

Kukoricamaghéj töltés hatása a polipropilén mátrixra
Oláh L., Kovács J. G.

Accepted for publication in Műanyag és Gumi
Published in 2006

DOI:

Kukoricamaghéj töltés hatása a polipropilén mátrixra

OLÁH LÁSZLÓ

doktorandusz hallgató

KOVÁCS JÓZSEF GÁBOR*

egyetemi adjunktus

1. Bevezetés

A fröccsöntött darab minden esetben zsugorodik, aminek hatására a darab vetemedik, amely jól beállított paraméterekkel korlátozottan, de kézben tartható. A töltőanyagokat már régóta alkalmazzák a zsugorodás csökkentése érdekében, azonban nem minden esetben gazdaságos a használatuk. Így merült fel a mezőgazdasági melléktermékek töltőanyagként való alkalmazása, hiszen a cellulóz alapú szálak és töltőanyagok megújuló és kiemelkedő fontosságú nyersanyagok a fenntartható fejlődés szempontjából. Előállításuk nem eszközigenyes, ezáltal gazdaságos és kivétel nélkül újrahasznosíthatók. Egyik ilyen töltőanyag a kukoricamaghéj, amely jelenleg alacsony fűtőértékű tüzelő- vagy alacsony tápértékű etetőanyagként hasznosítható, ára tizede a legolcsóbb tömegműanyagokénak.

Célunk olyan töltőanyag kifejlesztése, amely gazdaságosan, a mechanikai tulajdonságokat nem rontva, hatékonyan csökkenti a zsugorodást. Munkánkban a kukoricamaghéj hatását vizsgáljuk a töltőanyag tartalom függvényében, valamint az, hogy ebben az esetben az utónyomás milyen hatással van a termék zsugorodására.

2. Mezőgazdasági melléktermékek alkalmazhatósága termoplasztok töltő- és erősítőanyagaként

Napjainkban mindinkább fontos szerephez jutnak a természetes anyagok a műanyagiparban is, hiszen minden évben megújulóan és nagy mennyiségben állnak rendelkezésünkre. Elsősorban rizshéjat, kukoricaszárat alkalmaznak, Magyarországon viszont más megújuló források is rendelkezésre állnak. Hazánkban viszonylag sok kukoricamaghéj, búzakorpa keletkezik, amit nem tudnak gazdaságosan hasznosítani. Némelyik alkalmazható erősítőanyag, azonban a többségük inkább töltőanyagként működik a kompozitban.

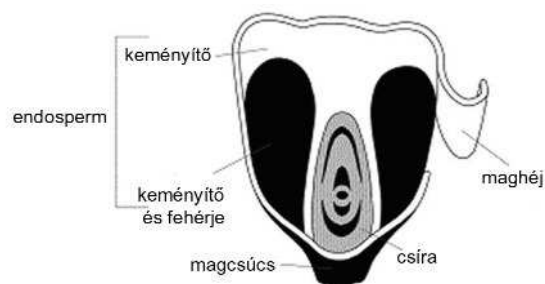
A mezőgazdasági melléktermékekkel töltött kompozitokban elsősorban rizsmaghéjat alkalmaztak töltő- vagy valamilyen szálas anyagot erősítőanyagként. Poli- etilén mátrix esetén a hajlító rugalmassági moduluszt 40%-os kukoricamaghéj töltés javította [1]. A cellulózszálak termoplasztikus anyagokkal való kombinálása, kis sűrűségük révén, csökkenti a termék tömegét és növeli a kompozit merevségét, de csökkenti annak szilárd-

ságát [2]. A gyenge szilárdsági jellemzőket a hidrofób polimer és a hidrophil szál közötti nem megfelelő adhézió okozza.

