



Biobased fibre **RE**inforced **PLA**stics

Rapport omtrent bicomponent filamenten en tapes met geoptimaliseerde eigenschappen

Centexbel

Elke Demeyer

edm@vkc.be

Project: HBC.2020.2567 Biogebaseerde Vezelversterkte Kunststoffen

Projectpartners: Centexbel en Sirris

Collective Research & Development and Collective Knowledge Dissemination (COOCK), supported by Vlaio

1 January 2021 – 31 December 2023

Samenvatting

Zelfversterkte polymeer composieten (SRPC) kunnen op verschillende manieren worden geproduceerd. Meestal wordt dit gedaan door de versterkende vezel en de matrix afzonderlijk te maken via monocomponent extrusie van vezels, filamenten, tapes of non-wovens. Deze worden dan gecombineerd via stapelen van nonwovens of intermingling van filamenten om tot een composiet te komen. Er is dus een bijkomende productiestap nodig om deze composieten te maken. Doordat de twee fasen apart gemaakt worden, is er geen direct contact en zijn er lange perstijden nodig om tot een volledig geconsolideerd composiet te gaan met lage porositeit.

Om de bijkomende productiestap te voorkomen en de perstijden te beperken, kunnen bicomponent filamenten of tapes gemaakt worden als alternatief tussenproduct voor SRPC. Hierbij worden zowel het matrix polymeer als de versterkende vezel gelijktijdig geëxtrudeerd. Hierdoor wordt iedere versterkende vezel al omgeven door matrix materiaal, waardoor er minder vloeï nodig is en dus minder lange perstijden om tot een composiet te gaan. Hieronder worden deze materialen beschreven en aangetoond dat dit mogelijk is met 100% biogebaseerd PLA.

Inhoudstabel

Samenvatting.....	2
Inhoudstabel.....	3
Introductie.....	4
Filament extrusie.....	4
Bicomponent filamenten.....	5
Kern/mantel structuur	5
Islands-in-the-sea structuur.....	6
Bicomponent tapes	7
Intermediaire structuren.....	7
Conclusie	8
Bronnen	9

Introductie

Bij zelfversterkte polymeer composieten (SRPC) wordt de versterkende vezel en matrix meestal afzonderlijk vervaardigd als monocomponent vezels, filamenten of non-wovens. Vervolgens worden deze samengesteld en samengeperst tot composieten. Filamenten bieden hogere mechanische eigenschappen vanwege hun betere richtingsgevoeligheid, maar intermingling van de afzonderlijke filamenten is noodzakelijk om een homogeen composiet te verkrijgen. Ondanks de goede resultaten van deze aanpak, leidt dit tot extra productiestappen en kan dit leiden tot lagere composiet eigenschappen en langere perstijden.

Een alternatief tussenproduct voor SRPC zijn bicomponent filamenten, tapes of multifilamenten, waarbij het matrix polymeer en de versterkende vezel gelijktijdig worden geëxtrudeerd en verwerkt worden in een kern/mantel configuratie of een islands-in-the-sea configuratie. Dit heeft als voordeel dat elke versterkende vezel omgeven is door matrix materiaal, wat leidt tot minder porositeit en eenvoudigere composietvorming. Het nadeel is dat het lagere smeltpunt van het matrixmateriaal in de mantel het versterken van de kern bemoeilijkt.

Filament extrusie

In het algemeen bestaat een extrusielijn uit de volgende onderdelen: een of meerdere extruders, een spinpak, een koelingssysteem en een systeem om de filamenten in één of meerdere stappen te verstrekken.

Het eerste onderdeel is de extruder, die verantwoordelijk is voor het transport, smelten en mengen van de polymeren en het opbouwen van druk. De lengte/diameter-verhouding (L/D) van de schroef speelt hierbij een grote rol. Bij een korte L/D is de verblijftijd en blootstelling aan warmte kort, wat gunstig is voor hittegevoelige polymeren. Bij een lange L/D is er een betere menging en is een grotere, meer uniforme output mogelijk.

Het opgesmolten materiaal gaat via de extruder naar het spinpak, waar filters onzuiverheden en niet-opgesmolten deeltjes tegenhouden. Een breekplaat zorgt ervoor dat de smelt overgaat van een spiraalvormige beweging naar een rechte stroom. Vervolgens komt het materiaal in de matrijs en ontstaat er oriëntatie in de moleculen. Ook hier speelt de L/D -verhouding een grote rol. Hoe groter de L/D -verhouding, hoe meer oriëntatie van de molecuulketens er is.

