. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, **12**, 321–410 (1977).
- [6] Czikovszky, T.; Mészáros, L.; Toldy, A.: A fenntartható fejlődés technológiái. (2019).
- [7] Ciselli, P.; Wang, Z.; Peijs, T.: Reinforcing potential of carbon nanotubes in oriented polymer fibres. *Materials Technology*, **22**, 10–21 (2007).
- [8] Kang, X.; Liu, S.; Dai, Z.; He, Y.; Song, X.; Tan, Z.: Titanium Dioxide: From Engineering to Applications. *Catalysts 2019, Vol. 9, Page 191*, **9**, 191 (2019).
- [9] Agrawal, S.; Singh, K. K.; Sarkar, P. K.: Impact damage on fibre-reinforced polymer matrix composite - A review. *Journal of Composite Materials*, **48**, 317–332 (2014).
- [10] Alcock, B.; Cabrera, N. O.; Barkoula, N. M.; Peijs, T.: Low velocity impact performance of recyclable all-polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, **66**, 1724–1737 (2006).