

Fröccsöntött amorf poli-alfa-olefin mátrixú önerősített kompozit fejlesztése

Development of injection molded all-polypropylene composites with amorphous poly-alpha-olefin matrix

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, Fax: 06-1-463-1527
vlj@gmail.com; barany@pt.bme.hu, www.pt.bme.hu

Kivonat

A kutatás célja alacsony hőmérsékleten fröccsönthető önerősített kompozitok kifejlesztése. Mátrixként amorf poli-alfa-olefin tartalmú ömledékragasztót használtunk, amelynek az olvadási hőmérséklete a polipropilén homopolimer erősítőanyagénál lényegesen alacsonyabb. A kompozitokat extrúziós impregnálással készült előgyártmány fröccsöntésével, valamint a mátrix szövetre történő ráfröccsöntésével állítottuk elő. Az impregnált előgyártmányból készült kompozit statikus és dinamikus tulajdonságai nem kielégítőek, ezért a két módszer közül az utóbbi bizonyult ígéretesebbnek.

Kulcsszavak: önerősített polimer kompozit, fröccsöntés, polipropilén, impregnálás, konzolidáció

Abstract

The goal of this study is to produce injection molded all-polypropylene composites at a low injection temperature. As a matrix, we used an amorphous poly-alpha-olefin-based melt-adhesive, as its melting temperature is significantly lower than the melting temperature of the polypropylene homopolymer reinforcement. The composites were produced by injection molding of an impregnated pre-product, and by overmolding of the reinforcing fabric. The composites made of the impregnated pre-product showed unsatisfactory mechanical properties, so the latter method seems to be more promising.

1. BEVEZETÉS

Az önerősített kompozitok olyan kompozitok, amelyekben a mátrix és az erősítőanyag azonos anyagcsaládba tartozó polimer. A szénszál- és üvegszál-erősítésű kompozitokkal szemben az önerősített kompozitok teljes mértékben újrahasznosíthatók, sűrűségük kicsi, továbbá jó szilárdsági és kiváló energiaelnyelő tulajdonságokkal rendelkeznek [1]. Az önerősített kompozitok koncepcióját először Capiati és Porter írták le 1975-ben [2]. Azóta számos módszert dolgoztak ki az előállításukra: önerősített kompozitok gyárthatók kompaktálással (*hot compaction*) [3], koextrudált előgyártmányok konzolidációjával [4], illetve rétegeléssel (*film-stacking*) [5]. Az önerősített kompozitokat gyakran a konzolidációjuk minőségével jellemzik. A konzolidáció azt fejezi ki, hogy a mátrix milyen mértékben itatta át az erősítőanyagot, azaz, hogy maradtak-e üregek a kompozitban [6].

Az önerősített kompozitok leggyakoribb gyártási eljárásai azonban csak síklap alakú előgyártmányok létrehozására alkalmasak, fröccsöntéssel ugyanakkor bonyolult geometriájú termékek is termelékenyen gyárthatók [7]. A fröccsöntött önerősített kompozitok gyártásához a mátrixot és az erősítőszálakat is tartalmazó fröccsönthető előgyártmányt kell előállítani. Ez történhet az erősítőszálak vékony mátrixrétegre történő feltekercselésével, majd a tekercselt előgyártmány préselésével és darabolásával. Ezt a módszert random polipropilén kopolimer (rPP) mátrixszal és polipropilén homopolimer erősítőanyaggal alkalmazva 52%-os szilárdságnövekedés érhető el [8]. A fröccsönthető előgyártmány extrúziós impregnálással is előállítható. Andrzejewski és társai [9] ezzel a módszerrel impregnáltak nagyszilárdságú polipropilén multifilamentet rPP mátrixszal, amiből fröccsöntéssel állítottak elő önerősített kompozitokat, jelentős szilárdságnövekedést elérve [9].

Önerősített kompozitok úgy is gyárthatók fröccsöntéssel, hogy a mátrixot a szerszámüregbe előre behelyezett erősítőszövetre fröccsöntik rá. Wang és társai [10] polipropilénnel végeztek szöventinzeres ráfröccsöntési kísérleteket, és kimutatták, hogy a kompozit tulajdonságaira a legnagyobb hatást a fröccsöntési hőmérséklet gyakorolja.

