1.5 1.1 1.2 Érdekes újdonságok az erősített hőre keményedő és hőre lágyuló műanyagok területén

Tárgyszavak: erősített műanyagok; hőre keményedés; epoxigyanta; üvegszál; felületkezelés; rétegelválás; ütésállóság; hőre lágyulás; polipropilén; önerősítés; újrafelhasználás; autógyártás,

Olyan esetekben, amikor nagy követelményekkel lépnek fel a szerkezeti anyagokkal szemben, legtöbbször szállal erősített műanyagokat használnak. A szálerősítés hagyományos módja az, hogy valamilyen szálas anyagot, pl. vágott üvegszálat vagy természetes szálat juttatnak be a műanyagmátrixba. A korai erősített műanyagokban hőre keményedő gyantát használtak mátrixként, de ma már a legtöbb hőre lágyuló műanyagnak is van szállal erősített változata. Ha még további szilárdságnövelésre van szükség, növelik a bevitt szálak hosszát, esetleg végtelen szálat használnak, pl. szövetek formájában. Ennek eredményeként lényegesen jobb mechanikai tulajdonságú, de nagyobb sűrűségű, nehezebben feldolgozható, és nehezebben újrahasznosítható termékeket kapnak.

Bár az erősített műanyagok előállításának és felhasználásának már több évtizedes múltja van, az erősítéshez használt szálfajtákat, bevitelük módját, megbízható beépülésüket a mátrixba folytonosan fejlesztik, és ez a munka még mindig hoz meglepő eredményeket. Ki hitte volna, pl. hogy egy epoxigyantával rétegelt lemezben kisebb az ütés hatására bekövetkező rétegelválás veszélye, ha egyes rétegekben az erősítőszálak tapadását nem erősítik, hanem gyengítik? Vagy ki hitte volna, hogy egy olyan „közönséges” műanyag, mint a polipropilén alkalmas feldolgozási technológiával önmagát képes erősíteni? A következőkben bemutatjuk, hogy ezekre a kérdésekre ma már „igen”-nel lehet válaszolni.

Hőre keményedő laminátumok védelme ütésszerű igénybevétellel szemben

A szálerősítésű kompozitokat különféle terhelések elviselésére alkalmas szerkezetekben alkalmazzák, ahol tulajdonságaikat hosszú időn át meg kell tartaniuk. Az ilyen szerkezeteket érő hatások közül különös figyelmet kell fordí-

tani az ütésszerű terhelésekre, mert ezek erősen befolyásolják a termék élettartamát. Többrétegű laminátumokban az ütésre merőlegesen az eltérően orientált rétegek között repedések alakulhatnak ki, és nagy felületen következhet be rétegelválás (delamináció). A delaminációt különösen veszélyes hibahelyként tartják számon, mert dinamikus igénybevétel alatt könnyen tovább növekszik, nyomó igénybevétel hatására pedig a réteg könnyen kihajlik, ami az egész szerkezet tönkremeneteléhez vezet.

A kemény mátrixú kompozitok ütéssel szembeni érzékenységét csökkenteni lehet a mátrix ütésállóságának javításával. Ez azonban növeli az előállítási költségeket, és kisebb-nagyobb mértékben csökkenti a szerkezet merevségét. Mivel a delaminált felület nagysága általában fordítottan arányos a maradék szilárdsággal, az ütés veszélyének kitett elemek (pl. repülőgépalkatrészek) gyártásakor arra törekszenek, hogy kitűnően tapadó szálakat vigyenek be a mátrixba.

A szálak felületkezelésének szerepe

Az ütésállóság javítása érdekében különböző módon felületkezelt üvegszálak viselkedését hasonlították össze. A 12 μm átmérőjű E-üvegszálon alkalmazott kétféle felületkezelés (írezés) közül az egyik nagyon erősen javította, a másik nagyon erősen rontotta a tapadást az epoxigyantához. Kétféle felületkezelő szert alkalmaztak:

