

2014.08.12.

M562

Fülszöveg

# Politejsav alapú, hosszú bazaltszállal erősített fröccsöntött kompozitok fejlesztése

Dr. Tábi Tamás<sup>\*,\*\*</sup> tudományos munkatárs

## 1. Bevezetés

Napjainkban, a többek között műanyaggyártásra is használt kőolajkészletek fogyatkozása, valamint a rövid életciklusú műanyag termékek okozta hulladék-felhalmozódás következtében egyre inkább előtérbe kerül a megújuló erőforrásból előállítható és egyben biológiai úton lebontható, komposztálható polimerek használata. Jelenleg a legígéretesebb lebontható polimer a mezőgazdasági növényekből előállítható politejsav (PLA – Poly (Lactic Acid)) [1], melyből jellemzően poharakat, joghurtos dobozt, fóliát, egyszer használatos evőeszközgyártanak. Ugyanakkor kiváló mechanikai tulajdonságai miatt szálerősítéssel akár nagyobb igénybevételű, műszaki termékek anyagaként is alkalmazható lehet.

Már régóta folynak kísérletek a PLA szálerősítéséről, legfőképpen növényi, megújuló forrásból származó szálakkal, mint pl. a len [2], a juta [3] vagy a különböző cellulózszármazékok [4–6]. A kutatások ellenére azonban sajnos csak kismértékű erősítő hatást sikerült elérni fröccsöntött PLA kompozitok esetében, ami leginkább a korlátozott száltartalommal, a növényi szálak termikus stabilitásával és a feldolgozáskor tapasztalt száltördeléssel magyarázható. Más, a természetes szálakat jobban kímélő és egyben nagyobb száltartalomra alkalmas technológiáknál, mint pl. a rétegeléses eljárás (film-stacking) már nagyobb mértékű a mért erősítő hatás, ugyanakkor ezzel a technológiával csak lapszerű, sík termékek gyártatók).

Egy lehetséges alternatívája a természetes növényi szálaknak a szintén természetes jelzővel illelhető bazaltkő és az abból létrehozott bazaltszálak [7]. Csak néhány munkát találtunk bazaltszállal erősített politejsavval kapcsolatban [8–11] annak ellenére, hogy jelentős erősítő hatást tudtak kimutatni fröccsöntött kompozitokban is, amely feldolgozási technológiánál köztudottan erőteljes száltördelés lép fel. A bazaltszálak mechanikai tulajdonságokat növelő hatása egyféleképpen fokozható, mégpedig hosszú szálakkal erősített fröccsöntési technológiával.

Háromféle hosszúszálas fröccsöntési technológia létezik. Az első esetben az erősítőanyagot, általában folyto-

nos szálköteget, rovingot vonnak be műanyaggal a kábelbevonatoláshoz hasonló szerszám és egy extruder segítségével (*szálbevonatolás*), így a roving pusztán egy műanyag köpenyt kap. A második esetben a szálköteget *pultrúzióval* társítják a műanyaggal, amely során a szálköteget teljesen átítatják szemben az előző technológiával. Mindkét technológiával a bevont vagy átítatott rovingot kívánt méretre darabolják (általában 10–20 mm között) majd ezt a granulátum előgyártmányt hagyományos fröccsöntési technológiával dolgozzák fel. Habár az előgyártmány átlagos szálhossza így is rövidül a fröccsöntés során, de megfelelő technológiai beállításokkal az mindenképpen nagyobb lesz, mint a „hagyományos” rövid szálerősítésű műanyagok fröccsöntésekor. A harmadik hosszúszálas fröccsöntési technológia az úgynevezett *fröccs-kompaundálás*, amely egyesíti a roving ömledékbe való bevezetését és annak alakadását, fröccsöntését a szálak lehető legkisebb mértékű tördelődése mellett.

