

Felület-bevonatolási eljárás T-RTM technológiához  
Semperger O. V., Pomlényi P., Suplicz A.

Accepted for publication in Polimerek  
Published in 2021

DOI:

SEMPERGER ORSOLYA VIKTÓRIA<sup>1,2</sup>  
 POMLÉNYI PÉTER<sup>2</sup>  
 SUPLICZ ANDRÁS<sup>1,3</sup>

# FELÜLET-BEVONATOLÁSI ELJÁRÁS T-RTM TECHNOLÓGIÁHOZ

## IN-MOLD COATING TECHNOLOGY FOR T-RTM PROCESS

Munkánkban a T-RTM technológiához alkalmazható IMC eljárás lépéseinek kidolgozását mutatjuk be. A vizsgálati mintákat hőre lágyuló injektálással, kaprolaktám rendszerből anionos gyűrűfelfnyitós in-situ polimerizációval állítottuk elő. A gyártás során számos technológiai paramétert változtatva készítettünk próbatesteket, majd ezek hatását vizsgáltuk az előgyártmány és a felületi réteg között kialakult adhéziós kapcsolat minőségére vonatkozóan.

This work presents the newly developed IMC (In-Mold Coating) procedure's steps for T-RTM (Thermoplastic Resin Transfer Molding) technology. Test samples were prepared by anionic ring-opening in-situ polymerization from a caprolactam system. We changed several technological parameters during the production, and then we examined their effect on the quality of the adhesion formed between the preform and the surface layer.

### 1. BEVEZETÉS

Az autóipar rendkívül gyors fejlődése nem csak a technológiák, hanem az alapanyagok fejlesztésében is megmutatkozik. Egyre szélesebb körben váltják ki a fém alkatrészeket polimer kompozitokkal a tömegcsökkentés, ezáltal a CO<sub>2</sub> kibocsátás csökkentése érdekében.

Napjainkban egyre dinamikusabban fejlődik a hőre lágyuló injektálási (T-RTM - Thermoplastic Resin Transfer Molding) technológia. Számos kutatócsoport foglalkozik a technológia fejlesztése mellett a felületi réteg létrehozhatóságának módszerével (IMC - In-Mold Coating), illetve a technológiához alkalmazható

alapanyagok vizsgálatával [1-8]. A T-RTM eljárás számos előnye közül a legfontosabb, hogy az in-situ polimerizációs folyamat során előállított termoplasztikus kompozitok folytonos szálerősítésének átimpregnálása kis viszkozitású (3-5 mPas) monomerrel,  $\epsilon$ -kaprolaktámmal történik. Ennek köszönhetően a technológia közben kis nyomások alkalmazhatók és rövid ciklusidő érhető el [9]. A kaprolaktám anionos gyűrűfelfnyitós in-situ polimerizációjával poliamid 6 (PA 6) állítható elő, amely a kitűnő műszaki tulajdonságainak köszönhetően igen széles körben alkalmazott alapanyag. A laktámok anionos polimerizációja két hőmérsékleti tartományban játszódhat le, a kapott polikaprolaktám olvadási hőmérséklete ( $T_m$ ) alatt vagy felett. A PA 6  $T_m$  hőmérséklete 210-225 °C közötti hőmérsékletre tehető. Ezen hőmérséklet alatti polimerizációs folyamat előnye a nagy konverzióval (96-99%), magas kristályos részarányval (40-50%) rendelkező végtermék. Az ipari alkalmazhatóság szempontjából és a sorozatgyártás miatt további fontos előnye a rövid reakcióidő.

A poliamid 6  $\epsilon$ -kaprolaktám monomerből történő anionos gyűrűfelfnyitós polimerizációjának első lépése az iniciálás, amelynek során az előre, erős bázis segítségével előállított laktámát anion (iniciátor) az eredeti, semleges töltésű monomer karbonil csoportját támadva összekapcsolódik vele és felnyitja annak gyűrűjét. Az ezt követő töltésátrendeződés során létrejövő negatív molekula, erősebb bázis lévén, hidrogén iont von el a monomertől és semlegesítődik, reprodukálva ezzel az iniciátort.

A polimerizáció második lépéseként (propagáció) a láncvégeken gyűrűt tartalmazó molekulákat, az előbb leírt mechanizmussal, újra és újra támadja az iniciátor, lépésről-lépésre növelve a lánc hosszúságát. Ez a folyamat viszont csak limitált sebességgel halad a létrejövő molekulák korlátozott reaktivitása miatt. A reakciósebességet fokozni lehet olyan anyagokkal (aktivátorok), amelyek a láncvégi nitrogénhez acil csoportot kapcsolnak, növelve ezzel a növekedési göcök reaktivitását. Ilyenek lehetnek pl. a sav-kloridok, anhidridek, izocianátok stb. A propagáció addig

<sup>1</sup> Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rakpart 3.

<sup>2</sup> HD Composite Zrt., 1165 Budapest, Újszász utca 45.

<sup>3</sup> MTA-BME Lendület Könnyűszerkezetes Polimer Kompozitok Kutatócsoport, 1111 Budapest, Műegyetem rakpart 3.

tart, amíg a rendszer el nem éri a monomer-polimer közötti termodinamikai egyensúlyt [10, 11].

A T-RTM technológia elsősorban a gyantainjektálás (RTM - Resin Transfer Molding) és a termoformázás előnyeit ötvözi. A technológia során lehetséges egy terméken belül az erősítőszövetek különböző rétegrendjeinek kialakítása, a különböző terheléseknek eleget téve. A rövid gyártási ciklusidő miatt a technológia alkalmas a tömeggyártásra, ezáltal alkalmazhatóvá válik az ipar számára. Emellett fontos megemlíteni, hogy a végtermék a hőre lágyuló mátrix (poliamid 6) miatt újrahasonosítható, így csökkentve a környezetre gyakorolt káros hatásokat, amelyekre szigorú szabályozások vonatkoznak [11]. A komplexitás érdekében szükségessé válik a termék tulajdonságainak módosítása, mint például UV-állóság, karc- és kopásállóság növelése, vízfelvételi képesség csökkentése, továbbá a zsugorodásából adódó rossz felületi minőség kiküszöbölése. Ezek a célok elsősorban különféle töltőanyagok hozzáadásával érhetők el. Mivel ezeket a töltőanyagokat az alaprétegben megtalálható erősítőszövet kiszűrné, inhomogenitást eredményezve a végtermékben, ezért a megfelelő töltőanyagot tartalmazó felületi bevonat létrehozása indokolt.