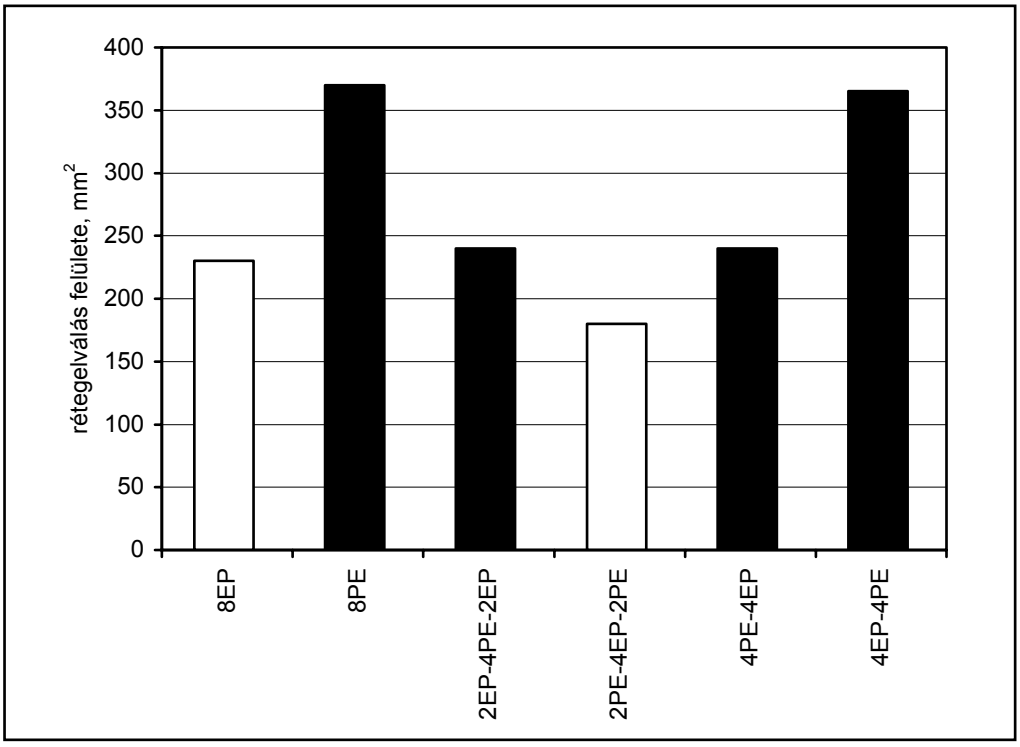
– EP: biszfenol-A alapú epoxigyanta-diszperzió γ-amino-propil–trietoxiszilán tapadásközvetítővel. Ez az írezőanyag hasonló azokhoz a szokásos kezelőszerekhez, amelyekkel jó tapadást lehet elérni az üvegszál és az epoxigyanta között,
– PE: nagy molekulatömegű polietiléndiszperzió az üvegszál és az epoxigyanta közti tapadás megakadályozására. Az ilyen felületkezeléssel készített üvegszálakkal előállított próbatestek szálirányra merőleges szakítószilárdsága kb. negyede a jó tapadási tulajdonságokkal rendelkező szálakból készült mintákénak.

Mátrixként a Ciba cég egyik epoxigyantáját (Araldit LY556/HY17/DY070) alkalmazták. A laboratóriumi mintákat különféle rétegkombinációkkal állították elő (szálirány 0°/90°/0°/90°, száltartalom 58±1,5 %(V/V); a rétegek száma mindig 8 volt). A rétegeket a következő módon építették fel:

– 8EP: 8 réteg, EP-felületkezelt szálakkal,
– 8PE: 8 réteg, PE-felületkezelt szálakkal,
– 2EP-4PE-2EP: a minták felületéhez közel 2–2 EP-kezelt réteg, középen 4 PE-kezelt réteg,
– 2PE-4EP-2PE: az előző minta inverze: a felületekhez közel 2–2 PE-kezelt réteg, középen 4 EP-kezelt réteg,
– 4PE-4EP: 4 réteg PE-kezelt réteg az ütés felőli oldalon, a többi EP-kezelt,

– 4EP-4PE: 4 réteg EP-kezelt réteg az ütés felőli oldalon, a többi PE-kezelt.

A 60x60x2 mm-es próbatesteket ejtőtömeges berendezéssel vizsgálták ISO 6603 szabvány szerint, a kritikusnál kisebb energiával (7,5 J), amely nem elég az átlyukadáshoz. Egy mágneses mérőberendezéssel 4–8 próbatesten határozták meg a delaminált felület nagyságát.



