

Poliamid 6 mátrixú graféntartalmú kompozitok és bazaltszalat tartalmazó hibrid kompozitok előállítása és vizsgálata

Mészáros László^{1,2}, Szakács József¹

¹ Polimertechnika Tanszék, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

² MTA–BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

Az utóbbi évtizedben a nanokompozitok fejlesztése igen jelentős szerepet kapott, különösen műanyagmátrixok esetén. Sokan azt várták, hogy mára a kutatások intenzitása alábbhagy, azonban ez nem történt meg, hiszen újabb nanoméretű erősítőanyagokat fedeztek fel és állítottak elő, amellyel újabb lendületet adtak a kutatásoknak. A legnagyobb problémát máig a nanorészecske-aggregátumok felbontása, és a nanorészecskék egyenletes eloszlata okozza. Amennyiben az eloszlata nem megfelelő, úgy sokszor nemcsak nem érjük el a várt tulajdonságváltozást, hanem éppen ellenkező hatást érünk el. Kiváltképp igaz ez a mechanikai tulajdonságokra, ahol az esetlegesen megmaradt aggregátumok feszültséggyűjtő helyként a szilárdsági tulajdonságokat rontják. Hőre lágyuló műanyagok esetén a problémára jó megoldás lehet hibrid kompozitok létrehozása. Például különböző mikroszálak és nanorészecskék együttes alkalmazásakor a mikroszálak nemcsak a szilárdsági tulajdonságokat növelik, hanem segítenek a nanorészecskék aggregátumainak felbontásában is.

Kutatásunk során a napjainkban erősen kutatott grafént választottuk mint nanoméretű, illetve a bazaltszalat, mint mikroméretű erősítőanyagot. Ezekből ömledékes eljárással állítottunk elő poliamid 6 mátrixú hibrid kompozitokat, és vizsgáltuk azok mechanikai tulajdonságait.

Tárgyszavak: műanyag-feldolgozás; nanokompozit; bazaltszál; grafén; bazaltszál.

Bevezetés

A műanyagok tulajdonságainak, ezen belül a mechanikai tulajdonságok javításának egyik legegyszerűbb módja a különféle kompozitok előállítása. A műanyagkompozitok egyre növekvő térhódításának egyik oka, hogy a gyártási technológiák fejlődésének köszönhetően a hagyományos erősítőanyagok ára csökken, valamint újabb típusú erősítőanyagok jelennek meg, amelyek más területen is alkalmassá teszik a polimerkompozitok felhasználását [1].

Napjainkban a hőre lágyuló mátrixú kompozitoknak is egyre nagyobb a szerepük, amelyek erősítőanyagai szintén sokfélék lehetnek. A mesterséges szálaktól kezdve az organikus farostokon át egészen a különféle nanorészecskékig. Ezen anyagok hozzáadásával viszonylag könnyen és egyes esetekben jelentős mértékben módosíthatók az anyagok számunkra fontos mechanikai tulajdonságai. A kompozitok fejlesztése során egy újabb, mostanában egyre inkább terjedő eljárás a hibrid kompozitok létrehozása, ezen belül is alapvető fontosságú a több erősítőanyagot tartalmazó kompozitok előállítására. Ebben az esetben a nanorészecskék szerepe nagy, hiszen méretüknél fogva a hagyományos erősítőszálak hatását nem befolyásolják, és kis mennyiség esetén is nagymértékben hatnak a kompozitok különféle tulajdonságaira [2].

A felfedezett nanorészecskék közül egyik „legfiatalabb” a grafén, amelynek létezését egy ideig elképzelhetetlennek gondolták, mivel a szerkezetét termodinamikailag instablnak hitték. Kezdetben a szén nanocsőhöz hasonló eljárással próbálták előállítani, azonban az áttörést két orosz kutató, Andre Geim és Konstantin Novoselov érte el egy viszonylag egyszerű eljárással. Grafít rétegeket ragasztószalagokkal választottak szét, és így kaptak egyetlen rétegből álló grafitos szerkezetű anyagot, azaz grafént [3].

