

BAZALTSZÁLLAL ÉS GRAFÉNNEL ERŐSÍTETT KOMPOZITOK FEJLESZTÉSE MŰSZAKI ALKALMAZÁSOKHOZ

DEVELOPMENT OF BASALT FIBRE AND GRAPHENE REINFORCED COMPOSITES FOR ENGINEERING USE

Szakács József – MSc hallgató

ABSTRACT.

In this study there were prepared basalt fibre and graphene reinforced hybrid composites and their bending properties were investigated. The goal was to achieve better graphene dispersion by using basalt fibres. Scanning electron microscopic pictures prove that the higher shear forces in melt caused by basalt fibres that effects in higher dispersion of nanoparticles.

1. BEVEZETÉS

Napjaink anyagfejlesztői különös figyelmet fordítanak a nanorészecskére. Ezen részecskék alkalmazásával új lehetőségek nyílnak meg az anyagtudományban, ez különösképpen igaz polimer kompozitok fejlesztése során.

A nanorészecskéket az emberiség nagyon régóta alkalmazza, azonban napjainkra jutott el a tudomány oda, hogy felfedezze egyes anyagok nanostrukturáltságát és vizsgálni kezdje azt. A viszonylag rég ismert nano méretű részecskék mellett, mint például a korom vagy a rétegszilikátok, számos fiatal anyag is megjelent, ilyen a szénnanocső valamint a grafén. Míg a szénnanocső szálak jellegű, addig a grafén lemezes szerkezetű. Utóbbi anyag különösen figyelemre méltó, hiszen felfedezéséig a létezését elképzelhetetlennek tartották, mivel termodinamikailag instabilnak gondolták. A grafént azonban két orosz kutatónak Andre Geimnek valamint Konstantin Novoselovnak sikerült előállítani. Munkájukért 2010-ben Fizikai Nobel díjat kaptak [1].

A nanorészecskék kutatásának fontossága szerkezeti felépítésüknek köszönhető, hiszen térfogatukhoz viszonyítva fajlagosan nagy felülettel rendelkeznek, így akár kis tartalom esetén is hatásosan módosíthatják a polimer tulajdonságait. Itt nem csak a polimer mechanikai jellemzőire kell gondolni, hanem segítségével különféle hővezető vagy elektromosan vezető polimerek hozhatóak létre, vagy használatuk az égésgátlást is elősegítheti [2][3][4][5].

Rafiq és társai [6] kutatásuk során grafén erősítésű poliamid 12 mátrixú kompozitokat hoztak létre belsőkeverő segítségével. Az előállított kompozitok 0,1; 0,3; 0,6; 1,0 és 3,0 tömeg% grafént tartalmaztak. Az így létrehozott anya-

goknál megfigyelték, hogy 1 tömeg%-ig a grafén növelte a kompozit szakítószilárdságát, azonban magasabb erősítőanyag tartalom esetén a szilárdság jelentősen csökkent. A csökkenés oka a nanorészecskék nem megfelelő eloszlottsága.

A nano méretű részecskéket tartalmazó polimer kompozitok esetén egy jelentős akadályt le kell küzdeni ez pedig a részecskék szétválasztása. Erre számos eljárást kifejlesztettek, ezek közül az egyik lehetőség hibridkompozit létrehozása. A hibrid rendszer előállítása során a nanorészecskék mellé valamiféle szálak erősítőanyag keverésével növelik az ömledék belsejében lévő nyírást, ezzel elősegítve a részecskék eltávolodását egymástól. Az eljárás nagy előnye, hogy mikroszálak használata igen elterjedt és ismertek hatásai – például a szilárdság növelés – valamint viszonylagosan alacsony árral rendelkeznek [7][8].

Güllü és társai [9] poliamid 6 és polipropilén mátrixú mikroszálak kompozitokat állítottak elő. Az erősítőanyag ebben az esetben 6 mm hosszú és 13 μm átmérőjű üvegszál volt. A húzószilárdság esetükben 64,7 MPa-ról, 30 tömeg% üvegszál esetén 136,6 MPa-ra növekedett. Kutatásukba bemutatták, hogy a helyes fröccsöntési paraméterek megválasztása is fontos.