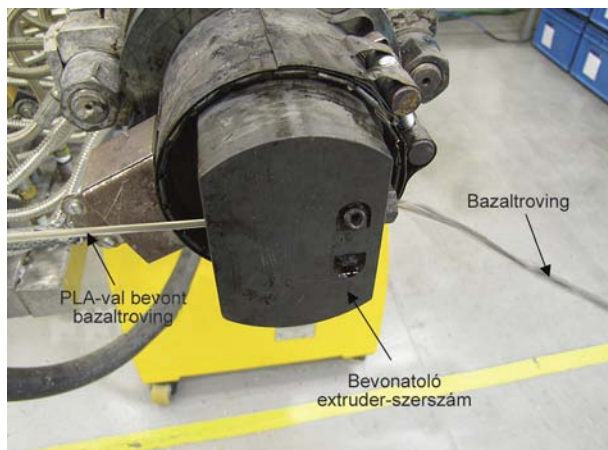
Mindezek alapján munkánkban szálbevonatolással előállított előgyártmány létrehozásával PLA-ra és folytonos bazaltrovingra alkalmaztunk hosszú szálakkal erősített műanyag fröccsöntési technológiát annak érdekében, hogy megújuló és természetes erőforrásból műszaki célokra is alkalmazható, fröccsönthető kompozitot hozzunk létre.

## 2. Mérési elrendezés

Kísérleteinkhez NATUREWORKS 3052D típusú PLA granulátumot (MFI = 14 g/10 perc, 2,16 kg terheléssel 210°C-on) és *Basaltex KVT 150tex13-I* jelű, 150 tex lineáris sűrűségű, 13 µm elemi szálakból álló, szilános felületkezelésű bazalt rovingot használtunk. A PLA granulátumot feldolgozás előtt 85°C-on 6 óráig szárítottuk. Szálbevonatoláshoz LABTECH SCIENTIFIC *LTE 26-44* ikercsigás extrudert és egy erre a célra tervezett szálbevonatoló szerszámot használtunk [12]. Az extruder zónáinak hőmérséklete 195, 200 és 205°C volt, a csiga fordulatszáma 10 /perc, illetve a szerszám hőmérsékletét 270°C-ra, a PLA feldolgozásához képest szokatlanul nagynak választottuk a szerszámon keresztülráamló ömledék nagy nyomásesése miatt. A bazaltroving szerszámba történő

\*MTA–BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport

\*\*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki kar, Polimertechnika Tanszék



1. ábra. A szálbevonatoláshoz használt extruder-szerszám

befűzését követően a roving elhúzási sebességével állítottuk be a száltartalmat (1. ábra).

Megfelelő minőségű, azaz PLA-val folytonosan és egyenletesen bevont bazaltrovingot 120 és 200 mm/s közötti elhúzási sebességgel tudunk gyártani. A bevonatolt folytonos bazaltrovingot 10 mm-es darabokra vágtuk, hogy ezt az előgyártmányt fröccsönteni tudjuk (2. ábra).

Háromféle elhúzási sebességet alkalmazva (120–160–200 mm/s) hoztunk létre előgyártmányt. Szálkiegészítés módszerrel megállapítottuk, hogy az említett elhúzási sebességekhez rendre 14,8, 20,4 és 25,8 m% száltartalom tartozik. Referenciaként vágott bazaltszállal (kezdeti szálhossz 10 mm) erősített, azonos névleges száltartalmú, „hagyományos” extrúzióval előállított rövidszálas kompozitokat készítettünk. Mind a hosszú-, mind a rövidszálas granulátumból ARBURG Allrounder 370S 700-290 fröccsöntő gépen szakító-, hajlító- és ütvehajlító (Charpy) próbatesteket készítettünk. A fröccsöntés során 50 cm<sup>3</sup>/s befröccsöntési sebességet, 600 bar utónyomást, 20 s utónyomási időt, 30 s maradék hűtési időt, 30 bar torlónyomást, 190°C-os ömledék-hőmérsékletet és 20°C-os szerszámhőmérsékletet alkalmaztunk. A próbatesteken ezután meghatároztuk a mechanikai (szakító, hajlító, ütvehajlító), a termikus (DSC – differenciális pásztázó kalorimetria), a termomechanikai (DMA – dinamikus mechanikai analízis) tulajdonságokat, valamint a töretfelületeket pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM), az átlagos maradó szálhosszt opti-