Polimer termékek esetén többféle metódus létezik a bevonati réteg létrehozására. Az egyik leggyakoribb eljárás a festés, ez azonban a polimer anyagok viszonylag kis felületi energiája miatt csak több rétegben végezhető el. Az autóiparban jellemzően a festékszórás technológiája terjedt el, amely nem csak költséges, de a levegőben porlasztott festékrészecskék miatt környezetszennyező lehet. Erre a problémára jelentenek megoldást az IMC technológiák, amelyek során a bevonati réteg létrehozása egy zárt szerszámban történik [13]. A T-RTM technológia és az IMC eljárás kombinálása alkalmas lehet a kompozit alapréteg és a felületi réteg egy ciklusban történő előállítására.

Kutatásunk fő célja egy olyan technológiai eljárás létrehozása, amellyel  $\epsilon$ -kaprolaktám anionos gyűrűfelnitációs polimerizációjával poliamid 6 mátrixú, szálerősítésű kompozit felületi bevonatolása lehetséges egy gyártási cikluson belül. Munkánk során sikeresen kidolgoztuk az IMC eljárás lépéseit a T-RTM technológiához. Emellett megvizsgáltuk az alapréteg és a ráinjektált felületi bevonat közötti adhéziós kapcsolatot különböző gyártástechnológiai paraméterek alkalmazása esetén.

## 2. FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS BERENDEZÉSEK

### 2.1. FELHASZNÁLT ALAPANYAGOK

Kutatásunk során a poliamid 6 mintákat kaprolaktám rendszer ( $\epsilon$ -kaprolaktám, iniciátor, aktivátor) felhasználásával állítottuk elő anionos gyűrűfelnitációs polimerizációval. A polimerizáció a PA 6 olvadáspontja alatt ment végbe, rövid ciklusidővel. Alapanyagként AP-Nylon  $\epsilon$ -kaprolaktámot (Brüggolen CL, L. Brüggemann GmbH & Co. KG, Németország) alkalmaztunk, amelynek olvadáspontja 69 °C, sűrűsége olvadék állapotban 1,02 g/cm<sup>3</sup>. A kaprolaktám olvadék állapotban a vízéhez hasonló igen kis viszkozitással rendelkezik (3–5 mPas), így a szerszám formaüregében elhelyezett szöveteket kis nyomások alkalmazása mellett is megfelelően át tudjuk vele itatni. Iniciátorként nátrium-kaprolaktámot használtunk fel (Brüggolen C10, L. Brüggemann GmbH & Co. KG, Németország), amelynek olvadáspontja 62,2 °C, sűrűsége olvadék állapotban 1,02 g/cm<sup>3</sup>. Aktivátorként

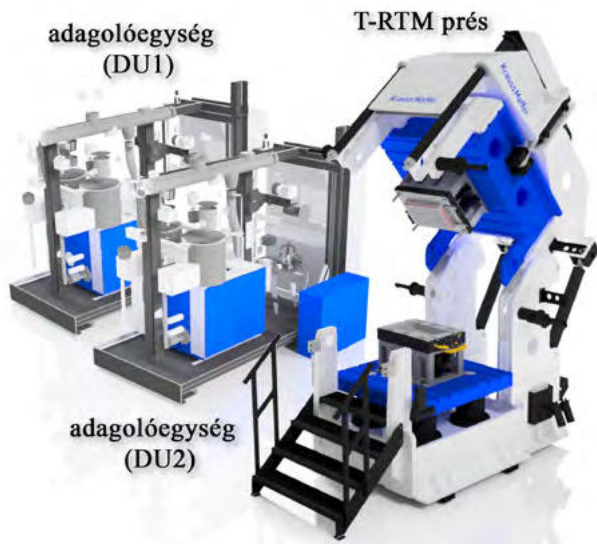
hexametilén-1,6-dikarbamoil-kaprolaktámot alkalmaztunk (Brüggolen C20P, L. Brüggemann GmbH & Co. KG, Németország). Az aktivátor olvadáspontja 70 °C, míg sűrűsége olvadék állapotban 1,02 g/cm<sup>3</sup>. Az alapanyagokat a jó nedvszívó képességük, illetve a nedvességtartalom iniciátorra való deaktiváló hatása miatt a felhasználásig 40 °C-on, vákuum alatt tároltuk. Erősítőszövetként bazalt- (300 g/m<sup>2</sup>, sávoly, Kelteks Ltd.), szén- (PXFB-PX35UD0300-100 PA compatible, Zoltek Zrt.) és üvegszövetet (StarRov 895, Johns Manville GmbH) alkalmaztunk. Mindegyik szövet poliamid 6-tal kompatibilis felületkezeléssel rendelkezett. A felületi réteg töltőanyagként 99,5%-os tisztaságú, 10–30 nm átmérőjű, rutilos titán-dioxidot (SkySpring Nanomaterials, Inc.), illetve ugyanezen típusú anyag szilánal felületkezelt módosulatát alkalmaztuk, elsősorban az UV-állóság javítása érdekében. Az erősítőszöveteket és a töltőanyagokat a felhasználás előtt 8 órán át 80 °C-os hőmérsékletű szárítókamrában tároltuk az esetleges nedvességtartalom eltávolítása miatt.

### 2.2. VIZSGÁLATI MINTA ELŐÁLLÍTÁSA

A vizsgálatokhoz szükséges 290x510x2 mm névleges méretű próbatesteket KraussMaffei T-RTM berendezéssel állítottuk elő. A berendezés két adagolóegységből (DU - Dosing Unit) és egy hidraulikus présből áll (1. ábra). A DU feladata az alapanyag megolvasztása, annak légmentes tárolása, az olvadt alapanyag szállítása a szerszámhordozó présig, illetve beinjektálása a szerszámba. A két adagolóegység közül az első (DU1) az alapréteg, a második (DU2) a felületi bevonat létrehozására alkalmas. Mindkettő a térfogatkiszorítás elvén működik, a DU1 axiáldugattyús szivattyú, míg a DU2 dugattyús pumpák segítségével juttatja be az alapanyagot a szerszámba. Ennek köszönhetően a második adagolóegység alkalmas a töltőanyaggal társított kaprolaktám rendszer injektálására. A második fő egység, a hidraulikus prés feladata az alakadó szerszám mozgatása (nyitás és zárás), valamint a szerszámzáró erő biztosítása a folyamat során.

