



KUTATÁSI EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÁSA

2019-2020

Önerősített kompozit fejlesztés
Biokompozit/biohab fejlesztése

Készítette:

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Megbízó:

Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Korlátolt felelősségű Társaság

A SUZUKI Zrt és a PEMŰ Zrt közreműködésével a

GINOP-2.2.1-15-2016-00015: 5. Alcsoport Anyagfejlesztés projekt keretén belül

1. ÖNERŐSÍTETT KOMPOZIT FEJLESZTÉS

A fenntartható fejlődésre törekvés értelmében napjainkra a viszonylag hosszabb élettartamra tervezett használati cikkek - pl. szerkezeti anyagok - újrahasznosíthatóságának biztosítása is kiemelt feladattá vált. Különösen kulcsfontosságú ez a polimer és polimer kompozit termékek esetében, ugyanis világszerte számos környezetvédelmi és fenntarthatósági problémát vetnek fel az egyre nagyobb mértékben használt kőolaj bázisú műanyagipari termékek. Mindezek tükrében rohamosan növekszik a megújuló alapanyagokból gyártott, biodegradálható polimerek iránti kereslet. Ahhoz azonban, hogy a ma népszerű biopolimerek (pl. politejsav (PLA), polikaprolaktám (PCL), termoplasztikus keményítő (TPS), stb.) a közeljövőben olyan műszaki alkalmazási területeken is kiválthassák a hagyományos petrokémiai alapú termékeket, mint az elektronikai- a gépjármű- és az építőipar, mechanikai tulajdonságaik javítása elengedhetetlen.

Bizonyított, hogy számos hőre lágyuló polimer (polipropilén (PP), polietilén (PE), polietilén-tereftalát (PET), poliamid (PA)) mátrix eredményesen erősíthető az adott polimerrel azonos anyagcsaládba tartozó erősítőszállal. A nem erősített anyaghoz képest jelentős javulás érhető el az ilyen típusú – úgy nevezett önerősített – polimer kompozitok mechanikai tulajdonságai terén (merevség, szilárdság, ütésállóság), mindamelllett, hogy a termék tömege az eljárás során nem nő, és újrahasznosíthatósága nagymértékben leegyszerűsödik. A biopolimerek mechanikai tulajdonságainak környezetbarát módon történő javítására tehát megoldásként szolgálhat az önerősítés nyújtotta lehetőségek kihasználása; a szakirodalom ennek ellenére ma még csak elvétve utal ennek megvalósítására.

Kutatómunkánk céljával az önerősített polimer kompozitok eredményeinek kiterjesztését tűztük ki további polimerek esetére. Célunk az önerősített polimer kompozitok kiváló mechanikai tulajdonságait felhasználva valós alternatívát nyújtani a jelenleg alkalmazott nehezen újrahasznosítható járműipari szerkezeti anyagok helyett.

1.1. PLA/PLA rendszerek eredményei

Munkánkhoz kereskedelmi forgalomban kapható PLA granulátumokból és szálal anyagokból fizikai tulajdonságaik alapján választottunk önerősített kompozit előállítására alkalmas kiinduló anyagokat. Az alapanyagok jellemzését elsősorban morfológiai (optikai mikroszkóp, SEM), termikus analitikai (DSC, TGA), valamint mechanikai (szakítóvizsgálat) vizsgálatok

segítségével végeztem. Mátrixanyagként teljesen amorf ($T_g = 65 \text{ °C}$, MFI = 11,47 g/10 min), erősítőszálak pedig nagymértékben kristályos (olvadási csúcshőmérséklet 172 °C), gyártás során többszörösére nyújtott (orientált) politejsavat választottunk. DSC módszer segítségével határoztuk meg a feldolgozási hőmérséklettartományt ($130 - 172 \text{ °C}$), amin belül a mátrix ömledék állapotba kerül anélkül, hogy az erősítőszálak megolvadnának. Az előkísérletek során optimális préselési hőmérsékletnek a 140 °C bizonyult.

