

Önerősített műanyagkompozitok

Az önerősített polimerrendszerek – amelyek alapanyaga döntően polipropilén – előállítására ma már több technológia ismert. Ütésállóságuk és szilárdságuk nagyobb lehet az üvegszállal erősített rendszerekénél, jóllehet modulusuk még elmarad a hagyományos erősítőanyagokat tartalmazó kompozitoktól. Piacuk még kisméretű, de egyre több cég lát fantáziát abban, hogy ilyen anyagokat fejlesszen és a termékeknek megfelelő alkalmazást találjon.

Tárgyszavak: kompozit; önerősítés; polipropilén; műanyag-feldolgozás; mechanikai tulajdonságok.

Önerősített PP előállítása filcekből

A hagyományos, üveg- szén- és aramidszál erősítőanyagot tartalmazó kompozitok fejlesztésével egyre újabb, műszaki és gazdasági előnyökkel rendelkező szerkezeti anyagok kerültek a piacra. Az autópárhán, ahol fontos a járművek tömegének csökkentése, különös jelentőségre tettek szert ezek a nagy szilárdságú, ugyanakkor viszonylag kis sűrűségű anyagok. Manapság a leggyakrabban alkalmazott erősítőanyagok az üvegszál és a természetes szálak, a leggyakoribb mátrixanyag pedig a polipropilén vagy az olyan hőre keményedő anyagok, mint a poliuretán vagy az epoxigyanták. Ennek az anyagcsoportnak az előnye a versenytárs szerkezeti anyagokkal szemben a jó mechanikai tulajdonságspektrum, a nagy sorozatú feldolgozási technológiák alkalmazhatósága és a versenyképes ár. Hátrányt jelent viszont az, hogy a többkomponensű rendszerek nehezen kezelhetők a hulladékhasznosítás és –ártalmatlanság során.

Az úgynevezett *önerősített rendszerek (self reinforced composites)* viszont homogén rendszerek, és hulladékuk hasznosítása nem okoz problémát. Az önerősített polipropilén (PP) rendszerek előállítására több módszer is ismert:

- PP szövetek meleg préselése,
- lemezkészítés PP kopolimer szövetekből,
- előállítás különböző olvadáspontú PP szálakból álló hibridfilcekből.

A meleg préselés során erősen orientált PP kötegeket jól definiált hőközléssel úgy dolgoznak fel, hogy a szálaknak, csak a felülete olvadjon meg. Ez a megolvadt réteg összeköti a szálakat, és a folyamat eredményeként lehűtés után egy konszolidált lemezt kapnak. Az ilyen lemezeket egy speciálisan erre a célra kifejlesztett szalagpréselssel lehet előállítani, amelyen igen pontosan be kell tartani a hőmérsékletprogramot. Ez az eljárás meglehetősen bonyolult és drága, és segítségével csak viszonylag vékony

termékek állíthatók elő. A szabadalmazott eljárással előállított lemezek *CURV márka*-néven kerülnek a piacra. A lemezekből alakos préseléssel vagy ún. diafragma (membrán) módszerrel készülnek a végtermékek, de ott is nagyon kell ügyelni a hőmérséklet-programra, mert *a teljes megolvadás hatására elvesz az erősítő jelleg*.

A PP kopolimereket alkalmazó szalagpréselésnél a feldolgozási ablak egy kicsit szélesebbé tehető oly módon, hogy rovingok külső részében alacsonyabb olvadáspontú PP-kopolimert alkalmaznak, mint a szálkötegek belsejében, és így a feldolgozási folyamat valamivel könnyebben kézben tartható. A szalagpréses technológia gyakorlatilag a GMT (üvegfilccel erősített hőre lágyuló polimer) technológiához teljesen hasonló. Ennek a szabadalmazott technológiának a termékei *PURE márkanéven* ismertek. A PP szöveteket vagy fóliákat alkalmazó technológiák költségei azonban még mindig elég magasak.