Grafén felhasználásával Rafiq és társai [4] poliamid 12 mátrixú nanokompozitokat hoztak létre. A grafént funkciós csoportokkal látták el a jobb mátrix-erősítőanyag kapcsolat elérése érdekében, majd elkészítették a nanokompozitokat. Az előállítás belsőkeverő segítségével történt 210 °C-on. Az előállított kompozitok 0,1; 0,3; 0,6; 1,0 és 3,0 %(m/m) grafént tartalmaztak. A kompozitokból préselt lapok készültek, amelyekből próbatesteket vágtak ki. A graféntartalom növelésével 1 %(m/m)-ig sikerült növelniük a kompozit szilárdságát. Mindez összességében közel 100%-os növekedést jelentett az alapmátrixhoz viszonyítva. Fontos, hogy közben a kompozitok szakadási nyúlása nem csökkent az alapmátrix szakadási nyúlása alá, ami jó elosztottságot és erősítőanyag-mátrix kapcsolatot feltételez.

Zhang és kutatótársai [5] poliamid 6 (PA6) mátrixú graféntartalmú nanokompozitokat hoztak létre. Az előállítás során a grafént funkcionálisították, grafén-oxidot létrehozva. Az anyagok előállítását *in situ* polimerizációval valósították meg. A mechanikai tulajdonságok közül a húzószilárdságot tekintve ők is az alapmátrix értékéhez viszonyítva közel 100%-os növekedést voltak képesek elérni.

A két kutatásban közös, hogy mindkét esetben a grafént funkciós csoportokkal látták el. A művelet során a grafén szerkezete módosul, hiszen a funkciós csoportok elsőrendű kötással kapcsolódnak. Mivel egyrétegű rendszerről van szó, így ez a nanorészecske szilárdsági tulajdonságait csökkenti.

A funkciós csoportok kettős feladatot látnak el a nanokompozitok esetén, az egyik, hogy csökkentik a nanorészecskék közötti vonzóerőt, ezáltal segítik a nanorészecskék hatékony elosztatását, a másik pedig, hogy erős kapcsolatot alakítanak ki a mátrixanyag és a nanorészecskék között. Az elosztatást azonban nemcsak a funkciós csoportok jelenléte, hanem az előállításakor ébredő nagyobb nyíróerők is segíthetik, továbbá a nanorészecskék igen nagy fajlagos felületüknek köszönhetően kapcsolóanyag nélkül is hatékonyak lehetnek, a nagy felületen megvalósuló Van der Waals erők révén. Az ömledékes eljárásoknál az ömledékben ébredő nyíróerők fokozása

többféle módon érhető el, például mikrorészecskék hozzáadásával. Ilyen módon 30 %(m/m) bazaltszállal és nanocsövekkel erősített PA6 esetén jelentős szilárdságbeli növekedést lehet elérni [2].

A kutatásunk célja a graféntartalmú, szálerősítésű hibrid kompozitok létrehozása, és azok húzó-mechanikai tulajdonságainak elemzése.

Felhasznált anyagok és alkalmazott vizsgálati módszerek

Mátrixanyagként a **Schulman AG** által gyártott *Schulamid 6 MV 13 F* típusú poliamidot választottuk (továbbiakban PA6).

A szálerősítéshez az ukrán **Kamenny Vek Ltd.** által gyártott *BCS 13.6.KV02* típusú bazaltszálat (BF) alkalmaztuk. A szálak folytonos szálhúzási technológiával gyártott, vágott szálak voltak (névleges átmérő: 13 μm , átlagos hosszúság: 6 mm). A bazaltszálat a gyártó epoxi erősítéséhez szánta, és ezeket szilántípusú felületkezelő szerrel látta el, amely a PA6 mátrixszal is kedvező adhéziós kapcsolatot biztosít.

