

SZÉN NANOCŐVEL ERŐSÍTETT RECIKLÁLT PP KOMPOZIT MIKROSZERKEZETI VIZSGÁLATA KONFOKÁLIS MIKROSKÓPPAL

MICROSTRUCTURAL EXAMINATION OF CARBON NANOTUBE-REINFORCED RECYCLED PP COMPOSITE USING A CONFOCAL MICROSCOPE

Kun Krisztián^{0000-0001-7194-3581 1*}, Bata Attila^{0009-0001-0022-0906 2}

¹ Gépjárműtechnológia Tanszék, Közlekedésmérnöki és Járműmérnöki Kar,
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Magyarország

² Innovatív Járművek és Anyagok Tanszék, GAMF Műszaki és Informatikai Kar, Neumann János Egyetem,
Magyarország

<https://doi.org/10.47833/2023.2.ENG.004>

Kulcsszavak:

szén nanocső,
mikrostruktúra,
reciklálás,
konfokális mikroszkóp
replikáció

Keywords:

CNT,
microstructure,
recycling,
confocal microscope
replication

Cikktörténet:

Beérkezett 2023. szeptember 15.
Átdolgozva 2023. szeptember 18.
Elfogadva 2023. szeptember 20.

Összefoglalás

A kutatás során járműipari alkalmazhatóságban jelentős fejlődés előtt álló femtoszekundumos lézer technológiával fröccsöntő szerszám formaadó felületén funkcionális felületi struktúrák létrehozása, majd azok hatástanulmánya történt. Cél olyan tudományos- és ipari értékkel bíró eredmények biztosítása, amelyekkel kimutatható, hogy a módosított formafelület a polimer ömledék áramlására-, ezen keresztül a fröccsöntött termékek kitöltésére milyen befolyást gyakorol. Alapanyagként járműiparban elterjed polipropilén, valamint újrahasznosított és szén nanocsővel erősített változata került alkalmazásra. Az átmásolódott struktúrák vizsgálata konfokális mikroszkóp segítségével történt.

Abstract

In the course of the research, functional surface structures were created on the moulding surface of injection moulding tools using femtosecond laser technology, which is at the forefront of significant developments in automotive applications, and their effects were then studied. The aim is to provide results of scientific and industrial value to demonstrate the influence of the modified mould surface on the flow of the polymer melt and thus on the filling of the injection moulded products. Automotive grade polypropylene, as well as recycled and carbon nanotube reinforced polypropylene, were used as the base material. The replicated structures were examined using confocal microscopy.

1. Bevezetés

Uffe Arlø Theilade és Hans Nørgaard Hansen kutatásában megállapították, hogy a hőmérséklet egy fontos tényező a replikáció során, ugyanis emelve az ömledékhőmérséklet értékét a mikrostruktúrák kitöltése közel a duplájára nőtt. Hasonló magasságváltozás tapasztalható a

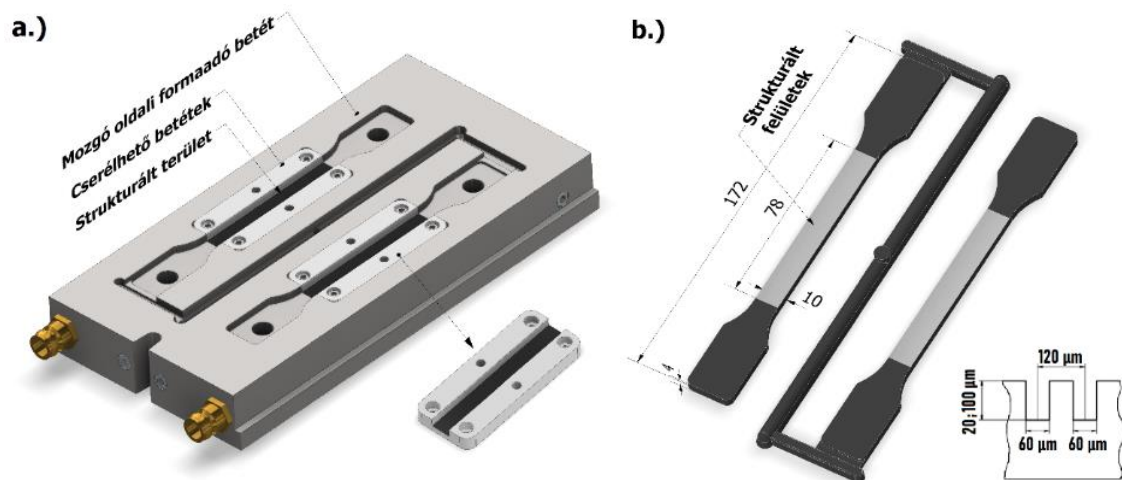
* Kapcsolattartó szerző.
E-mail cím: kun.krisztian@nje.hu