Az ún. hibrid filcek előállítása ezzel szemben olcsó, egyszerű, iparilag jól ismert eljárás. A különböző szálak kártolásával majd ezt követő tűnemezelésével olyan textil-szerű félkész terméket kapnak, amely alkalmas a viszonylag egyszerű és olcsó további feldolgozásra. Az alkalmazott technológia jól ismert a természetes szálak feldolgozásában. A szálak keverési aránya és a kártolt nemez területtömege széles határok között változtatható, az erősítő- és a mátrixanyagszálak egyenletesen eloszthatók. További komponensek hozzákeverésével még tovább növelhető az előállított anyagok tulajdonság spektruma. Ennél a technológiánál a nagyobb olvadáspontú PP szál játssza az erősítőszál szerepét, az alacsonyabb hőmérsékleten olvadó PP kopolimer szálak alkotják a mátrixot. A továbbiakban példákon mutatjuk be az ezzel az ígéretes technológiával előállítható félkész- és késztermékek jellemzőit.

1. táblázat

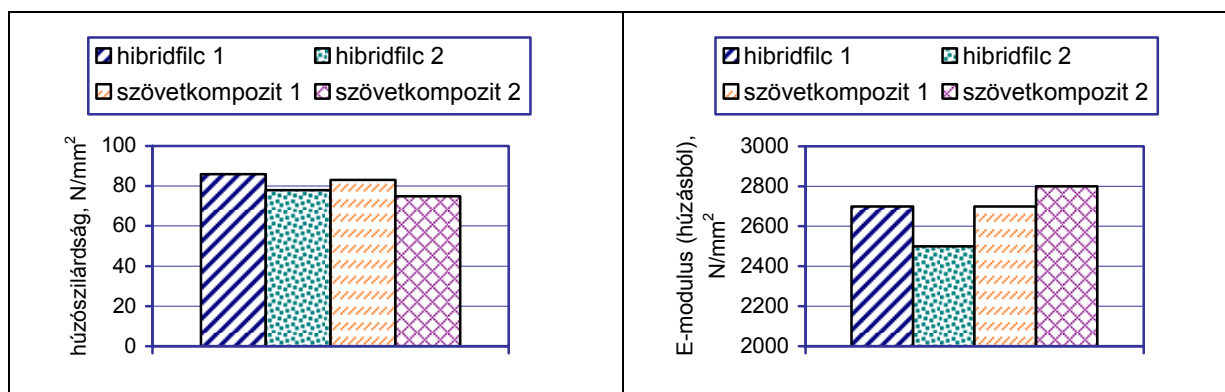
A hibridfilc előállításához használt anyagok jellemzői

Anyag	Szálfinomság dtex	Szálhossz mm	Nyúlás %	Szakítóerő cN	Fajlagos szakítóerő cN/tex	E- modulus cN/tex	DSC olvadáspont °C
FFS Fiber Visions F 2,2/40	2,4	44,5	76,5	13,8	57,4	257	165
Reinhold R 6,7/90	6,5	97,3	33,7	30,1	50,5	339	183

Anyagok és feldolgozástechnológia

A kiindulásként használt PP szálak jellemzőit az *1. táblázat* foglalja össze. A szálakat meghatározott tömegarányban egy kártoló-nemezelő gépen keverték össze úgy, hogy a képződő félkész termék területtömege 300–1000 g/m² között legyen. A végtermékeket a félkész termékből préseléssel állították elő, egy- vagy kétlépéses eljárásban. Az egylépéses eljárásban a felmelegítést és a préselést egyetlen gépen és egyetlen szerszámban végzik. A kétlépéses eljárásban a félkész terméket előmelegítik, áthelye-

zik a présbe, és hűtés közben préselik. A melegítés hőmérséklete ez esetben 160 °C, az alakítás hőmérséklete 80 °C. A kivágott filc mérete megegyezik a szerszám méretével. Alkalmazznak még ezenkívül egy ún. *filcpréselési eljárást* is, amely ugyancsak két lépésből áll. Itt is van egy felmelegítési fázis (160–175 °C), amelyet egy hűtés közötti préselés követ (80–120 °C). A kivágott filc mérete azonban itt csak kb. 36%-a a szerszám méretének. Ezek közül az egylépcsős eljárásnak semmilyen gyakorlati jelentősége nincs, csak összehasonlításképpen került be a sorba, hogy látni lehessen a maximálisan elérhető tulajdonságokat.