A kutatáshoz alkalmazott grafént az **XG Sciences Inc.** állította elő. Az *xGnPGrade H* grafén térfogati sűrűsége 50–250 kg/m^3 , a részecskék vastagsága körülbelül 15 nm és átlagos átmérőjük 5–25 μm között mozog. A grafént a gyártó által is alkalmazott GnP (Graphenenanoparticle) rövidítéssel jelöltük.

A kompozitokat extrúzióval állítottuk elő. A felhasznált PA6-ot a feldolgozás előtt minden esetben 80 °C-on, 4 órán keresztül szárítottuk. A megfelelő mennyiségű anyagok összemérése és fizikai keverése után, az alapanyag kompaundálását **Labtech** ikeresigás extruderrel végeztük. A csiga forgási sebessége 12 ford./perc volt. A zónák hőmérséklete rendre (a behúzó zónától kezdve): 225–230–230–235–235–240–240–245–245–245–250–250 °C.

Az előállított anyagkombinációk összetételét és azok rövidített megnevezéseit az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

Az előállított keverékek jelölése és összetétele

Jelölés	PA6 %(m/m)	BF %(m/m)	GnP %(m/m)
PA	100	0	0
PA6+BF	70	30	0
PA 6+0,25 GnP	99,75	0	0,25
PA 6+0,5 GnP	99,5	0	0,5
PA 6+0,75 GnP	99,25	0	0,75
PA 6+1 GnP	99	0	1
PA 6+BF+0,25 GnP	69,75	30	0,25
PA 6+BF+0,5 GnP	69,5	30	0,5
PA 6+BF+0,75 GnP	69,25	30	0,75
PA 6+BF+1 GnP	69	30	1

A 4x10 mm-es keresztmetszetű, *MSZ EN ISO 527-2* szabványnak megfelelő pis-kóta alakú próbatesteket **Arburg Allrounder Advance 370S 700-290** típusú fröccsöntő géppel állítottuk elő. A fröccsaggregát zónáinak hőmérséklete a behúzó zónától rendre 255–260–265–270–275 °C voltak. A fröccsnyomás 1500 bar volt.

Az elkészült kompozit próbatesteket a mérések előtt legalább 48 órán keresztül, 25 °C-os hőmérsékleten, 50% páratartalomon kondicionáltuk **MEMMERT HCP153** típusú klímaszekrényben.

Szakítóvizsgálat során az erő-elmozdulás diagramot regisztráltuk, és ezek alapján számítottuk a húzószilárdságot, valamint a húzó rugalmassági moduluszt. Ehhez a méréseket **Zwick Z020** típusú univerzális szakítógépen végeztük el, az *MSZ EN ISO527-1:1999* szabvány alapján. A vizsgálatokat 20 mm/perc szakítási sebességgel anyagokonként 5 próbatesten végeztük el, $L_0=110$ mm mérőhossz mellett.

A mechanikai vizsgálat során létrejött töretfelületet pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) elemeztük. A vizsgálat előtt a minták felületét vékony arany-palládium ötvözettel vontuk be, **JEOL JFC-1200** aranyozóberendezés segítségével. Az aranyozás célja a felületek vezetővé tétele, ezáltal a minta töltődésének elkerülése. A felvételeket **JEOL JSM 6380LA** pásztázó elektronmikroszkóppal készítettük.

