

Publikálásra elfogadva a Műanyagipari Szemle-ben 2013-ban

Poliamid 6 mátrixú grafén tartalmú kompozitok, és bazalt szálát tartalmazó hibridkompozitok előállítására és vizsgálata

Mészáros László^{1,2}, Szakács József¹

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

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

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

Az utóbbi évtizedben a nanokompozitok fejlesztése igen jelentős szerepet kapott, különösen műanyag mátrixok 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 eloszlása okozza. Amennyiben az eloszlás nem megfelelő, úgy sokszor nem csak, hogy 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 hibridkompozitok létrehozása. Például különböző mikroszálak és nanorészecskék együttes alkalmazásakor a mikroszálak nem csak a szilárdsági tulajdonságokat növelik, hanem segítenek a nanorészecske aggregátumok felbontásában is.

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

1. 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 polimer kompozitok 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 hibridkompozitok létrehozása, ezen belül is alapvető fontosságú a több erősítőanyagot tartalmazó kompozitok előállítása. 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. Grafit 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 alaplátrixhoz viszonyítva. Fontos, hogy közben a kompozitok szakadási nyúlása nem csökkent az alaplátrix szakadási nyúlása alá, ami jó eloszlatoottságot és erősítőanyag-mátrix kapcsolatot feltételez.

Zhang és kutatótársai [5] poliamid 6 (PA 6) mátrixú grafén tartalmú nanokompozitokat hoztak létre. Az előállítás során a grafént funkcionalizálták, grafén-oxidot létrehozva. Az anyagok előállítását *in situ* polimerizációval valósították meg. A mechanikai tulajdonságok közül a húzószilárdságot tekintve ők is az alaplátrix 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 eloszlását, a másik pedig, hogy erős kapcsolatot alakítanak ki a mátrixanyag és a nanorészecskék között. Az eloszlatoást azonban nem csak 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 PA 6 esetén jelentős szilárdságbeli növekedést lehet elérni [2].

A kutatásunk célja a grafén tartalmú, szálerősítésű hibridkompozitok létrehozása, és azok húzó-mechanikai tulajdonságainak elemzése.

2. Felhasznált anyagok és alkalmazott vizsgálati módszerek

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

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

A kutatáshoz alkalmazott grafént az **XG Sciences Inc.** állította elő. Az *xGnP Grade 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 (Graphene nanoparticle) rövidítéssel jelöltük.

A kompozitokat extrúzióval állítottuk elő. A felhasznált PA 6-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** ikercsigás 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	PA 6 %(m/m)	BF %(m/m)	GnP %(m/m)
PA	100	0	0
PA 6+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 piskóta alakú próbatesteket **Arburg Allrounder Advance 370S 700-290** típusú fröccsöntőgéppel 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 próbatestek a mérések előtt legalább 48 órán keresztül, 25°C-os hőmérsékleten, 50% páratartalomon kondicionáltuk **MEMMERT HCP153** típusú klímaszekrényben.

