



# **ZÁRÓJELENTÉS**

## **OTKA F60505**

Címe:

**Környezetbarát, önerősítéses polimer kompozit szerkezeti anyag  
kifejlesztése**

Témavezető:

**Dr. Bárány Tamás**  
egyetemi docens

Futamidő:

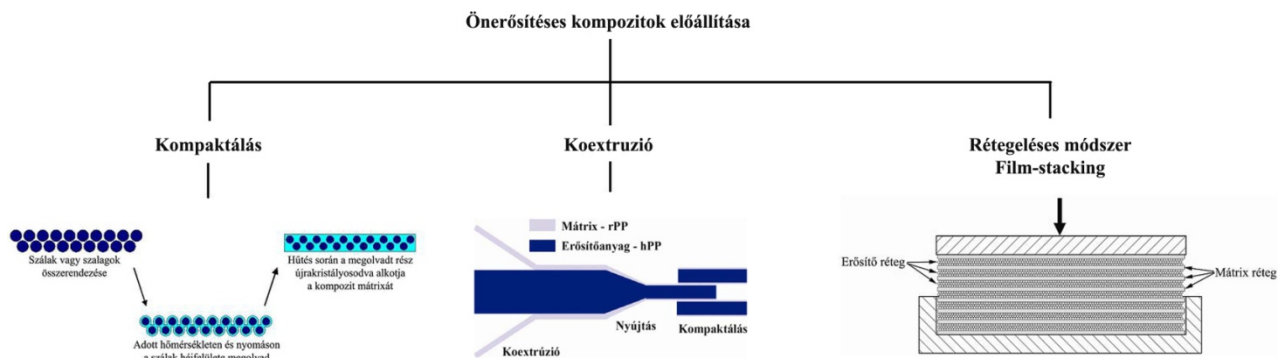
**2006. február – 2009. április**

Budapest, 2009. június

## 1. Bevezetés

Napjainkban a szerkezeti anyagok újrahasznosítása kulcskérdéssé vált. Különösen igaz ez a polimer, illetve polimer kompozit anyagú termékekre. A legnagyobb műanyag felhasználó iparágban, a járműgyártásban a műanyag alkatrészek jelentős hányada polipropilénből (PP) készül. A PP önmagában tömegműanyagként nem veszi fel a versenyt a műszaki műanyagokkal, ezért erősíteni szükséges. Leggyakrabban üvegszállal történő erősítést alkalmaznak a PP tulajdonságainak a javítására, így azonban a kompozit már nehezen újrahasznosítható, mivel a megömléssel történő újrafeldolgozás esetében az üvegszálak tördelődése miatt jelentős tulajdonság romlással kell számolni. Ezek alapján az egyszerűen újrahasznosítható termoplasztikus kompozitok kifejlesztése nagy jelentőséggel bír az egész világon. Erre egyik lehetőség az ún. önerősítéssel polimer kompozit. Önerősítéssel kompozitok esetében mind az erősítőszálat 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 megömléssel (pl. fröccsöntéssel, extrudálással) jó minőségű termék készíthető. Ezen felül a kitűnő szál/mátrix adhézió biztosított a különböző felületkezelő szerek hozzáadása nélkül, illetve az azonos geometriával rendelkező terméknél akár 30% tömegcsökkenés is elérhető az üvegszál erősítéssel összehasonlítva.

Az önerősítéssel polimer kompozitok gyártásához szükséges feldolgozási tartományt a mátrix és az erősítőanyag közötti olvadási hőmérséklet különbség biztosítja. Önerősítéssel polimer kompozitok előállítására három fő módszer ismeretes: a kompaktálásos, a koextrudált szalagok konzolidálása és a rétegeléssel módszer (1. ábra) [1].



**1. ábra** Különböző önerősítéssel kompozit gyártási technológiák

Mindhárom módszer esetében az előgyártmány kompozit lemezzé történő alakítása préseléssel történik. Fontos továbbá megjegyezni, hogy mindegyik módszer esetében kettős szalagprés (double belt press) alkalmazásával az önerősítéssel polimer kompozit lemezek termelékenyen, folytonos gyártásban előállíthatók.

- Kompaktálásos eljárás (hot compaction) lényege, hogy a szálak héjfelülete terhelés és hő hatására ömledék állapotba kerül, majd lehűtés során újrakristályosodva alkotja a mátrixot. 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<sup>®</sup> márkanév alatt.

- Koextrudált (coextrusion) szálak konszolidálása, ahol a nagy szilárdságú erősítőszálat egy alacsonyabb olvadáspontú mátrix anyaggal koextrudálás segítségével bevonják, majd nagymértékű nyújtásnak vetik alá. E módszert PP-re fejlesztették ki. A szalagok felépítése mindig A/B/A felépítésű, ahol a PP homopolimert (B) körbeveszi a random PP kopolimer (A). Az így elkészült nagy szilárdságú szalagokból szövetet készítenek, amelyet préssel egyesítenek. Előnye a szélesebb feldolgozási tartomány (20-30°C), hátránya, hogy egy plusz technológiai lépést (koextrúzió) igényel. A fenti anyagkombinációra kifejlesztett, a kereskedelemben kapható termékek PURE<sup>®</sup> és ARMORDON<sup>®</sup> márkanév alatt elérhetők.
- Rétegeléses (film-stacking) eljárás, ahol az erősítőstruktúrát és a mátrix lapokat rétegesen egymásra helyezik, majd préssel egyesítik. E módszer nagy előnye az anyag kombinációk (ezáltal elérhető nagy feldolgozási ablak) és azok arányainak választási szabadsága, különböző erősítőstruktúrák alkalmazásának lehetőségei.

## 2. Alapanyag kiválasztás és előkészítés, vizsgálati módszerek

### 2.1. Alapanyag kiválasztás

Az említett technológiák alapja a megfelelő technológiai ablak megléte, amit a mátrix és az erősítőanyag eltérő olvadáspontja biztosít. Az olvadáspontok közötti különbség biztosítható a polimer fizika nyújtotta lehetőségek kihasználásával (kompaktálás), vagy két féle anyag típus (pl. random PP kopolimer/PP homopolimer) kombinációjának alkalmazásával (koextrúzió, rétegeléses [2-5]). A PP szál jelentősebb nyújtásból eredő orientáltsága szintén eredményezheti az olvadáspont növekedését [6]. A mátrix olvadáspontja csökkenthető a PP polimorf tulajdonságában rejlő lehetőségek kiaknázásával. Az izotaktikus PP homopolimer  $\beta$  módosulata ( $\beta$ -PP) szelektív  $\beta$ -gőcképzők segítségével előállítható, amelynek az olvadáspontja 15-20°C-kal is alacsonyabb az általában használt  $\alpha$ -PP-vel szemben [7-10]. A  $\beta$ -PP tulajdonságai a szakirodalomban jól dokumentáltak. A rétegeléses módszer során különböző erősítő struktúrákat (szőtt [5, 6, 8, 10], nem szőtt [2-4, 9]) alkalmazhatunk, amellyel különböző erősítőhatást érhetünk el.

