

Szálerősítésű műanyagok piaca, fejlesztése és gyakorlati alkalmazásai

A szálerősítésű műanyagok mátrixa között hőre lágyuló és hőre keményedő műanyagokat egyaránt megtalálunk. Ezeknek a kompozitoknak rendkívül jó tulajdonságaik mellett a súlycsökkentés is előnyeik közé tartozik. Az alábbiakban ismertetett példák is ezt támasztják alá. Szálerősítésű műanyag tárgyak 3D nyomtatását is megoldották.

Tárgyszavak: szálerősítésű műanyagok; műanyag-alkalmazás; piaci adatok; újrahasznosítás.

A szálerősítésű műanyagok piaca

A szálerősítésű műanyagok (németül: GFK, angolul: FRP) gyártóinak és alkalmazóinak elégedettségét mutatja, hogy 2019-ben az ilyen cégek vezetőinek 88%-a jónak, illetve nagyon jónak értékelték saját üzleti lehetőségeiket. Bár ezen belül a német cégek kevésbé (csak 69%) látják biztatónak a jövőt. Ez nyilván azzal van összefüggésben, hogy míg Ázsiában és Európában is nő az erősített műanyagok gyártása, addig Európa részesedése a világpiacon csökken.

Hosszú idők óta lendületesen nő a hőre keményedő műanyagkompozitok felhasználása is. Könnyű súlyuknak, jó mechanikai tulajdonságaiknak, korrózióval szembeni ellenállásuknak köszönhetően sok területen már évtizedekkel ezelőtt áttörtek, és folyamatosan terjednek. Ilyen területek a hajóépítés, a tartályok, sporteszközök készítése. Az infrastruktúrát, az építőipart tekintve, a szélerőműveknél a szálerősítésű kompozit a standard, de számos területen még hátravan a tervezők meggyőzése a kompozitok tartósságáról és a tervezői szabadságról, ami velük elérhető. A legnagyobb növekedési potenciált ma az autóipar jelenti, ahol a kompozitok alkalmazásának fő kérdése a tömegtermeléshez szükséges termelékenység, a megfelelően rövid ciklusidő elérése.

A piacot továbbra is az üvegszállal erősített műanyagok uralják. Ezek termelésének éves növekedése 2% volt 2017-ben. Az üvegszálal műanyagok több mint kétharmadát a közlekedési eszközökben és az infrastruktúrában használták fel. A szálerősítésű műanyagok között az egyelőre kisebb részarányt képviselő szénszálal műanyagok fejlődnek a legdinamikusabban. A szénszál-erősítésű kompozitoknál a repülőgép- és az űripar használja fel az összes mennyiség 36%-át. A második helyen a szélerőművek gyártása áll, ahol főleg a vastagabb, ún. nehéz kábeleket (heavy tow) igénylik. Az autóipari felhasználás 2018-ban 24%-ot tett ki, de ez a jövőben várhatóan jelentősen nőni fog a feldolgozási technológia fejlesztése nyomán.

Az érdeklődés növekedése a kapacitások növelésére ösztönözte a szénszálal gyártóit. *2018-ra a világ szénszálgyártó kapacitása elérte a 150 000 tonnát, miközben a felhasználás*

ennél egyelőre kisebb. A világ legnagyobb szénszálgártója a japán Toray, amely a magyarországi gyártóüzemmel is rendelkező amerikai Zoltek cég megvásárlásával erősítette meg vezető helyét. További nagy szénszálgártók: SGL, Mitsubishi, Toho Tenax/Teijin, Hexcel, Formosa Plastics, Solvay. Növekedést a következő években főleg a kisebb gyártók terveznek, köztük a török DowAksa, a dél-koreai Hyosung és néhány kínai gyártó.

A termoplasztikus mátrixú erősített műanyagok felhasználása könnyű feldolgozhatóságuknak, recikálhatóságuknak és más előnyös tulajdonságaiknak köszönhetően folyamatosan nő. Az üvegszál-erősítésű hőre lágyuló műanyagok felhasználása bőven az átlag felett, 5%-kal nő évente. Az üvegszál-erősítésű műanyagok között a legnagyobb mértékben a végtelen szálal erősített termoplasztok, az ún. „szerves bádogok” növekednek. A szénszállal történő erősítés esetén gyakran használják mátrixként a nagyobb teljesítményű polimereket, így például a poliamidokat, a PEEK-t, stb. Az üvegszál-erősítésű műanyagból készült termékeknél igen gyakran kritikus kérdés a felület minősége. Különböző speciális innovatív technológiákkal igyekeznek egy lépésben – utólagos lakkozás nélkül – elérni a kívánt felületi minőséget.