A gyártás első lépéseként a megfelelő mennyiségű alapanyagok kimérésére és beadagolására volt szükség. Az alkalmazott kaprolaktám rendszer 92,5 m/m%  $\epsilon$ -kaprolaktámot, 4,5 m/m% iniciátort és 3 m/m% aktivátort tartalmazott. A megfelelő mennyiségű töltőanyagokat a DU2-be töltöttük be. A külön olvasztótartályokba töltött aktivátoros (CL+C20P) és iniciátoros (CL+C10) komponenseket 110 °C-on, vákuum alatt megolvasztottuk. A töltőanyagot az aktivátorral társított komponenshez adalékoltuk.

Az üzemelés alatt az olvadék folyamatosan egy zárt rendszerben kering, hogy szabad levegővel ne érintkezzen az alapanyagok hidrophil jellege miatt. Miután az alapanyag olvadék állapotba került, fűthető csöveken keresztül jut el a présgépre felszerelt, 150 °C-ra temperált alakadó szerszámmal, amelynek légmentesen tömített formaürege vákuum alatt van a lehető legjobb kitöltés biztosítása érdekében. Az alapanyag formaüregbe történő bejuttatását és a két komponens homogenizálását a 110 °C-ra felfűtött keverőfej (mixing head) végzi. A homogenizálás a keverőfejben kialakított beömlő kúpban történik meg, ahol a két anyagáram sugár találkozik. Így elkerülhető a polimerizációs folyamat idő előtti beindulása. Az alapréteg után lehetőség van IMC eljárással felületi réteget is létrehozni, akár egy gyártási ciklusban. A formaüreg kitöltése után a prés hidraulikus egysége további nyomás kifejtésére alkalmas a felület egyenletességének



1. ábra: KraussMaffei T-RTM berendezés

biztosítására. A szerszám kitöltése és a polimerizációs idő letelte után eltávolítható a kész mintadarab. Felületi bevonattal is rendelkező termék esetén a teljes gyártási ciklusidő 7-8 percre tehető.

### 2.3. ADHÉZIÓ VIZSGÁLATA

A felületi réteg és az alapréteg közötti adhéziónak a jellemzésére az ISO 4624 szabványnak megfelelő, DeFelsco PosiTest ATM20A típusú kézi húzószilárdság-mérőt használtunk. A vizsgálat berendezés 20 mm átmérőjű, felületre ragasztható befogókkal rendelkezik. A húzóvizsgálat a befogó által lefedett 20 mm átmérőjű körön történik. Első lépésként a befogót ráragasztottuk a felületre, majd az alkalmazott szabványnak megfelelően

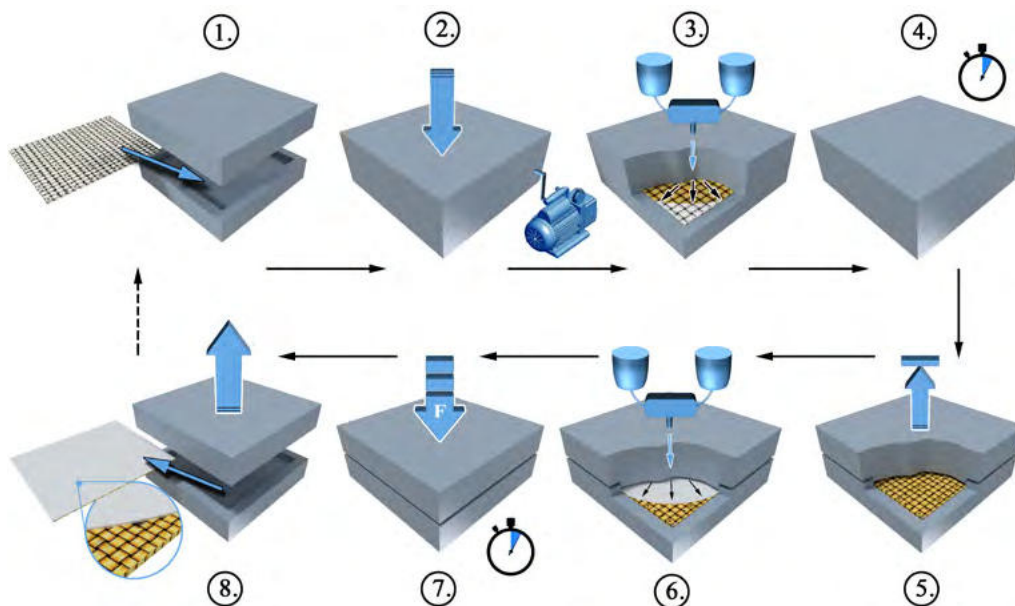
egy kézi körkivágó eszközzel bemetszést ejtettünk a bevonati rétegen a vizsgálati terület körül. A befogókat egy kézi működetésű, hidraulikával összekötött mechanizmus húzza le a felületről. Az eszköz automatikusan kiszámolja a létrejött adhéziónak a húzószilárdságát.

## 3. IMC ELJÁRÁS ELEMZÉSE

### 3.1. IMC ELJÁRÁS FOLYAMATÁNAK KIDOLGOZÁSA

A T-RTM berendezés 3 fő egységének együttes alkalmazása során lehetséges egy komplex, felületi bevonattal is rendelkező kompozit termék előállítás. Ahhoz, hogy egy gyártási cikluson belül létre tudjuk hozni az előgyártmányt és a megfelelő tulajdonságokat biztosító felületi réteget, kidolgoztunk egy IMC folyamatot a T-RTM eljáráshoz. Az eljárás főbb lépéseit a 2. ábra mutatja.