fröccssebesség emelése esetében [1]. B. Sha és mtsai. mikrogeometriák leképeződését vizsgálták. PP alapanyagnál ún. gyűrűk kialakulását figyelték meg, amelyet azzal magyaráztak, hogy az anyag „hezitál”, vagyis ideiglenesen megáll és csak a végső üregnyomás elérése után tölti ki a mikrofelületeket [2]. Zhang és mtsai. publikációjukban megállapították, hogy töltetlen alapanyag folyási mutatószáma (MFI) 5 m/m% CNT hozzáadásával drasztikusan csökkent, majd ezt követően tovább emelve az erősítő fázis tömegszázalékát az MFI stagnált [3].

A kutatás során újrahasznosított, majd szén nanocsővel (CNT – carbon nanotube) erősített kompozitok fröccsöntését végeztük. A gyártáshoz egy femtoszekundumos lézerrel felületkezelt fröccsöntő szerszámot alkalmazunk. Számos tudományos kutatás rámutatott, hogy a CNT erősítés következményeként a polimerek folyási tulajdonsága romlik, valamint a szerszámfelület minősége további jelentős hatással bír a formaüreg kitöltésére és a hűtés hatékonyságára [1] – [4]. A kutatás célja a megváltozott mikroszerkezet és különböző feldolgozási paraméterek hatásának vizsgálata. Feltételezhető, hogy a szerszámfelületen kialakított mikrostruktúrák kitöltése nanokompozit alapanyagok alkalmazása mellett megfelelő gyártási folyamatparaméterek esetén megközelítheti a korábban feldolgozatlan és erősítetlen, úgynevezett originál alapanyag formaüreg kitöltésének minőségét [5] – [9].

2. Felhasznált berendezések, eljárások

A szerszámbetét felületi struktúrájának kialakítása egy Coherent Monaco 1035-80-40 típusú femtoszekundumos lézerrel történt. Ugyan a kutatás fókuszában nem a femtoszekundumos lézerrel történő felületkezelés optimalizálása állt, fontos az ipari alkalmazhatóság jegyében a technológia megmunkálási sebessége és a létrehozott felület minősége. A felületkezelési tesztek elvégzése a lézeres strukturalás optimális beállításait az 1. táblázat tartalmazza. A strukturalt felület mérete 78x10 mm. A tervezett szerszám és termékének digitális modelljei láthatók az 1. ábrán.