Az üvegszálás csöveknél – főleg a nagy átmérőjűeknél – nagy növekedést vártak, de itt az üvegszálás műanyagokat egyre inkább más anyagokkal helyettesítik. Továbbra is fontos az üvegszál-erősítésű műanyag a vegyiparban használatos berendezések, főleg a tartályok gyártásánál jó korrózióállóságuk, szigetelő tulajdonságaik alapján.

Fejlesztési irányok a szálerősítésű műanyagoknál

A hőre keményedő kompozitok elterjedésének, piaci térhódításának dinamikájában több kritikus tényező játszik szerepet. Első a fenntarthatósági és környezetvédelmi szabályozás, amely megkerülhetetlenné teszi a kompozitok alkalmazását a hagyományos anyagok (acél, fa, beton és kő) helyett, de ugyanakkor nehezíti is, hiszen több előírást egyelőre nem elégítenek ki a kompozitok. A kompozitoknál például – szemben a termoplasztokkal – nincs megnyugtatóan megoldva a recikálás, a különböző hulladékok újrahasznosítása. A gazdaságosság szempontjából a feldolgozási technológiák termelékenysége, sebessége a legfontosabb, és ettől függ, hogy mikor és milyen ütemben fogják meghódítani a hőre keményedő kompozitok az autópárt. Valamennyi kritikus tényező szoros összefüggésben van a kompozitok kémiaiával.

A kompozitkémiahoz kínál fenntartható megoldásokat a holland Nouryon cég (korábban AkzoNobel Speciality Chemicals). Utóbbi években a fejlesztési tevékenységüket nagyban befolyásolta az EU Reach vegyi anyag szabályozása. Újraértékelték termékeiket és az új szempontok szerint alakították ki termékválasztékukat. Így például új összetételű peroxid alapú katalizátort fejlesztettek *Perkadox GB-50* néven. Ez az anyag a telítetlen poliészter és az akrilgyanták térhálósítására szolgál. 80 °C alatti hőmérsékleten tercier aminnal együtt használják, 80 °C felett önmagában is használható. Egy másik fejlesztési feladat a telítetlen poliésztergyantáknál használt kobaltot tartalmazó katalizátorok kiváltása. A hagyományosan használt kobalt vegyület ugyanis a reprodukciós szervekre ható mérgeknek bizonyult és vizsgálgják a rákkeltő hatását is.

Több évvel ezelőtt vezette be az AkzoNobel Speciality Chemicals a színváltó vörös indikátort tartalmazó *Vanishing Red* szerves peroxidot, hogy pontosan követni lehessen a térhálósodás folyamatát a telítetlen poliésztergyantáknál anélkül, hogy az indikátor színe megmaradjon a késztermékben. A legutóbbi JEC World kiállításon a Nouryon a *Butanox M-*

50 *Vanishing Red* peroxid új változatát mutatta be, amely a korábbinál kevésbé kockázatos oldószert tartalmaz, és így biztonságosabb az eredeti teljesítmény mellett.

Az utóbbi évek fontos fejlesztési területe a nagy, több négyzetméter felületű tárgyak előállítása a *végtelenszállal erősített ún. szerves bádógok* felhasználásával. Az előzetesen kialakított erősítő elemeket beépítve, erősített termoplasztokkal alakítják ki a kívánt formát, és így tudnak megfelelő szilárdságú elemeket megfelelő termelékenységgel előállítani. Ezzel az ún. *One-shot hibrid eljárással* pl. homloklemezeket, tartószerkezeteket állítanak elő sikeresen. Jól használhatók a végtelen szállal erősített unidirekcionális profilok is a szerkezetek lokális erősítésére a várható terhelés figyelembe vételével.

A műanyagtermékek gyártásában is új lehetőségeket nyit meg az ún. *additív gyártás*, népszerűbb nevén a *3D nyomtatás*. A szerszámköltség elmaradása, és ezáltal a darabszám csökkentése felár nélkül, és az elérhető formák változatossága rövid idő alatt keresetté tette ezt az eljárást. A 3D nyomtatásban gyakorlatilag csak a termoplasztokat használják, a duroplast ilyen feldolgozása kivétel. Az üvegszál és a szénszál, mint erősítés természetesen szintén beépült a 3D eljárásokba. A jó mechanikai tulajdonságok elérése érdekében a szálat végtelen szálként – rendszerint polimerrel előimpregnálva – a mátrixanyaggal együtt vezetik a nyomtató fejhez, de lehet a mátrixban is rövid erősítő szál. Nagy, 50% körüli száltartalom eléréséhez a *Direct-Energy-Deposition (DED)* eljárást alkalmazzák, amelyben a lerakás, vagyis a nyomtatás pillanatában mind az előimpregnált fonalköteget, mind a mátrixot lézerrel megolvasztják és így „in situ” hozzák létre a kompozitot. Az 1. táblázat öt cég eljárását mutatja be szálerősítésű műanyag tárgyak 3D nyomtatással történő előállítására.

