

Polimermátrixú hibrid nanokompozitok alkalmazása fröccsöntött termék előállítására (esettanulmány)

Mészáros László¹, Deák Tamás¹, Gali István Márk¹

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

A kutatásunk elsődleges célja az volt, hogy bizonyítsuk a napjainkban már viszonylag egyszerűen előállítható, nanorészecskékkel és hagyományos szálakkal egyszerre erősített polimer alkalmazhatóságát, kereskedelmi forgalomban kapható termék alapanyagaként. Ehhez egy fröccsöntött szelepfedelet választottunk. A mechanikai és morfológiai vizsgálatok során kiderült, hogy az eredeti alapanyaghoz képest eltérő - sok esetben kedvezőbb - tulajdonságok miatt, a fröccsöntő szerszám átalakítása szükséges. Mindazonáltal bebizonyosodott, hogy a hibrid nanokompozitok a hagyományos kompozitok versenyképes alternatívái lehetnek a közeljövőben.

Tárgyszavak: nanokompozit; bazaltszál; szénnanocső.

Bevezetés

A polimerok erősítése a XX. század közepétől kezdte meg térhódítását a szálalakú erősítőanyagok elterjedésével, ezek közül az üvegszál (GF), a szénszál (CF) és a bazaltszál (BF) használják a leggyakrabban. Ezek alapvetően a kompozitok makromechanikai tulajdonságait befolyásolják. A modern kutatások többre törekednek a hagyományos erősítésnél. A makromechanikai tulajdonságokon kívül a kristályosodásra, a viszkozitásra, a hő- és elektromos vezetőképességre is hatással kívánnak lenni. Erre a feladatra kitűnő lehetőséget nyújtanak az ezredfordulón elterjedt nanorészecskék. Ezen erősítőanyagok geometriai kiterjedése legalább egy dimenzióban a nanométeres nagyságrendbe esik, így nagy felületen képesek a mátrixanyaggal kémiai kapcsolatot létrehozni, a polimerláncokhoz kötődni, az anyagjellemzőket megváltoztatni.

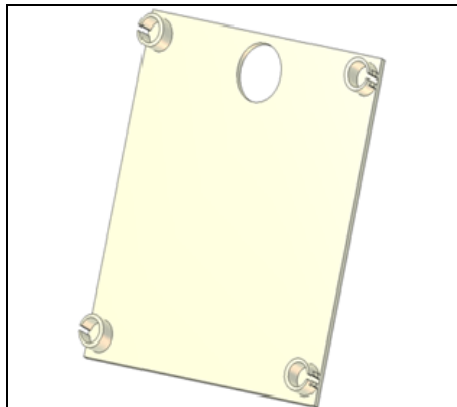
Polimermátrixú hibrid kompozitnak olyan erősített rendszereket nevezünk, amelyek többféle erősítő- és/vagy mátrixanyagot tartalmaznak. Ezen anyagcsalád tipikus példái a nanorészecskékkel és makroszkopikus szálakkal erősített kompozitok. Az ilyen hibrid rendszerek alapját az adja, hogy a nanorészecskék mérete mintegy tízezerszer kisebb, mint a hagyományos erősítőszálaké, így egymástól függetlenül képesek módosítani a kompozitok tulajdonságait. A hagyományos szálerősítés biztosítja a nagy rugalmassági modulust, a magas szakítószilárdságot, és a tervezhető anizotrópiát. A nanorészecskék növelik a nyomó és hajlítósilárdságot, valamint csökkentik a kúszási

engedékenységet. Hőre lágyuló esetben befolyásolják a kristályosság mértékét, és kisebb mértékben, mint a hagyományos szálak esetén, de növelik a húzó-mechanikai tulajdonságokat is. Egy ilyen anyag tehát egyesíti a hagyományos, a szálerősített kompozitok és a nanokompozitok előnyös tulajdonságait. A szénszál/epoxi/nanocső hibrid rendszerek ma már a mindennapi életben is jelen vannak, elsősorban a sport-szergyártók alkalmazzák [3-5].