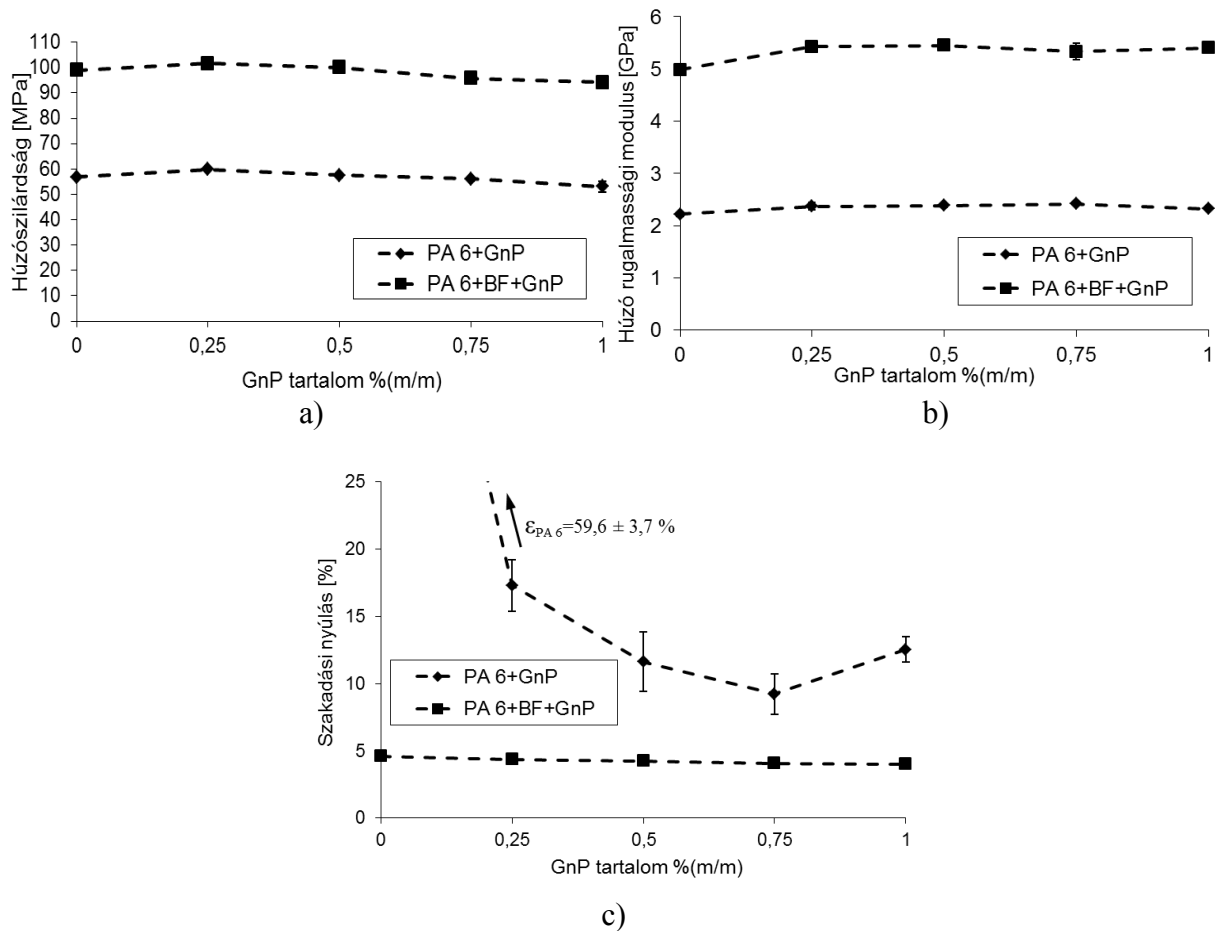
Szakítóvizsgálat során az erő-elmozdulás diagramot regisztráltuk, és ezek alapján számítottuk a húzószilárdságot, valamint a húzó rugalmassági modulust. Ehhez a méréseket **Zwick Z020** típusú univerzális szakítógépen végeztük el, az *MSZ EN ISO 527-1:1999* szabvány alapján. A vizsgálatokat 20 mm/perc szakítási sebességgel anyagonként 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 ötvözzel 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.

4. 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, mint ahogyan az várható volt (*1. ábra/a*). A grafén jelenléte alig módosította a szilárdsági értékeket, némi növekedés csak a 0,25 %(m/m) GnP tartalmú esetekben volt megfigyelhető. A húzó rugalmassági modulus tekintetében azonban jelentős különbségek figyelhetők meg a mikroszálal tartalmazó és a csak nanorészecskéket tartalmazó kompozitok viselkedése között (*1. ábra/b*). Míg az utóbbi esetben a nanorészecskék mennyiségének növelése nem hozott lényegi változást, addig a bazaltszál erősítésű anyagoknál 0,25 %(m/m) GnP jelenléte a húzó rugalmassági modulust közel 10%-kal megnövelte. Figyelembe véve a nanorészecskék aránylag kis tömegarányát az ez 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. ábra/c*), ami grafén aggregátumok jelenlétére utal. A bazaltszálal kompozitoknál a nanorészecskék adalékolása alig változtatta a szakadási nyúlás értékeket, a csak bazaltszálal tartalmazó rendszerhez képest. Ez azt jelenti, hogy alapvetően a bazaltszál, és annak a mátrixszál való kapcsolata határozta meg a tönkremenetelt. A grafén hatása itt nem jelentkezett, de valószínűsíthető, hogy ebben az esetben a grafén jobban eloszlott a kompozitban.