Na het verlaten van de matrijs wordt het materiaal gekoeld om te voorkomen dat de filamenten aan elkaar of aan de rollen kleven. Dit kan gebeuren met een waterbad, koelrollen of lucht.

De filamenten of tapes worden vervolgens over rollen geleid om het materiaal te verstrekken. Dit kan in één stap of in meerdere stappen met rollen die steeds een hogere snelheid hebben. Om kristallen te vormen en moleculaire ketens te oriënteren, worden de rollen opgewarmd tot boven de glastransitietemperatuur van het materiaal. Dit proces kan worden verbeterd door tussen de rollen verwarmde ovens te plaatsen. Om krimp tegen te gaan, worden de laatste rollen gebruikt om te relaxeren door op een lagere snelheid te draaien.

Ten slotte worden de filamenten of tapes op bobijnen gewonden om later verder te worden verwerkt.

Bicomponent filamenten

Voor bicomponent filamenten worden twee extruders gebruikt, één die het polymeer bevat dat de matrix zal vormen en één die het polymeer bevat die de versterkende fase zal vormen in de composieten. Hierbij zijn zeer veel verschillende structuren mogelijk (Figuur 1). Voor het maken van zelfversterkte composieten is het een groot voordeel dat de versterkende vezels meteen worden omgeven door matrixmateriaal aangezien dit zorgt voor een kortere productietijd (geen extra stap nodig voor intermingling) en kortere perstijden.

Type	1	2	3	3a	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	core/sheath	core/sheath eccentric	side by side full	side by side full	side by side hollow	side by side hollow eccentric	orange type with center 16 segments	orange type w/o center 16 segments	striped fibers	conductive fibers	island in the sea	profile bico	mixed fibers
Materials	RPET / PET PET / CoPET PET / PE PP / PP PP / PE	RPET / PET PP / PE PP / PP PET / CoPET	PET / PET PET / PTT PP / PE PP / PP PET / CoPET R-PET / R-PET PET / PE	PET / PET PET / PTT PP / PE PP / PP PET / CoPET R-PET / R-PET PET / PE	PET / PET PP / PE PP / PP PET / PE	PET / PET PP / PE PP / PP PE / PE	PET / PA6 PET / PA6.6 PET / CoPET	PET / PA6 PET / PA6.6 PET / CoPET	PET / PA6	PA6 / MB	PA6 / CoPET PET / CoPET	PP / PA6 PA6 / PA6 PET / R-PET PTT / PET	PET / PET PP / PP PA6 / PA6 PA 6.6 / PA 6.6 PET / CoPET
Final titer [dtex]	1.7 - 20	1.7 - 20	50/50	50/50	2 - 20	2 - 20	0.1 - 0.2	0.1 - 0.2	0.1 - 0.2	25 - 30 undrawn	< 0.05	15-20	-
Ratio [%/%]	30/70 - 80/20 90/10	30/70 - 70/30	50/50	50/50	50/50 - 70/30	30/70 - 70/30	50/50 65/35	50/50 65/35 80/20	50/50 70/30	50/50 70/30	80/20 50/50 70/30	50/50 30/70	

* different colors, different materials, different dtex, different profiles: Possible products, variety depending on the end-use

Figuur 1: Overzicht bicomponent structuren

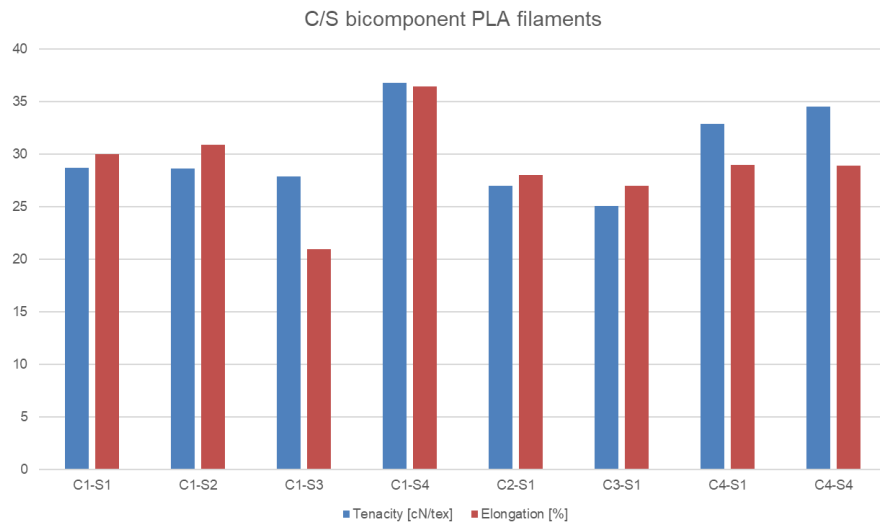
Niet alleen voor het maken van zelfversterkte composieten zijn bicomponent filamenten interessant, ook voor andere toepassingen kunnen deze filamenten gebruikt worden. Door twee verschillende polymeren te combineren is het bijvoorbeeld mogelijk om filamenten speciale effecten te geven doordat het ene polymeer meer krimp vertoont dan het andere. Een andere optie is het maken van filamenten met een island-in-the-sea structuur waarna de matrix (sea) verwijderd wordt (adhv oplossen) waardoor er extreem fijne filamenten overblijven die niet zo fijn gemaakt kunnen worden via standaard monocomponent filament extrusie.