Kutatásom célja hibridkompozitok létrehozása volt, és a nanorészecskék eloszthatóságának vizsgálata poliamid 6 mátrix, grafén és bazaltszál erősítőanyag esetén. Az eloszlás mellett cél volt az így létrehozott anyagok átfogó vizsgálata, annak viselkedésének és annak okainak pontos megismerése. Mivel a poliamid közkedvelt műszaki műanyag fontos a kompozitokban is a mechanikai tulajdonságok pontos feltérképezése.

2. FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS ALKALMAZOTT VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Mátrixanyagként az A. Schulman GmbH által gyártott poliamid homopolimert használtam (SHULAMID 6 MV 13). Sűrűsége 1,13 g/cm³, MFI értéke 14,7 g/10 perc (2,16 kg, 230°C).

A szálerősítéshez az ukrán Kamenny Vek Ltd. által gyártott BCS 13.6. KV02 típusú bazaltszálat használtam fel. A szálak folytonos szálhúzás technológiával gyártott, vágott szálak

voltak. Átlagos hosszuk 6 mm, a névleges átmérőjük pedig 13 μm volt.

A kutatáshoz alkalmazott grafén 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 jelöltem.

A kompozit alapanyagok előállítása extrúziós technológiával történt. A felhasznált poliamid 6-ot a feldolgozás előtt minden esetben 80°C-on, 4 órán keresztül szárítottam. A megfelelő mennyiségű anyagok összemérése és fizikai keverése után, az alapanyag kompaundálása Labtech Scentific LTE 26-44 típusú ikercsigás extruderen történt. A csigák forgási sebessége 12 ford./perc volt. A zónák hőmérséklete rendre (a behúzó zónától kezdve a szerszám felé): 225-230-230-235-235-240-240-245-245-250-250°C voltak.

A fröccsöntést Arburg Allrounder 320 C 600-250, illetve Arburg Allrounder Advance 370S 700-290 típusú fröccsöntőgépekkel végeztem. A fröccsöntéssel előállított 4x10 mm-es keresztmetszetű próbatestek megfelelnek az MSZ EN ISO 527-2 szabványnak. A fröccsaggregát zónáinak hőmérséklete a behúzó zónától rendre 255-260-265-270-275°C voltak. A fröccsnyomás 1500 bar volt. Az elkészült jelölése és összetétele az 1. táblázatban látható.

1. táblázat. Előállított kompozitok jelölése és összetétele

Anyag neve	PA6 [tömeg%]	BF [tömeg%]	GnP [tömeg%]
PA6	100	0	0
PA6+BF	70	30	0
PA6+0,25 GnP	99,75	0	0,25
PA6+0,5 GnP	99,5	0	0,5
PA6+0,75 GnP	99,25	0	0,75
PA6+1 GnP	99	0	1
PA6+BF+0,25 GnP	69,75	30	0,25
PA6+BF+0,5 GnP	69,5	30	0,5
PA6+BF+0,75 GnP	69,25	30	0,75
PA6+BF+1 GnP	69	30	1

Az elkészült kompozit próbatesteken a hárompontos hajlító vizsgálatokat Zwick Z020 típusú univerzális számítógép-vezérlésű terhelőgépen végeztem, az MSZ EN ISO 178 szabványnak megfelelően. A próbatest alátámasztási távolsága 64 mm, a hajlítás sebessége 2 mm/perc volt. A vizsgálatok megkezdéséig a próbatestek MEMMERT HCP153 típusú klímaszekrényben kerültek elhelyezésre. A tárolás állandó 25°C-os hőmérsékleten és 50% páratartalomon történt.

A mechanikai vizsgálat során létrejött töretfelületeket pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével elemeztem. A vizsgálat előtt a minták felületét vékony arany-palládium ötvözzel vontam be a JEOL JFC-1200 aranyozóberendezés segítségével. Az elemzés elvégzésére

JEOL JSM 6380LA pásztázó elektronmikroszkópot használtam.

A szálhossz meghatározásához Olympus BX 51M típusú optikai mikroszkópot és AnalySIS programot alkalmaztam. A szálakat a kompozitokból égetésével nyertem ki.

A folyási mutatószámot (MFI) CEAST 7027.000 típusú, számítógép-vezérlésű kapilláris plasztométer segítségével mértem, 260°C-on, 2,16 kg terhelés mellett.

