

A hőkezelés tulajdonságmódosító hatása bazaltszál erősítésű politejsav kompozit esetében

THE PROPERTY MODIFICATION EFFECT OF HEAT TREATMENT FOR BASALT FIBER REINFORCED POLYLACTIC ACID COMPOSITE

GONDA Bence, egyetemi hallgató¹
MÉSZÁROS László, PhD, egyetemi docens^{1,2}

¹Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Polimertechika Tanszék, 1111, Budapest, Műegyetem rkp. 3., T épület III. emelet, tel: 06-1-463-1056, fax: 06-1-463-1527, e-mail: meszaros@pt.bme.hu, www.pt.bme.hu

²MTA-BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3., T épület III. emelet, tel: 06-1-463-1056, fax: 06-1-463-1527, e-mail: meszaros@pt.bme.hu, www.pt.bme.hu/kutato

ABSTRACT

In this study we examined the effect of the basalt fiber as a reinforcement material on the properties of the polymer matrix. Since the poly(lactic acid) (PLA) is a material susceptible to post-crystallization and the presence of the basalt fiber can affect the crystallization of PLA, we have also tested specimens that have been subjected to heat treatment. After this, we examined the changes in mechanical and material properties. The fracture surfaces of the specimens used by the mechanical tests were analyzed by scanning electron microscopy (SEM). It has been found that the heat treatment will increase the crystalline ratio of each material, which correlates well with the mechanical properties obtained.

ÖSSZEFOGLALÓ

Kutatásunk során vizsgáltuk a bazaltszál, mint erősítőanyag hatását a polimer mátrix tulajdonságaira. Mivel a politejsav (PLA) utókrisztályosodásra hajlamos anyag, ráadásul a bazaltszál jelenléte hatással lehet a PLA kristályosodására, így vizsgáltunk olyan próbatesteket is, amelyeket hőkezelésnek is alávetettük. Ezek után vizsgáltuk a fellépő mechanikai és anyagszerkezeti tulajdonságváltozásokat. A mechanikai vizsgálatoknál kapott töretfelületeket pásztázó elektron mikroszkóp (SEM) segítségével elemeztük. Megállapítottuk, hogy a hőkezelés hatására megnő az egyes anyagok kristályos részaránya, ami jól korrelál a kapott mechanikai tulajdonságokkal.

Kulcsszavak: PLA, kompozit, hőkezelés, kristályos részarány, tulajdonságjavulás

1. BEVEZETÉS

A kifogyóban lévő kőolaj tartalékok és a mára már nagy méreteket öltő környezetszennyezés miatt egyre jobban előtérbe kerülnek a környezetbarát, fenntartható anyagok és feldolgozási technológiák, így egyre több kutató is foglalkozik bio-kompozitok fejlesztésével megújuló erőforrásból előállított anyagok használatával – mint például a különböző biopolimerek, természetes erősítőanyagok. Egyre többen törekednek manapság kiszorítani a kőolaj-alapú műanyagokat a mindennapokból, lecserélve azokat megújuló erőforrásból előállított polimerekre, polimer kompozitokra, hiszen a természetben fellelhető, illetve természetes anyagból előállított polimer/erősítőanyag párok is remek tulajdonságokkal rendelkeznek [1, 2].

Az elmúlt évtizedben a politejsav (PLA) felkeltette az ipar és a polimer kutató-fejlesztő csoportok érdeklődését, mivel ez lehetséges alternatívája a kőolaj alapú polimereknek. Esetében egy teljesen megújuló erőforrásból előállított, lebontható polimerről beszélünk, ami ígéretes tulajdonságokkal (pl. mechanikus és termikus tulajdonságok) rendelkezik [3, 4]. A PLA tulajdonságai hasonlóak, mint pár szintetikus tömegműanyagé. Húzószilárdsága 60-65 MPa, húzó rugalmassági modulusa pedig 3 GPa-ra tehető. Mindezek mellett kis deformáció tűréssel rendelkezik (szakadási nyúlása csupán 2-5%), ezért rideg anyagnak mondható, amit különböző lágyítószerkezt hozzáadásával lehet szívósabbá tenni. Lassú kristályosodása szintén hátránnyá mutatkozik meg. Ömledék állapotból nagy kristályos részarány csak lassú hűtéssel (<1°C/perc) és/vagy gőcképzők hozzáadásával érhető el, de mivel a PLA hajlamos utókrisztályosodásra is, ezért a késztermék utólagos hőkezelésével még nagyobb kristályos részarány érhető el. Ez azért fontos, mert a kristályos részarány növe-

lésével a termék hőalaktartása akár több mint kétszeresére is növelhető az amorf, 50-60°C-os PLA termékekéhez képest, valamint nagyobb kristályos részarány jobb mechanikai tulajdonságokat is eredményez [5].