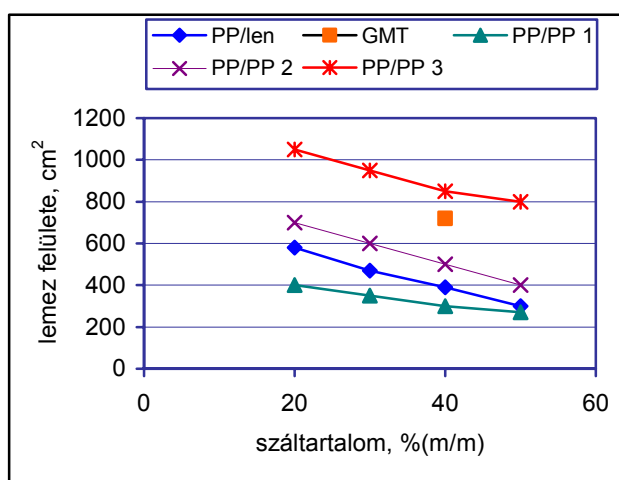


1. ábra A különböző technológiákkal előállított önerősített PP kompozitok jellemzőinek összehasonlítása

Jelölések: hibridfilc 1: egylépcsős eljárás, 160 °C; hibridfilc 2: kétlépcsős eljárás, 160 °C; szövetkompozit 1: kétlépcsős eljárás, 170 °C; szövetkompozit 2: kétlépcsős eljárás, 175 °C.

A különböző technológiákkal elérhető jellemzők összehasonlítása

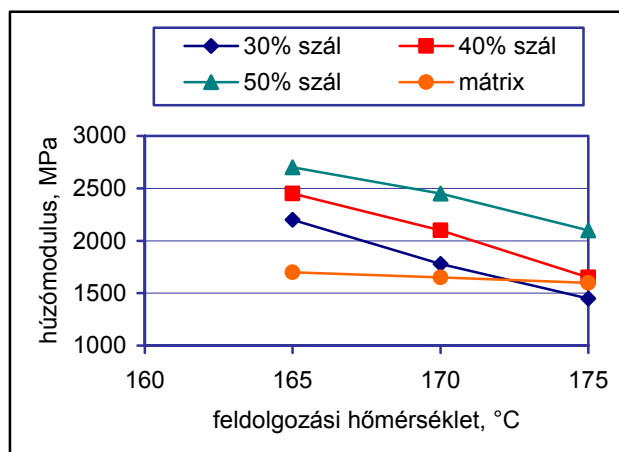
Az 1. ábrán négy különböző technológiával előállított kompozit szakítószilárdságát és húzómodulusát láthatjuk. Az egylépcsős eljárás – mind a szilárdság, mind a modulus tekintetében – jobb eredményeket szolgáltat, mint a kétlépcsős. Ez azzal magyarázható, hogy az egylépcsős eljárásban folyamatosan hat a nyomás, a kétlépcsős eljárásban pedig az erősítőszálak nagymértékben zsugorodnak akkor, amikor az előmelegített anyagot légköri nyomáson áteszik a présbe, ami az erősítőszálak tulajdonságainak romlásával jár. A 170–175 °C hőmérséklet-tartományban előállított szövet-erősítésű, egy anyagból álló kompozitok jellemzői összehasonlíthatók a hibridfilcekből kapottakkal. A zsugorodás itt is problémát okozhat, ezért a technológia kidolgozói azt ajánlják, hogy 170 °C-nál magasabb feldolgozási hőmérsékletnél célszerű egy rögzítő keretet alkalmazni, amely megakadályozza a szálak zsugorodását. A szövet-erősítést tartalmazó kompozitok feldolgozási hőmérséklete (a benne használt szálak jellege miatt) valamivel magasabb lehet, mint a hibridfilcéké. A hibridfilcek alkalmazásánál az erősítőanyag a teljes kompozit 50%-át teszi ki, míg az egyféle anyagot tartalmazó szövet-erősítésű kompozitokban az erősítőanyag hányada a feldolgozási hőmérséklet függvénye: minél magasabb hőmérsékletre hevítik a kompozitot a feldolgozás alatt, az erősítő szálaknak annál nagyobb része olvad meg (és alakul át mátrixszá).