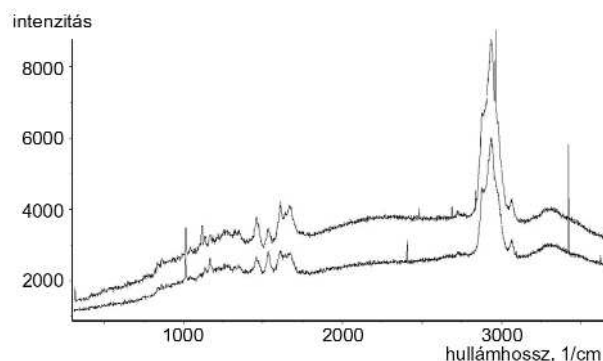
3. Kísérletek

Mátrixanyagként *Tipplen H949A* típusjelzésű, TVK gyártmányú polipropilén homopolimert alkalmaztunk. Töltőanyagként szárított kukoricamaghéjat (1. ábra) adagoltunk különböző tömegszázalékban a polipropilénhez. Az alappolimerből, valamint a különböző tömegszázalékban (10, 20, 30 és 40 m%) töltőanyagot tartalmazó anyagokból is készített szabványos szakító-próbatestek mechanikai tulajdonságait vizsgáltuk. A gyenge határfeületi kapcsolatot a kukoricamaghéj és a polipropilén mátrix között méréseink is igazolták, ezért *Raman* mikroszkópos felvételeket készítettünk a kukoricamaghéj felületéről, hogy meghatározhassuk a szóba jöhető adalékanyagokat (2. ábra). A vizsgálatok azt mutatták, hogy a maghéj felületén viszonylag sok OH csoport található.

Így az irodalomból jól ismert adalékanyagot, poli-

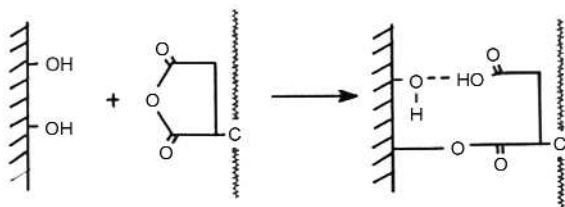


1. ábra. A kukoricamag részei



2. ábra. A kukoricamaghéj felületének Raman mikroszkópos felvétele

*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Polimertechnika Tanszék



3. ábra. A PPgMA és a cellulóz között kialakuló kovalens kötések

propilénnel ojtott maleinsav-anhidridet (PPgMA) (TPPP 8012 FA, NORICA GMBH) alkalmaztunk, mely 10 tömegszázalék maleinsav-anhidridet tartalmaz. A PPgMA kovalens kötést létesít a cellulóz hidroxil csoportjaival (3. ábra), az anyagok összeférhetőségét és határfelületi tapadását a jobb nedvesítésen, kokrisztallizáción és/vagy a molekulaláncok áthurkolódásán keresztül javítja [2]. A kompozit töltőanyagtartalmára vonatkoztatva, 1 tömegszázaléknyi adalékanyagot adtunk.

Az adalékolt és töltött rendszeren ismét vizsgáltuk a rendszer mechanikai tulajdonságait. Mindkét esetben mértük a statikus (hajlítás, szakítás) és dinamikus (ütőmunka) jellemzőket, elektronmikroszkópos felvételeket készítettünk és vizsgáltuk a termékek zsugorodását a fröccsöntés után.

Az ISO 3167A jelű szabványban leírt próbatestet két végénél befogva, meghatározott mérési körülmények mellett egytengelyű húzóigénybevétellel szakítottuk el, miközben regisztráltuk a megnyúlás függvényében fellépő húzóerőt. A mérésekhez Zwick Z050 BZ050/TH3A típusú, számítógép vezérlésű univerzális szakítógépet használtunk. A szakítási sebesség befolyásolja az anyag viselkedését, nagyobb sebességek esetén az anyag szilárdabbnak, ridegebbnek látszik. Ezért 10 mm/perc szakítási sebességgel, szobahőmérsékleten dolgoztunk. Az erőelmozdulás görbékből a húzószilárdság (σ_M):

$$\sigma_M = \frac{F_M}{A_0} \quad [\text{MPa}] \quad (1)$$

ahol F_M [N] a maximális erő, A_0 [mm²] a kezdeti keresztmetszet (4×10 mm), és nyúlás (ε_M)

$$\varepsilon_M = \frac{L_M - L_0}{L_0} \cdot 100 \quad [\%] \quad (2)$$

ahol L_0 [mm] a próbatestet vizsgált szakaszának eredeti, terheletlen hossza, L_M [mm] a próbatestet vizsgált szakaszának a maximális erőnél mért megnyúlt hossza.