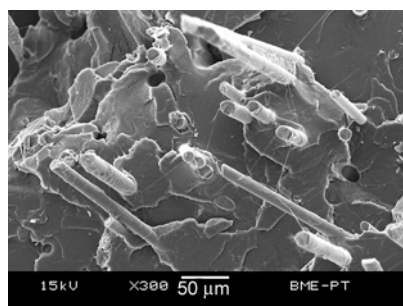


2. ábra. A PLA-val bevont bazaltroving előgyártmány a darabolás után

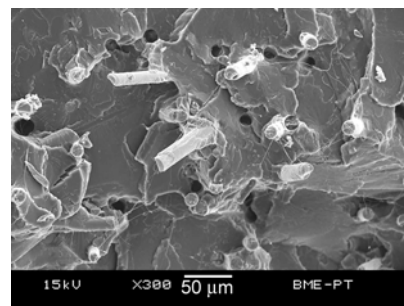
kai mikroszkóppal és végül a hőalaktartást HDT vizsgálattal.

### 3. Kísérleti eredmények

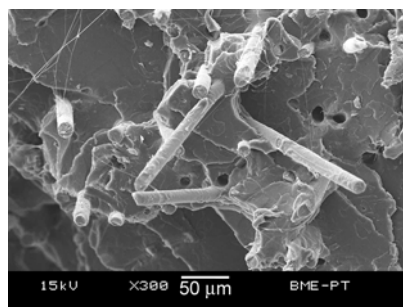
Először összehasonlítottuk a szakító próbatestek töretfelületeit, a hosszú- (3., 5. és 7. ábra) és rövidszállal (4., 6. és 8. ábra) erősített fröccsöntött próbatestek maradó szálhosszának elemzéséhez.



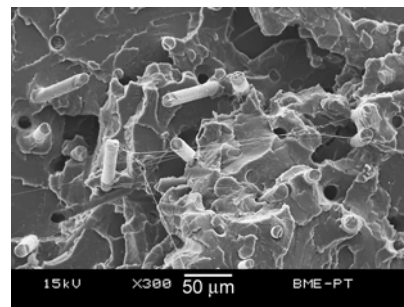
3. ábra. 14,8 m% hosszú bazaltszállal erősített fröccsöntött próbatest töretfelülete



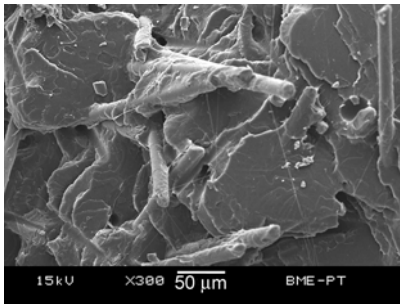
4. ábra. 14,8 m% rövid bazaltszállal erősített fröccsöntött próbatest töretfelülete



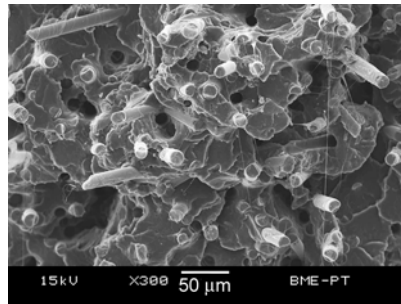
5. ábra. 20,4 m% hosszú bazaltszállal erősített fröccsöntött próbatest töretfelülete



6. ábra. 20,4 m% rövid bazaltszállal erősített fröccsöntött próbatest töretfelülete