Rétegeléses eljárással nagy száltartalmú (kb. 50%), crossply politejsav kompozitokat készítettünk. Az önerősített PLA kompozitokat erősítetlen PLA lemezekkel összehasonlítva dinamikus mechanikai analízis alapján megállapítottuk, hogy az erősített minták jobb mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, és alkalmazhatósági hőmérsékleti határuk is jelentősen (mintegy 65 °C -kal) magasabb. A mechanikai tulajdonságokat tekintve az önerősített kompozitok bár szakítószilárdságban némileg elmaradnak, de mind húzó- és hajlító rugalmassági modulus tekintetében felülmúlják az erősítetlen referenciát, továbbá többszörösére nőtt a perforációs energiával jellemzett ütészilárdságuk. A politejsav rideg anyagi tulajdonságára, illetve elégtelen ütészilárdságára megoldást adott a szálerősítéses eljárás.

Az eredmények összefoglalásaként kijelenthető, hogy az előállított PLA alapú önerősített biokompozitok mechanikai jellemzői alapján akár műszaki alapanyagként is hasznosíthatók, ugyanakkor jelentős környezetvédelmi előnyökkel rendelkeznek: egyszerű termomechanikai módszerekkel többszörösösen újrafeldolgozhatók, életciklusuk lejártá után pedig teljes mértékben biodegradálhatók.

1.2. PET/PETG rendszerek eredményei

Kutatásunk céljából emelt mechanikai tulajdonságokkal rendelkező poliészter alapú önerősített kompozit előállítását tűztük ki, 30, 50 és 70 m%-os száltartalom mellett, egyirányban és keresztirányban erősített struktúra esetén. Az általunk vizsgált alapanyagpár a kereskedelmi forgalomban is kapható PET multifilament erősítőanyag és PETG mátrixanyag volt. Az elkészült kompozit lapokból próbatesteket munkáltunk ki, amiket statikus, dinamikus és morfológia vizsgálatoknak vetettünk alá. A statikus szakítóvizsgálat kiváló eredményeket hozott, a száltartalom növekedésével a szilárdsági tulajdonságok (szilárdság, modulus) javultak. A sűrűségmérés és a mikroszkópi (optikai és pásztázó elektronmikroszkóp) vizsgálatok a konszolidáció minőségét célozták. Az eredmények azt mutatták, hogy 30 és 50 m%-os száltartalom esetén kielégítő konszolidációt sikerült elérnünk mindkét erősítőstruktúránál, ugyanakkor 70 m% esetén a sűrűségmérés eredményei alapján

rámutattunk arra, hogy a konszolidáció nem tökéletes, amit pedig a szakítóvizsgálat eredményeinél tapasztalt nagyobb szórás is alátámasztott. A mikroszkópi felvételek a szálak és a mátrix kapcsolatában az önerősített kompozitokra jellemző kiváló adhézió létrejöttét mutatták. A dinamikus mechanikai analízis a kompozitok felhasználhatósági tartományának meghatározását célozta, amely eredmény szerint a száltartalom növekedése az üvegesedési átmeneti hőmérséklet feletti szilárdsági tulajdonságokat (tárolási modulus) is növelte.

1.3. PA/PA rendszerek eredményei

PA6.6 szállal erősített PA12 mátrixanyag anyagpárt vizsgáltunk, amely anyagpárból létrehoztunk egyirányban és keresztirányban erősített önerősített polimer kompozitokat. A kompozitokat film-stacking eljárással készítettük. Az erősítőszálakat egy erre a célra kifejlesztett tekercselőgéppel egy alumínium maglemezre tekercseltük. A konszolidációt préseléssel valósítottuk meg. A keresztirányban erősített PA6.6/PA12 próbatestekben a szakítás hatására rétegelválás történt, megállapítható hogy a konszolidáltság nem megfelelő. A mikroszkópi vizsgálatok alapján rámutattunk, hogy a kompozitokban az erősítő szálak rétegesen helyezkedtek el, az elemi szálak eloszlása nem volt homogén, és a mátrix anyag nem hatolt be tökéletesen a szálak közé. A szálak megtartották eredeti keresztmetszetüket, a préselés során nem kerültek ömledék állapotba. Összességében elmondható, hogy az önerősítésű PA mátrixú kompozitok alkalmasak szerkezeti anyagként való felhasználásra. A mérési eredmények alapján kijelenthető, hogy a belőlük készült önerősített kompozit mechanikai tulajdonságait jelentősen növekedtek a mátrixhoz képest. Az erősítő és a mátrix rétegek jobb konszolidáltságával ezek az eredmények tovább növelhetők.