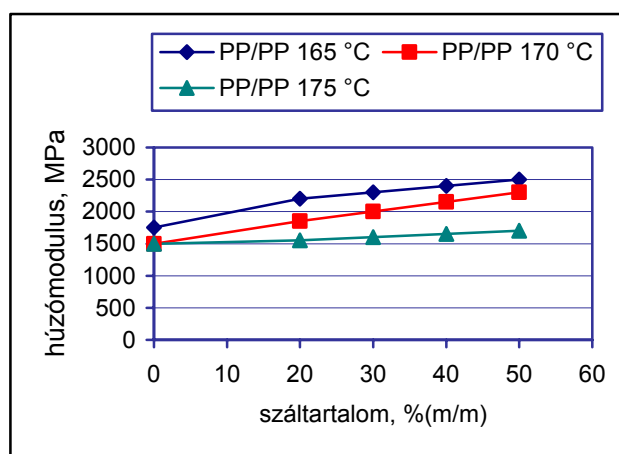
2. ábra A feldolozási hőmérséklet és az erősítőszál mennyiségének hatása a folyóképességre (a kivágott minta nagysága 10x10 cm)

Feldolozási hőmérsékletek: PP/len 190 °C; GMT 200 °C; PP/PP 1 165 °C; PP/PP 2 170 °C; PP/PP 3 175 °C.

A 2. ábra azt mutatja, miként változik a kompozitok folyóképessége az anyagi összetétel és a feldolozási hőmérséklet függvényében. A hibridfilceknél a tűzés sűrűsége és a beszúrás mélysége semmilyen szignifikáns hatást nem gyakorol a folyóképességre, az erősítőanyag hányadának viszont érzékelhető hatása van. Ahogy nő az erősítőszálak hányada, úgy csökken a folyási út. A feldolozási hőmérséklet hatását három hőmérsékleten (165, 170 és 175 °C) vizsgálták. A legalacsonyabb hőmérsékleten az anyag még meglehetősen nehezen folyik, az erősítőszálak hányadának hatása viszonylag kicsi. A legmagasabb hőmérsékleten viszont az erősítőszálak egy része is megolvad, ami megkönnyíti a folyást. Ha más erősítőszálakkal hasonlították össze, azt tapasztalták, hogy pl. az önerősített PP 175 °C-on is jobban folyik, mint pl. a lenszállal erősített PP 190 °C-on. A GMT technológiában kb. 200 °C-os hőmérsékleten érhető el olyan folyóképesség, mint az önerősített PP-vel 175 °C-on. A 175 °C-os feldolgozás azonban az erősítő PP-szálak jelentős tulajdonságromlását okozza, amint az jól látható a 3. és a 4. ábrán. 30 és 40% száltartalomnál a 175 °C-on feldolgozott kompozitok modulusa nem haladja meg a tiszta mátrixét, vagyis nem lehet erősítésről beszélni. A legjobb eredményeket 165 °C-os feldolgozással lehet elérni, de ezen a hőmérsékleten az anyag folyóképessége nem elég jó ahhoz, hogy az egész szerszámot kitöltse. Ez a probléma még fokozottabban jelentkezik, ha növelik az erősítőszálak hányadát. A folyóképesség és az erősítőhatás közti kompromisszumot a 170 °C-os feldolgozás jelenti, kb. 30% erősítőszál-tartalom mellett. [Mivel az egyféle anyagból készített, szöveterősítésű rendszereknél egyáltalán nem lép fel folyás, csak összeolvadás (konszolidáció), a folyóképesség vonatkozásában a két technológia nem hasonlítható össze].