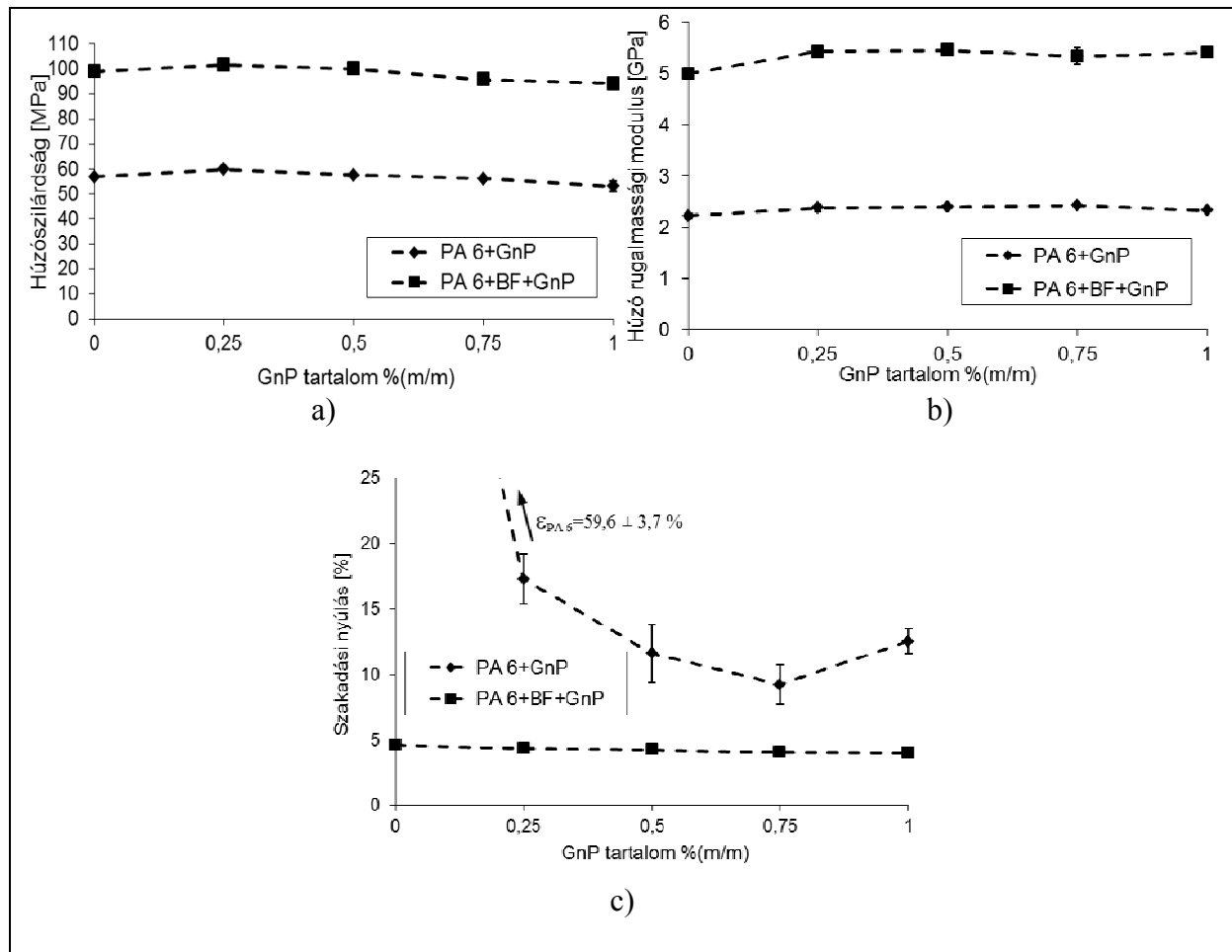
Kísérleti eredmények és értékelésük

Az előállított kompozitok húzóvizsgálati eredményeit az *1. ábra* tartalmazza. A húzószilárdságot tekintve megfigyelhető, hogy a bazaltszál hozzáadása a rendszerhez jelentősen megnövelte a szilárdsági értékeket, mintahogyan az várható volt (*1/a ábra*). A grafén jelenléte alig módosította a szilárdsági értékeket, némi növekedés csak a 0,25 %(m/m) GnP tartalmú esetekben volt megfigyelhető. A húzó rugalmassági modulusz tekintetében azonban jelentős különbségek figyelhetők meg a mikroszálakat tartalmazó és a csak nanorészecskéket tartalmazó kompozitok viselkedése között (*1/b ábra*). Míg az utóbbi esetben a nanorészecskék mennyiségének növelése nem hozott lényegi változást, addig a bazaltszálerősítésű anyagoknál 0,25 %(m/m) GnP jelenléte a húzó rugalmassági moduluszt közel 10%-kal megnövelte. Figyelembe véve a nanorészecskék aránylag kis tömegarányát ez az eredmény jelentősnek mondható. A növekedés azt jelenti, hogy a nanorészecskék eloszlása a PA 6+GnP rendszerhez képest valószínűleg javult. A rendszerhez további nanorészecskék adagolása nem hozott további javulást, sőt 0,5 %(m/m) fölött már csökkentek az értékek.