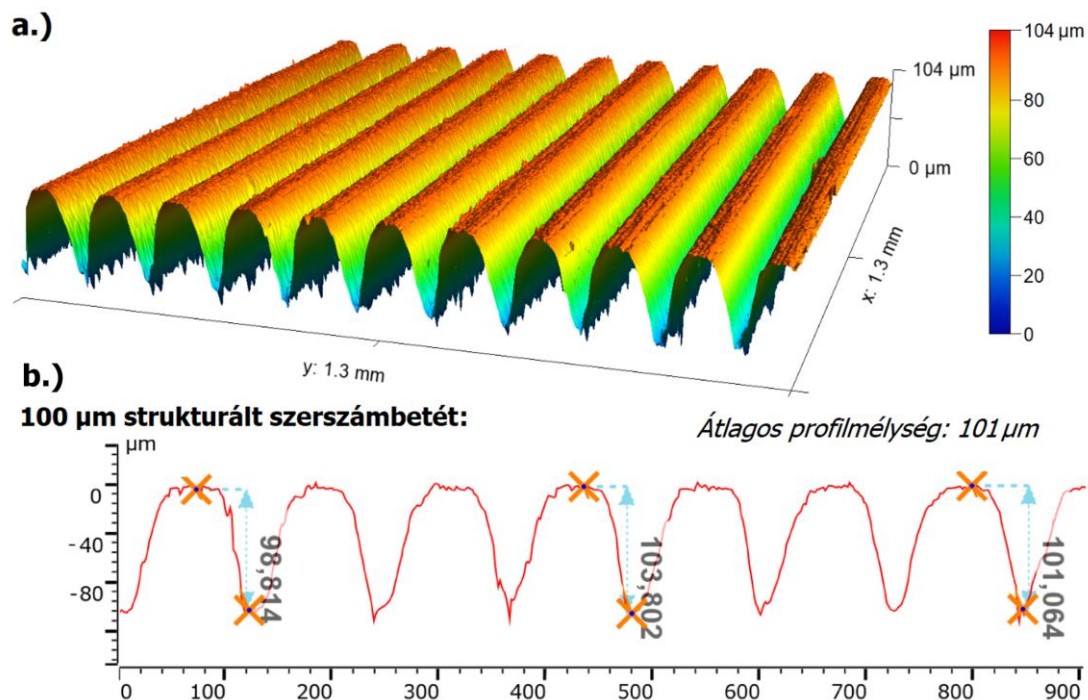
1. ábra. A kísérletsorozathoz tervezett, mikrostrukturált formaadó betét (a.) és fröccsterméke (b.)

1. Táblázat. Formafelületen alkalmazott femtoszekundumos lézeres felületkezelés paramétereit

Átlagteljesítmény	24 W (40%)
Energia	32 μ J (750 kHz-en)
Frekvencia	750 kHz
Hullámhossz	1035 \pm 5 nm
Impulzushossz	277 fs
Módus	TEM ₀₀ , ($M^2 < 1,2$)
Pásztázási sebesség	5 m/s
Pásztázási ismétlések (100 μ m mélységhez)	500 x
Alkalmazott felületkezelési stratégia	vonal

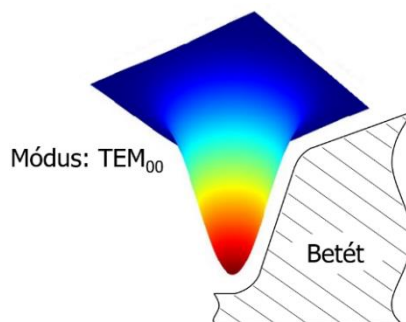
A létrehozott felületi struktúrák 3D topológiáinak elemzése Olympus LEXT5100 konfokális mikroszkóppal történt. A berendezés pontossága Z irányban $0,15 \mu\text{m} + L/100$, ahol L a mért szakasz hossza. A mérési pontosság Z irányban $64 \mu\text{m}$ hosszú szakaszokon tehát $0,79 \mu\text{m}$. A felbontás X-Y irányban 1nm . Mindhárom irány esetén az ismételhetőségi képessége az alkalmazott objektívvel $0,03 \mu\text{m}$.