1. táblázat

3D nyomtatással előállított szálerősítésű műanyag tárgyak jellemzői

Cég	Markforged	Cead	9T labs	Anisoprint	Arevo
Megnevezés	X7	CFAM* Prime	AFT*	Anisoprint Composer/CFC*	DED*
Elv	előimpregnált szálköteg és a mátrix lerakása	mátrix olvadék és a szálköteg a fűvókában	végtelen szál és mátrix lerakása	duroplastba ágyazott szál és olvasztott mátrix	előimpregnált szálköteg és mátrix lézeres megolvasztása
Száltípus*	CF, AF, GF	CF, GF	CF	CF, BF	CF
Mátrix*	szénszálal PA	bármilyen, főleg szálerősítésű	PA12, PEI, PEKK	termoplaszt 270°C alatti op	PEEK
Szálköteg lerakása	síkbeli	síkbeli vagy 6-tengelyű robot	síkbeli	síkbeli	multiaxiális 6-tengelyű robot
Száltartalom	n.a.	20-50%	>50%	25%	>50%
Üregek	n.a.	n.a.	<2%	kb.2%	<1%
Méret, mm ³	330x270x200	4000x2000x1500	300x300x250	297x210x145	1200x1200x1000

Rövidítések*:

CFAM: Continuous Fiber Additive Manufacturing; AFT: Additive Fusion Technology; CFC: Composite Fiber Coextrusion.

Szálak: CF: szénszál; GF: üvegszál; AF: Aramidzál; BF: bazaltszál.

Mátrix: PEI: poli(éter-imid); PEKK: poli(éter-ke-ton-ke-ton); PEEK: poli(éter-éter-ke-ton).

A kompozitfejlesztések talán legfontosabb területe a hulladékok újrahasznosításának megoldása. Viszonylag új terület az elhasználadott, vagy más ok miatt keletkezett hulladék kezelése a szélerőművek szálerősítésű lapátjainál. Németországban az így keletkezett mennyiség 40 000 tonna évenként. Ez jelenleg elsősorban üvegszál-erősítésű kompozit. Az üvegszál-as kompozitoknál a hulladékhasznosítás részben az égetés, de a műanyagiparon kívül más lehetőség is van. A felaprított, illetve őrölt üvegszálás kompozithulladékot a cementipar sikeresen használja a klinkertégla előállításához. Az újrahasznosítás másik lehetősége az is, hogy a szálat tartalmazó kompozitórleményt friss poliésztergyantával itatják át, és különböző eljárásokkal (prézelés, öntés, stb.) új termékeket állítanak elő.

A szénszálás kompozitoknál a hulladék ma még elsősorban a gyártás közbeni hulladékokat jelenti, de a jövőbeni piaci növekedést a szigorú előírások miatt a használat utáni (End-of-Life) hulladék kérdése is befolyásolja. A szénszálak magas ára miatt a szénszálás hulladékoknál a szénszálak megőrzése a követelmény. Ezt úgy érik el, hogy a műanyagmátrixot oxigén kizárása mellett égetik. A pirolízis után visszamaradó szénszálakat vlies formában rögzítik, esetleg más szálakkal keverve, és így használják, pl. hőszigetelésre. A folyamatban nagyon megrövidült szálak hőre lágyuló műanyagok erősítésére még alkalmasak.

Néhány gyakorlati példa kompozitok alkalmazására

Az európai kompozitipar képviselői évente a Composites Europe kiállítással párhuzamos ICC (International Composites Conference) konferencián mutatják be eredményeiket.

A poliolefineket gyártó Borealis a Magna International cég Tier1 beszállítóval közösen új könnyűsúlyú csomagtartó elemet fejlesztett ki. A korábban használt háromrétegű megoldást fejlesztették tovább. Ultrakönnyű csomagtartót alkottak, amelyben a tartó szerkezetet 40% szénszálat tartalmazó PP kompaund, a *Fibermod Carbon L201SY* képezi, a külső panelt pedig a 10% szénszállal erősített *Fibermod Carbon L102SY*-ből gyártják. A Borealis hosszú üvegszállal erősített PP-ből (LGF-PP) betonöntő szerszámokat is gyárt. A 15–40 cm vastagú szerszámfalnak bírnia kell a folyékony beton 80 kN/m² nyomását. Az LGF-PP betonöntő szerszámok lényegesen kisebb súlyúak, mint a hagyományos acélból és fából készült szerszámok.