3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

3.1. Hajlító vizsgálatok

Kompozitok hajlító vizsgálata során a csak grafént tartalmazó kompozitok esetén a határhajlító feszültség jelentősen nem változik a grafén tartalom változásával (2. táblázat).

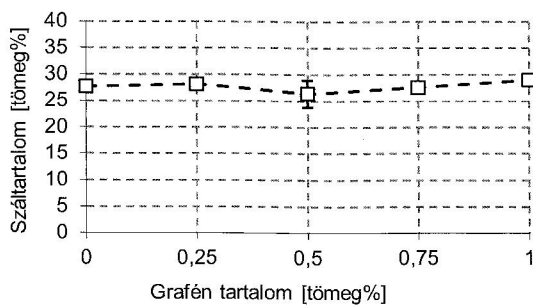
A bazaltszál hozzáadása a hajlító szilárdságot jelentősen növeli, valamint a grafén eloszlásának javításában is közrejátszik, hiszen a szilárdság értéke kis mértékben növekszik 0,25 tömeg% grafén tartalom esetén. Az eredmények jobban nyomon követhetőek a hajlító rugalmassági modulusz estén. A csak grafént tartalmazó kompozitok nem hoztak javulást, azonban a hibrid rendszerek esetén a grafén tartalom növelte a moduluszt, ami a grafén jobb eloszlátottságával magyarázható.

2. táblázat. Bazaltszál és Grafén tartalmú poliamid 6 mátrixú kompozitok határhajlító feszültsége és hajlító rugalmassági modulusának alakulása különböző grafén tartalmaknál

	Hajlító szilárdság [MPa]	Hajlító Rug. Modulus [MPa]
PA6	58±1	552±13
PA6+0,25 GnP	57±2	508±16
PA6+0,5 GnP	58±2	542±26
PA6+0,75 GnP	58±2	553±8
PA6+1 GnP	59±2	549±27
PA6+BF	159±3	1004±31
PA6+BF+0,25 GnP	162±2	1062±44
PA6+BF+0,5 GnP	156±2	1053±26
PA6+BF+0,75 GnP	150±2	1016±16
PA6+BF+1 GnP	147±1	1026±8

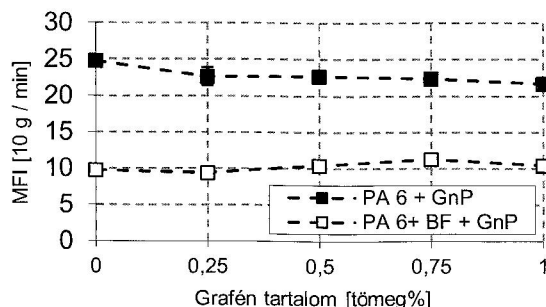
3.2. Száltartalom és szálhosszeloszlás, eloszlátottság vizsgálat

A grafén jobb eloszlátása érdekében hoztam létre hibrid rendszereket. Ennek oka a szálas erősítőanyag által az ömledékben létrehozott nagyobb nyírás. Az ömledékes eljárással gyártott kompozitok esetén a belső nyírás növekedésének egyik jele a száltöredezés, ezért elvégeztem a kompozitok szálhosszáinak vizsgálatát és vizsgáltam a szálhossz eloszlás alakulását a feldolgozás során. Az előállított kompozitokat közel azonos száltartalommal sikerült előállítani, tehát ez csak kis mértékben befolyásolhatja a szálhossz alakulását (3. ábra).



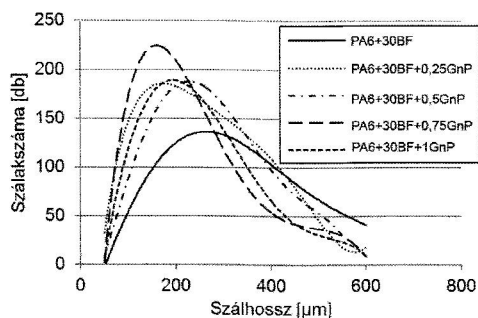
3. ábra. Előállított kompozitok száltartalma

A folyási mutatószám meghatározása során megfigyeltem, hogy a grafén tartalom növelése csökkenti a MFI értéket, azonban a hibrid kompozitok esetén már a bazalt szál hatása a domináns. A mikro szál jelenléte jelentősen csökkenti az anyag folyóképességét, ami a belső nyírás növekedésére utal (4. ábra).