A polimerek húzásra és nyomásra nem ugyanúgy viselkednek, az igénybevétel és az alakváltozás összefüggése sem lineáris. A méréshez Zwick Z020 BZ020/TN2S típusú, számítógép vezérlésű univerzális szakítógépet használtunk. 5 mm/perc hajlítási sebességgel, szobahőmérsékleten dolgoztunk, illetve az ISO 178 szabványban

előírt 80 mm-es támaszközt alkalmaztunk. Erő-elmozdulás görbékből a hajlítószilárdság:

$$\sigma_H = \frac{3 \cdot F_{\max} \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad [\text{MPa}] \quad (3)$$

ahol F_{\max} [N] a diagramról leolvasott maximális erő, L [mm] az alátámasztás távolsága, b [mm] a próbatestet szélessége, h [mm] a próbatestet vastagsága, illetve a nyúlás

$$\varepsilon_H = \frac{L_M - L_0}{L_0} \cdot 100 \quad [\%] \quad (4)$$

ahol L_0 [mm] a próbatestet vizsgált szakaszának eredeti, terheletlen hossza, L_M [mm] a próbatestet vizsgált szakaszának a maximális erőnél mért megnyúlt hossza.

A kompozitok dinamikus igénybevétellel szemben mutatott viselkedését Charpy ütőműves vizsgálóberendezéssel elemeztük. Az ISO 179-1 jelű szabvány szerinti próbatestet Ceast Resil Impact Junior ütőművel törtük el, 15 J-os kalapácsot és 62 mm-es támaszközt alkalmazva. Az ütőhajlító szilárdság:

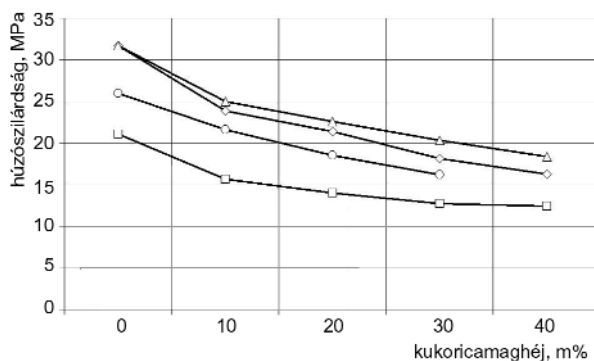
$$a_v = \frac{A_n}{b \cdot h} \cdot 10^3 \quad [\text{kJ/m}^2] \quad (5)$$

ahol A_n [J] a mintadarab eltéréséhez szükséges munka, h [mm] a próbatestet vastagsága, b [mm] a próbatestet szélessége.

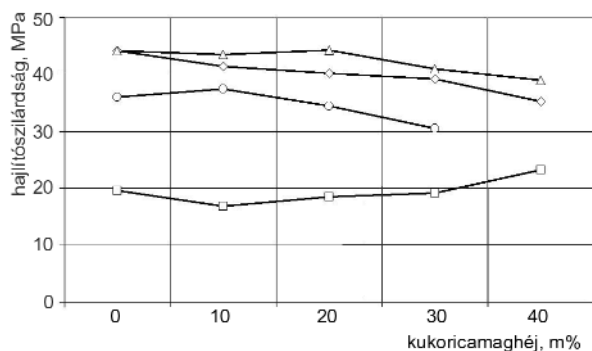
A szál-mátrix határfelületi tapadás vizsgálatára pásztázó elektronmikroszkópos módszert alkalmaztunk. A kompozit töretfelületeiből készített metszeteket Polaron SC7620 típusú berendezéssel bearanyoztunk, majd a felületről JEOL 5500LV típusú elektronmikroszkóppal fényképfelvételeket készítettünk.