A Ford Motor Company a Gestamp autóalkatrész gyártóval és a Warwick Egyetemmel közös projektben fejlesztett ki egy felfüggesztésre szolgáló hibrid lemezes csuklót acél helyett acélbetéttel erősített kompozitból. A szerkezet súlya a fejlesztés eredményeképpen 6,15 kg-ról 3,98 kg-ra csökkent. A sikerhez nem egyszerűen az alapanyag megváltoztatása kellett. Az eredetileg több kisebb részből összeszerelt acél csuklót teljesen áttervezték és a technológia során egy lépésben körülöntik az acélbetétet. A kompozit egyrészt egy „kváziizotróp”, azaz biaxiális és unidirekcionalisan lerakott végtelen szénszállal erősített epoxid prepregből, másrészt egy rövid vágott szénszállal, erősített vinil-észter kompaundból áll. Az öntéssel történő formázást egy 1500 tonnás Engel *v-Duo* vertikális gépen végezték. Az elért ciklusidő 5 perc alatt van, ami már megfelel a szériagyártáshoz. Az új hibrid szerkezet kielégítette a mechanikai követelményeket, de az ára – főleg a szénszál magas ára miatt – egyelőre túl magas. Mivel nem számítanak a szénszál árának gyors csökkenésére, foglalkoznak más polimermátrixokkal is.

Európa legnagyobb motorkerékpár gyártója, az ausztriai KTM a motort védő lemezt gyártja szénszálás vinil-észter kompozitból. A szerkezetet, amelybe elasztomer síneket integ-

rálnak, nagynyomású RTM eljárással gyártják 3 perces ciklusidővel. A kompozit védőlemez már nagy szériában gyártják, eddig 2500 darabot készítettek.

A német Edag Engineering termoplasztikus kompozitból – szénzál-erősítésű PA66-ból – alakította ki a BMW motorkerékpárok hátsó kerekének villa alakú lengő karját. A fejlesztés a német MAI Carbon Cluster „Hiras and handle” (a Hiras a német Hinterradschwing szó rövidítése) projektjének eredménye volt. A projektben részt vett a KraussMaffei Technologies, a szerszámgyártó Siebenwurst és a Fraunhofer IGCV (Institut für Gießerei-, Composite- und Verarbeitungstechnik) intézete. Korábban ezt az alkatrészt prepregből készítették, Az új megoldásnál a ciklusidő 75 másodperc, a feldolgozási költségek a korábbinál 80–90%-kal kisebbek, és a recikálhatóság is megoldott az újraolvasztással.

A Composites Europe kiállításon az autóipar számára számtalan új, kompozitos megoldást mutattak be a különböző standokon. A német szállkutató intézet, a stuttgarti DITF standján több szénzálás kompozitból készített nagyméretű elemet – egy habot is tartalmazó szénzálás kompozitrétegekből álló szendvics szerkezetű padlólemez és egy akkumulátordobozt mutattak be. Ezeket az intézet az EU támogatásával létrejött *Arena 2036* kutatási program *LeiFu (Lightweight function)* projektje keretében fejlesztette ki.

A Fraunhofer ICT (Institute for Chemical Technology) a *Smile (System-integrative multi-material lightweight)* EU projekt keretében fejlesztett új padlólemez, amelynek alapanyaga direkt eljárással előállított hosszú szál asztaltermoplaszt (D-LFT). A Chemnitzi Műegyetem a német *Merge* klaszter tagjaként fejlesztett hibrid keréktárcsát, amelynek alumínium magja mind a két oldalon műanyag borítást kapott: a belső oldalon CF60-PA6, a külsőn GF60-PA6 kompaundból, amelyekben a terhelés irányának megfelelő szálbetéteket is integráltak. Az új hibrid felni súlya 3,02 kg, míg az ugyanilyen acélfelni 7,9 kg, az alumínium felni pedig 6,03 kg.

Az amerikai Continental Structural Plastics (CSP), a Teijin csoport tagja, egy 9,7 kg súlyú szilikon tömítéssel ellátott akkumulátorházat mutatott be. A házat *Ashland BD 840V* vinilészter SMC lemezből öntötték, amely 40% 25 mm hosszú üvegszálat és 7% nanoagyagot tartalmazott. Ugyancsak akkumulátorházat állított ki az amerikai Hexion csoport, amelyet a *Cellobond J 6021X01* fenolgyantából állították elő vinilészter helyett a lángállóság fokozása érdekében.

Összeállította: Máthé Csabáné dr.

Bittmann, E.: Große Vielfalt und pragmatische Ideen = Kunststoffe, 109. k. 10. sz. 2019. p. 123–127.

Laird, K.: What's in store for the composites industry? = Plastics News Europe, 46. k. 2. sz. 2019. p. 13–14.

Vink, D.: Putting weight behind lightweight concepts and solutions = Plastics News Europe, 46. k. 2. sz. 2019. p. 14–16.