1. ábra 7,5 J-os, ütésszerű terhelésnek kitett hőre keményedő üvegszálas laminátumokon mérhető károsodott felület nagysága. (A rövidítések magyarázatát lásd a szövegben)

Valamennyi mintán jellegzetes delaminációs hibákat és mátrixrepedezéseket észleltek. A különböző rétegkombinációk delaminált felületeinek nagyságát az *1. ábra* mutatja. Amint az várható volt, a legnagyobb károsodás akkor alakult ki, ha minden réteg rosszul tapadt (8PE). Hasonlóan nagy elválást észleltek ott, ahol az ütés felőli oldalon négy jól tapadó réteget helyeztek el (4EP-4PE). Ezt azzal lehet indokolni, hogy összemérhető vastagságú laminátumok esetében a repedezés leginkább a mintavastagság felén túl lép fel. A 8PE és a 4EP-4PE mintákban azon a részen rosszul tapadó rétegek voltak. Mintegy 40%-kal kisebb volt a károsodás azokban a próbatestekben, ahol az igénybe vett rétegekben EP-kezelt rétegek voltak (8EP, 4PE-4EP, 2EP-4PE-2EP). Ehhez képest további 22%-kal csökkent az elvált felület, ha a jól tapadó EP-rétegek a minta közepén helyezkednek el (2PE-4EP-2PE). Ezt azzal lehet

magyarázni, hogy a felületen elhelyezkedő, rosszul tapadó rétegek nagy energiát nyelnek el, itt mátrixtörés alakul ki, a szál és a mátrix viszonylag könnyen válik el egymástól. Azt így disszipált energia megnehezíti a nagyobb elválást. A minta közepén a jól tapadó EP-rétegek találhatók, amelyek még inkább akadályozzák a nagy felületű delaminálódás kialakulását.

A vizsgálatok azt mutatják, hogy tudatosan elhelyezett, rosszul tapadó szálrétegek elhelyezésével a laminátumok ütéssel szembeni érzékenysége és a delaminálódás mértéke jelentősen csökkenthető. A jól tapadó rétegeket a minta belsejében kell elhelyezni. A módszer előnye, hogy a jobb tulajdonságokat az ár növekedése nélkül lehet elérni.

Anyagában erősített vagy önerősítő hőre lágyuló műanyag

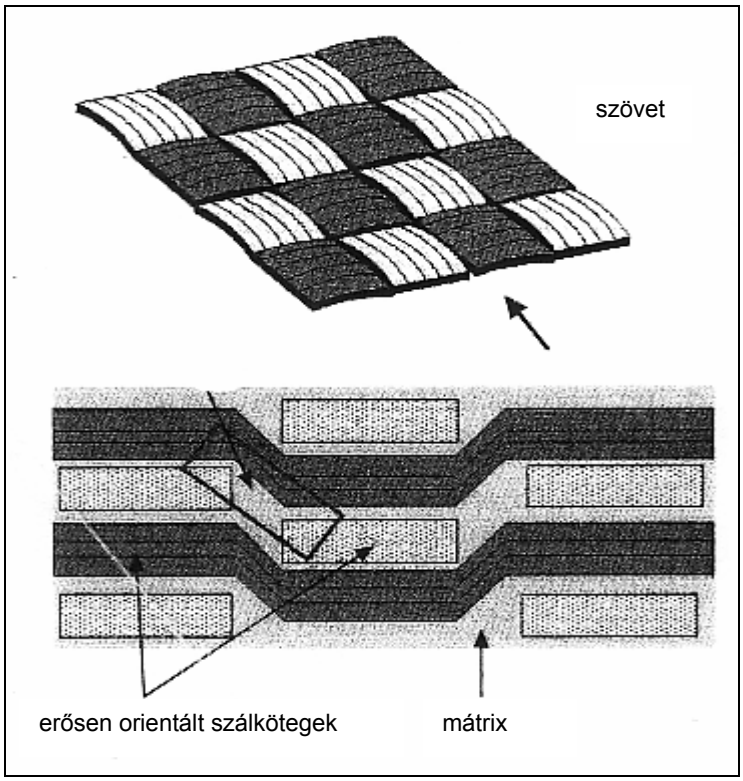
A jobb mechanikai tulajdonságok magukban ma már nem elegendőek, gondolni kell arra, hogy az életciklus lejárta után végül a terméket újra hasznosítani kell. Ez a gondolkodásmód sok iparágban érvényesül, különösen az autóiparban. Ez nagy lehetőségeket kínál az anyagukban erősített vagy önerősített polipropilénszerkezeteknek (pl. a British Petrol cégnél gyártott Curv márkanevű termékeknek), amelyeknek kicsi a sűrűsége és kiegyensúlyozott a tulajdonságprofilja.