A kutatás célja a nanocsövek alkalmazásának lehetőségének bemutatása egy konkrét fröccsöntött kereskedelmi termék esetén.

A választott termék bemutatása

Az előállított termék egy pneumatikus szelepfedél (1. ábra), amelynek alapanyaga eredetileg egy poliamid 6 mátrixú kompozit, az *Ultramid*[®] B3GK24 [PA6+10 %(m/m) GF+20 %(m/m) üvegyöngy] volt, gyártó: **BASF**



1. ábra A fedélről készült modell

Az eddig használt alapanyag tehát poliamid 6 (PA6) mátrixú, amely poláros, nagy folyóképességű, kiváló műszaki polimer. Poláris tulajdonsággal rendelkező adalékokkal kiemelkedő erejű adhéziós kapcsolatot alakít ki 1.

Az üvegszál (GF), amely hagyományos erősítő szál magas rugalmassági moduluszal és szakítószilárdsággal. Fontos megjegyezni, hogy abrazív hatása van a feldolgozásnál 6, 7.

Az üvegyöngy (GB), amely üvegből előállított, 16–30 μm átmérőjű gömb, főleg a méretpontosságra van kedvező hatással 8.

A pneumatikus szelepfedélnek az alábbi követelményeket kell teljesítenie:

- méretpontosság: A bepattanó kötések átmérőinek a megadott tűrésmezőn belül kell maradniuk ($7,5 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$),
- ütésállóság: a burkolat egyik alapvető feladata a külső hatások elleni védelem,
- kopásállóság: a burkolat másik alapvető feladata, hogy a felület tervezett állapotát hosszú ideig megtartsa,
- nagy szilárdság.

Felhasznált anyagok, berendezések, vizsgálati módszerek

A kísérleteink első felében kompaundálással állítottunk elő hibridkompozitot, ebből próbatesteket fröccsöntöttünk és meghatároztuk a főbb mechanikai jellemzőket.

Felhasznált anyagok

Mátrixanyagként a **Schulman AG** által gyártott *Schulamid 6 MV 13 F* típusú poliamid került felhasználásra (továbbiakban PA6).

A szálerősítéshez az ukrán **Kamenny Vek Ltd.** által gyártott *BCS 13.6.KV02* típusú bazaltszálát alkalmaztunk. 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 PA6 mátrixszal is kedvező adhéziós kapcsolatot biztosít.

Nanocsőként a **BAYER** cég által gyártott *Baytubes[®] C 150 P* típusú többfalú szénnanocsöveket (MWCNT) alkalmaztuk. A nanocsövek a gyártó szerint semmilyen felületkezeléssel nem voltak ellátva. A nanocsövek átlagos átmérője 13–16 nm, a hosszúságuk pedig 1–10 μm volt.

A vizsgálatokhoz használt próbatestek előállítása

A kutatás első lépéseként szabványos szakító próbatesteket állítottunk elő annak érdekében, hogy az alapanyag tulajdonságait az eddig használt kompozitával összevet-hessük.

A feldolgozás előtt minden esetben 4 órás szárítást hajtottunk végre 80 °C-on. A szárítást követően a PA6-hoz hozzákevertük a már előre kimért nanocsőmennyiséget. A keverést **Brabender Plasti-Corder PL2100** típusú ikercsigás extruderen hajtottuk végre, a feldolgozási hőmérséklet 245 °C volt.

A második lépésben a 6 mm hosszú vágott bazaltszálakat kevertük a már módosított mátrixanyaghoz. A szálak aránya 30 %(m/m) volt, mivel ez az iparban leggyakrabban használt és jól bevált mennyiség. A második extrudálás a nanocsövek még egyenletesebb eloszlását is segíti.

Az utolsó lépés volt a próbatestek fröccsöntéssel történő előállítása. Ehhez **Arburg Allrounder 320 C** típusú gépet használtunk. Az előállított alapanyagokból pneumatikus fedél mintadarabokat is készítettünk, és ezek tulajdonságait is összevetettük az eredeti anyagokból készült mintadarabokkal.