Az önerősített kompozitok erősítőanyagának megnövekedett szilárdsági tulajdonságait a nyújtás miatt kialakuló molekuláris orientáció hozza létre. Magas hőmérsékleten azonban az erősítőanyag relaxációt szenved, ami az erősítő tulajdonságát rontja [11]. Az önerősített kompozitok alacsony hőmérsékletű fröccsöntésére lehetőséget adhat az amorf poli-alfa-olefinek (APAO-k) mátrixként történő alkalmazása. Az APAO-k ataktikusan elhelyezkedő propilén ismétlődő egységekből állnak, de gyakran kopolimerizálják őket más alfa-olefinekkel [12]. A kutatás célja alacsony hőmérsékleten fröccsönthető önerősített kompozitok kifejlesztése APAO mátrix alkalmazásával.

2. FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS ALKALMAZOTT TECHNOLÓGIÁK

2.1 Alapanyagok

Mátrixanyagként Vestoplast® 708 márkanéven forgalmazott propilénben dús, APAO típusú ömledékragasztót használtunk, amelyet az Evonik Industries (Essen, Németország) bocsátott rendelkezésünkre. Erősítőanyagként a rövidszálú kompozitok esetén nagyszilárdságú polipropilén multifilamentet (Lanex a.s., Blatice, Csehország), a szöveterősítésű kompozitok esetén nagyszilárdságú polipropilén multifilamentből (Lanex a.s., Blatice, Csehország) készült vászonkötésű szövetet (Csendes és Csendes Kft., Szigetbecse, Magyarország) használtunk.

2.2 Az önerősített kompozitok előállítás

A rövidszálú kompozitok gyártásához extrúziós impregnálással (Labtech Engineering Co., Samutprakarn, Thaiföld) készítettünk előgyártmányt (száltartalom: 70 tömeg%). A szerszám hőmérséklete 120 °C, a multifilament elhúzási sebessége 8 m/perc, az extrudercsiga fordulatszáma 10 1/perc volt. A 9-11 mm hosszra feldarabolt előgyártmányból 80x80x2 mm-es lapkákat fröccsöntöttünk. Az ömledék hőmérséklete 120 °C, a fröccsöntési nyomás 1000 bar, az utónyomás 80 bar, a szerszám hőmérséklete 35 °C volt.

A szöveterősítésű kompozit előállításához a vászonkötésű szövetből 79x79 mm-es lapokat vágunk ki. Ezekből vékony ragasztócsíkkal hat réteget rögzítettünk egymáshoz, majd a befroccsöntés előtt az előgyártmányokat a szerszámüregbe helyeztük. Az ömledékhőmérséklet 120, 140 és 160 °C, a fröccsöntési nyomás 710, az utónyomás 650 bar volt. A fröccsöntés során minden esetben Arburg Allrounder 420C fröccsöntőgépet használtunk (Arburg GmbH, Lossburg, Németország).

2.3 A kompozitok vizsgálata

A szálú erősítésű kompozitokat Olympus BX51M mikroszkóppal (Olympus, Hamburg, Németország), a szöveterősítésű kompozitokat Keyence IM-7020 mikroszkóppal (Keyence Corp., Osaka, Japán) vizsgáltuk. A mintákat epoxigyantába ágyaztuk, felületüket políroztuk (Struers LaboPol-5, Struers A/S, Dánia).

A szakítóvizsgálatot Zwick Z020 szakítógépen (Zwick, Ulm, Németország) végeztük 5 mm/perc húzási sebesség mellett. A próbatetek 20x80 mm méretű téglalapok voltak.

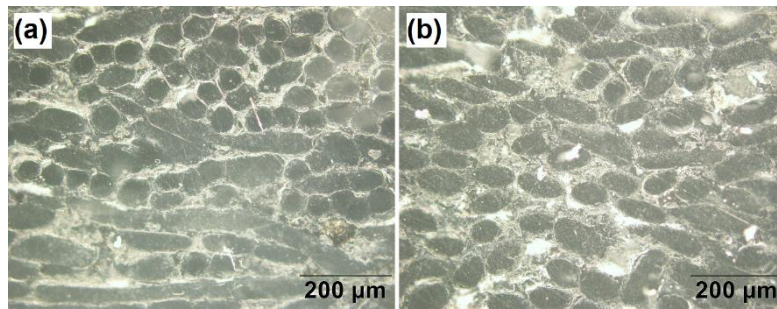
Az ejtősúlyos vizsgálatot CEAST 9350 típusú ejtődárdás ütőművel (Instron, Massachusetts, Egyesült Államok) végeztük. A dárda tömege pótsúlyokkal 60,5 kg, átmérője 16,6 mm, az ejtési magasság 1,5 m volt.