A nanorészecskék önálló erősítőanyagként alkalmazva a szakadási nyúlást drasztikusan csökkentették (*1/c ábra*), ami grafénaggregátumok jelenlétére utal. A bazaltszálak kompozitoknál a nanorészecskék adalékolása alig változtatta a szakadási nyúlás értékeket a csak bazaltszálakat tartalmazó rendszerhez képest. Ez azt jelenti, hogy alapvetően a bazaltszál és annak a mátrixszal való kapcsolata határozta meg a tönkremenetelt. A grafén hatása itt nem jelentkezett, de valószínűsíthető, hogy ebben az esetben a grafén jobban eloszlott a kompozitban.

A húzóvizsgálat alapján összességében elmondható, hogy a nanorészecskék önmagukban alig változtatták a szilárdsági jellemzőket. A bazaltszálak rendszerek esetén

a modulusban történt pozitív hatás, illetve az, hogy a tönkremeneteli folyamatot alapvetően a bazaltszál határozta meg, arra utal, hogy alacsonyabb terhelési szinteken van igazán jelentősége a nanorészecskéknek. A szakadási nyúlásból pedig a nanorészecskék jobb eloszlottságára lehet következtetni a bazaltszálás kompozitok esetén.

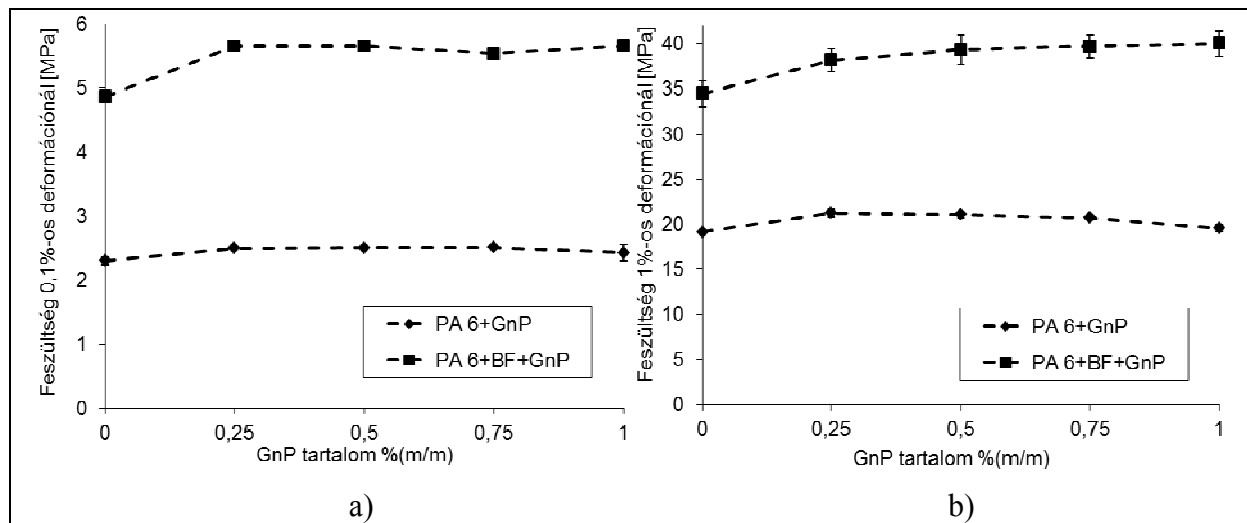


1. ábra Az előállított kompozitok húzó-mechanikai tulajdonságai a graféntartalom függvényében