Kern/mantel structuur

Een filament met een kern/mantel structuur bestaat, zoals de naam het zegt, uit een binnenste deel (kern) met errond een buitenste deel (mantel). In het geval van kern/mantel filamenten voor zelfversterkende composieten bestaat de kern uit het polymeer dat de versterkende fase zal vormen in de composiet en dat dus het hoogste smeltpunt heeft. Het polymeer dat de matrix zal vormen heeft een lager smeltpunt en zit aan de buitenkant van het filament.

Om zelfversterkte composieten te maken met PLA, wordt een hoogsmeltende deels kristallijne grade gebruikt als kernmateriaal en een laagsmeltende amorge grade als mantelmateriaal. Hierbij zijn een hele reeks aan combinaties mogelijk waarbij het belangrijkste criteria het verschil is in smelttemperatuur. Voor de verwerking tot filamenten speelt dit niet echt een rol, maar dit is wel zeer belangrijk voor de verdere verwerking tot composieten waarbij de kern niet mag opsmelten terwijl de mantel opsmelt en de matrix vormt. Om dit te kunnen doen, moeten PLA grades geselecteerd worden waarvan hun smelttemperatuur minstens 20°C verschil bedraagt.

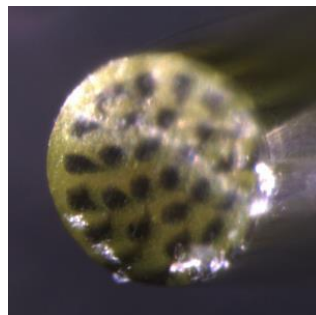
De verschillende grades hebben elk hun eigen optimale instellingen voor verwerking tot filamenten. Hierbij kan het gebeuren dat de verwerking van het mantelmateriaal een limiterende factor is in de verstrekking van de filamenten waardoor het kernmateriaal niet dezelfde sterkte en stijfheid kan halen zoals bij monocomponent filamenten. Door verschillende grades met elkaar te combineren is het mogelijk om verschillende eigenschappen te behalen (Figuur 2). Afhankelijk van de gewenste toepassing, moeten dus andere grades geselecteerd worden om de gewenste eigenschappen te behalen.



Figuur 2: Treksterkte en verstrekking van kern/mantel PLA filamenten

Islands-in-the-sea structuur

Naast de kern/mantel configuratie is ook een islands-in-the-sea structuur mogelijk. Hierbij zitten er zeer veel kleine vezels in het filament, waarbij de “islands” de hoogsmeltende versterkende fase zijn en de “sea” de laagsmeltende matrixfase is ().



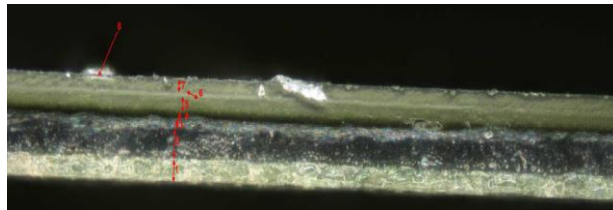
Figuur 3: Microscoopbeeld van islands-in-the-sea structuur van PLA/PLA

Net zoals bij de kern/mantel structuur geldt hier ook dat de combinaties van PLA grades bepaald wordt door het verschil in de smelttemperaturen. Daarnaast is in deze configuratie nog een ander criteria dat zeer belangrijk is voor de verwerking van deze filamenten, namelijk de viscositeit van de materialen. Aangezien het materiaal zeer fijn verdeeld moet worden, is het belangrijk om een lage viscositeit te hebben om ervoor te zorgen dat de druk in de spinplaat niet te hoog oploopt om lekken te vermijden tijdens filament extrusie.