Vizsgálati módszerek, berendezések

Az folyóképesség vizsgálatokat a **CEAST Modular Melt Flow 7027.000** típusú MFI mérő berendezéssel, 230 °C-on, 5 kg terheléssel végeztük, az MSZ EN ISO 1133 szabvány szerint.

A hárompontos hajlítóvizsgálatokat **Zwick Z020** típusú univerzális számítógép-vezérlésű terhelőgépen végeztük, az MSZ EN ISO 178 szabványnak megfelelően. A próbatest alátámasztási távolsága $L=64$ mm, a hajlítás sebessége: $v = 2$ mm/min volt. Mivel a hajlítás során nem minden próbatest tört el, így ezekben az esetekben a határlehajláshoz tartozó feszültséget számoltuk. A határlehajlás 4 mm vastag próbatest esetén 6 mm volt.

A szakítóvizsgálatokat **Zwick Z020** típusú univerzális számítógép-vezérlésű terhelőgépen végeztük, az MSZ EN ISO 527 szabványnak megfelelően. A próbatest mérőhossza $L_0 = 110$ mm, a mérés vizsgálati sebessége: $v = 2$ mm/min volt.

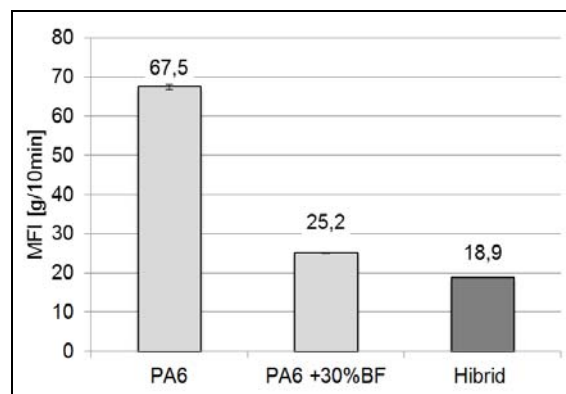
A differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC) vizsgálatokhoz az anyagokból kis darabot - jellemzően ~6 mg - vágunk le. Ezt követően a **Perkin ELMER DSC 2** típusú gépen elvégeztük a vizsgálatokat. A fűtési/hűtési sebesség: 10 °C/min volt. A vizsgálatok során az orientációból fakadó kristályosságbeli eltérések elkerülése érdekében, a második felfűtést vettük figyelembe.

Kísérleti eredmények és értékelésük

A vizsgálatok első felében az alapanyagokon, illetve az azokból fröccsöntéssel készített próbatesteken végeztünk méréseket.

Az anyagjellemzők meghatározása

Az MFI eredmények jól mutatják, hogy a BF nagymértékben csökkenti az ömledék folyási index értékét, tehát annak viszkozitása megnövekszik (2. ábra).