A kutatás során egy olyan bio-kompozit fejlesztésére összpontosítottunk, amely alapanyagai 100%-ban fellelhetőek a természetben, vagy megújuló, természetes anyagból előállíthatók, valamint olyan tulajdonságokkal rendelkezik, ami vetekszik a szintetikus polimer kompozitokéval. Az anyagválasztás során ezért is esett a választásunk a megújuló erőforrásból előállított politejsavra (PLA), valamint a természetben megtalálható bazaltszállra. A szakirodalom alapján a bazaltszálnak az erősítő hatása mellett göcképző hatása is van, ami a politejsav esetében fontos tényező, hiszen kihasználva e két tulajdonságot szinergikus hatás várható, ami a mechanikai és a morfológiai tulajdonságokat egyaránt befolyásolja [6, 7].

2. FELHASZNÁLT ANYAG ÉS BEREDEZÉSEK

A kísérletekhez a NatureWorks LCC. cég által gyártott Ingeo™ Biopolymer 8052D típusú politejsavat használtunk, amelynek sűrűsége 1,24 g/cm³, üvegesedési és kristályolvadási hőmérséklete rendre 55-60 °C és 145-160 °C. Szál formájú erősítőanyagként a Kamenny Vek bazaltszál gyártó cég által forgalmazott KV02 típusú vágott bazaltszálat használtunk. A szálak átmérője 9-17 µm, hossza 3-6 mm. Az alapanyaggyártást az adalékanyag mentes politejsav granulátumok szárítása előzte meg (80 °C, 4 óra). A kompaundálást egy Collin Teach-Line ZK25T típusú ikercsigás extruderen végeztük el. Először tiszta PLA-ból hoztunk létre egy referencia anyagot – amely szemben a gyári PLA-val, a feldolgozás során ugyanúgy hősokknak lett kitéve, mint a kompozit anyag, így az eredmények kiértékelésénél tisztább képet kapunk az anyag tulajdonságának változásairól –, amit a bazaltszállal erősített politejsav kompaundálása követett (PLA+BF). Az egyes anyagok aránya 70-30 m/m% a politejsav javára. Az extrudercsiga fordulatszáma a tiszta PLA esetében 10 1/perc, a kompozit anyag esetében 25 1/perc volt. A tesztekhez használt próbatesteket az EN ISO 527-es szabványban leírt, szakítóvizsgálathoz használt minták alapján fröccsöntöttük, szabványos méretei 150x10x4 mm. A fröccsöntő gép típusa: Demag IntElect 50/330-100, L/D aránya 20, csigaátmérője 25 mm. Az anyagok maximálisan elérhető kristályos részarányainak kimutatása érdekében a fröccsöntött próbatesteket hőkezelésnek is alávetettük (80 °C, 2 óra).

A mechanikus vizsgálatok előtt a létrehozott anyagokat és a leggyártott próbatesteket – hőkezelés nélkül és hőkezelt egyaránt – differenciális pásztázó kalorimetriának (TA Instruments DSC Q2000 típus) vetettük alá, ahogy megkapjuk az anyagok kristályos részarányát (fűt-hűt-fűt program, 5 °C/perc fűtés és hűtés, 0-200 °C-os vizsgálati tartomány). A vizsgálat N₂ atmoszférában történt (50 ml/perc). A szakítóvizsgálatot egy Zwick Z005 univerzális szakítógépen végeztük. A befogási hossz 100 mm és a keresztfej elmozdulási sebessége PLA esetében 5 mm/perc, kompozit esetében 2 mm/perc volt. A szakított próbatestek töretfelületét JEOL JSM 6380LA (Jeol Ltd.) típusú elektronmikroszkóp segítségével elemeztük.