3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

3.1 Impregnált előgyártmány fröccsöntése

A fröccsöntött kompozitokról készült fénymikroszkópos képeken jól láthatók a szálak, tehát azok a 120 °C-os impregnálási és fröccsöntési hőmérsékleten nem olvadtak meg (1. ábra). A szálak közötti teret a mátrix egyenletesen kitöltötte, a szálak között nem láthatók üregek, tehát a kompozit

konzolidációja jó. Megfigyelhető, hogy a fröccsöntés során fellépő nyíróerők hatására a szálak egy része a folyási irányban áll.



1. ábra A szálerősítésű kompozitról készült fénymikroszkópos kép folyás- (a) és keresztirányban (b)

A szálak hatására a kompozit szakadási nyúlása csökkent a mátrixanyaghoz képest (1. táblázat). Bár a kompozit húzószilárdsága és húzó rugalmassági modulusa a mátrixhoz képest jelentősen növekedett, azonban az izotaktikus polipropilén szilárdságát és modulusát sajnos nem éri el.

A szálerősítésű kompozitok tulajdonságai

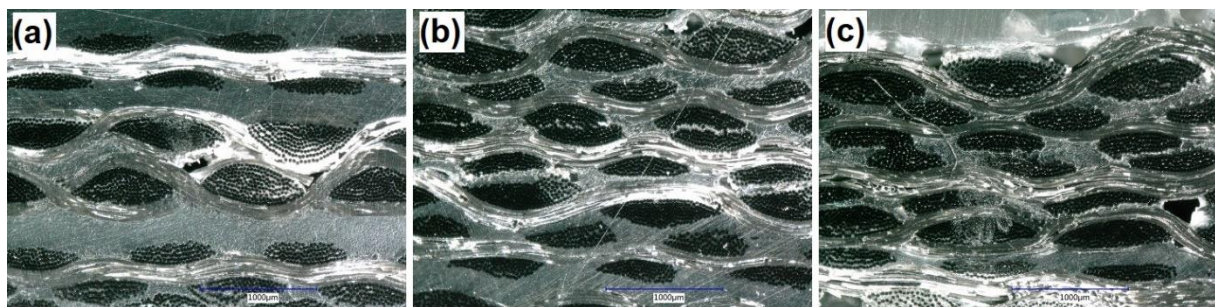
1. táblázat

Tulajdonság	Mátrix	Kompozit
Legnagyobb húzószilárdság (MPa)	3,1±0,1	20,6±1,2
Rugalmassági modulus (MPa)	57±3	416±28
Szakadási nyúlás (%)	496±63	31±4
Perforációs energia (J/mm)	1,28±0,10	0,86±0,17

A szálak jelenléte miatt a kompozit perforációs energiája a mátrixhoz képest kismértékben csökkent. Ennek oka feltehetően az, hogy a kompozitok a mátrixanyaghoz képest nagyobb erőt viseltek el az átszakadásukig, ugyanakkor jóval kisebb alakváltozást szenvedtek.

3.2 Szövetterősítésű kompozitok

A fénymikroszkópos képeken (2. ábra) megfigyelhető, hogy a 120 °C-os ömledékhőmérséklet esetén az ömledék a szövetrétegeket elválasztotta egymástól, és külön réteget alkotott, mivel ezen a hőmérsékleten a mátrix folyóképesége nem volt elegendő ahhoz, hogy az erősítőszálak közé befolyjon, így a nagy fröccsöntési nyomás hatására összenyomta az erősítőszövet-rétegeket, és a közöttük lévő helyet foglalta el. Ezenfelül a szálkötegek belsejében, a szálak között nem látható mátrix, ami elégtelen konzolidációra utal. Nagyobb ömledékhőmérséklet esetén a fenti jelenség kevésbé figyelhető meg, mivel nagyobb hőmérsékleten a mátrix folyóképesége javult.



2. ábra A 120 (a), 140 (b) és 160 °C-os (c) ömledékhőmérséklettel készült kompozitok fénymikroszkópos képei

A 120 °C-os ömledékhőmérséklettel készült kompozitok rossz konzolidációja nem tette lehetővé a szakítópróbatestek kivágását. A szakítóvizsgálat eredményeiből (2. táblázat) ugyanakkor látható, hogy a 160 °C-on készült kompozitok szilárdsága a 140 °C-on készütekhez képes kismértékben alacsonyabb.