4. Eredmények

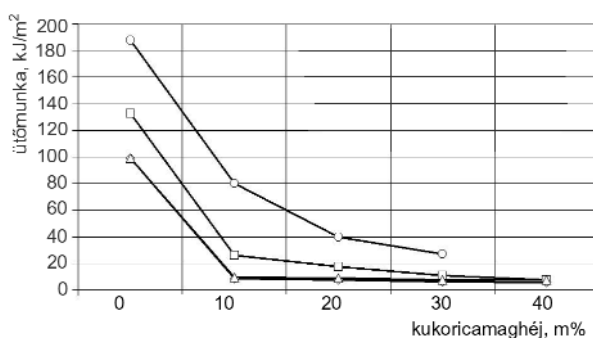
A töltőanyag tartalom függvényében fokozatosan csökkent mind a szakítószilárdság, mind az anyag nyú-



4. ábra. Húzószilárdság a töltőanyag-tartalom függvényében. □ – Tipelin (PE); ◇ – Tipplen (PP); Δ – Tipp-len (PP + PPgMA); ○ – Borealis (PP)



5. ábra. Hajlítószilárdság a töltőanyag-tartalom függvényében. □ – Tipelin (PE); ◇ – Tipplen (PP); Δ – Tipplen (PP + PPgMA); o – Borealis (PP)



6. ábra. Ütőmunka a töltőanyag-tartalom függvényében. □ – Tipelin (PE); ◇ – Tipplen (PP); Δ – Tipplen (PP + PPgMA); o – Borealis (PP)

lása (4. ábra). A szakítószilárdság csökkenése közel 50%-os volt 40% töltés mellett, ami igen jelentős. A maximális nyúlás csökkenése a termék szempontjából nem jelent problémát, hiszen műanyagoknál 0,01–0,1%-os nyúláshoz tartozó feszültség értékekre szokás méretezni [3]. A hajlítószilárdság csökkenése minimális volt, a kukoricamaghéj gyakorlatilag nem volt hatással erre. Kis mennyiségű (1 m%) PPgMA is jól mérhető javulást okozott a töltött rendszer mechanikai tulajdonságaiban, a szakítószilárdság közel 15%-kal javult az adalék nélküli értékhez képest. A hajlítószilárdság bizonyos töltőanyag tartalomnál nőtt az alappolimerhez képest is (5. ábra), azonban a maghéj hatása ebben az esetben sem volt számottevő.

Az anyag dinamikus viselkedésének vizsgálata során azt tapasztaltuk, hogy a töltőanyag hatására drasztikusan lecsökken az ütőmunka értéke (6. ábra), ami a gyenge határfelületi kapcsolattal magyarázható. Ezt a feltevést igazolták az elektronmikroszkópos felvételek is (7. és 8. ábra), melyeken jól látható a maghéj és a mátrix közötti elégtelen tapadás. A szál elválik a mátrixtól, ezáltal a terhelés nem adódik át maradéktalanul.

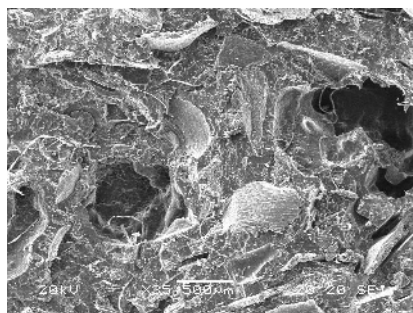
A legnagyobb javulás az ütőmunkánál adódott, de még így is meglehetősen rossz eredményt kaptunk (6. ábra). Kis mennyiségű PPgMA alkalmazása is jelentősen javította a határfelületi kapcsolatot, amit az elektronmikroszkópos felvételek is igazoltak (9. és 10. ábra). A kuko-

ricamaghéj lényegesen kevésbé vált el a mátrixtól PPgMA alkalmazása esetén. Az előzőnél jóval kisebb felületi elválás jobb terhelés átadást és jobb mechanikai tulajdonságokat eredményezett.

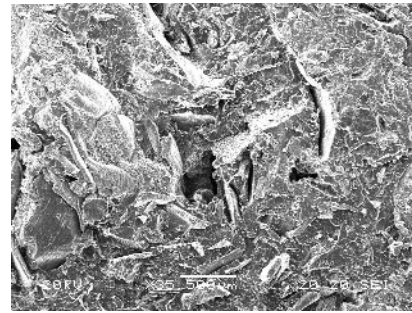
A zsugorodás miatt a termék végleges mérete eltér a szerszámüreg méretétől [4]. A darab zsugorodását kétféleképpen értelmezhetjük.