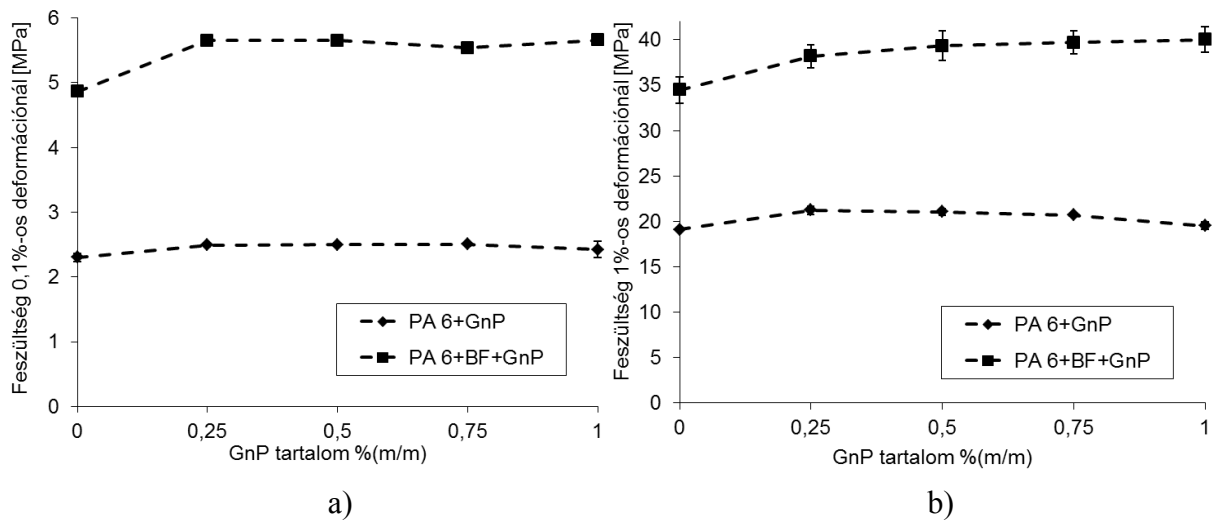
1. ábra Az előállított kompozitok húzó-mechanikai tulajdonságai a graféntartalom függvényében

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

A húzóvizsgálat alapján összességében elmondható, hogy a nanorészecskék önmagukban alig változtatták a szilárdsági jellemzőket. A bazaltszálal 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 elosztatóságára lehet következtetni a bazaltszálal kompozitok esetén.

A termoplasztikus polimerek viszkoelasztikus tulajdonságainak köszönhetően 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 történő viselkedéséről. Ezért célszerűnek tartottuk a kifejlesztett kompozitokban ébredő feszültség meghatározását magasabb deformációs szinteken is. A húzó rugalmassági modulus meghatározása során a szakítógörbék kezdeti, legmeredekebb szakaszára történő egyenes illesztést alkalmaztunk, amely gyakorlatilag néhány század százalékos deformációt jelentett. Az átfogóbb kép érdekében egy, illetve két

nagyságrenddel magasabb deformációs szinteken (0,1%, illetve 1%) határoztuk meg a húzófeszültség értékeket (2. ábra).