a) húzószilárdság; b) húzó rugalmassági modulus; c) szakadási nyúlás

A termoplasztikus polimerek viszkoelasztikus tulajdonságainak köszönhetően ezek húzóterhelés során csak igen korlátozott mértékben, alacsony terhelési szinteken mutatnak közel lineáris viselkedést. Ez azt jelenti, hogy önmagában a húzó rugalmassági modulus kevés információt ad az anyag gyakorlati alkalmazásokban várható viselkedéséről. Ezért célszerűnek tartottuk a kifejlesztett kompozitokban ébredő feszültség meghatározását magasabb deformációs szinteken is. A húzó rugalmassági modulus meghatározása során a szakítógörbék kezdeti, legmeredekebb szakaszán egyenes illesztést alkalmaztunk, amely gyakorlatilag néhány század százalékos deformációt je-

lentett. Az átfogóbb kép érdekében egy, illetve két nagyságrenddel magasabb deformációs szinteken (0,1%, illetve 1%) határoztuk meg a húzófeszültség értékeket (2. ábra).

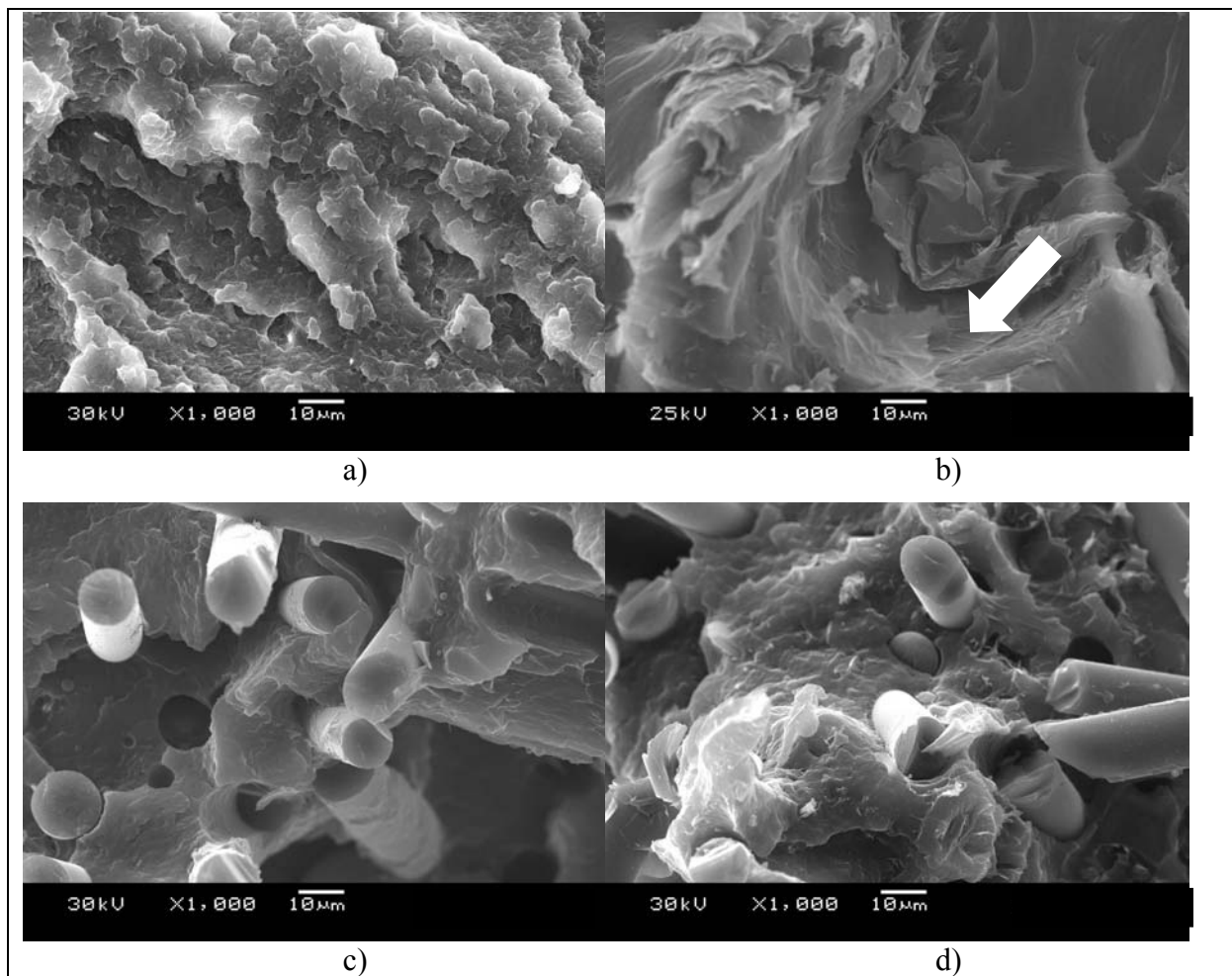


2. ábra Az előállított kompozitokban ébredő feszültség a graféntartalom függvényében
a) 0,1%-os deformációnál; b) 1%-os deformációnál

A 0,1%-os deformáció esetén a csak GnP-t tartalmazó kompozitoknál a nanorészecskék hatására alig következett be feszültségnövekedés (2/a ábra). A bazaltszálalás esetében a növekedés már 0,25 %(m/m) értéknél jelentkezett, de további nanorészecskék adagolása nem hozott változást az értékekben. Ez azt jelenti, hogy a