3. ábra A feldolgozási hőmérséklet hatása a PP/PP kompozitok húzómodulusára



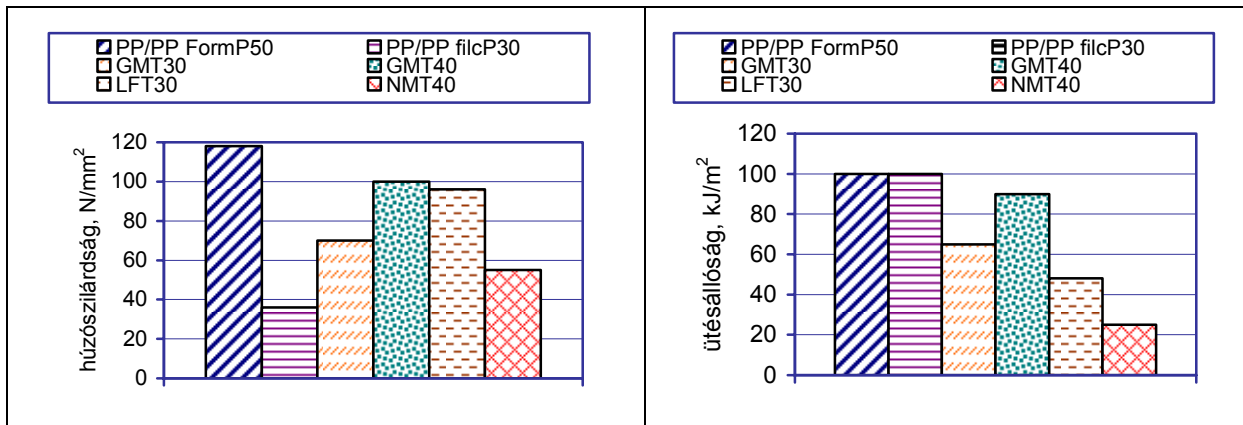
4. ábra A száltartalom mennyiségének hatása a PP/PP kompozitok húzómodulusára

A normál préselésnél alkalmazott, kb. 10 °C-kal alacsonyabb hőmérséklet és a nagyobb erősítőszál-tartalom általában jobb tulajdonságokat eredményez, mint az ún. filcpréselés.

Az önerősített rendszerek és más erősített kompozitok összehasonlítása

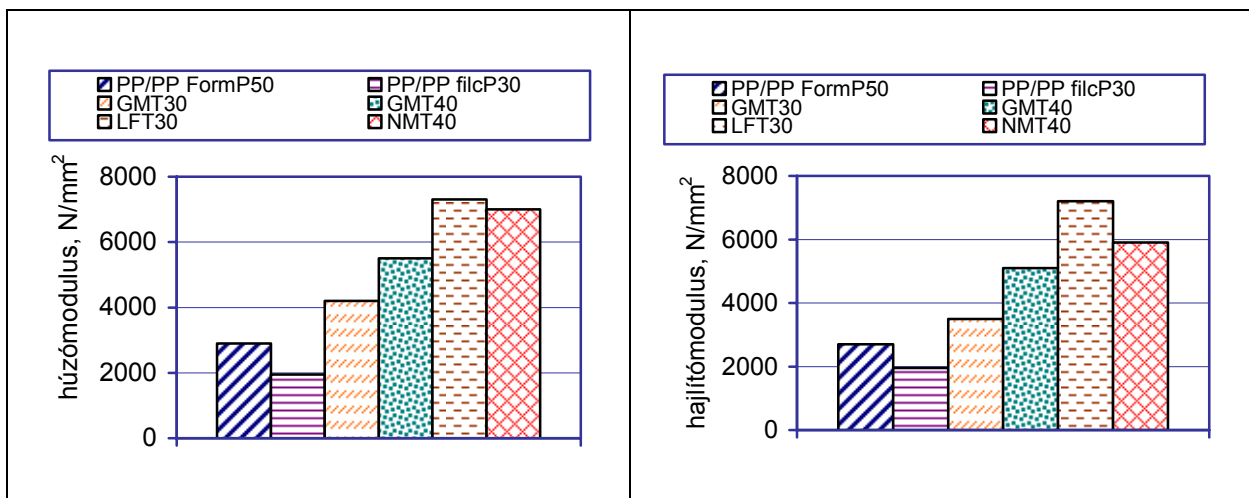
A 5. és a 6. ábrán az önerősített PP rendszerek néhány mechanikai jellemzője látható más szálerősített rendszerekkel összehasonlítva. A préselt, egy anyagból készült szöveterősítésű PP szakítószilárdsága meglehetősen nagy, nagyobb, mint a versenytárs üvegszál-erősítésű kompozitoké. Ennek egyik oka a nagy erősítőszál-tartalom, a másik a rendkívül jó tapadás a szál és a mátrix között. *A természetes szállal erősített kompozitokhoz képest kétszeres különbség mutatható ki az önerősített rendszer javára.* Ütésállóságban az önerősített rendszerek megelőzik a GMT típusokat (nem lép fel törés). A modulus területén viszont kétségtelen előnyt mutatnak az üveg-