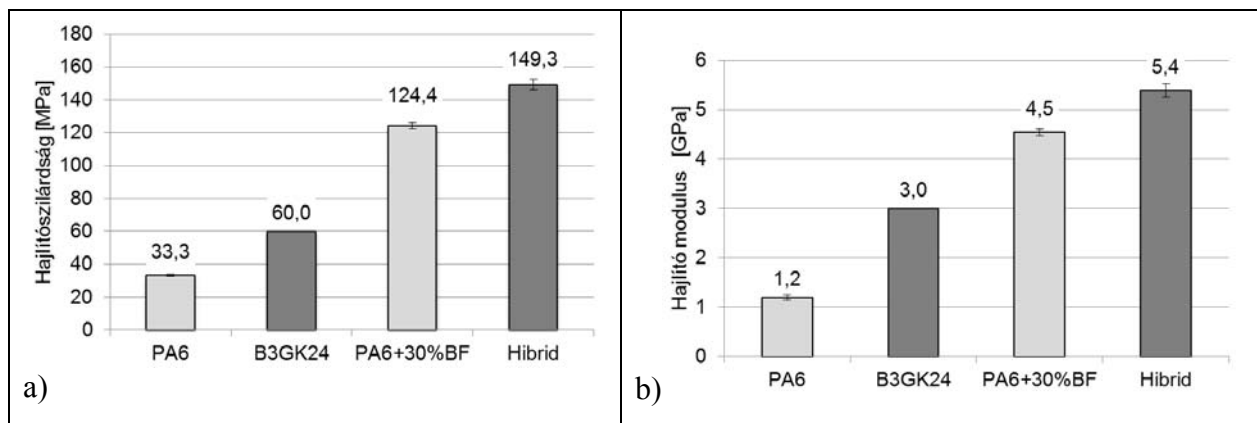


2. ábra A vizsgált anyagok MFI értékei

Ez a gyakorlatban annyit jelent, hogy a feldolgozás több energiát, nagyobb motornyomatékot igényel. Ebből továbbá arra következtethetünk, hogy az ömledékben nagy nyíróerők uralkodnak a feldolgozás során, amelyek az MWCNT megfelelő eloszlásához elengedhetetlenek. A nanocsövet is tartalmazó hibridrendszer MFI-értéke a legkisebb. A csökkenés mértéke nagyobb, mint az 1 %(m/m) hagyományos mikro-

méretű töltőanyag esetén bekövetkezik, ami a nanorészecskék hatékony elosztatására utal.

A hajlítóvizsgálat eredményeit a 3. ábra mutatja. Az eredményeiből jól látszik, hogy a 30 % (m/m) BF-fel erősített kompozitok lényegesen ellenállóbbak a hajlítással szemben, mint az eredeti anyag (3. ábra/a). Ez egyrészt az eredeti alapanyaghoz képest nagyobb száltartalommal magyarázható, másrészt a B3GK24-ben üveggyöngy is van, ami csökkenti a hajlítószilárdságot. A hibridkompozit esetében mért kimagasló érték rendkívül ígéretes, ugyanis a PA6+30%(m/m) BF-től csak 1 % (m/m) CNT adalékban különbözik, de az eredmények között 20% a különbség. Ez a jól elosztatott MWCNT erősítőhatásán túl, azzal is magyarázható, hogy az MWCNT hozzáadása után megnövekedett viszkozitás jobban orientálta a szálakat, így azok teljes hosszukkal tudtak a hajlításban részt venni.

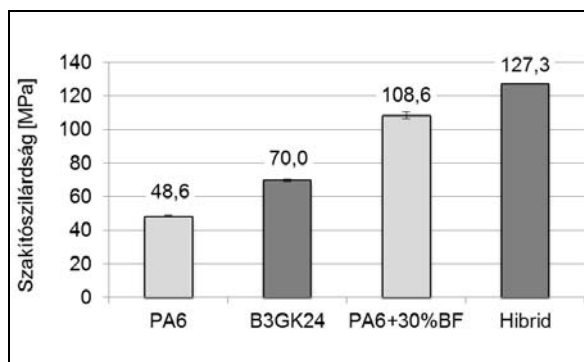


3. ábra A vizsgált anyagok hajlítószilárdság (a) és hajlító modulus (b) értékei

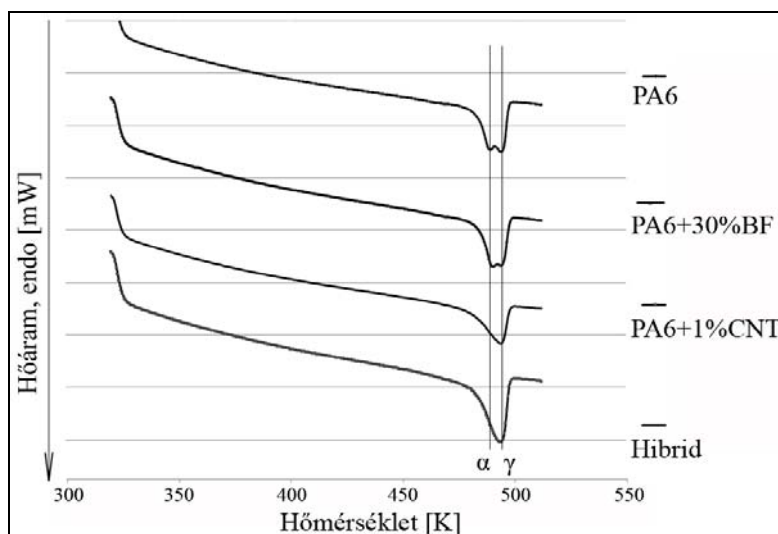
A hajlító rugalmassági modulus tekintetében hasonló tendenciát tapasztaltunk, mint a hajlítószilárdságnál (3. ábra/b). Elmondható, hogy mind az Ultramid B3GK24, mind a PA6+30 % (m/m) BF hibridrendszer is jelentős (+150% illetve +180%) növekedést mutat az alapanyaghoz képest.