A folyamathoz optimális beállításoknak köszönhetően a strukturált felületek mélysége a tervezett $100 \mu\text{m}$ -hez képest mindössze $\pm 5 \mu\text{m}$ eltérést mutatott. A 3D topológia (2. ábra) Gwyddion szoftverben készült. A programban Gauss-szűrő került alkalmazásra a mérési zajok eltávolítására, amely a mért értékek átlagát nem befolyásolta. A $100 \mu\text{m}$ mélységűre tervezett struktúrák valós átlagos mélységmértéke gyártást követően $101 \mu\text{m}$ -re adódott. A konfokális mikroszkóppal készített modell segítségével létrehozható a 2./b.) ábrán látható betétek felületi profilja. A méréseket kísérleti próbatestenként 3 szakaszon, 3 horony mélységét vizsgálva végeztük. Bár a gyártott horonymélységek tervezettel $\pm 5 \mu\text{m}$ pontossággal megegyeztek, a lézersugár intenzitás-eloszlásából következő maradékanyag keletkezett.



2. ábra. A lézerrel felületkezelt formaadó betétről Gwyddion szoftverben létrehozott 3D topológiai kép felül (a.) és a mikrostrukturált felület metszeti profilja (b.).

A kialakult mikrogeometriai jellemzőket, illetve a 2./b.) ábrán szemléltetett struktúra profilokat a lézer sugárforrása befolyásolta. A lézersugár TEM_{00} módusú, a nyaláb intenzitáseloszlása Gauss-eloszlást követ, amely a 3. ábrán látható. A felületkezelt betét metszetén, a kialakított struktúrákon megfigyelhető az intenzitáseloszlás alakja.



3. ábra. A betét felületkezelését befolyásoló tényező: a lézer módusa TEM_{00}

A fröccsöntő szerszámbetét strukturálását és ellenőrzését követően a polimer termékek gyártása következett. A felhasznált polipropilén (PP) originál alapanyag a MOL petrokémia által gyártott Tipplen K 499 blokk kopolimer. Járműipari felhasználásakor beltéri tartóelemeket, kárpitokat, hűtővíz és ablakmosó tartályokat, illetve akkumulátorházakat készítenek belőle.

A felhasznált szén nanocső a Nanocyl által gyártott PLASTICYLTM PP2001, ami egy polipropilén alapú granulátum, úgynevezett mesterkeverékként kerül forgalmazásba, 20 m/m% szén nanocső tartalommal. A mátrix és az erősítőfázis kiválasztása után a nanokompozit előállítására következett. A keverés Labtech Scientific ikercsigás extrúderrel végeztük két lépcsőben, a megfelelő homogenizáció elérése érdekében. Két keverék készült 0,1 m/m% és 0,5 m/m% CNT tartalommal. A járműiparban és jelen kutatásban lényeges szempont az újrafeldolgozás (reciklálás) hatása, így a keverékekből először próbatesteket gyártottunk, majd azokat ledarálva történt az újrahasznosítás. Ezt a folyamatot ötszörösen megismételve termomechanikai igénybevételnek kitett 0,1 m/m% és 0,5 m/m% CNT tartalmú reciklált nanokompozitot kaptunk.

Az alkalmazott szerszám speciális szenzortechnikával rendelkezett, amelynek köszönhetően a fröccssebesség stabil tartománya kimérhető. Próbafröccsöntések során folyamatosan növelve a fröccssebesség értékét, mérve üregnyomást és a fröccsidőt a viszkozitás meghatározhatóvá vált. A stabil tartományban, ahol a viszkozitás számottevően már nem csökken a fröccsöntési sebesség 90 cm³/s volt, így ezen érték a kísérletsorozatban állandóként került rögzítésre. További állandók voltak a szerszámhőmérséklet 40°C és a hűtési idő 40 s értékeken. Mivel az ömledékhőmérséklet meghatározását az adatlap is tartományban rögzítette (190 – 230°C), ezért a kísérletben is három szintes változóként szerepelt. Az utónyomás értékét szakirodalmi ajánlás szerint ugyancsak változóként, három szinten vizsgáltuk, így megalkotva kétfaktoros három szintes kísérlettervet (2. táblázat).