szálas kompozitok – annak ellenére, hogy kisebb az erősítőszál-tartalmuk, mint az önerősített rendszereké.



5. ábra Különböző kompozitok húzószilárdsága és (Charpy-féle) ütésállósága

PP/PP Form 50: önerősített PP 50% erősítőszál-tartalommal, préselve; PP/PP filc 30: önerősített PP 30% erősítőszál-tartalommal, filcpréselés; GMT30, 40: üvegpaplannal erősített hőre lágyuló műanyag 30, ill. 40 %(m/m) erősítőszál-tartalommal; LFT30: hosszú szállal erősített hőre lágyuló műanyag 30 %(m/m) erősítőszál-tartalommal; NMT50: természetes szálpaplannal erősített hőre lágyuló műanyag 50 %(m/m) erősítőszál-tartalommal



6. ábra Különböző kompozitok húzó- és hajlítómodulusa (rövidítések jelentését lásd az 5. ábrán)

Mélyhúzhatóság és emissziós jellemzők

Annak érdekében, hogy a gyakorlati feldolgozhatóságra is adatokat kapjanak, a kutatók egy 2 mm falvastagságú, 6 cm-s húzási mélységet és különböző rádiuszokat tartalmazó szerszám segítségével jellemezték az önerősített rendszerek mélyhúzással történő feldolgozhatóságát. A hibridfilcek jól alakíthatók, teljesen kitöltik a szerszám-

mot, nem alakulnak ki légzárványok. Mivel az előmelegítés jelentős zsugorodással jár, a mélyhúzást egy lépéses eljárásként valósították meg. A nagy termékekre való alkalmazhatóságot a potenciális felhasználóknak esetről esetre kell megvizsgálniuk.

Tekintettel arra, hogy a potenciális autóiipari alkalmazások beltérik, gondosan meg kell vizsgálni a kompozitok emissziós (illékonyanyag-kibocsátási) tulajdonságait. A 2. táblázat az önerősített anyagok emisszióját egy lehetséges versenytárssal, egy lenszállal erősített rendszerrel hasonlítja össze. Megállapítható, hogy *az önerősített rendszerek emissziója nem olyan kicsi, mint az várható lenne*. Hasonlóan a természetes szálakkal erősített rendszerekhez, a melegítés hőmérséklete és ideje döntő hatással van a kibocsátott illékony anyagok mennyiségére. A tipikus feldolgozási hőmérsékleten beindul a polimer és az adalékok termikus degradációja (krakkolódása). Ezek a jelenségek jól ismertek a PP kompaundálásánál és fröccsöntésénél is.

2. táblázat

Az önerősített rendszerek emissziója egy lenszállal erősített rendszerhez képest

Minta megnevezése	Melegítés ideje, hőmérséklete	Szagérték (2 h, 80 °C) (PV 3900)	Párásodás, kondenzátumérték, mg (PV 3015)	VOC, mgC/g (PV 3341)
PP/PP hibridfilc		3	1,62	3,0
PP/PP lemez, filcprézelés	20 perc, 170 °C	4	1,4	34,6
PP/PP lemez, prézelés	3 perc, 170 °C	4	0,66	4,0
CURV lemez, prézelés	3 perc, 175 °C	2,5	0,4	14
Len/PP lemez, prézelés	3 perc, 190 °C	3,5	0,49	5,7
Határérték		≤3	≤2	≤50

Önerősített műanyagok piaca, szereplők

Többen úgy látják, hogy az önerősített (egyféle anyagból készülő) műanyagok piaca a jelenleginek akár tízszerese is lehetne, vagyis jelentős növekedés várható, ezért megéri számukra új technológiák fejlesztésébe, új cégek alapításába fektetni. Az Egyesült Királyságban például **Rigicom** néven jött létre egy technológiai vállalat, amely licencet vásárol a *forró kompaktálási (Hot Compaction) technológiára*, és ezzel állítanak elő recikálható, igen jó ütésállóságú termékeket. Ez a technológia alternatívát jelent a **Lankhorst** és **Milliken** cégek által használtakhoz képest, amelyet *PURE* és *Tegrís* márkanevű termékeikben használnak.