A szokásos, szállal erősített hőre lágyuló műanyagokba legtöbbször üvegszálat vagy természetes növényi rostot építenek be. Az anyagukban erősített polipropilénrendszerekben az erősítést erősen nyújtott (orientált) polipropilénszálakkal végzik. Ez a viszonylag olcsó, jól orientálható, kedvező tulajdonságokkal rendelkező polimer ideális alapanyag az anyagukban erősített hőre lágyuló rendszerek számára.

Az anyagukban erősített vagy önerősített rendszerek erősítése a molekulák rendeződésére épít. A molekuláris és szupramolekuláris szerkezet kialakulása széles tartományban teszi lehetővé a tulajdonságok módosítását a részlegesen kristályos műanyagokban, és a folyamat a feldolgozási paraméterek megválasztásával jól kézben tartható. Az erős rendezettség az extrudált szál intenzív nyújtásával érhető el. Az orientáció irányában főként erős kovalens kötések működnek, ezért minél nagyobb mértékű a nyújtás, annál jobban javulnak a fizikai jellemzők (elsősorban a modulus, a szilárdság, de a hőállóság és a zsugorodás is).

Nagy felületű, lapszerű félkész formákat viszonylag könnyen lehet önerősített PP-ből készíteni meleg sajtolással. Ez az eljárás természetesen eltér a szokásos sajtolástól, ezért nevezik kompaktálásnak vagy konszolidációnak is. A szabadalmaztatott eljárás egy majdnem 10 éves kutatás eredménye, amelyet a Leeds-i Egyetemen értek el. Az eljárás alapanyaga egy erősen orientált, hőre lágyuló szálkötegekből készült szövet, amelynek rétegeit megfelelően választott nyomás és hőmérséklet segítségével „konszolidálják”. A félkész