A szakítóvizsgálat eredményeit a 4. ábra mutatja. A hajlító vizsgálatoknál tapasztaltakhoz hasonlóan a hibridkompozit lényegesen nagyobb szakítószilárdságnövekedéssel rendelkezik, mint az akár a B3GK24, vagy a PA6+30% BF anyagoknál tapasztalható (+82%, +17%).

A nanorészecskéknek a mátrix morfológiájára gyakorolt hatását DSC vizsgálatokkal tártuk fel. A diagramokon látszik, hogy a PA6-nak két kristályos fázisa van jelen: az α és a γ (5. ábra). Az ezekhez tartozó csúcsok mind a PA6 és a PA6+30 % (m/m) BF esetében jól elkülönülnek. A 30% BF hozzáadása ellenére nem változnak jelentősen a kristályolvadási csúcsok.



4. ábra A vizsgált anyagok szakítószilárdság értékei



5. ábra A vizsgált anyagok DSC görbéi (második felfűtés)

Az ábrán a két függőleges vonal jelzi a megfelelő fázisok kristályolvadási csúcsait az alapanyag esetében. Így jól látszik, hogy a szénnanocső jelenlétének hatására csökkent a γ kristálymódosulat aránya, és a sokkal stabilabb α került túlsúlyba, ami a mátrix szilárdságának növekedésével is jár. Tehát az MWCNT nem csak a mechanikai tulajdonságokat változtatja, hanem hatással van az alapanyag morfológiájára is.

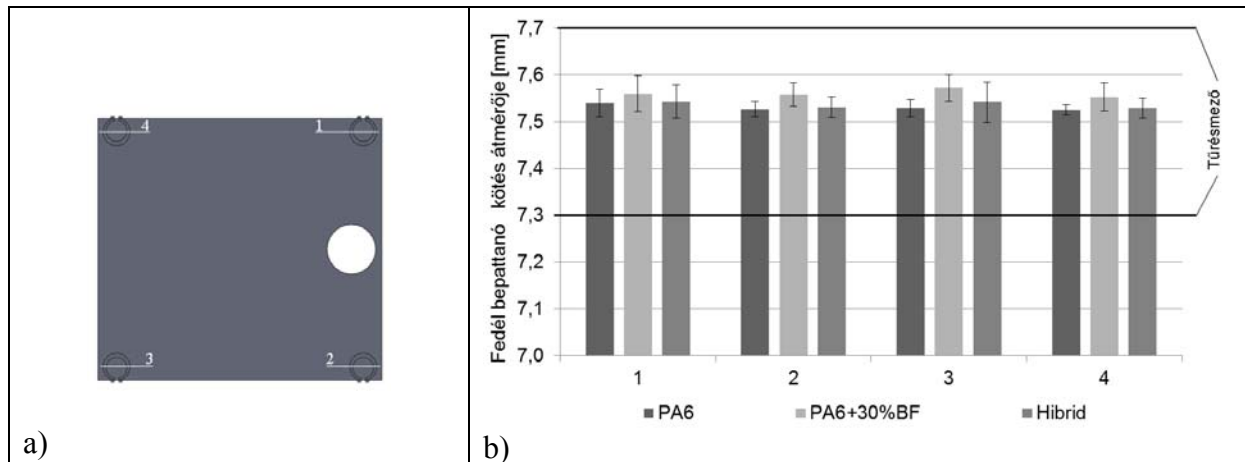
A hibridkompozitból előállított termék vizsgálata

A vizsgálatok második felében a különböző anyagokból előállított pneumatikus szelep burkolatának fedelét minősítettük.