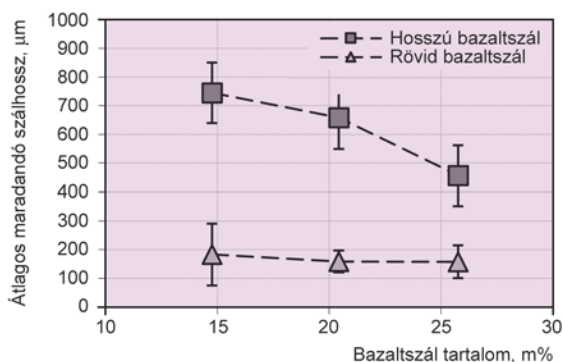


7. ábra. 25,8 m% hosszú bazaltszállal erősített fröccsöntött próbatestet törtet-felülete



8. ábra. 25,8 m% rövid bazaltszállal erősített fröccsöntött próbatestet törtet-felülete

Megfigyelhető és egyben szembevetendő az azonos nagyság mellett készített elektronmikroszkópos képeken a hosszú bazaltszállal erősített próbatestek jelentősen nagyobb maradó szálhossza, továbbá, hogy mind a rövid-, mind pedig a hosszúszálas erősítés esetén kiváló az adhézió a bazaltszállak és a PLA között, amelyet a szállak PLA-val történő kiváló nedvesítése bizonyít. Az átlagos maradó szálhossz pontos értékeit optikai mikroszkóppal határoztuk meg (9. ábra).



9. ábra. Rövid és hosszú bazaltszállal erősített PLA kompozitok átlagos maradó szálhossza

A maradó szálhossz a hosszú bazaltszálas kompozitok esetében jelentősen meghaladja (3–4-szerese) az azonos száltartalomhoz tartozó rövidszálas kompozitok maradó szálhosszát, ugyanakkor ezek az értékek a száltartalom növelésével csökkennek, mivel egyre jelentősebb lett a feldolgozás során a szállak egymást tördelő hatása. A rö-

vidszálas fröccsöntött kompozitokhoz képesti nagyobb szálhossz hatása a mechanikai tulajdonságokban is megmutatkozott (1. táblázat).

Mind a húzó-, mind a hajlítószilárdság 20–30%-kal növekedett a rövidszálas kompozitokhoz képest, így a közel 26 m%-os hosszú bazaltszállal erősített, fröccsöntött PLA kompozitok esetében 127 MPa húzó- és 197 MPa hajlítószilárdságot értünk el. A hosszúszálas erő-

sítés egyik fő előnye továbbá, hogy nagymértékben növeli a kompozitok ütésállóságát. Esetünkben is a Charpy-féle ütőszilárdságban mértük a legnagyobb növekményt: bemetszett Charpy ütőszilárdság esetén a társítatlan PLA-hoz képest nyolcszorosára, az azonos száltartalmú, rövid bazaltszállal erősített kompozitokhoz képest két-háromszorosára nőtt a hosszú bazaltszállal erősített PLA kompozitok ütőszilárdsága, elérve közel 19 kJ/m<sup>2</sup>-t. A bemetszés nélküli Charpy ütőszilárdság esetén pedig a társítatlan PLA-hoz képest háromszorosára, az azonos száltartalmú, rövid bazaltszállal erősített kompozitokhoz képest kétszeresre nőtt a hosszú bazaltszállal erősített PLA kompozitok ütőszilárdsága, elérve a 70 kJ/m<sup>2</sup>-t. Az alapanyagok rugalmassági moduluszát nem tüntettük fel, mert abban jelentős változás nem történt a hosszúszáll erősítés hatására. Ennek magyarázata, hogy a kompozitok merevségét leginkább a mátrixanyag és az erősítőanyag merevsége, valamint a száltartalom és az orientáció befolyásolja; az előbbi három paraméter mind rövid-, mind hosszúszálas erősítés esetén azonos volt, az orientáció drasztikus mértékű eltérése azonos feldolgozási technológia esetén pedig nem jellemző. Mindezek következtében a 14,8, 20,4 és a 25,8 m% száltartalomhoz rendre 4950, 5930 és 6460 MPa húzó rugalmassági moduluszt, valamint 6340, 7740 és 8830 MPa hajlító rugalmassági moduluszt mértünk.