A gyártási folyamat indítását megelőzően előkészítő lépéseket kell tennünk. Ennek főbb elemei a szerszám felfűtése 150 °C-ra, a felületi réteghez szükséges töltőanyagok beadagolása a DU2-be, az alapanyag komponenseinek megolvasztása, homogenizálása és légtelenítése, valamint az erősítőszövetek kivágása és előformázása. Ezt követően a gyártási ciklus során első lépésként (1) az előformázott erősítőszövetet helyezzük be az alakadó szerszámba. Második lépésként megtörténik a szerszám zárása a gyártási pozíció eléréséig (2). Ezek után megkezdődik a tömített szerszám formaüregének vákuumozása (2) a szerszámban lévő levegő és nedvességtartalom eltávolítása érdekében. A présgép vezérlésének parancsára az injektáló egység (DU1) megkezd az alapréteg injektálási ciklusát (3). Az injektálás során a keverőfej után megtörténik a kaprolaktám monomer aktivátoros és iniciátoros komponenseinek keveredése, majd a mátrixanyag átimpregnálja az erősítőszövetet. A présgép zárja a szerszámot, amíg a szerszámnyomás el nem ér egy előre megadott nyomásértéket. Az injektálás befejeztével várakozási



2. ábra: Gyártási ciklusdiagram - (1) erősítőszövet behelyezése; (2) zárás és vákuumozás; (3) injektálás; (4) polimerizáció; (5) pozícióra nyitás; (6) felület injektálása; (7) polimerizáció és préselés; (8) minta eltávolítása

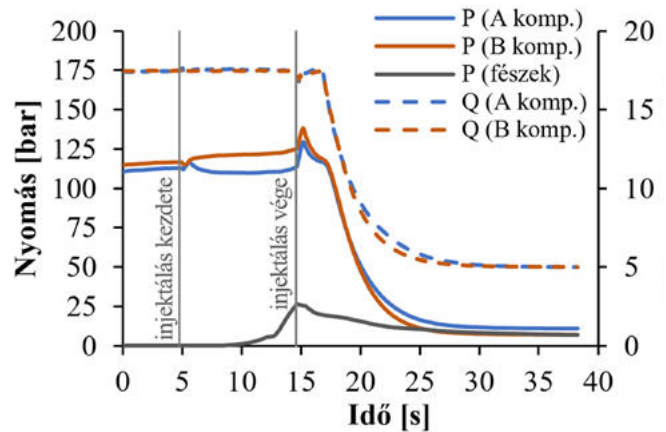
időt iktatunk be az alapréteg megfelelő polimerizációjához (4). A várakozási idő leteltével a szerszám részleges nyitása, majd pozícióra visszazárása történik (5) a felületi réteg beinjektálhatóságának előkészítéséhez. Szintén a présgép vezérlésének parancsára a második injektáló egység (DU2) megkezdje az injektálási ciklust (6) és bejuttatja a szerszámba a töltőanyagot is tartalmazható kaprolaktám-iniciátor-aktivátor-töltőanyag elegyet. Az injektálás befejezésének pillanatában megkezdődik az újabb várakozási idő (7) (polimerizációs idő) a közel 100%-os konverzió eléréséhez. A polimerizációs folyamat alatt a szerszám mindvégig egy előre beállított záróerőt tart fent (7), így a zsugorodás ellenére is folyamatosan érintkezik a termékkel a kontaktfűtés biztosítása és az egyenletes felület kialakítása érdekében. Végül a szerszám nyitása következik, amelynek végén a kész termék eltávolítható a szerszámból (8).

### 3.2. IMC ELJÁRÁS ELEMZÉSE A NYOMÁSOK FÜGGVÉNYÉBEN

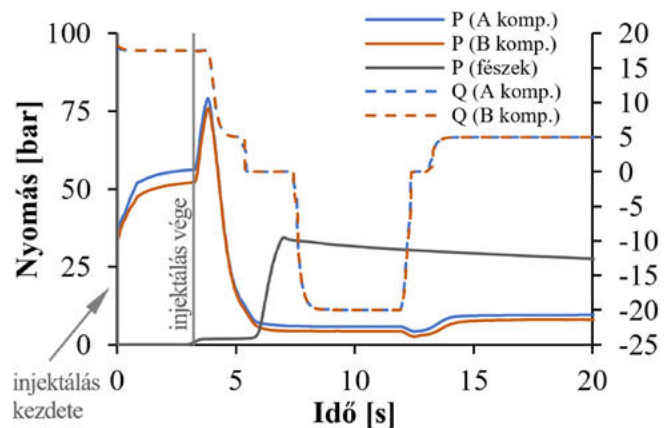
A 3-4. ábra egy próbatest gyártási ciklusa során mutatja be az injektáló egységekben kialakuló nyomások, tömegáramok, illetve a szerszámban létrejövő üregnyomások változását az eltelt idő függvényében. A „Q (A komp.)” és a „Q (B komp.)” az aktivátoros (A), illetve az iniciátoros (B) komponens tömegáramát jelzi az adagolóegység csőrendszerében, amit a szivattyúnál található térfogatáram-mérő mért értékéből, az előre megadott folyadék-sűrűség segítségével számít ki a rendszer. A szivattyúnál található nyomásmérő értékeit a „P (A komp.)” és a „P (B komp.)” jelöli. A „P (fészek)” mutatja a szerszámban kialakuló nyomást.

Az alapanyag a DU csőrendszerében folyamatosan kering a degradáció elkerülése érdekében. Mivel a DU1 szivattyúval, a DU2 pumpa segítségével keringtetni az anyagot, így a nyomásgörbék között eltérés mutatkozik. Az alapréteg injektálási folyamatának első lépéseként (3. ábra) a DU1 szivattyúja elkezd felépíteni a beinjektálásához szükséges nyomásértéket, ez az injektálás kezdete előtti szakaszban látható. Majd állandó tömegáram és nyomás (110-120 bar) mellett megtörténik a komponensek beinjektálása a szerszámba. A nyomásértékek közti eltérést a keverőfejben található fűvókák nyílásainak század milliméterekben mérhető eltérése okozza. A kialakult magas nyomásérték elősegíti a két komponens megfelelő keveredését. Eközben a szerszámban elhelyezett nyomásmérő szenzor érzékeli az alapanyag bejutását a formaüregbe és megnő a nyomás értéke (26 bar). Az injektálás befejeztével a formaüreg nyomása lassan csökkenni kezd, mivel a polimerizációs és kristályosodási folyamatok következtében a termék zsugorodik. Emellett az injektálás befejeződésével az injektáló rendszerben lévő nyomás és tömegáram visszaáll a cirkulációs, állandó értékre.