2. Táblázat. A fröccsöntött próbatestek gyártásához alkalmazott kísérletterv

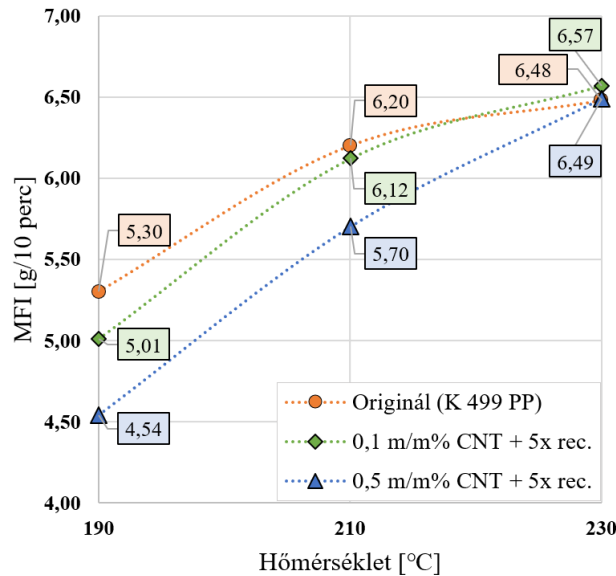
Kísélet sorszáma	Ömledékhőmérséklet (°C)	Utónyomás (bar)
1.	190	200
2.	190	500
3.	190	800
4.	210	200
5.	210	500
6.	210	800
7.	230	200
8.	230	500
9.	230	800

A próbatestek fröccsöntése Wittmann Battenfeld Ecopower 55 típusú fröccsöntő gépen történt. A formaadó betétek leképezési minőségének vizsgálata a szakirodalmi ismereteknek a TR-tényezővel lehetséges. A TR-tényező annál jobb, minél jobban közelíti a leképezési hányados az 1-es értéket. Ez esetben a polimer terméken kialakuló borda magasság minél nagyobb és minél jobban közelíti a betéten lévő struktúra mélységét, a TR-tényező értéke annál közelebb lesz 1-hez. A kitöltés minősége (a TR-tényező) százalékos formában jelölhető. [10]

3. Eredmények értékelése

Polipropilén CNT-vel való társítása esetén a CNT fizikai térhálót képezhet így gátolva a molekulák mobilitását. Az erősítőanyag tömegszázalékának növekedésével csökken az MFI értéke, amely a kitöltés minőségének romlását okozhatja. Ugyanakkor a PP/CNT nanokompozitban a reciklálás láncördelődéshez vezet, tehát degradálódik [3], [5],[6].

Ennek következtében csökken az alapanyag ömledékviszkozitása: az MFI értéke növekszik, így jobb kitöltést, vagyis a felületi mintázatok pontosabb leképezését várhatjuk. E két egymással ellentétes hatást kiváltó tényező miatt a TR-tényező eredményének kiértékelése előtt a felhasznált hőmérsékleteken meghatározásra került az alapanyagok MFI értéke (4. ábra) egy Instron CEAST MF20 moduláris folyásindex-mérő berendezés segítségével.



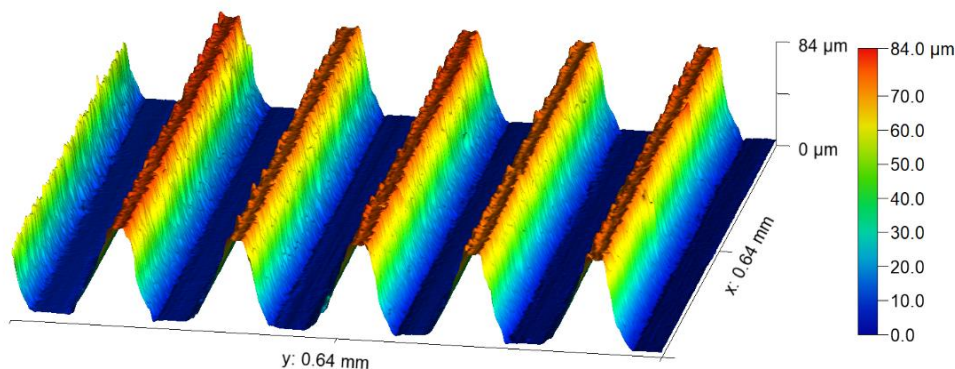
4. ábra. Az újrafeldolgozás és a CNT tartalom hatása az originál PP alapanyag és kompozitjainak MFI értékeire a vizsgált hőmérsékleteken.