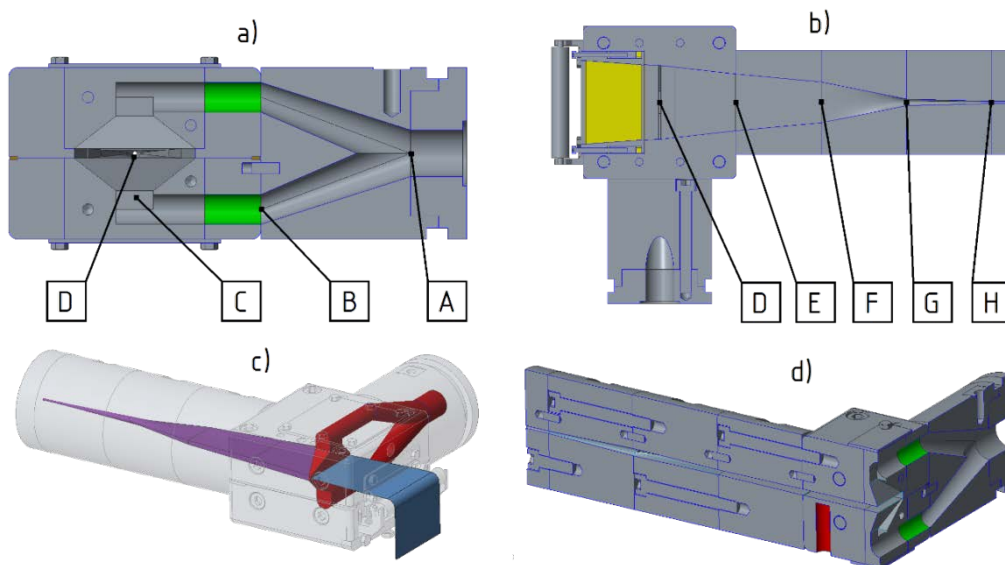
1.4. Hőre lágyuló polimer erősítőanyag impregnálása speciális extruder szerszám alkalmazásával

Az önerősített hőre lágyuló polimer kompozitok alkalmazása jelenleg főként sík fólia, lemezszerű alámetszés nélküli termékek gyártására terjedt ki, úgy, mint védősisakot, hangszórótölcsér, bőröndök stb.. A technológiai megvalósítást főként a koextrúziós, kompaktálás és a laboratóriumi körülmények között alkalmazott rétegeléses ún. film-stacting technológia teszi ki. Tetszőleges 3D-s termékek megvalósító gyártástechnológiával (pl. fröccsöntés) történő előállításra próbálkozások már történtek (pl. hőre lágyuló erősítőanyagra

történő ráfröccsöntés), de ebben az esetben is jelentős korlátozásokat (pl. alámetszések, termék geometria) kell tennünk.

A kutató-fejlesztő tevékenység során célunk olyan speciális előgyártmány gyártástechnológiájának a kidolgozása, amely lehetőséget teremt a hőre lágyuló mátrix és erősítőanyag egyidejű, közvetlen felhasználására akár fröccsöntési gyártástechnológia alkalmazása esetén is. Ehhez célunk volt folyamatos gyártástechnológiával (pl. extrúzió) történő önerősített hőre lágyuló polimer előgyártmány előállítását lehetővé tevő szerszámkonstrukció megtervezése, legyártása és próbagyártásokkal történő validálása. Ezt követően pedig a gyártott előgyártmány(ok) segítségével önerősített polimer kompozitok fröccsöntéssel történő előállíthatóságának ellenőrzése.

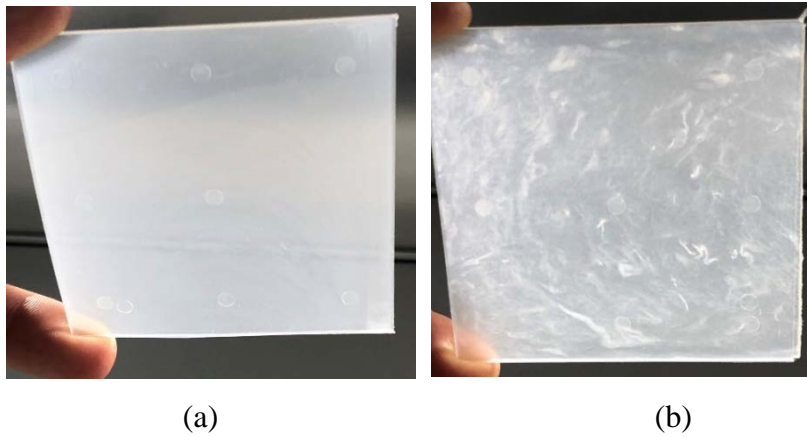
A fejlesztések során megterveztünk, legyártattunk és sikeresen alkalmaztunk egy speciális szál impregnálást megvalósító extruder szerszám konstrukciót. Az 1. ábra mutatja a szerszám keresztmetszetét, illetve az ömledék és a szálak útját a szerszámon belül. A piros szín jelöli a szerszámba belépő polimer ömledéket, a kék a szerszámba belépő szálakat, amíg az impregnált szálakat pedig a lila szín.