hibrid kompozitok hasonló nyúlásterhelés esetén nagyobb teherbíró képességgel rendelkeznek. Ezek alapján belátható, hogy azonos feszültségterhelés esetén a hibrid kompozitoknak kisebb lesz a deformációja. A magasabb deformációs szinten számolt eredmények még kedvezőbben alakultak (2/b ábra), de lényegében hasonló következtetéseket lehet levonni, mint az előző esetben, azzal a különbséggel, hogy a hibrid kompozitoknál a graféntartalom növelésével némi növekedés figyelhető meg.

A kompozitok viselkedésének pontosabb leírásához szükséges az anyagok szerkezetének az ismerete is, amelyre például a töretfelületek alapján lehet következtetni. Mivel a legnagyobb változást és a legkedvezőbb eredményeket a PA 6+BF+0,25GnP rendszerénél tapasztaltuk, így ezt és az ehhez tartozó referenciaanyagok (PA 6; PA 6+BF, illetve PA 6+BF+0,25GnP) szakítóvizsgálat utáni töretfelületeit vizsgáltuk meg elektronmikroszkópiát alkalmazva (3. ábra). Ahogyan az várható volt, a csak grafént tartalmazó anyagnál nagyméretű aggregátumok maradtak a rendszerben, és ezek a törés kiindulópontjai is voltak egyben, ami alátámasztja a szakadási nyúlás esetén leírtakat (3/b ábra). Az, hogy a szilárdságértékek nem csökkentek az aggregátumok jelenlétének ellenére sem, azzal magyarázható, hogy maguk az aggregátumok jó kapcsolatot alakíthattak ki a mátrixszal. Erre utal a nyíllal jelölt, a szakadás után a mátrixhoz