Az originál alapanyag (K 499 PP) adatlapja szerinti MFI értéke 230°C mellett, 2,16kg terheléssel 6,5 g/10 perc, amelyet a mérések is visszaigazoltak. A hőmérséklet növelésével a viszkozitás csökken. Alacsonyabb, 0,1 m/m% CNT tartalom esetén 210°C-nál már az originál alapanyaggal közel megegyező a folyási mutató. 230°C esetén mindhárom vizsgált alapanyag MFI értéke a K 499 PP adatlapjában feltüntetett értéket hozta.

A kísérlettervvel gyártott próbatesteken mért bordák magasságának mérése 3 szakaszon és minden szakaszon 3 mérés történt (összesen 9 mérés kísérletenként):

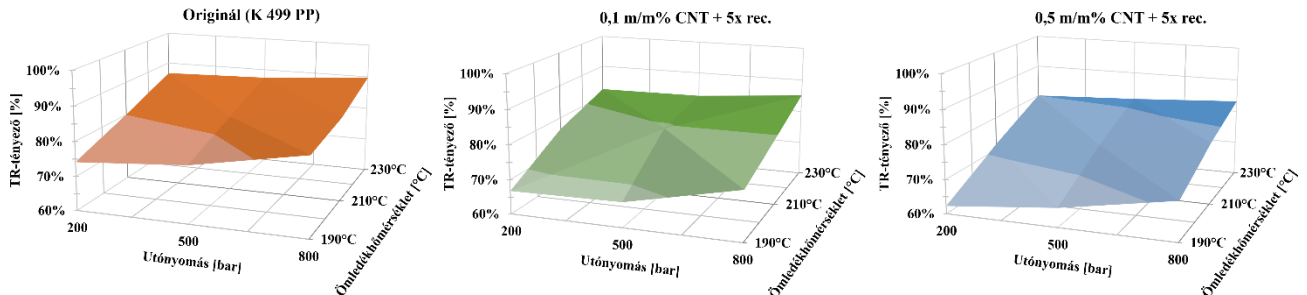
- a terméken kialakított struktúrák kezdőpontjától 10 mm-re,
- a strukturált szakasz közepén és
- a strukturált szakasz végétől 10 mm-re.

A fröccsöntött termékek felületén kialakult mintázatról is készültek 3D topológiai képek (5. ábra), így a kitöltés szemléletesebb. Megfigyelhető a legmagasabb változó paraméterekkel gyártott próbatest 80% fölötti leképeződése, valamint a mikrogeometriák egységes formakövetése.



5. ábra. A 100 μm mély struktúrákon leképeződött, 9. kísérleti beállítás szerint gyártott, 0,5 m/m% CNT tartalmú PP termék 3D topológiája