A bepattanó kötés vizsgálata

A bepattanó kötések feladata a fedél megfelelő rögzítése. A bepattanó kötések mérési helyeit a 6 ábra/a mutatja. A termékkel szemben a gyártó által előírt követel-

mény szerint, a termék bepattanó kötéseinek átmérője a $7,5 \pm 0,2$ mm-es tartományba kell esnie.

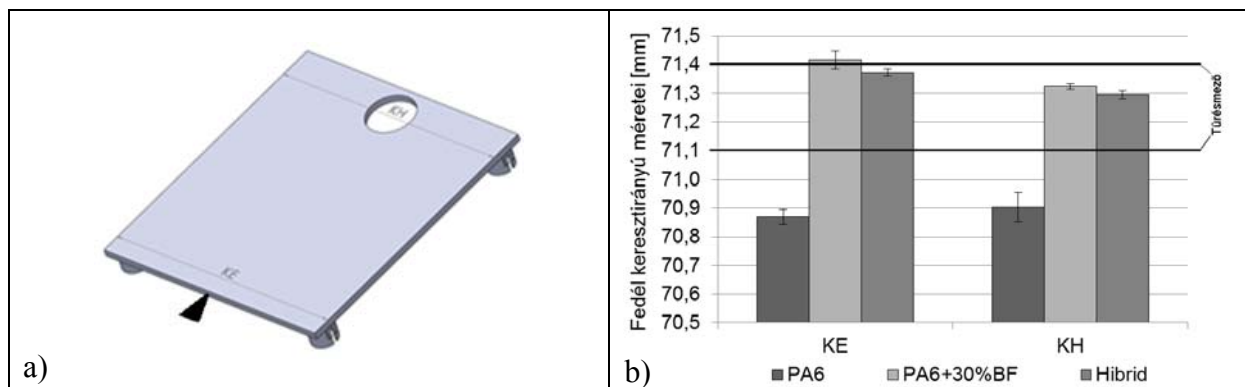


6. ábra A fedél bepattanó kötéseinek jelölése (a), valamint a bepattanó kötések átmérőjének mért értékei (b)

A mért értékek nagyon kis szórást mutattak – jellemzően 0,1 mm -, ami valószínűleg a kis falvastagság okozta orientációnak köszönhető (6. ábra/b). Azonban a tiszta PA6-ból és a hibridanyagból készített terméken mért értékek átlaga közelebb esett a tervezetthez, mint az a PA6+30% BF anyagból készült termék esetében. Ez azt mutatja, hogy a folyási útra merőlegesen is kisebb lett a zsugorodás értéke az MWCNT alkalmazása során.

A termék keresztirányú zsugorodása

A 7. ábra a) mutatja a terméken mért szélesség mintavételezési helyeit a gáthoz közel (keresztirányú - KE) és attól távol (keresztirányú - KH). A méret: 71,4 mm, tűrés határ: $-0,3$ mm.