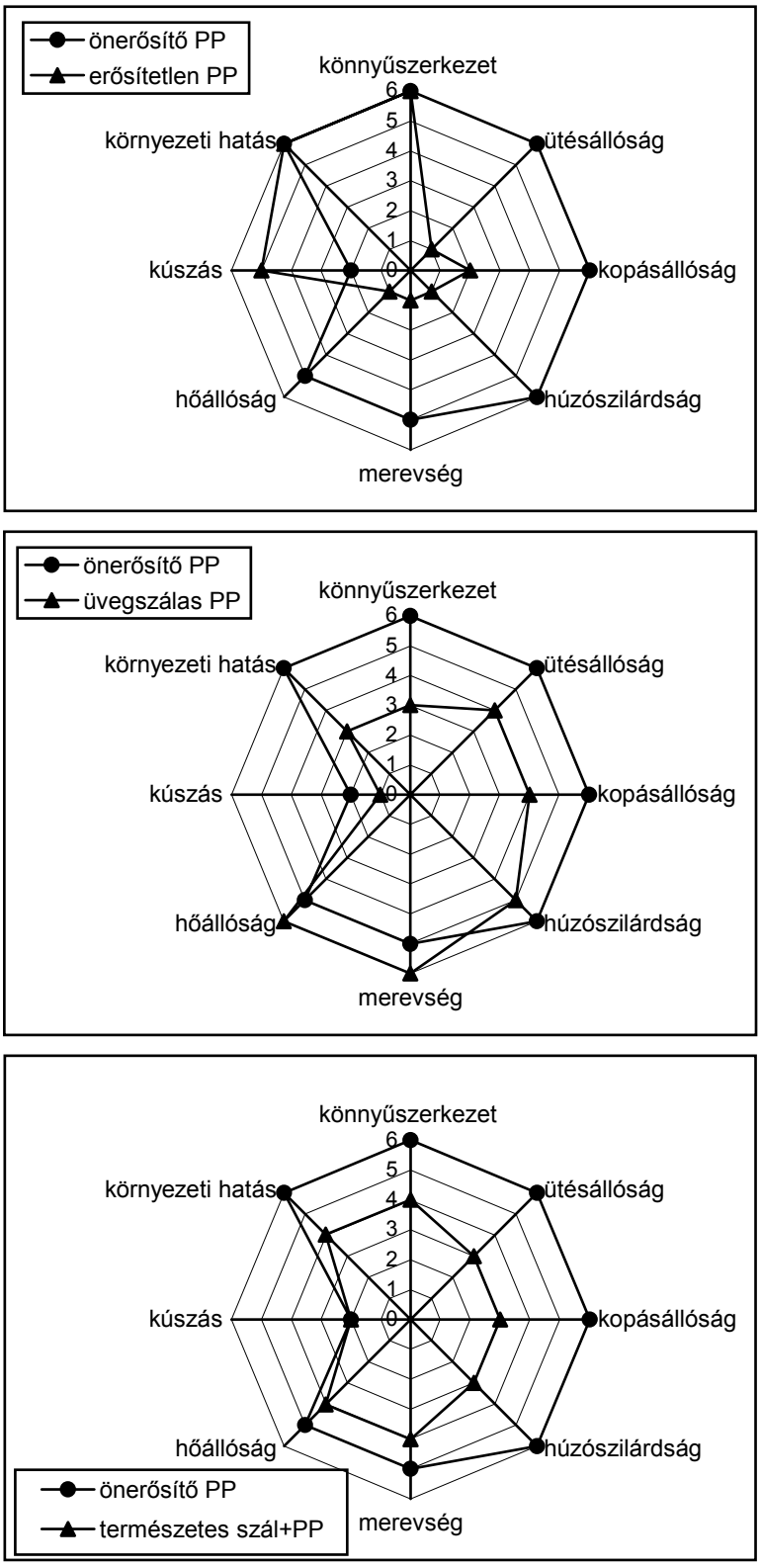
termék vastagsága az alkalmazott rétegek számától függ. A kompaktálás vagy konszolidáció során a kötegek felülete megolvad, ebből alakul ki a mátrix, majd a szerkezet a szabályozott hűtés során megszilárdul *(2. ábra).* Az eljárás során a szálak orientációja megmarad, ezért a végtermék mechanikai tulajdonságai javulnak az orientálatlan polipropiléneéhez képest. Az erősítőszálak legegyszerűbb esetben 0°/90°-os szögben helyezkednek el (ún. bidirekcionális szerkezet). A minták elektronmikroszkópos vizsgálata egyértelműen mutatja a szálak részleges megolvadását, de az anyag nagyobb része az eredeti állapotában marad, ez okozza a jó anyagi jellemzőket.



2. ábra A mátrix és a szálak részleges megolvadása a sajtolt próbatestben

Az anyagukban erősített rendszerek előnyei

Az anyagukban erősített rendszerek előnyei között említhető a nagy teljesítőképesség, a sokoldalú alkalmazhatóság és az egyszerű feldolgozhatóság. Az erősítetlen műanyagokéhoz képest többszörösére javulnak a mechanikai jellemzők és a hagyományos erősített műanyagokénál sokkal jobb lesz az ütésállóság. Mivel az önerősített termékek gyakorlatilag egyféle anyagból épülnek fel, egyszerű az újrafeldolgozásuk, ami a környezeti kérdésekre egyre inkább odafigyelő világunkban nagy előny. A *3. ábra* az erősítetlen PP-vel, az