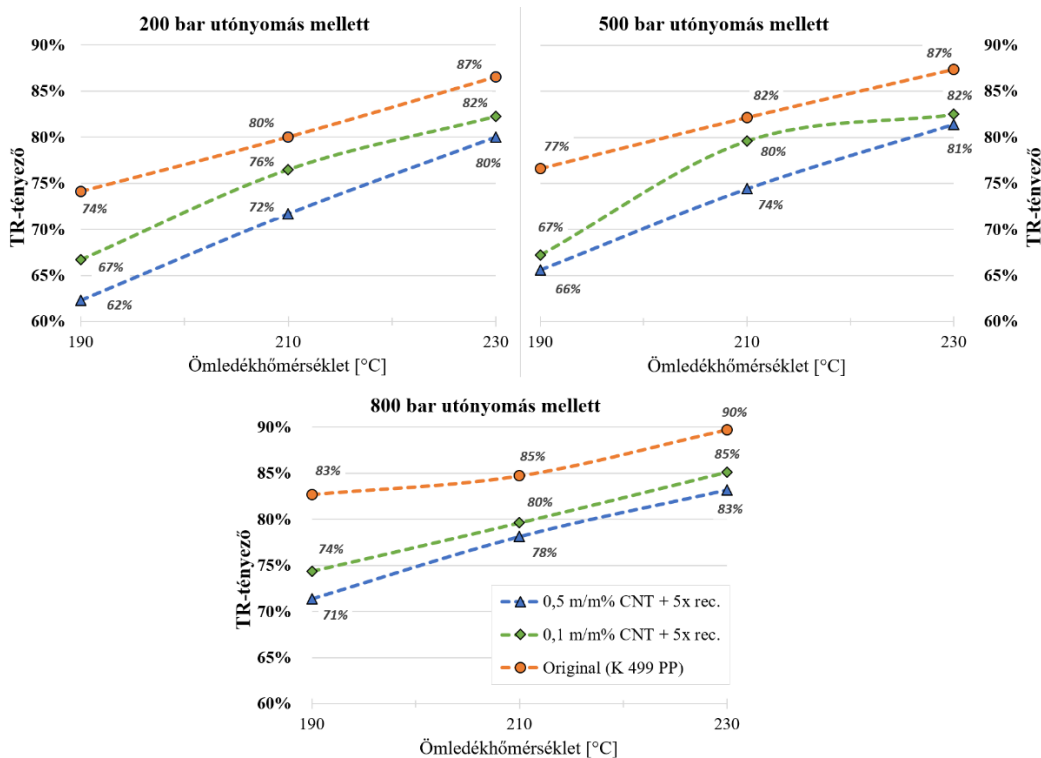
A konfokális mikroszkóppal előállított profilokon mért adatok segítségével ábrázolható volt a három anyagtípussal gyártott próbatestek mikrostruktúráinak TR-tényező értékei. Az eredményeket a vizsgált változók tartományán belül 3D felületen ábrázolja a 6. ábra, amely segítségével megállapítható, hogy mind az ömledékhőmérséklet, mind pedig az utónyomás értékek növelése pozitívan befolyásolja a kitöltést. A TR-tényezőt nagyobb mértékben befolyásolja az ömledékhőmérséklet, amely a felületek kialakulásából figyelhető meg.



6. ábra. A mikrostruktúrák kitöltése az utónyomás és az ömledékhőmérséklet függvényében.

4. Összefoglalás

A CNT-vel erősített, újrahasznosított alapanyagnál a vizsgált felületi mintázat kitöltése a 100 μm mély struktúrák esetén romlik, valamint a kitöltés mértéke az erősítő fázis tömegszázalékának növelésével tovább csökken. Megállapítható, hogy a vizsgált folyamatparaméterek (ömledékhőmérséklet, utónyomás) értékét növelve a kitöltés mértéke fokozható, továbbá a reciklált, CNT-vel erősített alapanyagok esetén közelít az originál alapanyag kitöltéséhez. Az ömledékhőmérsékletet 230°C-ra növelve nanokompozit próbatestek kitöltése 0,1 m/m% erősítő fázis tartalomnál átlagosan 5%-kal, míg 0,5 m/m% szén nanocső tartalom esetén átlagosan 7%-kal maradnak el az originál alapanyaghoz képest (7. ábra). Ebből arra következtethetünk, hogy az erősítő fázis kitöltésre gyakorolt kedvezőtlen hatása nagy mértékben ellensúlyozható az ömledékhőmérséklet növelésével.



7. ábra. Próbatestek kitöltése a kísérletterv szerinti, három ömledékhőmérséklet csoporton ábrázolva, mindhárom vizsgált alapanyag esetén.