### 2.2. Előgyártmányok előállítása, beszerzése

Az előgyártmányok előállítása két vonalon történik: a mátrix alapanyagból vékony fólia, az erősítőszálakból megfelelő erősítőstruktúra előállítása.

A kutatásaink első felében mátrix anyagként a TVK Nyrt. (Tiszaújváros) által előállított, különböző folyóképességű (Tipplen R359, R959A) random PP kopolimert alkalmaztunk [2-4], amely kb. 15°C-kal alacsonyabb olvadásponttal rendelkezik, mint a PP homopolimer. Az alapanyagokból 350  $\mu$ m vastag fóliát állítottunk elő lemezgyártó extrudersor segítségével. Továbbá előkísérleteket végeztünk a Borealis által biztosított alacsony folyóképességű  $\beta$ -PP

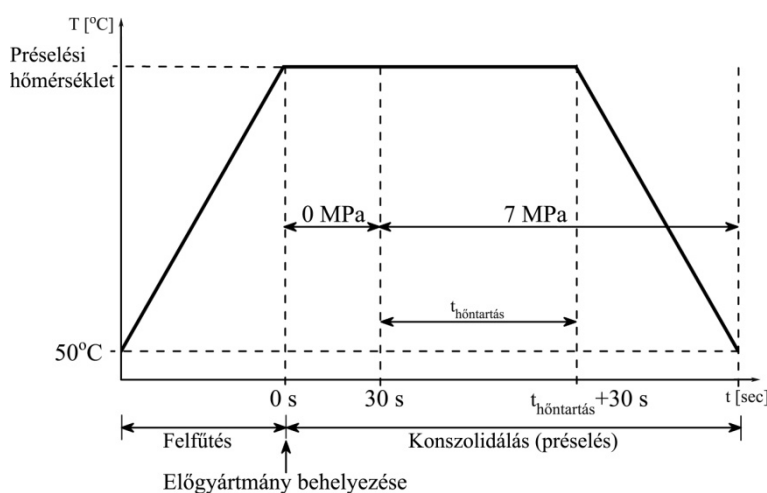
(Daplen1BE 61) esetében is [5, 9], amelyet a gyártó cég vékony fólia formában biztosított számunkra.

A projekt második felében PP homopolimer (Tipplen R388)  $\beta$ -módosulatát és random PP kopolimert (Tipplen R351)  $\alpha$ - és  $\beta$ -módosulatát alkalmaztunk. Mindkét alappolimer azonos folyóképességgel rendelkezik. A  $\beta$ -módosulat előállításához 0,15 tömeg% Ca-sub-ot alkalmaztunk, majd vékony fóliát állítottunk elő a TVK Nyrt. segítségével. A  $\beta$ -módosulat meglétét DSC és WAXD technikákkal ellenőriztük. A DSC görbék alapján a különböző módosulatok olvadási hőmérsékletére 131°C ( $\beta$ -rPP), 143°C ( $\alpha$ -rPP) és 152°C ( $\beta$ -PP) [7, 8, 10, 11].

Az erősítőszálaknak a Stradom S.A. (Czestochowa, Lengyelország) által forgalmazott erősen orientált, nagy szilárdságú 1200 és 2200 dtex lineáris sűrűségű PP multifilamentet választottunk. A tulajdonságaik meghatározására szálvizsgálatokat végeztünk 50 elemi szálon, amely alapján az átlagos szálátmérő  $40,2 \pm 1,8 \mu\text{m}$ , a szakítószilárdság  $465 \pm 32 \text{ MPa}$ , illetve olvadáspontja DSC vizsgálat alapján 172°C. A multifilamentekből kártolt és tűnemezelt paplant [2-4, 9], illetve vetülékbefektetett kötött kelmét [5] készítettünk. A kutatások második felében hasított PP fóliából készített szövetet alkalmaztunk [8, 10, 12], amelyben a szalagok szilárdsága megközelítőleg a multifilamentek szilárdságával egyezik meg.

### 2.3. Kompozitok előállítása

Az önerősítéses kompozit lapokat rétegeléses módszerrel (a mátrix fóliát és az erősítő struktúrát váltakozva, rétegesen elrendezve) préssel készítettük. Vizsgálataink során elemeztük a préselési hőmérséklet és hőntartási idő hatását, miközben préselési nyomást állandó értéken (7 MPa) tartottuk. A préselés során 2,5 mm vastagságú kompozit lemezeket állítottunk elő az 2. ábra szerinti technológiai program szerint.



2. ábra A feldolgozási paraméterek

## 2.4. Vizsgálati módszerek

A különböző kompozit lapokon statikus szakító és hajlító, illetve dinamikus ejtősúlyos és Charpy vizsgálatokat végeztünk. A kompozitok szerkezetét polírozott keresztmetszetének mikroszkópos felvételével vizsgáltuk. A rétegek közötti szilárdságot tépővizsgálatokkal határoztuk meg. A konszolidáltság követésére sűrűségmérést végeztünk. A vizsgálatok szoba hőmérsékleten történtek.

## 3. Kísérleti eredmények

Önerősítéses kompozitok gyártásánál számos tényező befolyásolja a kialakuló kompozit lemez tulajdonságait. E típusú kompozit esetében is, mint minden más olyan esetben, amikor az előgyártmány réteges felépítésű, az alapanyagok (mátrix, erősítőanyag) tulajdonságai és azok arányai mellett a legfontosabb jellemző a kialakult konszolidáltság mértéke. A konszolidáltság annál jobb, minél kevesebb "szabad térfogat" marad a keresztmetszet mentén (azaz megközelítjük a kompozit elméleti maximális sűrűségét). A legfontosabb tényezők:

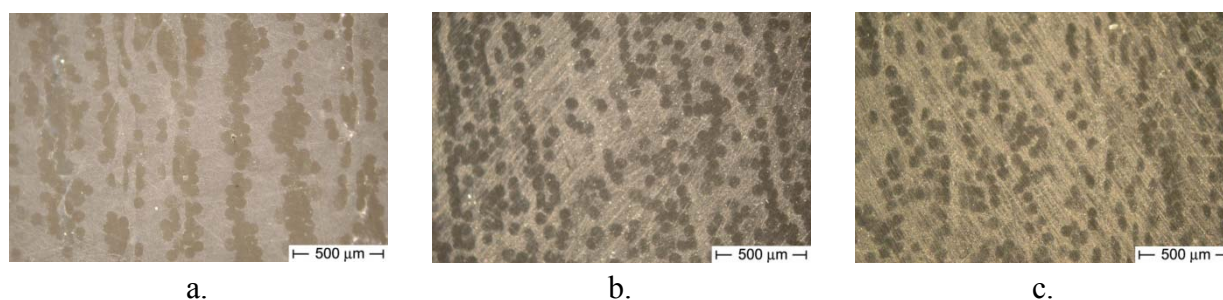
- Mátrix típusa, tulajdonságai, folyóképessége (MFI)
- Erősítő anyag típusa, tulajdonságai, elrendezése, aránya a kompozitban
- Préselési hőmérséklet, nyomás, hőntartási idő, hűtési sebesség

A fenti tényezők mind együttesen befolyásolják a kialakult kompozit konszolidáltságát.