A 4. ábra a felületi réteg injektálási ciklusát mutatja. A DU2 nem igényel előkészítési szakaszt, nem kell felépítenie a beinjektálásához szükséges nyomásértéket. Az injektálási szakasz során a pumpa az előre beállított anyagmennyiséget a szerszámműregbe juttatja, majd a folyamat végén a keverőfej szelepeinek zárásával visszaáll a keringtető üzemmódba. A DU2 pumpás működési elvből adódóan látható negatív tömegáram érték a dugattyú hátrahúzásából, az újabb adagsúly felvételéből adódik. Az injektálás befejeztével, a polimerizációs folyamat alatt a prés folyamatosan egy előre beállított záróerőt tart fenn a megfelelő felületi minőség kialakulásához. Ennek következtében az



3. ábra: DU1 injektálási ciklus – előgyártmány készítése (P: nyomás, Q: tömegáram)



4. ábra: DU2 injektálási ciklus – felületi réteg készítése (P: nyomás, Q: tömegáram)

alapanyag egyenletesen szétterül a felületen és a formaüregben lévő nyomás is megnő.

## 4. FELÜLETI RÉTEGEK MINŐSÍTÉSE

Kutatásunk során fő célunk volt, hogy elemezzük a kidolgozott IMC technológia alkalmazhatóságát, valamint az eljárás egyes lépéseinek és technológiai paramétereinek hatását a rétegek között kialakult adhézióra.

### 4.1. ELŐGYÁRTMÁNY GYÁRTÁSI FOLYAMATÁNAK HATÁSA

A gyártástechnológiai ciklus lépéseinek pontos kidolgozása érdekében fontos szempont volt megismernünk, hogy az előgyártmány gyártási folyamata hogyan befolyásolja a felület injektálhatóságát és a késztermék minőségét. Az előgyártmány állapotához kapcsolódó beállítások a következők voltak:

- több héttel korábban készített előgyártmány behelyezése a szerszámba és ráinjektálás (kétlépcsős eljárás),
- előgyártmány készítése, szerszám teljes nyitása, majd a várakozási idő elteltével (5, 10, 20 perc) ráinjektálás,

- előgyártmány készítése, szerszám részleges nyitása, majd a várakozási idő elteltével (0, 5, 10, 20 perc) ráinjektálás.

Azokban az esetekben, amikor korábban készített előgyártmányt helyeztünk a szerszámba és ráinjektáltuk a felületet, vagy a felületi réteg kialakítása előtt a szerszámot teljesen kinyitottuk (2. ábra, 5. lépés), a felületi réteg minden esetben levált az alaprétgről (5. ábra/a). Habár mind az alaprét, mind a felületi réteg polimerizációja megfelelő volt, a határfelületen nem polimerizálódott kaprolaktám kristályokat figyeltünk meg. Amennyiben a szerszámot csak részlegesen nyitottuk ki, azaz az alaprét nem érintkezett a környezeti levegővel, mind a felületi réteg kialakítása, mind a rétegek közötti adhézió megfelelő volt (5. ábra/b).

Az adhéziós hiba egyik magyarázata a poliamid oxidációja lehet. Amint a termék levegővel érintkezik, megkezdődhet a felület oxidációja, amely folyamatot az emelt hőmérséklet (150 °C-os szerszámhőmérséklet) felgyorsít [14]. Az oxidált felület gátolhatja a megfelelő kapcsolat kialakulását.

Az adhéziós hiba másik magyarázata lehet a poliamid 6 hidrofíli jellege, ami miatt képes könnyen felvenni nedvességet a környezetből. Mivel már kis nedvességtartalom is deaktiválja az iniciátort (0,04-0,06%) [15], így a felülethez közeli részekben ez akadályozhatja a polimerizáció lejátszódását. A polimerek nedvességfelvételi képességét elsősorban az amorf fázis nagysága, illetve orientációja határozza meg. A rendezetlenebb amorf részek mikroüregei nagyobbak, mint a rendezett részeké, ezáltal

elősegíti a vízmolekulák diffúzióját [16]. Az anionos gyűrűfelnyitások polimerizációval előállított PA 6 (kristályos részaránya 42%) nedvességfelvételi képességének vizsgálatához 25, 50 és 75%-os páratartalmú exszikkátorokba helyeztünk mintákat. Gyártás után, száraz állapotban, majd adott időközönként megmértük a minták tömegét. A mért adatokból a polimer minta által felvett nedvességet az alábbi összefüggéssel határoztuk meg [17]:

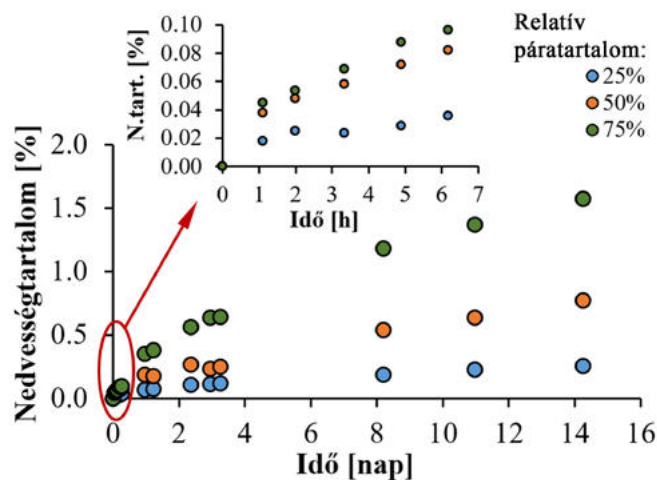
$$N_{fel}(t) = \frac{m_v(t) - m_{ve}}{m_v(t)} \cdot 100[\%]$$

ahol  $N_{fel}(t)$  a minta mért felvett nedvességtartalma [%],  $m_{ve}$  a minta vízfelvétel előtti tömege [g],  $m_v(t)$  a minta vízfelvételének adott időpillanatában mért tömege [g].

A PA 6 próbatetek felvett nedvességtartalmát a 6. ábra mutatja az idő függvényében. Jól látható, hogy az adott környezetbe helyezve a minta szinte azonnal elkezd felvenni a nedvességet, és két hét elteltével már 1,6%-os nedvességtartalma is lehet. A vizsgálat első órájában még igen kicsi, 0,02-0,05% a felvett nedvesség, de ez a mérés jellegéből adódóan a teljes mintára vonatkozik, így a diffúziós folyamatok következtében a felület közelében a tényleges koncentráció ennél jóval nagyobb, ami gátolhatja a polimerizációt, ezáltal a megfelelő adhézió kialakulását. Tehát fontos, hogy az elkészült alaprét ne érintkezzen a légnedvességgel a felületi réteg ráinjektálása előtt.