Annak érdekében, hogy a PLA alapú kompozitokat igénybevett szerkezetek, alkatrészek alapanyagként is lehessen alkalmazni, ki kell küszöbölni a PLA hátrányos tulajdonságait, nevezetesen kis ütésállóságát és hőalak-

### 1. táblázat.

#### A rövid és hosszúszállal erősített fröccsöntött próbatestek mechanikai tulajdonságai

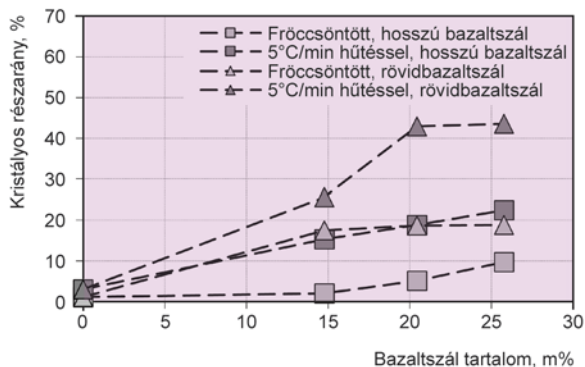
Száltartalom m%	Húzószilárdság MPa		Hajlítószilárdság MPa		Charpy ütőszilárdság (bemetszett) kJ/m <sup>2</sup>		Charpy ütőszilárdság (nem bemetszett) kJ/m <sup>2</sup>	
	Rövidszál	Hosszúszál	Rövidszál	Hosszúszál	Rövidszál	Hosszúszál	Rövidszál	Hosszúszál
Referencia PLA	65,4±0,7		98,0±0,3		2,7±0,5		23,0±1,5	
14,8	91,6±0,2	107,2±3,7	136,7±1,4	165,1±4,0	5,9±0,2	16,1±1,1	29,3±1,7	67,9±2,4
20,4	98,0±1,5	124,6±3,1	143,5±0,9	181,6±1,3	6,0±0,3	18,3±1,3	29,9±1,8	70,1±2,4
25,8	108,8±1,0	126,9±3,7	161,7±3,5	196,7±6,6	7,5±0,6	18,7±1,8	34,1±1,3	68,8±4,8



## Fülszöveg

tartását. Előbbit a hosszú bazaltszálak alkalmazásával jelentősen sikerült növelni, ezért további vizsgálatainknál a PLA termikus, valamint termomechanikai tulajdonságait vizsgáltuk meg. A PLA-ból létrehozott termékek kis hőalaktartásáért együttesen a PLA kis üvegesedési átmeneti hőmérséklete ( $T_g \approx 50\text{--}60^\circ\text{C}$ ) és kismértékű kristályos részaránya felel. A PLA általában egy részben kristályos polimer (függően a PLA összetételétől, leginkább D-Laktid tartalmától), azonban nagyon lassú kristályosodás jellemzi, így tipikusan az ömledék állapotú feldolgozás-technológiák esetében, amelyeknél intenzív hűtéssel rögzítik a termék alakját, a PLA gyakorlatilag amorf szerkezetű marad. Ennek hatására  $T_g$  feletti hőmérsékleten elveszíti jelentős merevségét, kilágyul (nagy rugalmas állapot) és eldeformálódik. Mindezek értelmében a hőalaktartást jelentősen növelni leginkább a PLA szálerősítésével és kristályos részarányának növelésével, göcképzők alkalmazásával lehet, de a feldolgozás-technológiák során fellépő intenzív hűtés miatt ez továbbra sem egyszerű feladat. Ha a feldolgozás során sikerül teljesen kikristályosítani a PLA terméket, akkor annak hőalaktartása korábbi méréseink alapján meghaladja a  $120^\circ\text{C}$ -ot, ami jelentős előny az amorf PLA termékhez képest. Ezért jelenleg aktívan kutatott terület a PLA hatékony göcképzőinek megtalálása.