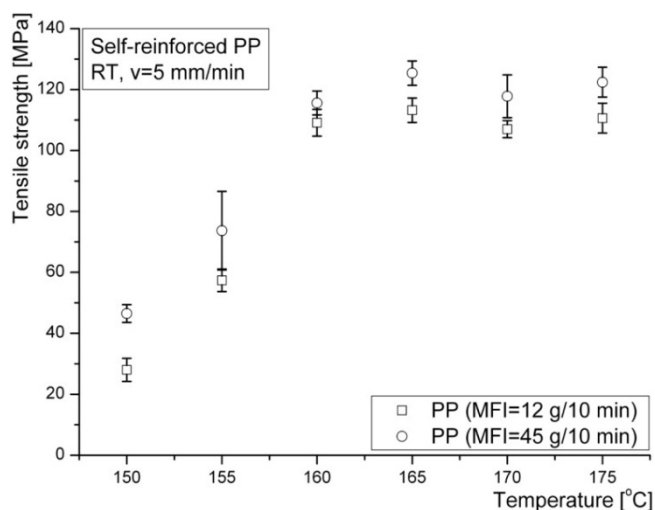
A kísérleti eredmények bemutatása a kompozit tulajdonságait meghatározó tényezők hatásainak bemutatására, illetve alakíthatósági (termékgyártási kísérletek) és újrahasznosíthatósági vizsgálatokra irányulnak.

### 3.1. Mátrix anyagának, tulajdonságainak hatása

A megfelelő típusú mátrix megválasztásával biztosítható a megfelelő feldolgozási tartomány. A mátrix folyóképessége eredményeink alapján egy bizonyos határ felett (~5 g/10 perc, 230°C, 2,16 kg) már nem befolyásolja jelentékenyen a konszolidáltság hatását [3]. Ezt mutatja be a 3. ábrán látható összehasonlítás, amely kártolt+tűnemezelt paplan erősítésű kompozitokon készült. Jól látható, hogy a legalacsonyabb folyóképesség esetén (3.a. ábra) a nedvesítés elfogadható, azonban a rétegelt szerkezet jó látható, amíg magasabb folyóképesség esetében az elemi szálak közel egyenletes eloszlása figyelhető meg kiváló nedvesítés mellett (3.b. ábra). Jó konszolidáltság, azaz kiváló nedvesítés mellett a mátrix folyóképessége nem befolyásolja a kompozit mechanikai tulajdonságait. Ezt mutatja a szakítószilárdság vonatkozásában a 4. ábra a 3. ábra b és c anyagai esetében.



**3. ábra** Keresztmetszeti csiszolatok fénymikroszkópos felvételei, 170°C-on konszolidált lapok esetében: (a)  $\beta$ -PP – 0,3 g/10 perc, (b) rPP – 12 g/10 perc, (c) rPP – 45 g/10 perc



**4. ábra** Szakítószilárdság alakulása különböző folyóképességű, random PP kopolimer mátrixú, kártolt paplan erősítésű kompozitok esetében [3]

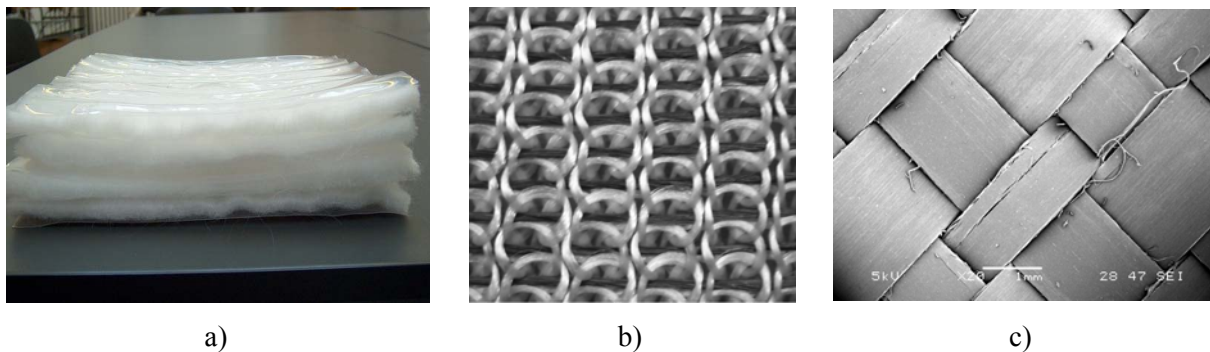
A random PP kopolimer jobb ütésállósággal, de alacsonyabb merevséggel rendelkezik, mint a PP homopolimer. Ahhoz, hogy a PP homopolimert alkalmazni tudjuk mátrix anyagként, csökkenteni kell az olvadáspontját. Erre kiváló lehetőség a PP polimorfizmusa. A PP  $\beta$ -módosulata kb. 15°C-kal alacsonyabb olvadási hőmérséklettel rendelkezik, mint az  $\alpha$ -módosulat, továbbá jobb ütésállósággal, és valamivel kisebb merevséggel rendelkezik. A további kutatómunkánk során e lehetőséget használtuk ki. Alappolimernek azonos folyóképességű PP homopolimert és random PP kopolimert választottunk. Mátrixként ezek  $\beta$ - és a kopolimer  $\alpha$ -módosulatait alkalmaztuk. Legszélesebb feldolgozási hőmérséklet-tartománnyal a random PP kopolimer  $\beta$ -módosulata (kb. 40°C), amíg legszűkebbel a PP homopolimer  $\beta$ -módosulata (kb. 20°C) rendelkezett. Ezen anyagok esetében a feldolgozási hőmérséklet a mátrix anyagok olvadási hőmérsékletéhez viszonyítva lett meghatározva. Mindegyik mátrix esetében már 20-25°C-kal az olvadási hőmérséklet felett jó nedvesíthetőséget lehetett elérni, amely a kompozit tulajdonságaiban is megmutatkozott [7, 8, 10-12].