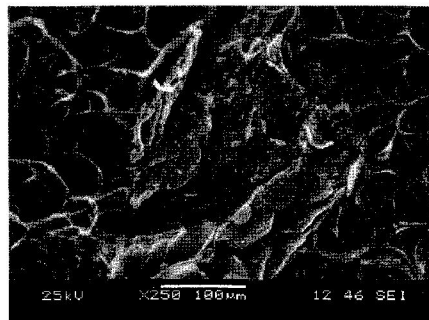
4. ábra. Bazaltszál és Grafén tartalmú poliamid 6 mátrixú kompozitok folyási mutatószáma

A százhossz eloszlást mutató 5. ábrán megfigyelhető, hogy a rövidebb szálak egyre nagyobb számban találhatók meg a grafén tartalom növelése esetén, tehát a görbék egyre a kisebb százhossz felé tolódnak el, amely egyértelmű jele a növekvő nyírásnak. Az szálak erősítőanyag valóban növeli a belső nyírást ezzel elősegítve a grafén eloszlását.



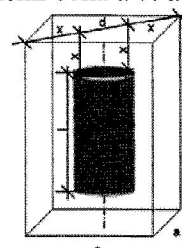
5. ábra. Előállított kompozitok százhosszeloszlása

A nanorészecske eloszlatottságára nem csak a belső nyírás van hatással, hanem a jelenlévő szálak az ömledékben fizikai úton is csökkentik a részecskék méretét. A bazalt szál nélküli kompozitok esetén több száz mikrométeres részecskék is találhatók (6. ábra)



6. ábra. 0,25 tömeg% grafén tartalmú kompozit töretfelületéről készült elektronmikroszkópi felvétel

Ekkora méretű részecskék nagy szál tartalom esetén akadálytalanul nem közlekedhetnek az ömledék állapotban lévő polimerben, a szálakkal ütköznek. Ezt a következő elméleti számítással támasztom alá. Ahol az adott kompozit egy elemi tér részének adatait határozom meg és ebből következtetek a szálak átlagos távolságára. Az elemi cella a 7. ábrán látható.



7. ábra. Kompozit elemi cellája [7]

A számításokhoz a gyártók által megadott adatokat, valamint a 0,25 tömeg% grafént tartalmazó kompozit átlagos százhosszát és bazaltszál tartalmát használtam fel (28,2 tömeg%). A számításhoz használt adatok a 3. táblázatban tekinthetők meg. A mátrix sűrűsége feldolgozás során változik a hőmérséklet és nyomás hatására, ezért ennek értékét nyomás-fajtérfogat-hőmérséklet diagramból határoztam meg [11].

3. táblázat. Alapadatok

$d_{szál}$ [mm]	$l_{szál}$ [mm]	$\rho_{szál}$ [g/cm ³]	$\rho_{mátrix}$ [g/cm ³]
0,013	0,251	2,67	0,9658

Az alapadatok ismeretében először meghatároztam az elemi cella térfogatát a szál és mátrix tömegarányának ismeretében. Először az elemi szál térfogatát számoltam ki.

$$V_{szál} = \frac{d^2 \cdot \pi}{4} \cdot l \quad (1)$$

Ebből meghatározásra került egy elemi szál tömeg (2), majd az elemi szála eső mátrix tömege (3).

$$m_{szál} = \rho_{szál} \cdot V_{szál} \quad (2)$$

$$m_{mátrix} = \frac{m_{szál}}{0,3} \cdot 0,7 \quad (3)$$

Az így kapott értékekből kiszámítható az elemi cellában található mátrix térfogata (4), majd az elemi cella térfogata (5).

$$V_{\text{mátrix}} = \frac{m_{\text{mátrix}}}{\rho_{\text{mátrix}}} \quad (4)$$

$$V = V_{\text{szál}} + V_{\text{mátrix}} \quad (5)$$

Az így kapott térfogatot egyenlővé téve (6), a geometria adatokkal megadott egyenlettel egy harmadfokú egyenletet kapunk.