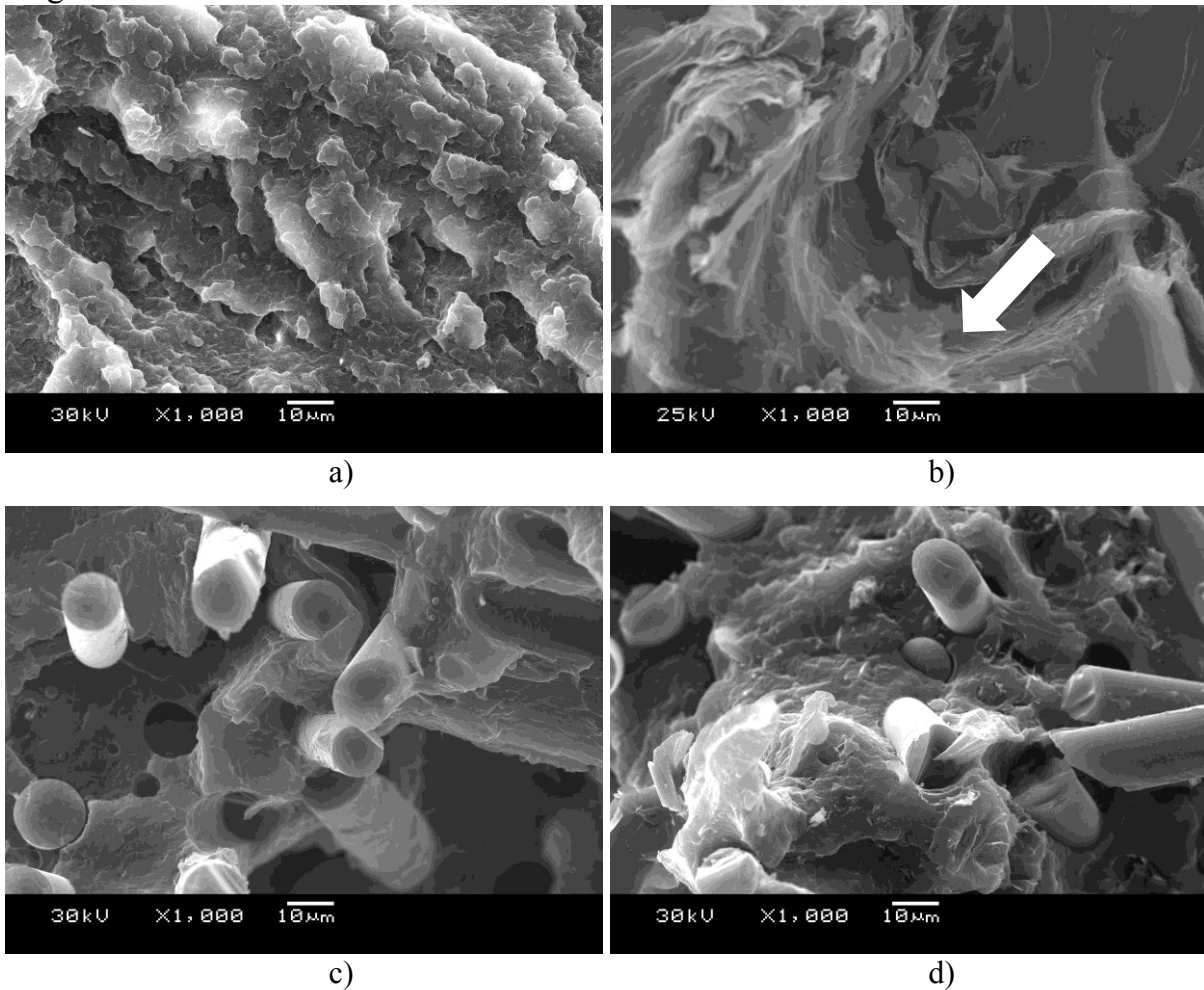


2. ábra Az előállított kompozitokban ébredő feszültség a graféntartalom függvényében
a) 0,1%-os deformációnál; b) 1%-os deformációnál

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

erősített kompozitnál (3. ábra/c) a mátrixot tekintve ridegebb viselkedés figyelhető meg, mint a tiszta PA 6-nál. A tönkremenetelkor a bazaltszálak szakadása volt jellemző, amely kiváló mátrix-erősítőanyag kapcsolatra utal. Ugyanez a tönkremeneteli forma figyelhető meg a hibridkompozitnál is (3. ábra/d). A különbség a mátrixanyag viselkedésében figyelhető meg, ugyanis a csak bazaltszálás rendszerhez képest a mátrix szívósabban viselkedett. Itt nem voltak megfigyelhetők nagyobb sík területek, hanem igen tagolt szerkezet a jellemző. A csak grafént tartalmazó kompozithoz 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

6. Összefoglalás

A kutatás során grafénnel és bazaltszállal erősített hibridkompozitokat, 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 szinteknél 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 hibridkompozitoknál nem volt kimutatható nagyobb méretű aggregátum, ami a nanorészecskék jobb eloszlottságát bizonyítja.

Irodalomjegyzék

1. Czvikovszky T., Nagy P., Gaál J.: A polimertechnika alapjai = Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2006.
2. Mészáros L., Deák T., Balogh G., Czvikovszky 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.: Graphene based materials: Past, present and future = Progress in Materials Science, 56, 1178-1271, 2011.
4. R. 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.