A feldolgozási hőmérséklettartomány úgy is biztosítható, hogy különböző nyújtási fokkal (szálgyártáskor – ezáltal különböző szilárdságú is) rendelkező PP szálakat kombinálunk, így a kisebb nyújtási fokkal rendelkező kb. 6-8°C-kal alacsonyabb olvadási hőmérsékletet mutat és mátrixként funkcionálhat [6]. Ez kompaktálásos módszer módosításaként is felfogható, amelyet sikeresen alkalmaztunk kártolt paplan és kötött kelme esetében.

### 3.2. Erősítőanyag/szerkezet hatása

A kutatási projekt első felében főleg kártolt és tűnemezelt (5.a. ábra), valamint vetülék befektetéssel erősített kötött kelmét (5.b. ábra) vizsgáltunk. Az eredmények alapján a kvázi unidirekcionális kártolt paplan esetében értük el a legnagyobb szilárdsági tulajdonságokat (pl. [3]), amíg a legkisebb erősítőhatást a vetülék befektetéssel erősített kötött kelmével értük el [5]. Ha figyelembe vesszük, hogy az erősítőstruktúrából csak a vetülékbefektetett szálak növelik a szilárdságot, akkor belátható, hogy a valós erősítőanyag tartalom jelentősen alacsonyabb, így kb. 50-50%-os kötött kelme/mátrix arány esetében a valós erősítőszálak aránya 38% a kötött kelmében. Tehát, ha az előállított kompozitot vizsgáljuk akkor az 50%-os kötött kelmével történő erősítés esetén, ennek mindössze 38%-a, azaz 19%-a fog erősíteni. Ezt figyelembe véve, az alacsony mechanikai eredmények már nem meglepőek.

A kutatás második felében szövet erősítés irányába kívántunk lépni, azonban olyan textilipari céget nem találtunk Magyarországon, amely az általunk preferált nagyszilárdságú erősítőszálból a kívánt szélességben legyártaná. Ezért az érdeklődésünk a hasított PP fóliából készült szövet (5.c. ábra) felé irányult [8, 10, 12], amelynek alkotó szalagjai hasonló mechanikai tulajdonsággal bírnak, mint a korábban alkalmazott multifilament.



**5. ábra** Különböző erősítőszövetek: kártolt és tűnemezelt paplan (a képen mátrix fóliával rétegelve) (a), vetülékbefektetett kötött kelme (b) és hasított fóliából készített szövet (c)

A kártolt paplan erősítés esetében vizsgáltuk a névleges száltartalom hatását is (30, 50 és 70 tömeg%). Az eredmények alapján elmondható, hogy a száltartalom növelésével a szilárdság is nő, illetve konszolidáció javulásával az egyes száltartalmú kompozitok közötti különbségek nőnek. A perforációs energia esetében a hőmérséklet növekedésével csökkennek az értékek, a száltartalmak között a legalacsonyabb hőmérsékleten vannak a legnagyobb különbségek, valamint a száltartalom növelésével a perforációs energia is nő.

A kereskedelemben kapható erősítőanyagok egy bizonyos nyújtási fokkal rendelkeznek, azonban ez nem adja a maximális elérhető szilárdságot. Ezért a Kaiserslauterni Egyetem Társított Anyagok Intézetével közösen saját gyártású szalagokat készítettünk, amelynél vizsgáltuk a nyújtási fok hatását a szalagok minőségére, illetve kompozitokat készítettünk filmstaking módszerrel, a szalagok egyirányban (UD), illetve keresztirányban (cross-ply) történő elrendezésével [7, 11].

### 3.3. Feldolgozási körülmények hatása

A 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) azonos anyagcsaládba tartozik, mint a mátrix, de magasabb olvadási hőmérséklettel rendelkezik, így ez a hőmérséklet megszabja a felső határát a préselési hőmérsékletnek. Továbbá a szálak szerkezete 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 mind 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 relaxációs hatást figyelembe véve a fent felsorolt tényezők közül 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 (hosszabb hőtartási mértékben jobb konzolidáltságot eredményezett, viszont az erősítőszálak molekuláris relaxációja valószínűsíthető).

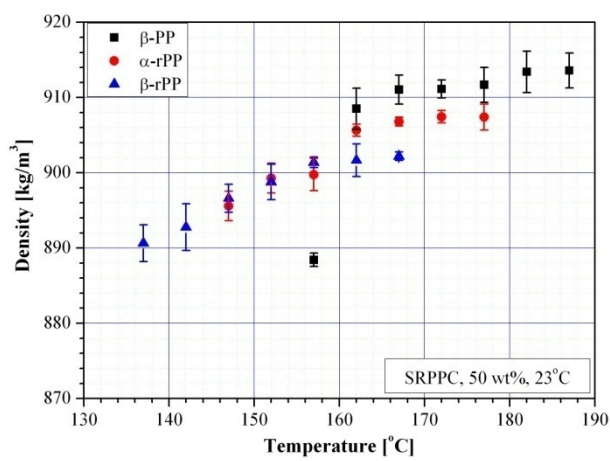
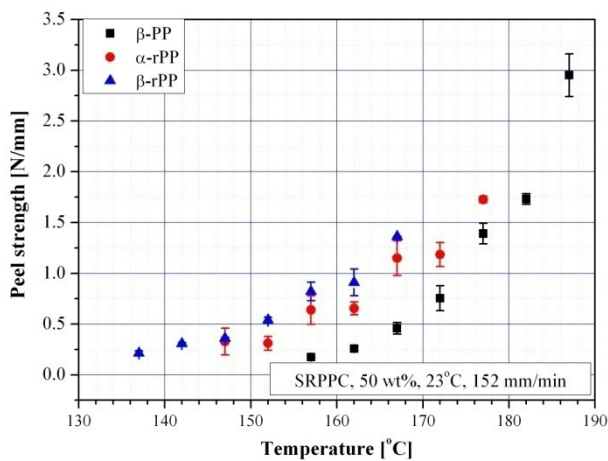
Érdeemes megjegyezni, hogy az alkalmazott nyomás is jelentősen befolyásolja a kialakuló konzolidációt, illetve az erősítőanyag molekuláris relaxációját. Ezt az támasztja alá, hogy azonos mátrixanyag/erősítőanyag kombináció alkalmazása mellett a vékonyabb (1 mm) vastagságú lapok jelentősen nagyobb szilárdsággal bírtak (kb. 140 MPa) [8], mint a vastagabb lapok (3 mm – kb. 95 MPa) [10]. Sajnos azonban a rendelkezésünkre álló prés maximális nyomása 7 MPa, ezért nagyobb nyomás értékeknél ezt a hatást nem tudtuk vizsgálni.

A random PP kopolimer/kártolt paplan erősítésű önerősítéses PP kompozitok fejlesztése során szerzett tapasztalatok alapján a kutatásunk fő irányaként a random PP kopolimer  $\alpha$ - és  $\beta$ -, illetve a PP homopolimer  $\beta$ -módosulatát alkalmaztuk mátrixként, erősítésként pedig hasított PP fóliából készült szövetet alkalmaztunk. A kompozit lapok préselését széles hőmérséklettartományban valósítottuk meg, amelynek eredményeképpen különböző konzolidáltságot kaptunk. A konzolidáltság javulását tépővizsgálattal (6.a. ábra), illetve a sűrűség meghatározásával követtük (6.b. ábra) [10].