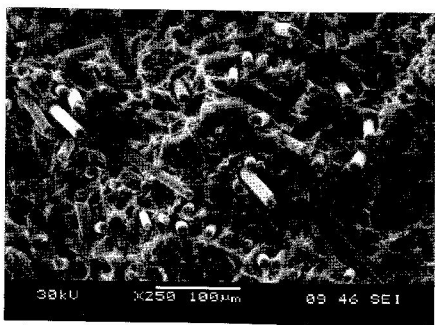
$$V = a \cdot a \cdot c = \left(\frac{2x+d}{\sqrt{2}}\right)^2 \cdot (2x+l) \quad (6)$$

A harmadfokú egyenlet megoldva a következő megoldásokat kaptam (3. táblázat):

1. táblázat, az egyenlet megoldásai

x_1	x_2	x_3
-120,33	-33,47	15,31

Tehát a szálak közötti átlagos méret a pozitív megoldás kétszerese, hiszen az elemi cellák egymás mellé helyezése esetén a szálak között $2x$ távolság van, ami körülbelül $31 \mu\text{m}$ nagyságú. Az eredményből jól látható, hogy a hibrid rendszerekben a szálak közelsége nem engedi a nagy aggregátumok megmaradását, ami növelheti a nyíró erő hatásosságát. A jobb eloszlatottságra bizonyíték a bazaltszálat is tartalmazó kompozit töretfelületéről készült elektronmikroszkópi felvétel (8. ábra), ahol nagyobb aggregátumoknak nincs nyoma.



8. ábra. 0,25 tömeg% grafén tartalmú hibridkompozit töretfelületéről készült elektronmikroszkópi felvétel

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A kutatás során létrehozott hibridek vizsgálata során feltártam, hogy a bazaltszál képes javítani a grafén eloszlatottságát, ezt számos vizsgálattal sikerült alátámasztani. A grafén hozzáadása kis mennyiségben pozitív hatással van kompozit mechanikai tulajdonságaira, ez különösen igaz kis terhelési szintek (hajlító rugalmassági modulus) esetén.

5. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatást az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA PD105564) támogatta.

A munka szakmai tartalma kapcsolódik a "Új tehetséggondozó programok és kutatások a Műegyetem tudományos műhelyeiben" TÁMOP - 4.2.2.B-10/1-2010-0009 programhoz.

6. IRODALOM

- [1] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal: Graphene based materials: Past, present and future, Progress in Materials Science 56, 1178-1271, 2011
- [2] F.-C. Chiu, I.-N. Huang: Phase morphology and enhanced thermal/mechanical properties of polyamide 46/graphene oxide nanocomposites. Polymer Testing 31, 953-962, 2012.
- [3] H. Meng, G.X. Sui *, G.Y. Xie, R. Yang: Friction and wear behavior of carbon nanotubes reinforced polyamide 6 composites under dry sliding and water lubricated condition. Composites Science and Technology 69, 606-611, 2009.
- [4] R. Sengupta, S. Sabharwal, A. K. Bhowmick, T. K. Chaki : Thermogravimetric studies on Polyamide-6,6 modified by electron beam irradiation and by nanofillers. Polymer Degradation and Stability 91, 1311-1318, 2006.
- [5] Szakács J., Mészáros L., Czvikovszky T.: Farosttal társított polipropilén módosítása nanorészecskékkel. Műanyag és Gumi 49, 305-308, 2012.
- [6] R. Rafiq, D. Cai, J. Jin, M. Song: Increasing the toughness of nylon 12 by the incorporation of functionalized graphene. Carbon 48, 4309-4314, 2010.
- [7] Mészáros L.: Polimer mátrixú nanokompozitok fejlesztése, PhD értekezés, BME Polimertechnika Tanszék 2010
- [8] 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.
- [9] A. Güllü , A. Özdemir, E. Özdemir: Experimental investigation of the effect of glass fibres on the mechanical properties of polypropylene (PP) and polyamide 6 (PA6) plastics, Materials and Design 27, 316-323, 2006.
- [10] Mészáros L., Szakács J.: Poliamid 6 mátrixú graféntartalmú kompozitok és bazaltszálat tartalmazó hibrid kompozitok előállítása és vizsgálata. Műanyagipari Szemle 3, 2013
- [11] <http://www.campusplastics.com/campus/en/dataheet/SCHULAMID%C2%AE+6+MV+13/A%252E+Schulman+GmbH/1/0a1535ea> (2013)