Ennek oka feltehetően az erősítőszövet nagyobb hőmérsékleten elszenvedett nagyobb mértékű relaxációja, ami csökkentette a szilárdságát.

A szöveterősítésű kompozitok szakítóvizsgálatának eredménye

2. táblázat

Ömledék hőmérséklete (°C)	Legnagyobb húzószilárdság (MPa)	Rugalmassági modulus (MPa)
140	54,6±3,7	388±4
160	47,6±4,7	380±6

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A kutatás során fröccsöntéssel állítottunk elő amorf poli-alfa-olefin (APAO) mátrixú önerősített kompozitokat extrúziós impregnálással készített előgyártmányokból, valamint polipropilén erősítőszövetre történő ráfröccsöntéssel.

A szálal erősítésű kompozitban üregek nem voltak láthatók, a konzolidáció minősége jó. A kompozitok legnagyobb húzószilárdsága 20 MPa körül alakult, energiaelnyelő képességük a tiszta mátrixanyagénál kisebb. Mivel a 70 tömeg%-os száltartalom az extrúziós impregnálás korlátai miatt nem növelhető jelentős mértékben, ezzel a technológiával egy polipropilénnél gyengébb tulajdonságokkal bíró kompozitok gyárthatók APAO mátrixszal.

A szöveterősítésű kompozitok konzolidációja a fröccsöntési hőmérséklet növelésével javult. 140 °C-os ömledékhőmérséklet esetén a kompozitok legnagyobb húzószilárdsága megközelítőleg 50 MPa, amit a hőmérséklet 160 °C-ra történő emelése csak kismértékben rontott. A kompozitok tulajdonságai a fröccsöntés technológiai változóinak optimalizálásával, illetve a szerszám áttervezésével feltehetően tovább javíthatók.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnénk kifejezni köszönetünket az Evonik Resource Efficiency GmbH-nak, amiért az alkalmazott mátrixanyagot rendelkezésünkre bocsátották.

Az előadó részvételét az OGÉT 2020 konferencián az NTP-HHTDK-19-0068 azonosítójú, "A hazai Tudományos Diákköri műhelyek és rendezvények támogatása" pályázat támogatása" pályázat támogatta.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Kmetty Á., Bárány T., Karger-Kocsis J.: Self-reinforced polymeric materials: A review. *Progress in Polymer Science*, 35, 1288-1310 (2010).
- [2] Capiati N. J., Porter R. S.: The concept of one polymer composites modelled with high density polyethylene. *Journal of Material Science*, 10, 1671-1677 (1975).
- [3] Ward I. M., Hine P. J.: The science and technology of hot compaction. *Polymer*, 45, 1413-1427 (2004)
- [4] Peijs T.: Composites for recyclability. *Materials Today*, 6, 30-35 (2003).
- [5] Bárány T., Izer A., Czigány T.: High performance self-reinforced polypropylene composites. *Materials Science Forum*, 537-538, 121-128 (2007).
- [6] Bárány T., Izer A., Czigány T.: On consolidation of self-reinforced polypropylene composites. *Plastic, Rubber and Composites*, 35, 375-379 (2006)
- [7] Karger-Kocsis J., Bárány T.: Single-polymer composites (SPCs): Status and future trends. *Composites Science and Technology*, 92, 77-94 (2014).
- [8] Kmetty Á., Tábi T., Kovács J. G., Bárány T.: Development and characterization of injection molded, all-polypropylene composites. *Express Polymer Letters*, 7, 134-145 (2013).
- [9] Andrzejewsky J., Szostak M., Barczewsky M., Krasucki J., Sterzynski T.: Fabrication of the self-reinforced composites using co-extrusion technique. *Journal of Applied Polymer Science*, 131 (2014).
- [10] Wang J., Wang S., Chen D.: Development and characterization of insert injection moulded polypropylene single-polymer composites with sandwiched woven fabric. *Composites Science and Technology*, 117, 18-25 (2015).
- [11] Prox M., Pornnimit B., Varga J., Ehrenstein G. W.: Thermoanalytical investigations of self-reinforced polyethylene. *Journal of Thermal Analysis*, 36, 1675-1684 (1990).
- [12] Sustic A.: Amorphous poly alpha olefin (APAO) based hot melts. ASC hot melt short course, New Orleans, Egyesült Államok (2016).