1. ábra Az impregnáló szerszám felépítése és annak keresztmetszete

Az új szerszámmal gyártott impregnált szálak előgyártmányokat fröccsöntési kísérleteknek vetettük alá. Megállapítottuk, hogy az új szerszám konstrukcióval az elemi szálak erősítőanyag impregnálása biztosítható és az impregnált szálak előgyártmányt sikeresen adagolhatjuk a fröccsöntő berendezés aggregátjába valamint az adagsúly felvétele is probléma nélkül megvalósítható. Az alkalmazott új típusú előgyártmány alkalmazásával sikeresen állítottunk elő fröccsöntött lapka próbatesteket. A fröccsöntés során a referencia mátrixhoz

képest a szálalás próbatestek opálos színnel rendelkeztek és szemrevételezéssel is jól láthatóak a szálalok a próbatestben (2. ábra).



2. ábra Fröccsöntött PP referencia (a) és polipropilén szálalal erősített PP lapka próbatestek (b)

A bevonatolásos technológiához képest a kidolgozott módszer előnye, hogy az elemi szálalok is átítatódnak az impregnálás során, amellyel a megfelelő szál-mátrix adhézió is biztosítva van.

2. BOKOMPOZIT/BIOHAB FEJLESZTÉSE

A megújuló nyersanyagforrásból előállított polimerek több szempontból biztatóak a jövőt illetően. Mindamellet, hogy előrelépést jelenthetnek az elkövetkező időszak alapanyag igényeinek kielégítésében, csökkenthetik a negatív környezeti hatásokat és új bevételeket jelenthetnek a mezőgazdaság számára is. További fontos szempont a bizonytalanság mérséklése, mivel ezen polimerek előretörésével csökken a kevésbé megbízható régiókból importált kőolajtól való függőség is. A 2018-2024 közötti időszakra vonatkozó előrejelzések alapján egyértelmű a biopolimerek előállításának és a piacának folyamatos növekedése az egyre kifinomultabb alkalmazásoknak és gyártható termékek szélesedő skálájának köszönhetően.

A politejsav (PLA) egyike azon biopolimereknek, amelynek tulajdonságai megfelelnek a különböző műanyagipari gyártási és feldolgozási elvárásoknak, továbbá jelenleg a legbiztatóbb és legnépszerűbb környezetbarát alapanyag ígéretes fejlesztési lehetőségekkel. A PLA-ból készült termékek közül fontos szerepe van a különböző habosított termékeknek, mivel a termékek tömegének csökkentésével számos műanyagot felhasználó iparág, így az autógyártás fenntarthatóságát is növelhetjük.

Számos előnyös tulajdonsága mellett a PLA számottevő hátrányokkal is rendelkezik, ugyanis drágább, törekenyebb és kisebb ütésállósággal rendelkezik, mint sok kőolaj-alapú kereskedelmi műanyag. Emellet a hidrolitikus és termikus degradációra való érzékenysége miatt szűkebb az elérhető feldolgozási ablak is, valamint a kőolaj-alapú polimerekhez hasonló a politejsav éghetősége is. Ezen tényezők számos felhasználási területen korlátozzák az alkalmazhatóságát.

2.1. Bioanyagok égésgátlása

A kutató-fejlesztő munka célja a PLA égésgátlásában hatékonynak talált ammónium-polifoszfát alapú felhabosodó égésgátló adalékrendszer hatékonyságának javítása volt potenciálisan szinergikus hatású anyagásványokkal. Részletesen vizsgáltuk, hogy égésgátlás szempontjából a lemezes szerkezetű montmorillonit vagy a szálal szepiolit adalékolása-e a kedvezőbb, továbbá feltártuk a nanorészecskék mennyiségének valamint felületmódosításának hatását a kompozitok éghetőségi és mechanikai tulajdonságaira.