A *Hot Compaction* technológiát a **Leedsi Egyetemen** fejlesztették ki a 90-es évek elején, és erősen nyújtott polimerszalagokból készült szövetek részleges megolvastására épül. A technológiát Németországban a **Propex Fabrics** cég alkalmazza a

Curv márkanévű termékek előállítására. Az alkalmazási területek felölelik a csomagolást (pl. **Samsonite**), a háztartást és az autóipart. *Jelenleg a Curv termékekből évente több száz tonna készül.*

Az első „*Hot Compaction*” szabadalmat 1992-ben nyújtották be, amely már hamarosan lejár, de 1997 és 2005 között még számos, az eredeti ötletet továbbfejlesztő szabadalmat nyújtottak be a feltalálók. A Rigidom ügyvezető igazgatója korábban a Porpexnél dolgozott, amikor azok a nem kizárólagos licencet megvásárolták a BP-től. Az új cég kockázati tőke-társaságok segítségével vásárolta meg a licencet azzal a feltett szándékkal, hogy új alkalmazásokat keresnek a technológiának, és önállóan továbbfejlesztik azt. A fejlesztés egyik nyilvánvaló lehetősége a technológia kiterjesztése más polimerekre, amivel tovább szélesíthető a merevség és ütésállóság tartománya.

Az önerősített anyagok nagy előnye, hogy miközben a szilárdság összehasonlítható a véletlenszerűen orientált üvegszál paplannal erősített hőre lágyuló műanyagkompozitokkal, az ütésállóság lényegesen nagyobb és a sűrűség kisebb. Azt sem lehet elhallgatni, hogy jelenleg az önerősített rendszerek ára mintegy duplája az üvegszál-erősítésű versenytársakénak.

A **Milliken Tegris** PP termékét használták az USA-ban egy rendkívüli tulajdonságokat mutató kajak kifejlesztéséhez. Ez volt az első, nagyméretű kereskedelmi alkalmazás. A *Tegris* technológiában orientált PP szalagokat használnak fel, amelyeket könnyebben olvadó külső rétegek vesznek körül. Az alakítás (többnyire prézelés) során a központi réteg szolgáltatja az erősítést, a felületi rétegek pedig a mátrixot. *A nagy fajlagos szilárdságú, ütésálló és vízhatlan kompozit ideálisan használható védőelemek, sporteszközök és autóalkatrészek gyártására.* A kajakok gyártásához speciális öntött alumíniumszerszámot dolgoztak ki szilikongumi maggal. A mag alakja biztosítja, hogy a szövet tökéletesen érintkezzen az alumíniumszerszám falával, ami elengedhetetlen a jó minőségű termékek előállításához. A szövet mintázatát úgy választották meg, hogy az jól illeszkedjen a görbült felszínhez is, a felület kopásállóságát és UV-ellenállását pedig egy speciális fólia felvitelével javítják, amelyet ugyancsak a prézelés során visznek fel. A színezés problémáját is a fedőfóliával oldják meg.

A bemutatott példákból jól látható, hogy az önerősített technológia nemcsak műszaki, hanem piaci szempontból is kezd beérni, egyre több az alkalmazás és várható, hogy mind az anyagok, mind az alkalmazások szempontjából további bővülésre lehet számítani.

Összeállította: Dr. Bánhegyi György
www.polygon-consulting.ini.hu

Knobelsdorf, C.; Reussmann, T.; Lützkendorf, R.: PP/PP Hybridvliese als Halbzeuge für eigenverstärktes Polypropylen, = GAK, 61. k. 9. sz. 2008. p. 573–577.

New push into mono-materials. = European Plastics News, 35. k. 5. sz. 2008. p. 32.