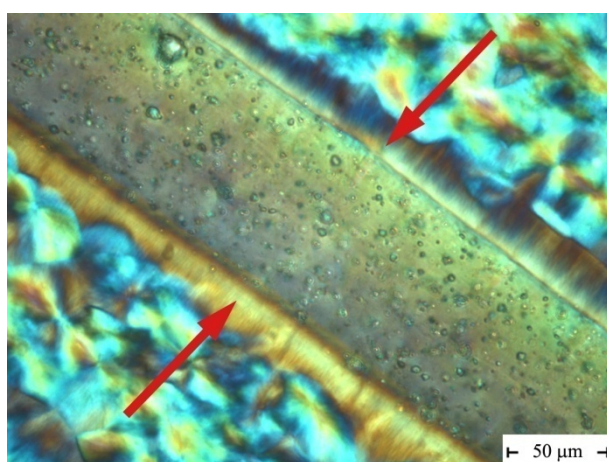
A szál és mátrix közötti határfelületet polarizációs fénymikroszkóppal elemeztük, amely alapján elmondható, hogy a magasabb feldolgozási hőmérsékletek esetében jelentős transzkristályos réteg alakul ki a szál mentén, amely felelős a kiváló mechanikai tulajdonságokért (7. ábra). Gyengén konzolidáltság esetében ez a réteg nem alakul ki [10].

Mechanikai vizsgálatok alapján elmondható, hogy mindegyik mátrix típus esetében az optimális feldolgozási hőmérséklet 20-25°C-kal a mátrix olvadási hőmérséklete felett jelentkezett (pl. szakítószilárdság 8.a. ábra). Efölött már csökkenés következik, amely az erősítőszálak relaxációjára, illetve részleges megolvadására vezethető vissza. A kompozit energiaelnyelő képesség a préselési hőmérséklet emelkedésével csökken (8.b. ábra), azaz a hőmérséklet változtatásával, vagyis a megfelelő konzolidáltság „megtervezésével” adott alkalmazási célhoz alakíthatóak a kompozit tulajdonságai [10].

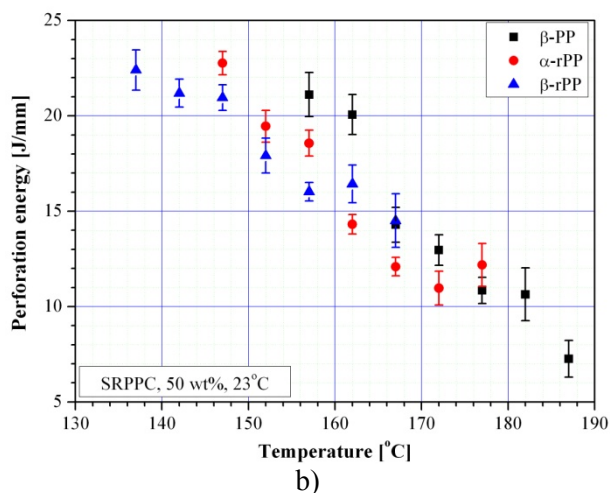
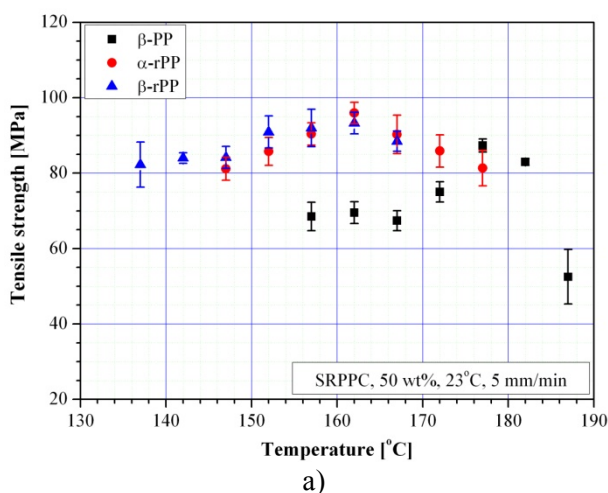




6. ábra Letéző szilárdság (a), illetve a sűrűség a préselési hőmérséklet függvényében



7. ábra A szál/mátrix határfelületén kialakuló transzkristályos réteg beta-PP alapú kompozit esetében 172°C-on préselve



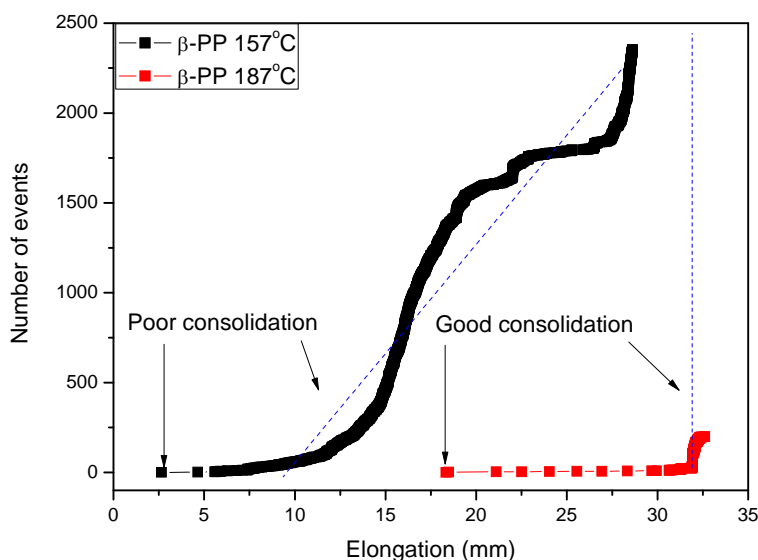
8. ábra Szakító szilárdság (a), illetve a perforációs energia a préselési hőmérséklet függvényében

### 3.4. Tönkremeneteli viselkedés

A kompozitok javuló konszolidáltságával változik azok tönkremeneteli viselkedése. Alacsonyabb feldolgozási hőmérsékleten, amelynek eredményeképpen a konszolidáltság gyenge, a domináns tönkremenetel a rétegelválás, a delamináció, amíg javuló konszolidáltság esetén a tönkremenetel mindinkább a szálszakadás, a törés dominál.