A hosszirányú zsugorodás:

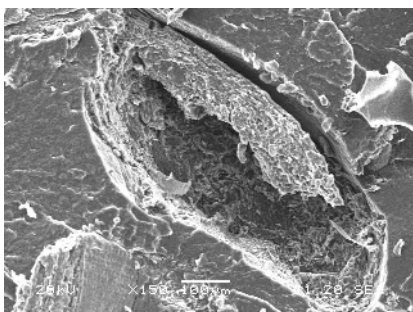
$$S_L = \frac{L_{szerszám} - L_{darab}}{L_{szerszám}} \quad [-] \quad (6)$$



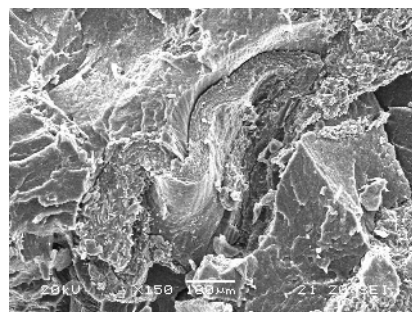
7. ábra. Kukoricamaghéjjal töltött polipropilén töretfelületéről készült 35-szörös nagyítású elektronmikroszkópos felvétel



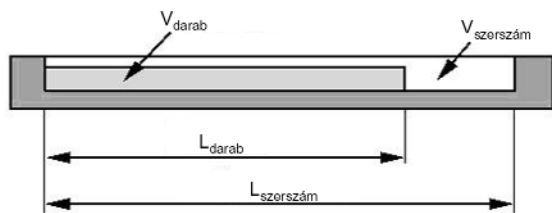
8. ábra. PPgMA kapcsolóanyagot tartalmazó, kukoricamaghéjjal töltött polipropilén töretfelületéről készült 35-szörös nagyítású elektronmikroszkópos felvétel



9. ábra. Kukoricamaghéjjal töltött polipropilén töretfelületéről készült 150-szeres nagyítású elektronmikroszkópos felvétel



10. ábra. PPgMA kapcsolóanyagot tartalmazó, kukoricamaghéjjal töltött polipropilén töretfelületéről készült 150-szeres nagyítású elektronmikroszkópos felvétel



11. ábra. A zsugorodás elvi vázlatja

ahol L_{darab} a termék hosszirányú mérete zsugorodás után, $L_{szerszám}$ szerszám hosszirányú mérete (11. ábra).

A keresztirányú zsugorodás:

$$S_V = \frac{V_{szerszám} - V_{darab}}{V_{szerszám}} \quad [-] \quad (7)$$

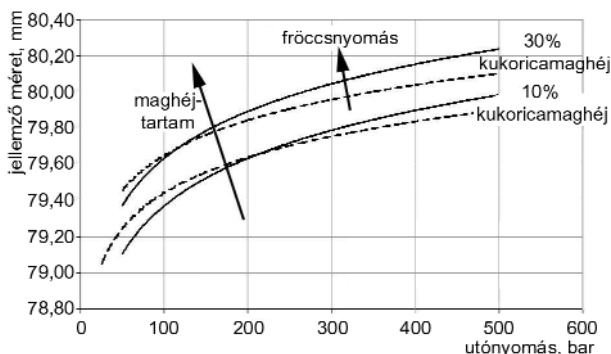
ahol a $V_{szerszám}$ a szerszám térfogata, V_{darab} a darab térfogata (11. ábra).

A hosszirányú és a térfogati zsugorodás egymásba átszámítható:

$$S_V = 1 - (1 - S_L)^3 \quad (8)$$

A fröccsöntött darab zsugorodása nem anyagjellemző, hanem sokkal inkább egy rendszer jellemzője, amely függ az anyagtól, a darab geometriájától, valamint a feldolgozási paraméterektől is. Az anyagjellemzők lehetnek a termikus tulajdonságok, viszkozitás stb. A geometriánál a darab falvastagságát, valamint a speciális kialakításokat, mint pl. a bordákat kell figyelembe venni. A fontosabb feldolgozási paraméterek közé tartozik a hőmérséklet, a nyomás, a kitöltési idő stb.