kapcsolódó grafénrészecske. A bazaltszállal erősített kompozitnál (3/c. ábra) a mátrixot tekintve ridegebb viselkedés figyelhető meg, mint a tiszta PA 6-nál. A tönkremenetelkor a bazaltszállak szakadása volt jellemző, amely kiváló mátrix-erősítőanyag kapcsolatra utal. Ugyanez a tönkremeneteli forma figyelhető meg a hibrid kompozitnál is (3/d ábra). A különbség a mátrixanyag viselkedésében figyelhető meg, ugyanis a csak bazaltszállal rendszerhez képest a mátrix szívósabban viselkedett. Itt nem voltak megfigyelhetők nagyobb sík területek, hanem igen tagolt szerkezet a jellemző. A csak grafént tartalmazó kompozitokhoz viszonyítva pedig elmondható, hogy a hibridrendszerben nem voltak jelen nagyméretű aggregátumok, azaz a nanorészecskék eloszlása jobban megvalósult.



3. ábra Az előállított kompozitok töretfelületéről készített SEM felvételek
a) PA 6; b) PA 6+0,25 GnP; c) PA 6+BF; d) PA 6+BF+GnP

Összefoglalás

A kutatás során grafénnel és bazaltszállal erősített hibrid kompozitokat, és a megfelelő referenciaanyagokat hoztunk létre extrúzióval, majd állítottunk elő belőlük

szabványos piskóta próbatesteket. Az anyagok vizsgálata során kiderült, hogy a várttal ellentétben nem sikerült növelni az anyagok húzószilárdságát, azonban a húzó rugalmassági modulus tekintetében 0,25 %(m/m) GnP tartalmú hibrideknél növekedést sikerült elérnünk. Ez arra utalt, hogy a nanorészecskéknek kisebb deformációnál van jelentős hatásuk, ezért 0,1, illetve 1%-os deformációnál meghatároztuk az ébredő feszültségeket. Kimutattuk, hogy ezekben az esetekben a nanorészecskék jelenléte igen kedvezően hatott. Összességében a nanorészecskék jelenléte azonos terhelési szintekenél kisebb deformációt eredményez, ami a műszaki alkalmazásoknál igen előnyös lehet. A kompozitok viselkedésének mélyebb elemzése érdekében a töretfelületeken pásztázó elektronmikroszkópiát alkalmaztunk. Ezek alapján elmondható, hogy eredeti célunkat elértük, hiszen a hibrid kompozitoknál nem volt kimutatható nagyobb méretű aggregátum, ami a nanorészecskék jobb eloszlottságát bizonyítja.

Irodalomjegyzék

1. Czikovszky T.; Nagy P.; Gaál J.: A polimertechnika alapjai = Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2006.
2. Mészáros L.; Deák T.; Balogh G.; Czikovszky T.; Czigány T.: Preparation and mechanical properties of injection moulded polyamide 6 matrix hybrid nanocomposite = Composites Science and Technology, 75, 22–27, 2013.
3. Singh V.; Joung D.; Zhai L.; Das S.; Khondaker S. I.; Seal S.: Graphenebased materials: Past, present and future = Progress in Materials Science, 56, 1178–1271, 2011.
4. Rafiq R.; Cai D.; Jin J.; Song M.: Increasing the toughness of nylon 12 by the incorporation of functionalized graphene = Carbon, 48, 4309–4314, 2010.
5. Zhang X., Fan X., Li H., Yan C.: Facile preparation route for graphene oxide reinforced polyamide 6 composites via in situ anionic ring-opening polymerization = Journal of Materials Chemistry, 22, 24081–24091, 2012.

Köszönetnyilvánítás

A jelen kutatás a TÁMOP 4.2.4.A-1 kiemelt projekt keretében meghirdetett ösztöndíj-támogatásnak köszönhetően valósult meg, a magyar állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával. A kutatást továbbá az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA PD105564) támogatta. A munka szakmai tartalma kapcsolódik a "Új tehetséggondozó programok és kutatások a Műegyetem tudományos műhelyeiben", illetve a "Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen" c. projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását a TÁMOP -4.2.2.B-10/1–2010-0009 és az Új Széchenyi Terv TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 program támogatja.