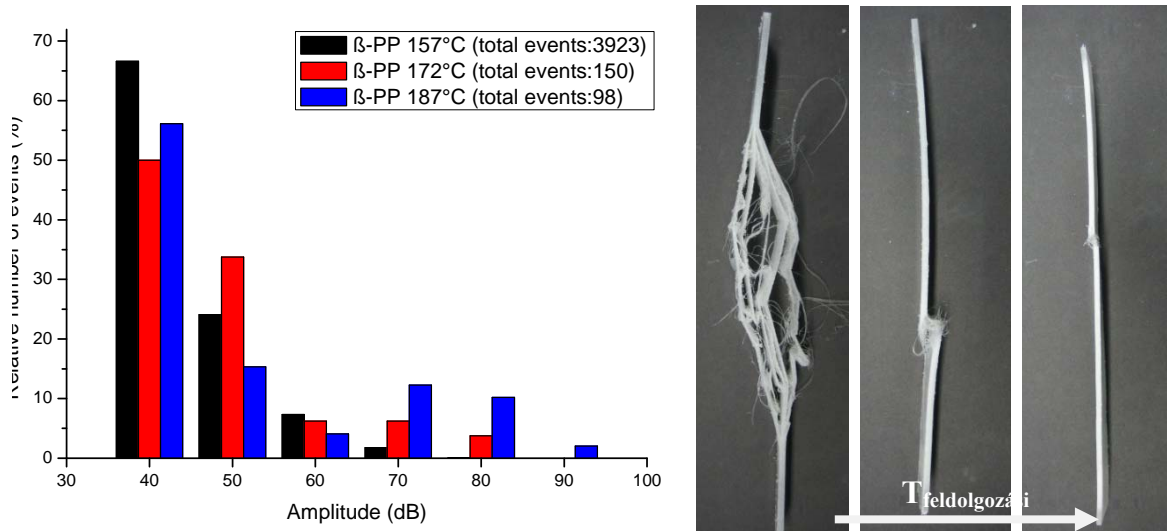
A tönkremeneteli viselkedés mélyebb megismerése érdekében akusztikus emissziós módszer segítségével követtük a kompozitok (különböző hőmérsékleten, a mátrix olvadáspontja felett 5, 20 és 35°C-kal előállított) károsodását szakítóvizsgálatok során. A szakítóvizsgálat során, a próbatesten elhelyezett mikrofon segítségével regisztráltuk a fellépő jeleket.

Az eredmények alapján elmondható, hogy a préselési hőmérséklet növelésével szignifikánsan csökken az akusztikus eseményszám és a jelek időbeni lefutása is mindhárom mátrix anyag esetén. Míg alacsony feldolgozási hőmérsékletnél nagy a kumulált eseményszám, és a szakítóvizsgálat kezdetétől regisztráltunk jeleket, addig a jól konszolidált minták esetén (magasabb feldolgozási hőmérséklet esetén) alig regisztráltunk jeleket, és csak a kompozit tönkremenetele előtt regisztráltunk jeleket [12]. A különbség jól látható a 9. ábrán.



**9. ábra** A kumulatív eseményszámok alakulása gyengén, illetve jól konszolidált lapok esetében

Továbbá összefüggést találtunk a tönkremenetel formája és az akusztikus jelek minősége között is. Alacsony préselési hőmérsékleten, ahol a tipikus tönkremeneteli forma rétegelválás (mátrixtörés, száskihúzóadás, delamináció), ott tipikusan 40-60 dB-es jelet regisztráltunk. Jól konszolidált mintás esetén, ahol a tönkremenetel tipikusan szálszakadás volt, ott a 80-90 dB-es jelek nagyobb arányban fordultak elő (10. ábra).



**10. ábra** AE események eloszlása, illetve a tönkrementeli módok  $\beta$ -PP alapú kompozitok esetében különböző konszolidáltsággal

### 3.5. Termékgyártási kísérletek

Az általunk kifejlesztett önerősítéses kompozit lemezek alakíthatóságának vizsgálatára először egy félüzemi vákuumformázó gép segítségével tettünk kísérletet. Alacsonyabb hőmérsékleteken, vagy rövidebb fűtési idők esetén túl merev volt még a kompozit lap, és nem alakult rá a formára. A hőmérséklet és a fűtési idő növelésével már részben felvette a szerszám alakját a kompozit lap, de megfelelő minőségű terméket nem sikerült előállítani. A hőmérséklet további növelésével már túlságosan felmelegedett a lap, és az alakítás hatására részleges, illetve teljes szalag szakadások voltak megfigyelhetőek. Tehát megfelelő minőségű terméket ezzel a technológiával nem sikerült előállítani. Az ok, hogy a gépen a fűtési hőmérsékletet finoman beállítani nem lehetett, és csak hőszugárzás elven képes fűteni, továbbá a kb. 1 bar vákuum, mint alakító erő túl kevésnek bizonyult.

A második megoldásként a több kutató által is használt, meleglevegős szárítószekrényben való kilágyítást és hideg présszerszámban való alakítás technológiáját használtuk. Ehhez egy szerszámot terveztünk. Az 1 mm vastagságú kompozit lapokat leszorító keretben rögzítettük. A lapok kilágyításához egy meleg levegős szárítószekrényt alkalmaztunk. Az előre felhevített szárítószekrénybe helyeztük a kompozit lapot a leszorító kerettel együtt, majd vizsgáltuk az előmelegítési idő hatását a kompozit alakíthatóságára. Az előmelegített kompozit lapot a leszorító kerettel együtt a szakítógépre installált, környezeti hőmérsékletű présszerszámban helyeztük, majd 100 mm/perc sebességgel a kívánt formára alakítottuk a lapot (a szárítószekrényből a szerszámba történő áthelyezés ideje kb. 2-3 mp, így az ez alatti hűlésről el lehet tekinteni). A préselés alatt regisztráltuk a fellépő erőt, ami az alakító erőnek felel meg. Az alakító erő, illetve a termék felületi minősége alapján meghatároztuk az optimális előmelegítési időt és hőmérsékletet. Egy optimális beállításokkal készített  $\alpha$ -rPP mátrixú kompozit alakított termék látható az 11. ábrán. A termékgyártási kísérletek részleteiről, illetve az alakított termékek mechanikai tulajdonságairól előkészületben van egy angol nyelvű publikáció, amelynek benyújtása 2009 augusztusában várható.