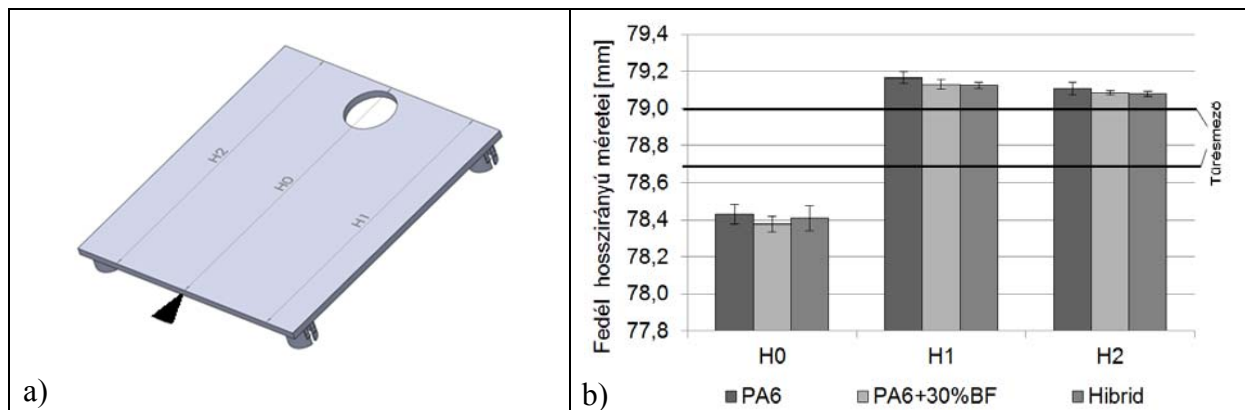


7. ábra A fedél keresztirányú méreteinek elhelyezése (a) és a fedél keresztirányú méretei (b)

A 7. ábra/b már jelentős eltérést mutat az anyagok között. Látszik, hogy a PA6 méretei már tőrésmezőn kívülre esnek, mind a gát közelében, mind attól távolabb. Továbbá az is látható, hogy a hibridkompozit zsugorodása valamivel nagyobb, mint a PA6+30% BF zsugorodása. Amíg a hibridkompozit méretei mindkét esetben (gáthoz közel illetve távol) a tőrésmezőn belül maradtak, addig a PA6+30% BF esetében a gát közelében az átlagérték a tőrésmezőn kívül helyezkedik el. A kompozitoknál a KE és a KH esetben mért értékek között jelentős különbség van.

A termék hosszanti irányú zsugorodása

A 8. ábra/a mutatja a fedélen hosszanti irányban mért értékek mintavételezési helyeit. A megadott méret: 79 mm, tőrés határ: $-0,3$ mm.



8. ábra A fedél hosszanti irányba mért értékeinek elhelyezése (a) és a fedél hosszirányú méretei (b)

Ebben az esetben egyik vizsgált anyag mérete sem maradt a tőrésmezőn belül. Ennek oka a fröccsszerszám kialakításában rejlik, ugyanis a termék fröccsöntése során szabadsugar képződött, melynek hatása igen jelentős a zsugorodásra. Az eredeti anyag (B3GK24) 20%-kal kevesebb szálat tartalmazott, ezért annál kevésbé érvényesült a szálak jelenlétéből fakadó zsugorodásra gyakorolt orientációs hatás. A 30% BF tartalmú, illetve a hibridanyag esetében is igen alacsony, tulajdonképpen állandó értékű szórásértékek voltak jellemzőek, amivel a szerszámtervezéskor könnyebb számolni. Ami még figyelemreméltó, hogy a mért értékek az eredeti tőrésmező felső korlátja közelében vannak, tehát a zsugorodás kisebb mértékű volt, mint az eredeti alapanyag esetén várható. Megoldást a gát, illetve a szerszám áttervezése jelenthet.

5. Gazdaságossági elemzés

A vizsgált kompozitok könnyebb összehasonlításának szempontjából nagyon fontos egy ár/tulajdonság arányt meghatározni. A számításoknál nem vettük figyelembe a kompozitok előállítás költségeit (pl. extrúzió és darálás) 9, 10, hiszen ez a költség

minden alapanyag gyártásánál felmerül. A felhasznált alapanyagok árát az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

A felhasznált anyagok ára, Ft/kg

Anyag	Ár, Ft/kg
PA6	735
Bazaltszál	600
MWCNT	6000
Ultramid B3GK24	800
Hibridkompozit	744

A 2. táblázatban foglaltuk össze az anyagok szakítószilárdságra, illetve a rugalmassági modulusra fajlagosított árát. Ezeket az alapanyag árának a megfelelő mechanikai tulajdonság MPa-ban vett értékével történő osztásával kaptuk meg.