A bazaltszállal erősített minták termikus vizsgálatával megállapítottuk, hogy a bazalt göcképzőként hat a PLA-ra, amely a késztermék kristályos részarányában is megmutatkozik (10. ábra).

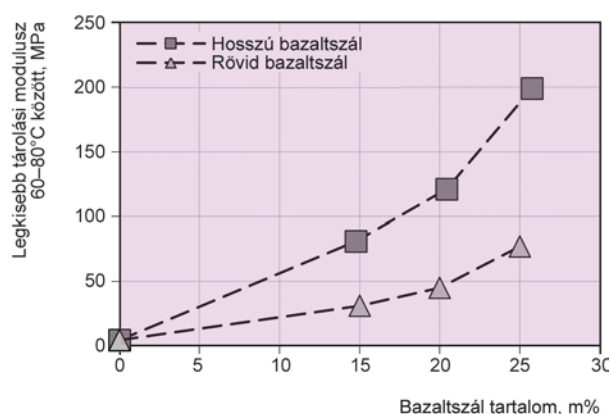


10. ábra. Rövid- és hosszú bazaltszállal erősített PLA kompozitok kristályos részaránya

A PLA kristályos részaránya göcképzők hiányában ténylegesen pusztán csak pár százalék, valamint a kristályos részarányt nem csak a hűtési sebesség befolyásolja (fröccsöntés intenzív hűtéssel vagy DSC mérés „lassú”,  $10^\circ\text{C}/\text{perc}$  hűtéssel), hanem a bazaltszálak hossza is. Rövid bazaltszál erősítés (>20 m% száltartalom esetén) és  $10^\circ\text{C}/\text{perc}$  hűtési sebesség hatására a PLA teljesen kikristályosodott ( $\approx 40\text{--}45\%$  kristályos részarány), míg fröccsöntött próbateteknél az intenzív hűtés hatására a kristá-

lyos részarány a maximálisan elérhetőnek kb. csak a fele ( $\approx 20\%$ ). Hosszú bazaltszállal erősített PLA esetében már kisebb kristályos részarányt mértünk;  $10^\circ\text{C}/\text{perc}$  hűtéssel is csak akkora kristályosodást sikerült elérni, mint rövid bazaltszálal erősített PLA kompozitok esetében, hosszú bazaltszállal erősített PLA fröccsöntése során pedig már csak  $10\text{--}15\%$  kristályos részarány alakult ki.

Végül elemeztük az alkalmazás szempontjából kritikus, a kompozitok  $T_g$  fölötti hőmérsékleten mért tárolási moduluszát dinamikus mechanikai analízis segítségével (11. ábra).

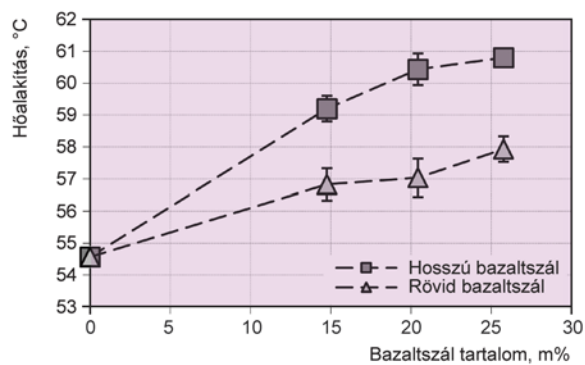


11. ábra. Rövid- és hosszú bazaltszállal erősített PLA kompozitok legkisebb tárolási modulusza  $60\text{--}80^\circ\text{C}$  közötti tartományban