A 7. ábra diagramjainak jellegét (különös tekintettel 500 bar utónyomás mellett) összehasonlítva a 4. ábrán jelölt MFI mérések görbéivel kijelenthető, hogy a folyási mutatószámok változása az erősítő fázis jelenléte mellett is kapcsolatot mutat struktúrák kitöltésével.

Köszönetnyilvánítás

A kutatás a 2020-1.1.2-PIACI-KFI-2020-00052 számú pályázat keretében, az Innovációs és Technológiai Minisztérium Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatala által támogatott projekt részeként valósult meg.

Irodalomjegyzék

- [1] U. A. Theilade and H. N. Hansen “Surface microstructure replication in injection molding,” *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, vol. 33, no. 1–2, pp. 157–166, May 2007, doi: [10.1007/s00170-006-0732-y](https://doi.org/10.1007/s00170-006-0732-y)
- [2] B. Sha, S. Dimov, C. Griffiths, and M. S. Packianather, “Investigation of micro-injection moulding: Factors affecting the replication quality,” *J Mater Process Technol*, vol. 183, no. 2–3, pp. 284–296, Mar. 2007, doi: [10.1016/j.jmatprotec.2006.10.019](https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.10.019)
- [3] J. Zhang et al., “The effects of recycling on the properties of carbon nanotube-filled polypropylene composites and worker exposures,” *Environ. Sci.: Nano*, vol. 3, no. 2, pp. 409–417, 2016, doi: [10.1039/C5EN00253B](https://doi.org/10.1039/C5EN00253B)
- [4] H.-C. Chang and W.-B. Young, “Experimental Study on the Filling of a Micro Injection Molding with Cylindrical Dot Patterns,” *International Polymer Processing*, vol. 20, no. 3, pp. 245–249, Sep. 2005, doi: [10.3139/217.1884](https://doi.org/10.3139/217.1884)
- [5] H. Xia, Q. Wang, K. Li, and G.-H. Hu, “Preparation of polypropylene/carbon nanotube composite powder with a solid-state mechanochemical pulverization process,” *J Appl Polym Sci*, vol. 93, no. 1, pp. 378–386, Jul. 2004, doi: [10.1002/app.20435](https://doi.org/10.1002/app.20435)
- [6] G. Wang, G. Zhao, and X. Wang, “Effects of cavity surface temperature on reinforced plastic part surface appearance in rapid heat cycle moulding,” *Mater Des*, vol. 44, pp. 509–520, Feb. 2013, doi: [10.1016/j.matdes.2012.08.039](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.08.039)
- [7] U. M. Attia and J. R. Alcock, “An evaluation of process-parameter and part-geometry effects on the quality of filling in micro-injection moulding,” *Microsystem Technologies*, vol. 15, no. 12, pp. 1861–1872, Dec. 2009, doi: [10.1007/s00542-009-0923-1](https://doi.org/10.1007/s00542-009-0923-1)
- [8] D. Masato, M. Sorgato, and G. Lucchetta, “Analysis of the influence of part thickness on the replication of micro-structured surfaces by injection molding,” *Mater Des*, vol. 95, pp. 219–224, Apr. 2016, doi: [10.1016/j.matdes.2016.01.115](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.115)
- [9] U. M. Attia, S. Marson, and J. R. Alcock, “Micro-injection moulding of polymer microfluidic devices,” *Microfluid Nanofluidics*, vol. 7, no. 1, pp. 1–28, Jul. 2009, doi: [10.1007/s10404-009-0421-x](https://doi.org/10.1007/s10404-009-0421-x)
- [10] H. Yokoi, X. Han, T. Takahashi, and W. K. Kim, “Effects of molding conditions on transcription molding of microscale prism patterns using ultra-high-speed injection molding,” *Polym Eng Sci*, vol. 46, no. 9, pp. 1140–1146, Sep. 2006, doi: [10.1002/pen.20519](https://doi.org/10.1002/pen.20519).