5. ábra: A szerszám teljes (a) és részleges (b) nyitásával készített minták felülete



6. ábra: A T-RTM eljárással készített PA 6 nedvességfelvétele

## 4.2. TECHNOLÓGIAI PARAMÉTEREK HATÁSA A KIALAKULT ADHÉZIÓRA

A következő kísérletsorozathoz a szerszám részleges nyitásával gyártottuk le a vizsgálni kívánt mintákat. Több technológiai paraméter és kondíció mellett is készítettünk próbateteket, hogy megvizsgálhassuk, azok hogyan hatnak az IMC folyamatra és a rétegek között kialakult adhézióra. A mintagyártás során alkalmazott változó paraméterek a következők voltak:

- vázréteg polimerizációs ideje: 70, 120, 180 s,
- felület injektálása előtt eltelt holtidő: 0 és 5 perc,
- szerszámzáró nyomás a felület injektálása után: 30 és 80 bar,
- bevonati réteg anyagmennyisége (rétegvastagsága): 30, 60, 100 g,
- szerszámra felvitt formaleválasztó típusa: NYRIM mould sealer; XTEND 19RSS.

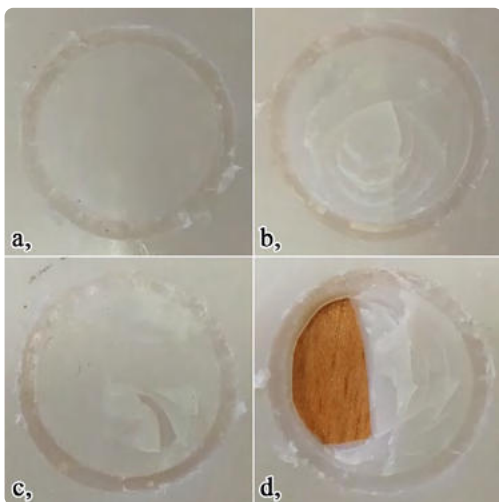
A fenti paraméterek mindegyike mellett sikeresen tudtunk mintákat gyártani, minden esetben létrejött az adhéziós kapcsolat a két réteg között. A gyártást követően egy DeFelsko PosiTest ATM20A típusú húzószilárdság-mérő berendezés segítségével vizsgáltuk a rétegek közötti adhéziós kapcsolatot. A húzóvizsgálatok elvégzése során négy különböző tönkremeneteli módot tudtunk megkülönböztetni (7. ábra). Az egyik a ragasztott kötés tönkremenetele volt (a), ahol a befogó a mérés során levált a mintáról, annak felülete sértetlen maradt. Ez jellemzi az erős adhéziós kapcsolatot, mivel a rétegek közti határfelület sértetlen maradt. A következő típusnál a minta felületi rétegében szabad szemmel jól látható repedések alakultak ki (b). Itt már valamilyen adhéziós hiba kialakult a felületek között, hiszen a felületi réteg deformációja okozhatta a repedések megjelenését. A harmadik esetben a minta bevonati rétege levált a vázrétegről, viszont a leválás nem a teljes vizsgált felületen következett be, csak annak egy részén (c). Ez lokális adhéziós hibára utal. Az utolsó típusnál

a minta alap és bevonati rétege egyaránt károsodott, a vizsgálat során kiszakadt egy rész a mintából (d). Ez szintén jó adhéziós kapcsolatot feltételez, hiszen a teljes mintában ment végbe a tönkremenetel.

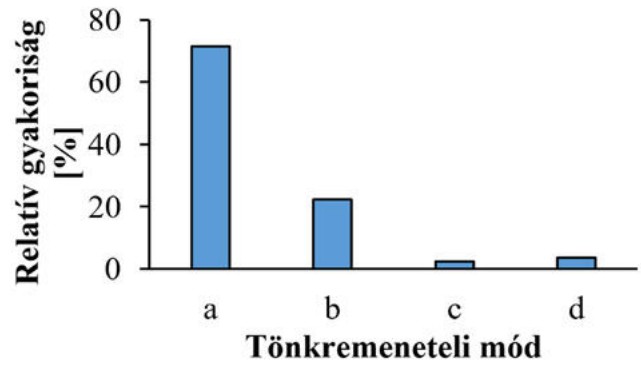
A változtatott paraméterek alkalmazásakor egyik esetben sem sikerült egyértelmű hatást kimutatnunk a technológiai paraméterek és a tönkremeneteli módok között. A minták többsége (71,5%) a vizsgálatkor a befogó ragasztott kötése mentén károsodott („a” típusú tönkremenetel) (8. ábra). Az összesen 81 darab elvégzett vizsgálat során mindössze 2,5%-nál tapasztaltunk egyértelmű adhéziós tönkremenetelt („c” típus). A felületi repedések már nagyobb számú mintánál (22%) jelentkeztek, ami szintén adhéziós hibára utalhat. A kísérleteink és méréseink alapján bizonyítottuk, hogy amennyiben levegőtől elzárt (tömített és vákuumozott) szerszámban, közvetlenül az előgyártmány legyártása után készítjük el a felületi bevonatot, a rétegek közötti adhézió megfelelő lesz.

A 9. ábra az előgyártmány és az IMC technológiával gyártott felületi bevonat közötti adhéziós kapcsolatot jellemzi a felületi réteg vastagsága és az alapréteg reakcióideje függvényében. Bár az eredmények mérési bizonytalansága nagy, az átlagértékekből látható, hogy az alapréteg gyártásakor alkalmazott reakcióidő növelésével az adhézió nő. Ennek oka lehet, hogy rövid reakcióidő esetén a poliamid konverziófoka nem megfelelő, ami a felületi réteg adhézióját rontja. Továbbá látható, hogy a felületi réteg vastagságának növelésével az adhéziós kapcsolat szintén javul. Ennek egyik oka lehet, hogy a bevonat vastagságának növelésével a minta teljes vastagsága is nő, ezáltal az a húzás során kevésbé deformálódik. A kisebb deformáció egyenletesebb feszültségeloszlást eredményez a ragasztott felületen.