9 féle égésgátolt nanokompozitot készítettünk, melyek minden esetben 15% ammónium-polifoszfát alapú égésgátló adalékot tartalmaztak, amihez organofilizált vagy kezeletlen szepiolitot és montmorillonitot adalékoltunk 1,5% vagy 3% mennyiségben. Az elvégzett éghetőségi vizsgálatok alapján a vizsgált APP alapú felhabosodó adalékrendszer égésgátló hatékonysága kis mennyiségű kezeletlen montmorillonit hozzáadásával szignifikánsan javítható. Az optimális hőszigetelő képességű, elszenesedett habréteg kialakítása szempontjából elengedhetetlennek bizonyult az agyagásványok megfelelő eloszlata a polimer mátrixban; a kezeletlen adalékok erősebb kölcsönhatást mutattak a PLA-val, mint az organofilizáltak, továbbá 1,5%-os alkalmazásuk esetén kevésbé aggregálódtak, mint a nagyobb mennyiség adagolása esetén. A lemezes szerkezetű montmorillonit feltehetően jobb gázzáró és szigetelő képességgel rendelkezik, így kedvezőbbnek bizonyult a szálal szerkezetű szepiolitnál. Vizsgálataink eredményeként összességében az találtuk, hogy az APP alapú felhabosodó égésgátló adalékrendszer égésgátló hatékonyságát jelentősen lehet fokozni MMT hozzáadásával anélkül, hogy a kompozit mechanikai tulajdonságai számottevően módosulnának. Mindössze 1,5% lemezes szerkezetű agyagásvánnyal történő adalékolás hatására a kompozit önkioltó tulajdonságúvá vált, hőkibocsátási maximum értéke pedig mintegy 50%-kal redukálódott a nanorészecskét nem tartalmazó égésgátolt keverékéhez képest.

Az égésgátló és a mátrixként alkalmazott politejsav kompatibilitásának növelése érdekében új típusú, bioepoxi gyantával mikrokapszulázott ammónium-polifoszfát segédanyagot állítottunk elő. Kétféle megújuló nyersanyagforrásból származó bioepoxi komponens, és amin-típusú térhálósítók kombinációinak termikus és feldolgozhatósági tulajdonságait vizsgáltuk annak érdekében, hogy kiválasszuk az APP kapszulázására leginkább megfelelő összetételt, illetve gyártási körülményeket. Választásunk egy szorbit poliglicidil éter alapú epoxi monomer és egy cikloalifás amin térhálósító alkotta biogyantára esett, mivel ennek a bomlási hőmérséklete illeszkedett legjobban az APP pirolízis tartományához, ami a tervezett felhabosodó égésgátló adalékrendszer működésének egyik alapfeltétele.

Ezt követően kiválasztottuk a megfelelő kapszulázó közeget (absz. etanol) illetve körülményeket, majd kapszula mintákat gyártottunk három különböző gyantatartalommal. Megvizsgáltuk a kapszulák bevonatát, és azok bomlási tulajdonságait, hogy meggyőződjünk azok beágyazhatóságától. Az eltérő héjvastagságú kapszulákat ezt követően PLA mátrixba ágyaztuk, és a keverékekből próbatesteket formáztunk a tervezett termikus, éghetőségi és mechanikai tesztekhez.

A kiindulási PLA-hoz viszonyítva 30%-os hőkibocsátás csökkenést tapasztaltunk az adalékolt polimer esetében, a kezeletlen APP hatásához viszonyítva a mikrokapszulázott adalékokkal pedig tovább mérséklődött a hőkibocsátási maximum érték. Továbbá függőleges elrendezésű éghetőségi teszt (UL-94) esetében a kapszulázott adalékot tartalmazó minták jobb besorolást értek el, mint a kezeletlen APP-vel adalékoltak. A mechanikai tulajdonságokat vizsgálva a biogyantát tartalmazó minták esetében közel azonos húzószilárdság értékek mellett nagyobb modulust, de kisebb szakadási nyúlást mértünk. Pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgálva a minták töretfelületét, a mikrokapszulázott adalékok esetében kedvezőbb adalék-mátrix határfelületi kölcsönhatást figyeltünk meg. Mind az éghetőségi, mind a mechanikai vizsgálati eredmények alapján az APP (mag) és SPE (bevonatkomponens) 10:2-es arányát találtuk optimálisnak.