2. táblázat

A felhasznált anyagok egységnyi szakítószilárdságra, illetve modulusra vetített ára

Anyag	Ár/szakítószilárdság Ft/kg·MPa	Ár/rugalmassági modulus Ft/kg·MPa
PA 6	15,12	0,61
PA 6+30%BF	6,48	0,13
Ultramid B3GK24	11,43	0,27
Hibrid	5,85	0,13

Az alacsonyabb érték a gazdaságosabb. A hibridanyagok a kilónkénti ára a tiszta poliamid, és az *Ultramid B3GK24* típusú anyag közé esik. A szilárdsági értékekre fajlagosított ára pedig a legalacsonyabb, azaz ebből az anyagból olcsóbban lehet egy adott szilárdságú terméket előállítani.

Összefoglalás

A kutatás során többfalú szénnanocsővel és bazaltszállal erősített hibrid kompozitot hoztunk létre, majd állítottunk elő belőle szabványos piskóta próbatestet, valamint pneumatikus szelepfedelelet. Az alapanyag vizsgálata során kiderült, hogy a hibrid kompozit jóval magasabb szilárdsági jellemzőkkel rendelkezik, mint a referenciaként előállított erősítetlen, vagy a bazaltszállal erősített anyag. A DSC vizsgálatok azt mutatták, hogy a szénnanocsővek befolyásolják az alapanyag morfológiai tulajdonságait is. A szelepfedél vizsgálatok a bepattanó kötések méretei az előírt tartomány-

ba ezek, viszont a mintadarabok különböző helyein mért méretei sokszor nem estek a gyártó által megadott tűrésmezőbe. Ennek oka az volt, hogy a fröccsöntő szerszám nem volt kifejezetten alkalmas a hibridkompozit fröccsöntésére. A méretek gyakran a tűrésmezőtől felfelé tértek el, ami azt jelenti, hogy az eredeti alapanyagra tervezettnél kisebb zsugorodás volt jellemző.

Ahhoz, hogy a hibridkompozit előnyös tulajdonságait teljes mértékben ki lehessen használni, megfelelő elosztócsatorna, illetve gát kialakítására, valamint jól beállított fröccsöntési paraméterek alkalmazására van szükség.

Irodalomjegyzék

1. Czvikovszky T., Nagy P., Gaál J.: A polimertechnika alapjai, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2006.
2. <http://www.bmc-racing.com/typo3temp/pics/55574e176f.gif> (2009.08.23.)
3. Vlasveld D. P. N., Bersee H. E. N., Picken S. J.: Nanocomposite matrix for increased fibre composite strength, = Polymer, 46. k. 2005. p. 10269-10278.
4. Szabéni G., Mészáros L., Romhány G.: Többsfalú szén nanocsővel erősített epoxi mátrixú nanokompozit előállítás, mechanikai tulajdonságainak elemzése = Anyagvizsgálók Lapja, 17. k. 2007. p. 20-26.
5. Szabéni G., Mészáros L., Romhány G.: Többsfalú szén nanocső/szén-szövet erősítésű hibrid nanokompozit előállítás, mechanikai tulajdonságainak elemzése = Műanyag és Gumi, 44. k. 2007. p. 312-315.
6. Anne Rose: Basalt fibers: Alternative to glass? = Composites Technology, 2006. 08.
7. Deák Tamás: Új típusú felületi bevonatok fröccsöntő szerszámokhoz = Műanyagipari Szemle, 2005. 4.
8. Máthé Csabáné: Funkcionális töltőanyagok előnyei = Műanyagipari Szemle, 2008. 4.
9. Czvikovszky T., Mészáros L.: Az elektronkezelés hatása a PA6 mátrixú nanokompozitok szerkezetére és tulajdonságaira = Anyagvizsgálók Lapja, 2005/4. p. 121-125.
10. Bánhegyi Gy.: Szénnanocsövek: bővülő alkalmazás, bővülő kínálat = Műanyagipari Szemle, 2008. 6.

Köszönetnyilvánítás

A munka szakmai tartalma kapcsolódik a "Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen" c. projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását az Új Széchenyi Terv TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 programja támogatja.

Ezúton szeretnénk megköszönni a **FESTO AM. Kft.**-nek és Tóth Krisztiánnak a lehetőséget biztosítottak a kompozit fedél előállításához, valamint az **Arburg Hungária Kft.**-nek, hogy biztosította a fröccsöntőgépet a próbatestek előállításához.