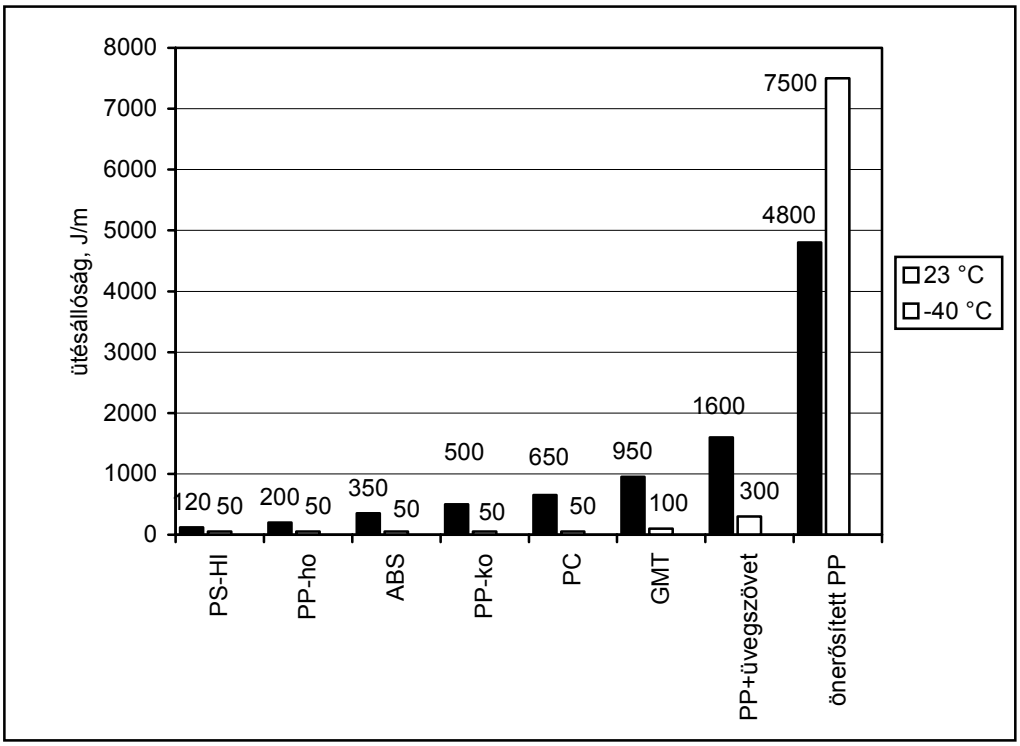
3. ábra Az önerősítő PP tulajdonságai az erősítetlen és az üvegszállal, ill. természetes szállal erősített PP-éval összehasonlítva

üvegszállal és a természetes szállal erősített PP-vel hasonlítja össze az anyagában erősített PP tulajdonságait. A erősítetlen műanyaghoz képest jelentős javulás mutatkozik a szakítószilárdságban, a merevségben és a hőállóságban. Az üvegszálas polipropilénnel szemben előnyös a kisebb sűrűség és az egyszerűbb újrafeldolgozhatóság. Emellett kisebb az energiafelhasználás és a feldolgozóberendezések, valamint a szerszámok alacsonyabb ára. A nagyobb ütésállóság, különösen az alacsony hőmérsékleten mért ütésállóság is az anyagukban erősített típusok mellett szól.

A polipropilén vonzó tulajdonsága a kis sűrűség (0,92 g/cm^3), a nagy szilárdság, a jó vegyszerállóság és kis vetemedés. Az üvegszállal erősített PP-hez képest az anyagában erősített PP-vel 20–30%-os tömegcsökkenés érhető el. A kiegyenlített tulajdonságprofilnak köszönhetően a falvastagságok is 20–30%-kal mérsékelhetők, ami a késztermékben már kb. 50%-os tömegcsökkentést hozhat. Az egyenletes száleloszlás miatt az anyagában erősített PP anyagtulajdonságainak ingadozása nagyon csekély, ezért az előírt paraméterek viszonylag könnyen betarthatók. A fedelek és más autóalkatrészek gyártásakor azonban a könnyűszerkezetes építésmód mellett sem szabad a biztonsági szempontokat elhanyagolni. A jövőbeni alkatrészeknek egyszerre kell könnyebbnek és biztonságosabbnak lenni. Az ütésszerű terheléskor a kompozitnak úgy kell felvennie az energia nagy részét, hogy közben ne forgácsolódjék és ne képződjenek szilánkok. Ezt a hagyományos kompozitokban csak végtelen szálas erősítés (pl. szövet) alkalmazásával lehet elérni, ami azonban növeli a felhasznált anyagmennyiséget és megnehezíti az újrafelhasználást. Az anyagukban erősített hőre lágyuló anyagok még alacsony hőmérsékleten sem törnek szilánkosan. A *4. ábra* néhány szerkezeti anyag szobahőmérsékleten és alacsony hőmérsékleten mért ütésállóságát hasonlítja össze, amiből látszik, hogy már szobahőmérsékleten is kiemelkedő az anyagában erősített polipropilén, és ez az előny még hangsúlyosabbá válik –40 °C-on. Az anyagában erősített PP ütésállósága nő a csökkenő hőmérséklettel, ami elég meglepő, de ez szavatolja azt, hogy még hidegben se következik be szilánkos törés. Az anyagában erősített műanyagból készült darabok felülete jó minőségű és nem vetemedik, ami a szokásos hőre lágyuló anyagokra vagy a hagyományos szálerősítésű anyagokra nem mindig jellemző.