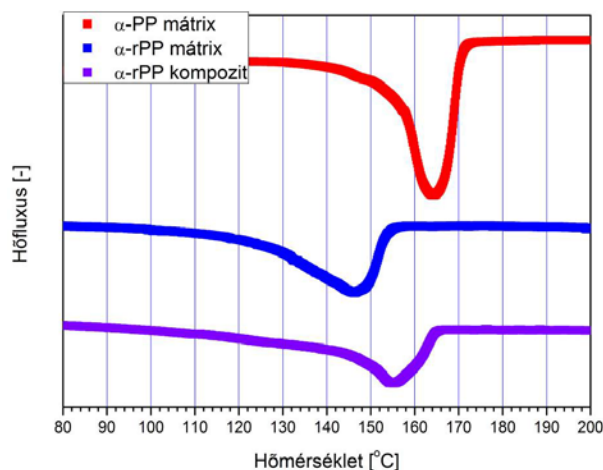


11. ábra  $\alpha$ -rPP mátrixú kompozit lapból készített termék

### 3.6. Újrahasznosítási kísérletek

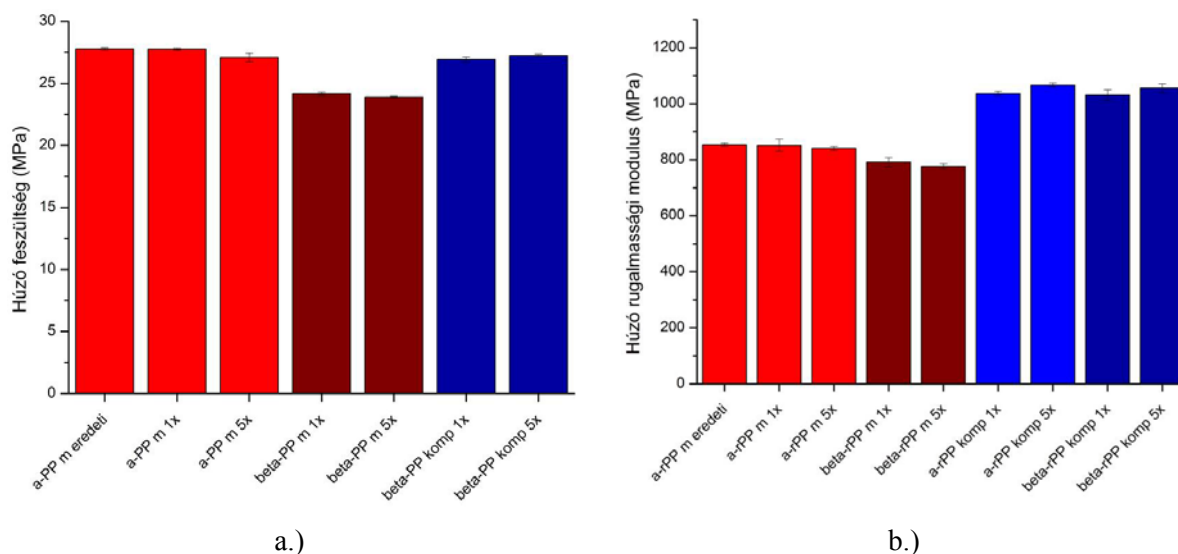
Az újrahasznosítási kísérletek célja, hogy a megvizsgáljuk milyen mértékben dolgozható fel újra az önerősített PP kompozitok. A korábbi kísérleteknél alkalmazott próbatesteket, a próbatest kimunkálás során keletkezett hulladékokat a mátrix típusa alapján elkülönítve gyűjtöttük. Az összegyűjtött, mátrix típusonként kb. 3-3 kg anyagot ledaráltuk. A kompozit anyagok ledarálása során nem lett homogén a daralék, nagy mennyiségű tisztán elemi szál is keletkezett (a gyengén konszolidálódott mintákból). Mivel a polimerek többszöri feldolgozás után már degradálódhatnak, tulajdonságuk romolhat, ezért a ledarált kompozit anyagot egyszer és ötször újrafeldolgoztuk egy ikercsigás extrúderrel, majd granuláltuk. Az ily módon előállított granulátumból fröccsöntéssel szakító, ejtődárdás és három pontos hajlító próbatesteket állítottunk elő. Referenciaként a mátrix alapanyagokat is feldolgoztuk ilyen módon. Az újrafeldolgozott anyag morfológiáját DSC-vel, a mechanikai jellemzőit szakító-, hajlító, Charpy és ejtősúlyos vizsgálatokkal határoztuk meg.

A 12. ábrán látható a PP homopolimer, a random PP kopolimer és az ezekből álló kompozit ( $\alpha$ -rPP kompozit) minta DSC görbéi. A PP homopolimer olvadáspontja kb.  $164^{\circ}\text{C}$ -nál található, a random PP kopolimeré kb.  $146^{\circ}\text{C}$ -nál. A fenti két anyag 50-50%-os arányából áll az  $\alpha$ -rPP kompozit, amelynek egyetlen egy olvadáscúcsa van (kb.  $155^{\circ}\text{C}$ ), tehát a két komponens jól elegyedett egymással.



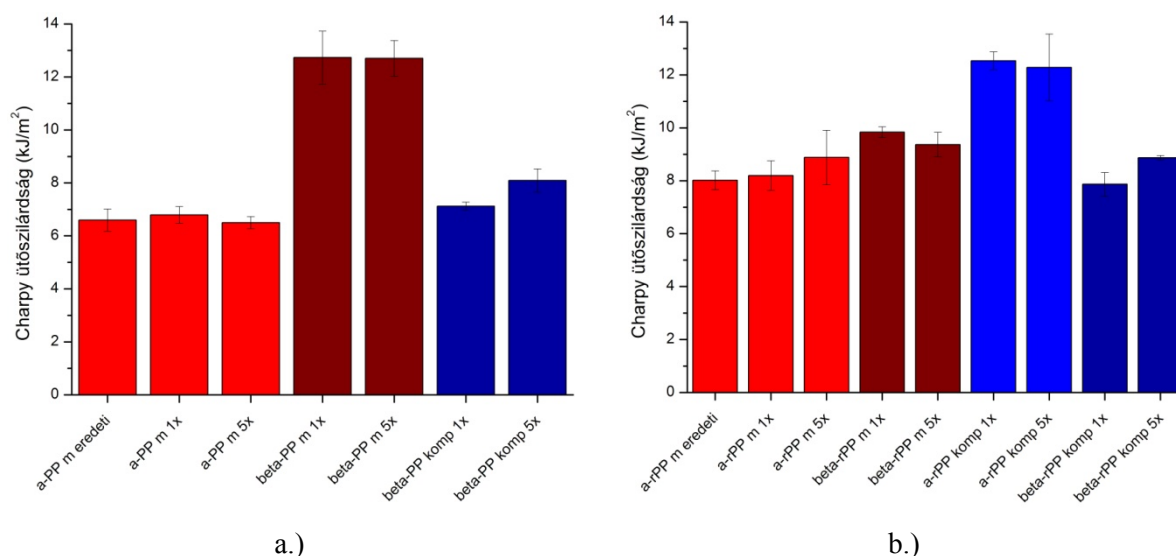
12. ábra A PP homopolimer mátrix, a random PP kopolimer mátrix és az  $\alpha$ -rPP kompozit minta DSC görbéi

A húzófeszültség eredményeit az 13.a. és b. ábra mutatják be. A kiinduló mátrix anyag tulajdonságai még 13. feldolgozás után sem csökkentek számottevően. Az eredeti mátrix anyaghoz képest a homo és a random PP  $\beta$ -módosulata kissé alacsonyabb (kb. 10%-al) értékeket mutatott, ami az irodalmi adatokkal megegyezik. A  $\beta$ -PP kompozitból készült minták esetén hasonló eredményt regisztráltunk, mint az eredeti mátrix esetében, a rPP kompozitból készült minták esetén ráadásul nagyobb modulust kaptunk, mint az eredeti rPP mátrix anyag, ennek az oka, hogy a kompozitban található kb. 50 m% erősítő szövet hPP, aminek eredetileg is magasabb a rugalmassági modulusa, mint a  $\alpha$ -rPP esetén. A feldolgozások számának növekedésével a tulajdonságok nem mutattak jelentős változást.