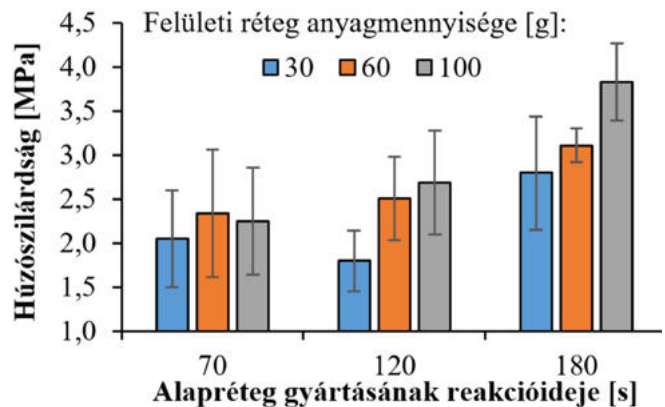
A 10. ábra a rétegek között kialakult húzószilárdságot szemlélteti a felületi réteg vastagsága és a rétegek gyártása között eltelt holtidő függvényében. A diagram a korábbi megállapításunkat szintén jól alátámasztja, miszerint az alapréteg konverziójának növekedésével a rétegek közötti adhézió javul. 100 grammos felületi anyagmennyiség esetén öt perc várakozási idő beiktatásával a rétegek közötti húzószilárdság közel 60%-kal nőtt. Továbbá megállapítottuk, hogy a kísérlet során alkalmazott préselő erők és a formaleválasztó anyagok típusának egyértelmű szignifikáns hatása nem volt a kialakult adhézióra.



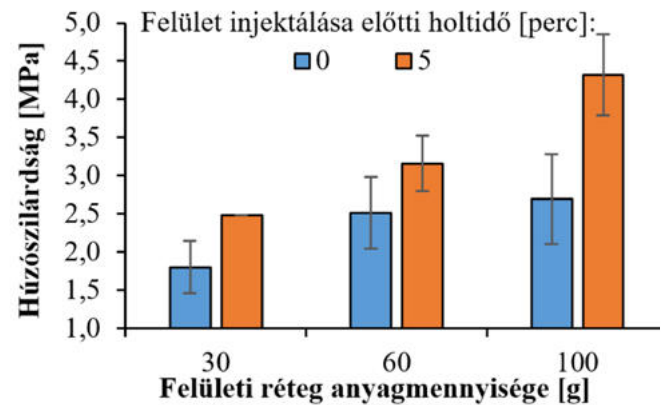
7. ábra: A lehúzó vizsgálat során tapasztalt tönkremeneteli módok



8. ábra: A hibamódok előfordulásának relatív gyakorisága



9. ábra: Húzószilárdság a felületi réteg vastagsága és az alapréteg reakcióideje függvényében

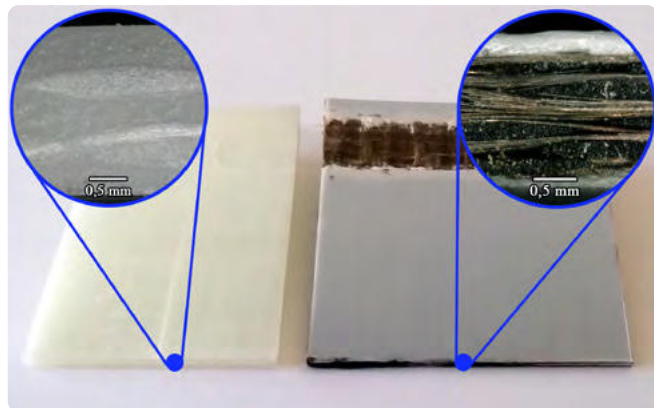


10. ábra: Húzószilárdság a felületi réteg vastagsága és a rétegek öntése között eltelt holtidő függvényében

### 4.3. KOMPOZIT MINTÁK GYÁRTHATÓSÁGÁNAK ELEMZÉSE

A termoplasztikus injektálási technológiához kidolgozott felület-bevonatolási eljárás alkalmazhatóságát szöveterősítésű előgyártmány felhasználása esetén is megvizsgáltuk. Erősítőanyagként üveg-, bazalt- és szénövetet is alkalmaztunk, felületi réteggént töltetlen és nanoméretű titán-dioxiddal töltött alapanyagot használtunk fel. A gyártási ciklust a korábban ismertetett (2. ábra) lépések alapján építettük fel. A szerszámot a felület ráöntése előtt résnyire nyitottuk (légmentesen tömített állapot), várakozási időt nem iktattunk be.

A töltőanyag nélküli felületi réteggel készített üvegszövetes mintát és a titán-dioxidos felülettel injektált bazaltszövetes terméket a 11. ábra mutatja. Látható, hogy töltőanyag alkalmazása nélkül az alap és a felületi réteg között egyértelmű határreteget nem tudunk kimutatni, ami jó adhézióra utal. A töltőanyaggal ellátott felületi réteg esetén a határreteg már egyértelműen felfedezhető, de repedéseket, elválásokat itt sem tapasztaltunk.



11. ábra: A szerszám részleges nyitásával készült kompozit minták

## 5. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatómunkánk célja a T-RTM technológia során alkalmazható IMC eljárás lépéseinek meghatározása volt. Kidolgoztuk az  $\epsilon$ -kaprolaktám anionos gyűrűfelnyitós polimerizációjával előállított, poliamid 6 mátrixú, szöveterősítésű kompozit termékek felületi bevonatolhatóságát. Bemutattuk a T-RTM technológia előnyeit és gyártási lépéseit egy folyamatábrára és egy termék előállításához tartozó nyomásgörbe alapján. A tanulmányban  $\epsilon$ -kaprolaktám rendszert (kaprolaktám, iniciátor, aktivátor) alkalmaztunk az előgyártmány létrehozásához, és szintén ugyanezen alapanyag keverékből állítottuk elő a felületi réteget, esetenként töltőanyag társításával.