Megállapítottuk, hogy ismételtelen előnyös hosszú bazaltszál erősítést alkalmazni, mivel jelentősebb mértékben visszatartják a PLA  $T_g$  fölött bekövetkező moduluszcsökkenését.  $24,8\text{ m\%}$  rövid bazaltszál hatására a PLA modulusza  $77\text{ MPa}$ -ra, amíg ugyanannyi hosszú bazaltszál erősítés hatására „csak”  $199\text{ MPa}$ -ra esett vissza. A hőmérsékletet tovább növelve, beindul a PLA hidegkristályosodása, ami segíti az alaktartás biztosítását, ugyanakkor, ha közvetlenül a  $T_g$  fölött nem sikerült megőrizni a deformálatlan alakot, akkor a hidegkristályosodás során pusztán ez a deformált alak fog rögzülni. Tehát egy méretpontos fröccsöntött PLA terméket a feldolgozás után nem lehet a méretpontosság megtartásával kikristályosítani (hőkezeleni) a nagyobb hőalaktartás elérése céljából, kizárólag csak akkor, ha az akkora mennyiségben tartalmaz szálerősítést, ami már visszatartja a PLA – kilágyulásból, belső feszültségek felszabadulásából és sűrűségváltozásból eredő – deformációját a kristályosítás során.

HDT vizsgálatlal elemeztük a rövid és hosszú bazaltszállal erősített fröccsöntött PLA próbatetek hőalaktartását (12. ábra).

Mind a rövid-, mind pedig a hosszú bazaltszálal erősítés növeli a PLA hőalaktartását, valamint hosszú bazaltszál erősítéssel nagyobb növekedést sikerült elérni,



12. ábra. Rövid- és hosszú bazaltszállal erősített PLA kompozitok hőelakartása

ugyanakkor a hosszú bazaltszál erősítés hatására sem tudunk jelentős, 6°C-ot meghaladó hőelakartásbeli növekedést elérni. Egy lehetséges módszer a bazalt erősítésű fröccsöntött PLA kompozit hőelakartásának fokozására további göcképzők (pl. talkum) alkalmazása, vagy a hűtési sebesség mérséklése nagy, akár 80–90°C-os szerszámba történő fröccsöntéssel és a fröccsöntött termék szerszámon belüli kristályosításával, hőkezelésével.

## 5. Összefoglalás

Munkánk során a szakirodalom szerint is elsőként hoztuk létre hosszú bazaltszállal erősített fröccsöntött politejsav (PLA) kompozitot extrúziós szálbevonatolással készített hosszúszálas előgyártmányból. A szálbevonatolás során a bazaltroving elhúzási sebességével állítottuk be a száltartalmat. 14,8, 20,4 és 25,8 m% száltartalom esetén tudunk folytonos és egyenletes PLA bevonatot létrehozni a bazaltrovingon. A hosszú bazaltszállal erősített kompozitok tulajdonságait azonos száltartalmú rövid, vágott bazaltszállal erősített PLA kompozitokéval vetettük össze. Megállapítottuk, hogy a rövid szálerősítéshez képest 3–4-szer hosszabb maradó szálhosszal rendelkeztek a hosszú bazaltszállal erősítettek, amely 20–30%-kal nagyobb húzó-, hajlítószilárdságában és két-háromszoros Charpy (bemetszett és bemetszés nélküli) ütőszilárdságában mutatkozott meg. Ennek megfelelően a 25,8 m% hosszú bazaltszállal erősített fröccsöntött PLA kompozit húzószilárdsága 127 MPa, hajlítószilárdsága 197 MPa, húzó rugalmassági modulusza 5930 MPa, hajlító rugalmassági modulusza 7740 MPa, valamint bemetszett és bemetszés nélküli Charpy ütőszilárdsága rendre, 19 és 70 kJ/m<sup>2</sup>. Megállapítottuk továbbá, hogy a bazaltszálak göcképzőként hatnak a PLA-ra, valamint, hogy a bazaltszálak göcképző tulajdonsága azonos száltartalom mellett jelentősen függ azok szálhosszától. A tárolási modulusz elemzésével rámutattunk, hogy a PLA üvegesedési átmeneti hőmérséklet felett bekövetkező drasztikus modulusz-csökkenését a hosszú bazaltszálak jobban