Töltő- és erősítőanyagok lényegesen kevésbé zsugorodnak, mint a polimer mátrix, amelyhez adalékolják. A zsugorodás mértéke jobban csökkenthető töltőanyagok alkalmazásával, mint a fröccsöntési paraméterekkel, amelyek azonban szintén jelentős hatással vannak a darab zsugorodására (12. ábra).



12. ábra. Az utónyomás hatása a jellemző méretre

5. Összefoglalás

Az Európai Unió csatlakozás következtében Magyarországon is egyre nagyobb figyelmet kell fordítani

az újrahasznosításra és a környezetvédelemre. Várható, hogy a mezőgazdaságban keletkező, egyébként gazdaságosan nem hasznosítható anyagokat növekvő mértékben fogják alkalmazni az iparban.

A kukoricamaghéjjal töltött rendszerek mechanikai tulajdonságai azt mutatták, hogy a kukoricamaghéj gyenge határfelületi kapcsolatot alakít ki a poliolefinekkel. Töltőanyag hozzáadása esetén a szakítószilárdság mérsékelten, míg a húzás következtében fellépő nyúlás nagyobb mértékben csökkent. A polipropilénnel ojtott maleinsav-anhidrid 1 tömegszázaléknyi adalékolásával a szakítószilárdság javult és jelentősen javult a kompozit nyúlása is. A töltőanyag mennyisége nem befolyásolta jelentősen a hajlítási szilárdságot, viszont a nyúlás csökkent. A PPgMA alkalmazása azonban – a jobb határfelületi kapcsolat miatt – sokat javított a nyúláson. A kukoricamaghéjjal töltött anyagok kedvezőtlenül viselkednek dinamikus igénybevétel hatására. Mivel a töltés kisebb mértékben rontotta a statikus jellemzőket, így tapasztalataink alapján célszerű lenne ezeket tovább javítani [5, 6].

A PPgMA adalék az ütőmunka értékét kb. 30%-kal növelte. Ugyanakkor ennek mennyiségét 7 tömegszázalékra felemelve az anyag további jelentős mechanikai javulást mutatott [2].

Polietilénekhez akár 60% töltőanyag adagolható, melynek hatására javul az anyag nyúlása, dinamikus viselkedése. Az így töltött anyagból készült termék kisebb sűrűségű, olcsóbb, aminek az autóiparban lehet nagy szerepe.

A szerzők köszönetet mondanak az ARBURG HUNGÁRIA KFT-nek a fröccsöntőgép, az ANTON KFT-nek a cserélhető fröccsöntő szerszám, a TVK RT-nek a polipropilén alapanyag rendelkezésre bocsátásáért.

Irodalomjegyzék

- [1] Dogossy, G.: Mezőgazdasági melléktermékekkel erősített fröccsöntött kompozitok vizsgálata, Diplomamunka, BME Polimertechnika Tanszék, 2003.
- [2] Rác, I.; Hargitai, H.: Természetes szákkal erősített termoplasztikus polimerek I. Irodalmi áttekintés, Műanyag és Gumi, 37/6, 201–206 (2000).
- [3] Czikovszky, T.; Nagy, P.; Gaál, J.: A Polimertechnika alapjai, Műegyetemi kiadó, Budapest, 2000.
- [4] Malloy, R. A.: Plastic Part Design for Injection Molding, Hanser Publishers, Munich, 1994.
- [5] Kovács, J. G.; Oláh, L.: Mechanical properties and deformations of the corn hull reinforced polymers, Proceeding of the Fourth Conference on Mechanical Engineering, Budapest, 2004, Vol. a., pp. 102–106.
- [6] Oláh L.: Kukoricamaghéjjal töltött poliolefinék átfogó vizsgálata, TDK dolgozat, BME Polimertechnika Tanszék, 2003.