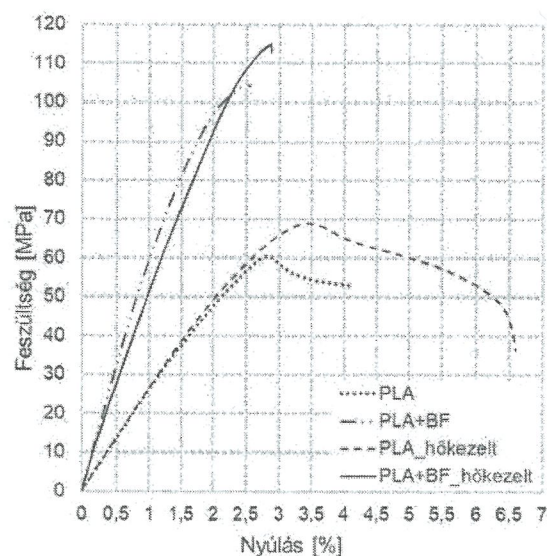
3. AZ EREDMÉNYEK KIÉRTÉKELÉSE

A vizsgálatokat a DSC vizsgálattal kezdtük, amit elvégeztünk a fröccsöntött próbatesteken és a hőkezelt fröccsöntött próbatesteken egyaránt. Az vizsgálat eredményeiből meghatároztuk az egyes anyagokban létrejött kristályos részarány nagyságát. A kristályos részarányt a következő (1)-es egyenlettel határoztuk meg:

$$X = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_f \cdot (1 - \alpha)} \cdot 100 [\%] \quad (2)$$

Az egyenletben a $\Delta H_f = 93,1$ J/g a 100% kristályos PLA olvadáshője, az α (-) a bazaltszál tömegaránya, ΔH_m az anyag mért olvadáshője, X pedig a számított kristályos részarány [8]. Eredményként azt kaptuk, hogy a hőkezelés nélküli esetben a tisztán PLA anyagból készült próbatest kristályos részaránya 31,2%, míg a bazaltszállal erősített kompozit kristályos részaránya 32,9% volt, tehát a szakirodalomban tapasztalt göcképző hatása a bazaltszálnak itt is megjelent. A hőkezelt próbatesteknél is hasonló változást tapasztaltunk: a kompozit anyag kristályos részaránya 2,6%-kal nagyobb, mint a PLA-ból készített hőkezelt próbatesté. Ez a javulás a hőkezelés és a göcképzés együttes hatásának tudható be.

Szakítóvizsgálattal meghatároztuk a húzószilárdságot, a húzó rugalmassági modulust és a szakadási nyúlást. Az anyagokra jellemző szakítógörbék láthatóak az 1. ábrán, valamint számszerűsítve a mért adatok az 1. táblázatban láthatóak.



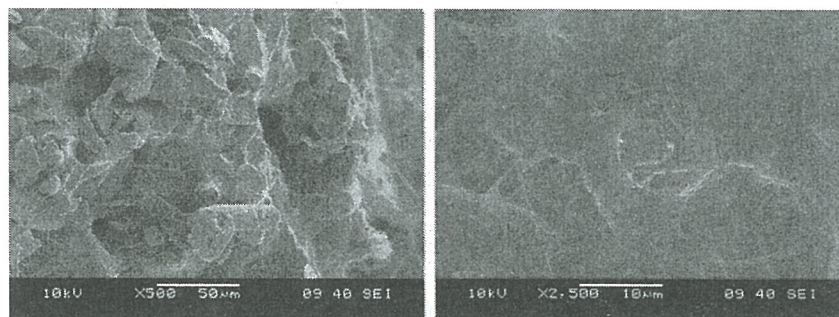
1. ábra
Próbatestek szakítógörbéi

1. táblázat. Az anyagok mechanikai tulajdonságai

Anyag	Szakítószilárdság [MPa]	Rugalmassági modulus [MPa]	Szakadási nyúlás [%]
PLA	$60,0 \pm 0,6$	3002 ± 13	$4,4 \pm 0,5$
PLA+BF	$103,8 \pm 1,6$	7199 ± 143	$2,4 \pm 0,1$
PLA hőkezelt	$66,0 \pm 0,94$	2830 ± 51	$5,68 \pm 1,09$
PLA+BF hőkezelt	$113,3 \pm 5,55$	6385 ± 603	$2,48 \pm 0,24$