**13. ábra** Húzófeszültség alakulása a PP homopolimer (a) és random PP kopolimer (b) alapú minták esetén

A Charpy ütőszilárdság értékeket az 14. ábra mutatja be. A kiinduló mátrix anyag tulajdonságai még 5. feldolgozás után sem változtak jelentősen. A mátrix  $\alpha$ -módosulatahoz képest a homopolimer  $\beta$ -módosulata jelentősen nagyobb, amíg a random PP kopolimeré egy kismértékben nagyobb értékeket mutatott. Ez utóbbi a random kopolimer amúgy is jó ütészilárdságának tulajdonítható. A  $\beta$ -PP kompozitból készült minták esetén hasonló eredményt regisztráltunk, mint az eredeti mátrix esetében. Ennek oka, hogy a fröccsöntés során nem  $\beta$  módosulataban kristályosodott az anyag (ezt a DSC vizsgálatok is alátámasztották), illetve a jelenlévő  $\beta$  gócképző már kisebb mennyiségben volt jelen (50 m% erősítő szövet  $\alpha$ -PP). A random PP kopolimer alapú rendszereknél hasonló tendencia figyelhető meg.



**14. ábra** Charpy fajlagos ütőmunka alakulása a PP homopolimer (a) és random PP kopolimer (b) alapú minták esetén

Az újrahasonosítási kísérletek részleteiről, illetve vizsgálati eredményekről előkészületben van egy angol nyelvű publikáció, amelynek benyújtása 2009 júliusában várható.

#### 4. Összefoglalás

A projekt során önerősítéses polipropilén (PP) kompozitot (SRPPC) fejlesztettünk ki. A szükséges feldolgozási hőmérséklet tartományt random PP kopolimer alkalmazásával (mátrix) és/vagy a PP polimorfizmusában rejlő lehetőségek kihasználásával biztosítottuk. A kompozitokat film-stacking módszerrel állítottuk elő. Erősítőszerkezetként általunk előállított kártolt paplant és kötött kelmét, illetve szövetet alkalmaztunk kb. 50% arányban. Mátrixként PP homopolimer és random kopolimer  $\alpha$  és  $\beta$  módosulatát használtuk, amellyel a megfelelő feldolgozási ablakot biztosítani tudtuk. A konszolidáció minőségét a feldolgozási hőmérséklet függvényében tanulmányoztuk. A kompozit lapokon termékgyártási, illetve újrafeldolgozási kísérleteket végeztünk. Főbb következtetéseink: i) növekvő feldolgozási hőmérséklet javítja konszolidációt, amelyet tépővizsgálatokkal és sűrűségméréssel követtünk. Ezenfelül, magasabb hőmérsékleten a mátrix/erősítősál határfelületén jelentkező transzkristályosodás jelenik meg. ii) Szakító és hajlító vizsgálatok eredményei jelentős mértékben függenek a konszolidációs hőmérséklettől. A hőmérséklet növekedésével mind a modulus, mind a szilárdság növekszik, majd a mátrix olvadási hőmérséklete felett 20-25°C-kal maximumot mutat. iii) Az energiaelnyelő képesség (perforációs energia) csökken a hőmérséklet növekedésével. iv) A  $\beta$ -módosulatú PP homopolimer mátrixú egykomponensű SRPPC hasonlóan jó eredményt ad, mint az  $\alpha$ -módosulatú random PP kopolimer alapú kétkomponensű rendszer.

#### 5. Fontosabb, a projekt eredményeiből készült közlemények

[1] Izer A, Kmetty Á, Bárány T. Környezetbarát önerősítéses polimer kompozitok. Műanyag és Gumi 2008;45(-):463-467.

- [2] Bárány T, Izer A, Czigány T. A konszolidáltság mértékének hatása az önerősítéses kompozitok mechanikai tulajdonságaira. *Anyagvizsgálók Lapja* 2005;4(-):113-115.
- [3] Bárány T, Izer A, Czigány T. On consolidation of self-reinforced polypropylene composites. *Plast Rubber Compos* 2006;35(9):375-379.
- [4] Bárány T, Izer A, Czigány T. High performance self-reinforced polypropylene composites. *Mater Sci Forum* 2007;537-538(-):121-128.
- [5] Izer A, Bárány T. Környezetbarát polipropilén kompozitok. *Gép* 2006;57(11):8-12.
- [6] Izer A, Bárány T. Hot consolidated all-PP composites from textile fabrics composed of isotactic PP filaments with different degrees of orientation. *Express Polym Lett* 2007;1(12):790-796.
- [7] Abraham TN, Wanjale SD, Bárány T, Karger-Kocsis J. Tensile mechanical and perforation impact behavior of all-PP composites containing random PP copolymer as matrix and stretched PP homopolymer as reinforcement: Effect of  $[\beta]$  nucleation of the matrix. *Compos Pt A-Appl Sci Manuf* 2009;40(5):662-668.
- [8] Bárány T, Izer A, Karger-Kocsis J. Impact resistance of all-polypropylene composites composed of alpha and beta modifications *Polym Test* 2009;28(2):176-182.
- [9] Bárány T, Karger-Kocsis J, Czigány T. Development and characterization of self-reinforced poly(propylene) composites: carded mat reinforcement. *Polym Advan Technol* 2006;17(9-10):818-824.
- [10] Izer A, Bárány T, Varga J. Development of woven fabric reinforced all-polypropylene composites with beta nucleated homo- and copolymer matrices. *Compos Sci Technol* 2009;(in press).
- [11] Wanjale SD, Abraham TN, Karger-Kocsis J, Bárány T, Apostolov AA. Preparation and characterization of polypropylene (PP) homocomposites: Exploiting polymorphism of PP homopolymer. *J Appl Polym Sci* 2009;in press.
- [12] Izer A, Stocchi A, Bárány T, Pettarin V, Bernal C, Czigány T. Effect of the consolidation degree on the fracture and failure behavior of self-reinforced polypropylene composites as assessed by acoustic emission. *Compos A* 2009;submitted.