Elsősorban két alapvető technológiai lépést vizsgáltunk. Az első az előgyártmány létrehozását követően, a szerszám teljes nyitása során annak levegővel való érintkezése. A másik az előgyártmány legyártása utáni részleges szerszámnyitás, ahol az alapréteg nem érintkezett a környezeti levegővel. Míg az első esetben egy alkalommal sem sikerült létrehozni adhéziót az előgyártmány és a felületi réteg között, addig részleges szerszámnyitáskor minden esetben létrejött a megfelelő adhéziós kapcsolat. A komplex végtérmelek előállításakor különböző technológiai paraméterek (alapréteg polimerizációs ideje, felület injektálása előtt eltelt holtidő, szerszámzáró nyomás, felületi rétegvastagság, formaleválástó típusa) hatását is megvizsgáltuk az adhéziós kapcsolat minőségére vonatkozóan. A felsorolt paraméterek alkalmazásával előállított mintákon elvégzett lehúzó vizsgálat eredményeként a legtöbb esetben a befogó és a felület közti ragasztott kötés mentén volt megfigyelhető a tönkremenetel. A vizsgálatok csupán 2,5 %-ánál tapasztaltunk egyértelmű adhéziós károsodást. A mérési eredményekből kimutattuk, hogy az alapréteg reakcióidejének, a felületi réteg vastagságának és a felületi réteg ráöntése előtt eltelt holtidő növelésével a kialakult adhézió javítható.

Kutatási eredményeink alapján megállapítható, hogy az előgyártmány és a felületi réteg létrehozható egy gyártási ciklusban, T-RTM technológia alkalmazása esetén is, amennyiben az egy levegőtől elzárt szerszám, közvetlenül egymás után történik.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Az Innovációs és Technológiai Minisztérium Kooperatív Doktori Program Doktori Hallgatói Ösztöndíj Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült. Az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-20-5 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült. A cikk a Bolyai János Kutatási ösztöndíj támogatásával készült.

Kutatásunk a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) NVKP\_16-1-2016-0046, 2019-1.1.1-PIACI-KFI-2019-00205, 2018-1.3.1-VKE-2018-00001, FK 134336 és 2017-2.3.7-TÉT-IN-2017-00049 pályázatának a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.

A szerzők köszönetüket fejezik ki Ronkay Ferencnek (Imsys Kft.), hogy biztosította a méréshez szükséges eszközöket, a HD Composite Zrt.-nek, hogy rendelkezésre bocsátotta a T-RTM berendezést, valamint Fekete Arnoldnak (HD Composite Zrt.) a minták gyártásában való közreműködésért.

## IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Thomassey, M.; Revol, B. P.; Ruch, F.; Schell, J.; Bouquey, M.: Interest of a Rheokinetic Study for the Development of Thermoplastic Composites by T-RTM, *Universal Journal Materials Science*, 5, 15-27 (2017).
- [2] Höhne, C. C.; Wendel, R.; Käbisch, B.; Anders, T.; Henning, F.; Kroke, E.: Hexaphenoxycyclo-triphosphazene as FR for CFR anionic PA6 via T-RTM: a study of mechanical and thermal properties, *Fire and Materials*, 41, 291-306 (2016).
- [3] Jungwoo, L.; Jun Woo, W. L.; Minkook, K.: Effect of thermoplastic resin transfer molding process and flame surface treatment on mechanical properties of carbon fiber reinforced polyamide 6 composite, *Polymer Composites*, 41, 1190-1202 (2019).
- [4] Herzog, J.; Wendel, R.; Weidler, P. G.; Wilhelm, M.; Rosenberg, P.; Henning, F.: Moisture Adsorption and Desorption Behavior of Raw Materials for the T-RTM Process, *Journal of Composites Science*, 5, 12 (2021).
- [5] Lewerdowski, L.; Schütz, C.: Interfacial Adhesion optimization Using 2-C Silane Compounds During the T-RTM process, *Lightweight Design Worldwide*, 12, 38-43 (2019).
- [6] Zaldua, N.; Maiz, J.; de la Calle, A.; García-Arrieta, S.; Elizetxea, C.; Harismendy, I.; Tercjak, A.; Müller, A. J.: Nucleation and Crystallization of PA6 Composites Prepared by T-RTM: Effects of Carbon and Glass Fiber Loading, *Polymers*, 11, 1680-1699 (2019).
- [7] Wendel, R.; Thoma, B.; Henning, F.: Influence of water during manufacturing of APA6 in the thermoplastic process, 33rd International Conference of the Polymer Processing Society, Cancun (2017).
- [8] Semperger, O. V.; Suplicz, A.: The Effect of the Parameters of T-RTM on the Properties of Polyamide 6 Prepared by in Situ Polymerization, *Materials*, 13, 4-15 (2020).
- [9] <https://www.compositesworld.com/news/engel-developing-in-situ-polymerization-to-allow-injection-molding-of-continuous-fiber-forms> (2018.03.12).
- [10] Ageyeva, T.; Sibikin, I.; Karger-Kocsis, J.: Polymers and Related Composites via Anionic Ring-Opening Polymerization of Lactams: Recent Developments and Future Trends, *Polymers*, 10, 357 (2018).
- [11] Roda, J.: Polyamides, In *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, WileyVCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Németország, 165-195 (2009).
- [12] [https://ec.europa.eu/clima/policies/transport/vehicles/cars\\_en](https://ec.europa.eu/clima/policies/transport/vehicles/cars_en) (2018.02.01).
- [13] Chen, X.; Bhagavatula, N.; Castro, J. M.: In-Mold Coating (IMC) Process for Thermoplastic Parts, AIP Conference Proceedings, 712, 174 (2004).
- [14] Wei, X. F.; Kallio, K. J.; Bruder, S.; Bellander, M.; Kausch, H. H.; Gedde, U. W.; Hedenqvist, M. S.: Diffusion-limited oxidation of polyamide: Three stages of fracture behavior, *Polymer Degradation and Stability*, 154, 73-83 (2018).
- [15] Wilhelm, M.; Wendel, R.: Moisture sorption of epsilon-caprolactam and its influence on the anionic polymerization in the thermoplastic RTM process – An overview, *Applied Research Conference 2018*, Deggendorf, pp. 161-167.
- [16] Bodor, G.; Vas, L. M.: *Polimer anyagtudomány*, Műegyetemi Kiadó, Budapest (1999).
- [17] Tábi, T.: Keményítőből és politejsavból előállított fröccsöntött lebomló polimerek feldolgozásának és felhasználhatóságának elemzése, PhD értekezés, BME, 2010.