Az anyagában erősített polipropilén felhasználása

Az önerősítő anyagok jól alkalmazhatók az autógyártásban, pl. csomagtartófedélként, csomagtartóbélésként, ajtóbélésként, de különféle gépfedelek, biztonsági elemek, sport- és védelmi felszerelések gyártásához is. Készíthető belőlük habbetétes vagy méhsejt szerkezetű szendvicslemez is, amely nagyon merev és ütésálló. A szendvicsszerkezetekben az anyagában erősített fedőréteg és a szendvicsmag közti kapcsolat a feldolgozás során alakul ki.



4. ábra Az önerősített PP ütésállósága szobahőmérsékleten és -40 °C-on más műanyagok ütésállóságával összehasonlítva

Környezetvédelmi szempontok

Legegyszerűbben a tiszta műanyagból készült termékek anyaga hasznosítható újra a termék elhasználódása után. A polipropilén kémiai és fizikai szerkezeténél fogva különösen alkalmas az újrafeldolgozásra. Az anyagában történő újrafeldolgozás azt jelenti, hogy a használt PP-termékekből, illetve a gyártási selejtből és hulladékból új termékeket lehet előállítani. Ez akkor is igaz, ha a PP textilbetétként vagy habként is jelen van, amint az az autóipari alkalmazásokban gyakran előfordul. Az anyagkiválasztásnál természetesen az elsődleges szempontot a fizikai jellemzők jelentik, az újrafeldolgozhatóság csak másodlagos, de fontos szempont. Ezen a téren az anyagában erősített hőre lágyuló műanyagok egyfajta átmenetet képviselnek az izotróp polimerek és a szálerősítésű műanyagok között. Végső soron minden műanyag feldolgozható újra, csak kérdés, hogy az ún. másodnyersanyagból készített termék mire használható, és milyen bonyolult a hasznosítási technológia. Az anyagában erősített műanyagok hozzájárulhatnak ahhoz, hogy viszonylag egyszerű módszerekkel, viszonylag kis értékcsökkenés mellett dolgozhassák fel a használt vagy hulladékelemeket, vagyis gazdaságilag is vonzóvá tegyék az újrahasznosítást.

Az anyagukban erősített hőre lágyuló műanyagok autóipari felhasználásában az egész élettartamukra vonatkozó ökológiai egyenleg is kedvezőbb, mint az üvegszállal vagy a természetes szállal erősített anyagoké. Ennek számításakor figyelembe kell venni a nyersanyag, a félkész termék és a késztermék előállítását, a termék tömegét (ami a gépkocsi fogyasztását befolyásolja) és újrahasznosíthatóságát, és ezekből kiderül, hogy az anyagukban erősített rendszerek előnyösebbek a hagyományos szálerősítésű anyagoknál.

(Bánhegyiné Dr. Tóth Ágnes)

Kessler, A.; Bledzki, A. K.; Frenzel, H.: Die Mischung macht's. = Kunststoffe, 92. k. 8. sz. 2002. p. 69–71.

Klimke, J.: Starker Verbund. = Kunststoffe, 92. k. 9. sz. 2002. p. 45–49.

HÍREK

Páncélozott pilótafülke

A 2001. szeptember 11-i tragédia óta az amerikai szövetségi repülési hivatal különleges előnyben részesíti a pilótafülkék biztonsági kérdéseit. Ennek eredménye, hogy 2003. április 9-ig az amerikai pilótafülkék ajtaját – hiteles bizonyítvánnyal igazoltan – golyóállóvá kell tenni. A polgári repülés szervezetének tagjai (187 ország) ezt az előírást 2003 novemberéig érvényesítik.