mérséklék, ugyanakkor a hosszú bazaltszálak használatával is csak 6°C-os hőelakartásbeli növekedést értünk el. A hőelakartás jelentősebb növeléséhez valószínűsíthetően további göcképzők (pl. talkum) és a feldolgozóskor tapasztalt intenzív hűtés mérséklése szükséges 80–90°C-os szerszámba történő fröccsöntéssel, továbbá a termék szerszámon belüli hőkezelésével.

*A cikk a Bolyai János Kutatási ösztöndíj támogatásával készült. A szerzők köszönetüket fejezik ki az ORSZÁGOS TUDOMÁNYOS KUTATÁSI ALAP (OTKA K105355 és OTKA K105257) anyagi támogatásáért. A kiadvány a MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA Magyarország-Mexikó és Magyarország-Olaszország kétoldalú mobilitás pályázatának keretein belül készült. A munka szakmai tartalma kapcsolódik a „Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen” című projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását az ÚJ SZÉCHENYI TERV TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 programja támogatja. Ezúton szeretnénk továbbá köszönetet mondani az ARBURG HUNGÁRIA KFT.-nek, hogy rendelkezésünkre bocsátotta az ARBURG Allrounder 370S 700-290 típusú fröccsöntő gépet, köszönjük továbbá a LENZKES GMBH-nak a szerszámfeldolgozókat.*

## Irodalomjegyzék

- [1] Lim, L. T.; Auras, R.; Rubino, M.: *Progress in Polymer Science*, 33, 820–852 (2008).
- [2] Bodros, E.; Pillin, I.; Montrelay, N.; Baley, C.: *Composites Science and Technology*, 67, 462–470 (2007).
- [3] Plackett, D.; Andersen, T. L.; Pedersen, W. B.; Nielsen, L.: *Composites Science and Technology*, 63, 1287–1296 (2003).
- [4] Suryanegara, L.; Nakagaito, A. N.; Yano, H.: *Composites Science and Technology*, 69, 1187–1192 (2009).
- [5] Kowalczyk, M.; Piorkowska, E.; Kulpinski, P.; Pracella, M.: *Composites Part A – Applied Science and Manufacturing*, 42, 1509–1514 (2011).
- [6] Cho, S. Y.; Park, H. H.; Yun, Y. S.; Jin, H. J.: *Fibers and Polymers*, 14, 1001–1005 (2013).
- [7] Gur'ev, V. V.; Neproshin, E. I.; Mostovoi, G. E.: *Glass and Ceramics*, 58, 62–65 (2011).
- [8] Tábi, T.; Tamás, P.; Kovács, J. G.: *Express Polymer Letters*, 7, 107–119 (2013).
- [9] Xi, C.; Li, Y.; Gu, N.: *Biomedical Materials*, 5, 1–8 (2010).
- [10] Liu, T.; Yu, F.; Yu, X.; Zhao, X.; Lu, A.; Wang, J.: *Journal of Applied Polymer Science*, 125, 1292–1301 (2012).
- [11] Kurniawan, D.; Kim, B. S.; Lee, H. Y.; Lim, J. Y.: *Composites Part B – Engineering*, 43, 1010–1014 (2012).
- [12] Kmetty, Á.; Bárány, T.: *Gépészet 2010 konferencia*, Budapest, 2010 május, 146–152 oldal.
- [13] Tao, L.; Xuejiang, Y.; Fengmei, Y.; Xiuli, Z.; Ai, L.: *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51, 597–604 (2012).