Mint az jól látható, a bazaltszál hozzáadásával jelentősen javultak a mechanikai tulajdonságok: hőkezelés nélküli esetben a húzószilárdsága 1,7-szeresére, a húzó rugalmassági modulusa pedig 2,4-szeresére nőtt a referenciaanyagéhoz képest. Azonban mivel egy merevebb kompozitról van szó, az elvárásoknak megfelelően lecsökkent a szakadási nyúlása majdnem a referencia anyag szakadási nyúlásának felére. A szakítóvizsgálatot a hőkezelt próbatesteken is elvégeztük és azt tapasztaltuk, hogy az egyes anyagok szakítószilárdsága a hőkezelés miatt hozzávetőlegesen 10%-kal megnőtt. Ezzel ellentétben a rugalmassági modulusuk lecsökkent a nem hőkezelt próbatestekéhez képest, a szakadási nyúlásuk a hőkezelés hatására viszont kis mértékben megnőtt.

A szakítóvizsgálatok során létrejött felületeket pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk, a felvételekből következtethetünk a tönkremenetel folyamatára, a szál-mátrix adhézióra. A bazaltszállal erősített kompozitnál jól látható (2. ábra), hogy kiváló adhéziós kapcsolat jött létre a szál és a mátrix között, a tönkremenetel oka a szálszakadás volt. Ez magyarázat a nagy mechanikai tulajdonságváltozásokra, valamint az anyag merevségére.



2. ábra
PLA+BF próbatest töretfelülete (x500 és x2500 nagyításban)

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatásunk során a bazaltszál erősítőhatását, valamint a hőkezelés tulajdonságmódosító hatását vizsgáltuk politejsav mátrix esetén. Mind a DSC vizsgálat, mind a szakítóvizsgálat a bazaltszál tulajdonságjavító hatását bizonyítja: az erősítés hatására megnőtt az anyag kristályos részaránya, valamint jelentős mechanikai tulajdonságjavulást értünk el. Azt tapasztaltuk, hogy ezt tovább lehet még fokozni utólagos hőkezeléssel, ami még jobb tulajdonságokat eredményez. Az elektronmikroszkópi felvételek alapján belátható, hogy kiváló adhéziós kapcsolat jött létre a szál és a mátrix között, ami magyarázza a tulajdonságok jelentős változását.

5. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/1-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg. A publikáció létrejöttét a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatta. A kutatás az NVKP_16-1-2016-0012- Értéknövelt, multifunkcionális biopolimer csomagolási rendszer kifejlesztése és gyártástechnológiájának megtervezése című pályázat keretében valósult meg.

6. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] E. Castro-Aguirre, F. Iñiguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, R. Auras: Poly(lactic acid) - Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Advanced Drug Delivery Reviews* 107 (2016) 333–366.
- [2] J. Ma, J. Xu, J.-H. Ren, Z.-Z. Yu, Y.-W. Mai: A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites, *Polymer* 44 (2003) 4619–4624.
- [3] Shen L., Haufe J., Patel M. K.: *Product Overview and Market Projection of Emerging Bio-based Plastics*. Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation; Utrecht University, Utrecht (2009).
- [4] Nofar M., Park C. B.: Poly(lactic acid) foaming. *Progress in Polymer Science*; 39; 1721–1741; (2014).
- [5] Tábi T., Bocz K., Sauceau M., Fages J.: Politejsav alapú habok szuperkritikus széndioxiddal segített extrúziós előállítás és vizsgálata (2015).
- [6] Tábi T., Égerházi A. Z., Tamás P., Czigány T., Kovács J. G.: Investigation of injection moulded poly(lactic acid) reinforced with long basalt fibres. *Composites: Part A*; 64; 99–106 (2014).
- [7] Czigány T., Kovács J. G., Tábi T.: Basalt fiber reinforced poly(lactic acid) composites for engineering applications. *The 19th International Conference of Composite Materials; ICCM19*; 4377–4384.
- [8] L.-T. Lim, R. Auras, M. Rubino: Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*; 33; 820–852 (2008).