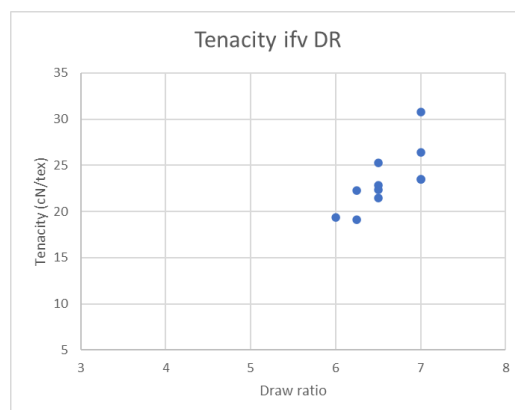
Bicomponent tapes

Naast filamenten is het ook mogelijk om bicomponent tapes te maken met een A/B/A structuur waarbij de A het polymeer is dat de matrix zal vormen en B het polymeer is dat voor de versterking zorgt in de composiet (Figuur 4).

Ook bij deze structuur geldt dat de keuze van PLA grades afhankelijk is van het verschil in smeltemperatures en dat het matrixmateriaal soms limiterend kan zijn tijdens verwerking om hoge sterktes te bereiken die wel haalbaar zijn met monocomponent tapes (Figuur 5).



Figuur 4: Microscoopbeeld tape A/B/A structuur



Figuur 5: Treksterkte van A/B/A PLA tapes

Intermediaire structuren

Zowel monocomponenten als complexere bicomponenten kunnen worden verwerkt via verschillende productieprocessen, zoals weven of het wikkelen van garens. De keuze van het productieproces en de variatie in structuurparameters (weefbinding, densiteit en/of hoek) kunnen van grote invloed zijn op de verwerking (o.a. drapeerbaarheid) en de latere eigenschappen van het materiaal. Bijvoorbeeld, een weefsel met een dichte binding en een hoge densiteit zal sterker en stijver zijn, maar kan minder flexibel zijn. Aan de andere kant kan een weefsel met een losse binding en een lage densiteit flexibeler en gemakkelijker te verwerken zijn, maar minder sterk. Bovendien kunnen verschillende hoeken van invloed zijn op de sterkte en richtingsafhankelijke eigenschappen van het materiaal.

Conclusie

Er zijn verschillende productieroutes mogelijk om zelfversterkte composieten te maken. De keuze van productiemethode kan een grote invloed hebben op het aantal verwerkingsstappen, de eenvoud van het proces en de te bereiken eindeigenschappen van de composieten.

Eén van de mogelijke routes is de productie van bicomponent filamenten of tapes waarbij zowel matrix als versterking gelijktijdig worden geëxtrudeerd in hetzelfde filament/tape. Via goede selectie van PLA grades en optimalisatie van hun verwerking is het mogelijk om filamenten en tapes te verkrijgen met goede eigenschappen om verder te verwerken tot zelfversterkte composieten.

Bronnen

Kmetty, A., Bárány, T., Karger-Kocsis, J. (2010). Self-reinforced polymeric materials: a review.

Progress in Polymer Science, 35(10), 2399-1310.

<https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2010.07.002>

Morgan L.M., Weager B.M., Hare C.M., Bishop G.R., Smith G.M. (2009). Self reinforced polymer composites: coming of age. ICCM International Conferences on Composite Materials.

Karger-Kocsis J., Bárány T. (2013). Single-polymer composites (SPCs): status and future trends.

Composites Science and Technology, 92, 77-94. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.12.006>

<https://composites.pfsfabrics.com/>

<https://www.ditweaving.com/>

http://www.elucidare.co.uk/assignments/project_SRPLA/Armordon.pdf

<https://www.greelane.com/nl/science-tech-math/wetenschap/what-is-compression-molding-820345/>

Zhang Dong. (2014). Advances in filament yarn spinning of textiles and polymers. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

Hufenus R., Yan Y., Dauner M., Kikutani T. (2020). Melt-spun fibers for textile applications. *Materials*,

13, 4298. <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/19/4298>

<https://www.centexbel.be/nl/projecten/bio4self>

<https://www.centexbel.be/nl/projecten/seabiocomp>