Az első golyóálló ajtót Dyneema szállal (gyártja DSM) erősített anyagból a repülőgépek belső berendezéseit gyártó legnagyobb cég, a C&D Aerospace (Kalifornia) tevezte. Az ultranagy molekulatömegű PE tökéletesen megfelel a szerkezeti, ballisztikai és a kis tömegre vonatkozó követelményeknek. A Dyneema szál tömegarányosan 15-ször szilárdabb, mint az acél, és már néhány éve használják az autóiparban az utasok védelmére.

A C&D szerződést kötött a legnagyobb gépgyártókkal, többek között az európai Fokker, az AIM Aviation és Fairchild Dornier céggel az ajtók szállítására.

(Macplas International, 2002. 4. sz. nov. p. 61.)

EGYÉB IRODALOM

Drei Varianten für Mehrfachanspritzung. (Három változat a többkomponensű fröccsöntésre.) = Kunststoffberater, 47. k. 10. sz. 2002. p. 31.

Politejsav palack élelmiszercsomagoláshoz

A Cargill Dow LLC cég fröccsöntött előformából nyújtva–fúvással előállított politejsav (PLA) palackját élelmiszer-csomagolásra fejlesztette ki. A palack címkéje is biológiailag lebomló polimerből készül, és fejlesztés alatt áll a záróelem kidolgozása. A termék európai bevezetését 2003 elejére tervezik, egyelőre záróelem nélkül. A PLA-ból készül palack jól bevált minőségüket rövid ideig megőrző termékek, pl. tejtermékek forgalmazásához. A Carbill Dow LLC cég "Természetes termék természetes csomagolásban" jelszóval kívánja megkedveltetni az új csomagolóeszközt. A PLA alapanyaga kukoricakeményítő, amelyből fermentációval állítják elő a polimert. A használt palack a szerves hulladékokkal együtt komposztálható.

A palackgyártáshoz a Nature Works PLA 700D jelű polimert fejlesztették ki. Az alapanyag a feldolgozás során víztiszta, átlátszó marad, fizikai tulajdonságai nem változnak. Az ömledék gyenge szilárdsága miatt a PLA 700D típus extrúziós fúvóformázásra nem alkalmas. Alacsony olvadáspontja (102 °C) következtében energia takarítható meg a PET-hez képest, amely 135 °C-on ömlik meg. Mivel a kész palack vízgőzáteresztő képessége a PET palackénak kb. tízszerese, elsősorban rövid ideig eltartható és csekély víztartalmú termékekhez (pl. étolajhoz) ajánlják. Bár a gyorsan romló tejtermékeknek nagy a víztartalma, ezeket a termékeket rendszerint hűtve tárolják, ami csökkenti a veszteséget. A gyenge vízgőz- és gázzáró képesség javítására a cégnek többféle elképzelése van. Ezek közé tartozik a palack bevonása különböző záróréteggel és a koinjektálás jó záróképességű műanyaggal.

Az üreges testek fejlesztése mellett jó eredményt értek el a fóliagyártásban is. A fóliából kétirányban nyújtott címkét, a teljes palack felületét beborító és nyomásra tapadó címkét lehet előállítani. A záróelemek vizsgálatakor azt tapasztalták, hogy csavaráskor eltörnek A PLA gyenge nyúlását úgy próbálják javítani, hogy jobban nyúló, ugyancsak biológiailag lebomló polimert (pl. az Eastman Chemical és a BASF cég biológiailag lebomló kopoliészterét) kevernek hozzá.

(Plastics Technology, 48. k. 9. sz. 2002. p. 21.)

EGYÉB IRODALOM

Mit zwei Materialien umspritzen. (Két anyaggal körülfröccsönteni.) = Kunststoffberater, 47. k. 10. sz. 2002. p. 42.

Haberstroh, E.; Capellmann, R.: Rheologische Charakterisierung von Elastomeren in Scherung und Dehnung. (Elasztomerek reológiai tulajdonságai nyírás és nyúlás közben.) = Gummi Fasern Kunststoffe, 55. k. 10. sz. 2002. p. 647–651.