Összehasonlítva az irodalomban alkalmazott felhabosodó rendszerekkel, az újonnan kifejlesztett adalékrendszer politejsavban történő alkalmazása nagyon ígéretes. Az UL-94 teszteken a hasonló adalékmennyiséggel előállított minták csak alacsonyabb besorolást értek el, vagy csak magasabb részarány esetén teljesítették a V-0-s besoroláshoz szükséges követelményeket. Az oxigén index esetében érdemes lenne nagyobb koncentrációban is megvizsgálni az adalékokat, de a hasonló adalékmennyiségeket tartalmazó egyéb referenciák rendszerint hasonló értékeket mutattak. Az MLC vizsgálat bizonyította, hogy a bioepoxi bevonat elérhető szenesedő komponensként hatékonyan járul hozzá az APP égésgátló hatékonyságának növeléséhez. Vagyis a vizsgált bioepoxi gyantával mikrokapszulázott APP egy olyan új égésgátló adalék, amely egyetlen, könnyen kezelhető por formájában tartalmazza egy felhabosodó adalékrendszer mindhárom komponensét (savforrás, szenesedő és habosító ágens). Ennek megfelelően PLA-ban alkalmazva kedvezőbb mechanikai tulajdonságok érhetők el, mint az irodalomban korábban közölt, az APP-t keményítővel vagy ligninnel társító versenytársai esetében. A vízálló bioepoxi bevonat alkalmazásával ezen felül az égésgátolt biopolimer rendszer vízállóságának javulását is várjuk, amely szintén fontos előnyt jelentene kültéri alkalmazásra is szánt PLA alapú termékek fejlesztésénél.

2.2. Súlycsökkentett biohabok előállítása

Az alkalmazhatóság javítására szintén megoldásként szolgálhat a habosítás, amely eljárással az energiaelnyelő képesség növelése az előállítási költségek és a nyersanyag felhasználás csökkenésével érhető el. A habgyártási folyamatok valós idejű követése és esetleges

irányítása kiemelt fontosságú a termékminőség fenntartása és a selejtképződés elkerülése érdekében. A kémiai és morfológiai változásokra egyaránt érzékeny közeli infravörös (NIR) spektroszkópián alapuló gyártásmonitoring illetve folyamatszabályozás megvalósítása mindenképpen úttörő megoldásnak számítana a területen.

A kutatási-fejlesztési együttműködés keretében első lépésben a PLA habosíthatóságát vizsgáltuk kémiai és fizikai habképzőszerek alkalmazásával. Ezt követően a szuperkritikus szén-dioxiddal segített fizikai habosítással előállított PLA habok megbízható, stabil gyártástechnológiáját dolgoztuk ki, amelyhez első lépésként a PLA habok alapanyagául szolgáló saját receptúrát fejlesztettünk. Célunk volt továbbá a gyártási paraméterekre különösen érzékeny habtermékek morfológiai jellemzésére alkalmas új, in-line alkalmazható roncsolásmentes vizsgálati módszer kidolgozása és validálása is.

Kémiai habosítók alkalmazása során jellemzően nagyobb sűrűség- és kisebb porozitás értékeket sikerült elérnünk, mint a fizikai habosítás során. Ezek alapján a szuperkritikus CO₂-dal végzett habosítás nyomonkövetését, illetve szabályozási lehetőségeit vizsgáltuk. A kísérletek során felmértük, hogy az egyes változásokra hogyan és mennyi idő alatt reagál a rendszer. A nehézséget az okozza, hogy a berendezés egyes részei rendelkeznek aktív fűtéssel és hűtéssel egyaránt, azonban vannak olyan szakaszok, amelyek hűtése csak passzív módon valósul meg, így nehezítve a szabályozás előkészítését.

A követés és szabályozás során a másik kritikus szempont a visszacsatoláshoz használt habtulajdonságok helyes megválasztása, ugyanis csak ezután történhet a modell felépítése és a szabályozott jellemzők meghatározása. Vizsgáltuk a porozitás, expanziós arány, valamint a cellaszerkezet összefüggéseit a folyamat során rögzített NIR spektrumokkal. A kutatómunka során sikeresen építettünk modelleket a porozitás, valamint az expanziós arány esetében a gyártási paraméterek hatásának előrejelzésére, melyekkel lehetőség nyílik a habtermék minőségének pontos szabályozására.