

Ciklikus butilén tereftalát (CBT) mátrixú, grafén és szénszál erősítésű
hibridkompozitok fejlesztése
Balogh G, Hajba S, Czigány T

Accepted for publication in MŰANYAG ÉS GUMI

Published in 2012

DOI:

Ciklikus butilén tereftalát (CBT) mátrixú, grafén és szénszál erősítésű hibridkompozitok fejlesztése

Balogh Gábor* PhD hallgató, Hajba Sándor* gépészmérnök hallgató, Dr. Czigány Tibor* egyetemi tanár

1. Bevezetés

A XXI. század második évtizedében egyre erőteljesebb a fejlődés a nanorészecskével erősített kompozitok területén, kiemelten a különleges tulajdonságokkal rendelkező hibridkompozitoknál. Ezek az anyagok elsősorban termoreaktív mátrixszal készülnek, amit a jó mechanikai tulajdonságok, a kis viszkozitás és az egyszerű feldolgozhatóság indokol. Ezzel szemben áll a nehézkes újrahasznosíthatóság, ami ellentmond a fenntartható fejlődés elveinek. Egyszerűbben, az újra feldolgozható, kis viszkozitású hőre lágyuló anyagok alkalmazása csak napjainkban kezd elterjedni. A ciklikus butilén tereftalát (CBT) egy ilyen, új típusú mátrixanyag, amelyet egy korábbi cikkünkben már bemutattunk [1].

Nanokompozitokat polimerizálódott CBT (pCBT) mátrixszal már több kutató is előállított. *Berti és munkatársai* [2] montmorillonit (MMT) erősítésű rendszereket vizsgáltak, tapasztalataik szerint a kis ömledékviszkozitás jó nanorészecske-eloszlathoz vezetett. Az MMT hatására javultak a termomechanikai tulajdonságok, és a molekulatömeget is sikerült növelni. *Lanciano és kutatócsoportja* [3] CBT gyűrűfelfnyíló polimerizációját vizsgálta DSC-vel, és az MMT mátrix kristályszerkezetére gyakorolt hatását nagyszögű Röntgen-diffrakcióval tanulmányozta. A CBT és az MMT előzetes összekeverése esetén a CBT mátrix polimerizációja az olvadási hőmérséklet felett, a kristályosodás pedig a hűtési fázisban játszódik le. Ez szemben áll azzal, hogy az adalékotlan CBT oligomerrendszer megolvasható, polimerizálható és kristályosítható is az olvadáspontja alatt. Ez az eredmény tehát alsó hőmérsékleti korlátot jelent a feldolgozás szempontjából.

Baets és kollégái [4] többfalú szén nanocsöveket (MWCNT) (0–0,1 tömeg%-ban) és E-üvegszálakat használtak hibrid kompozitok alapanyagaként. A kompozitot vákuummal segített gyantainjektálással (VARTM) állították elő. A gyártás során a módosítatlan CBT-hez képest gyorsabb polimerizációs reakciót tapasztaltak, így a szokásos 0,45% helyett csupán 0,2% iniciátort alkalmaztak. A kisebb mennyiségű katalizátor nem befolyásolta a végső konverziót, de szívósabb mátrixanyaghoz vezetett. A nanorészecskék eloszlathoz „forgatásos keverést” (rotational mixing) alkalmaztak 5 percig, ami megfele-

lően eloszlatta a nanorészecskéket. Az üvegszál erősítés nélküli nanokompozitok esetében 0,05 tömeg% MWCNT javított a merevségen és a szilárdságon, de a szakadási nyúlást csökkentette, míg a kristályosságot nem befolyásolta. Hibrid rendszerek esetén az üvegszálak szűrőként viselkedtek, így nem lehetett megfelelő nanorészecske-eloszlathoz elérni. Ez a jelenség közvetlenül agglomerátumok jelenlétére utal. A gyártástechnológia tervezésénél ezt a szűrőhatást célszerű figyelembe venni.

A grafén a szén egy allotróp módosulata. Az egy atomos vastagságú, méhsejt szerkezetű lemez építőköve a fulleréneknek, a szén nanocsöveknek és a grafitnak [5, 6]. A tudományos világ úgy vélte, hogy nem lehet egy atomsornyi vastagságú, termodinamikailag stabil szénréteget létrehozni. Ez a vélekedés *Geim és Novoselov* felfedezéséig, egészen 2004-ig tartotta magát, akik ezért 2010-ben Nobel-díjat is kaptak [6]. A kutatók ezek után kiemelt figyelmet szentelnek a grafénnek a rendkívüli mechanikai-, elektromos- és hővezetési tulajdonságai miatt. Az 1 TPa-os rugalmassági modulusú, 107 S/m elektromos vezetőképességű és 5000 W/(m·K) hővezetési tényezőjű anyagot célszerű alkalmazni különböző kompozitokban, ezáltal növelve a hő- és elektromos vezetőképességet [6].

Cikkünk célja, hogy a kis viszkozitású mátrixanyagra, a CBT-re épülő nano- és hibridkompozitokat állítsunk elő. Várhatóan ezeknek az anyagoknak a hő- és elektromos vezetőképessége a grafén hatására javulni fog. Hibridkompozitok esetén az előzők mellett javuló rétegek közötti nyíró tulajdonságokat is várunk.

2. Kísérleti rész

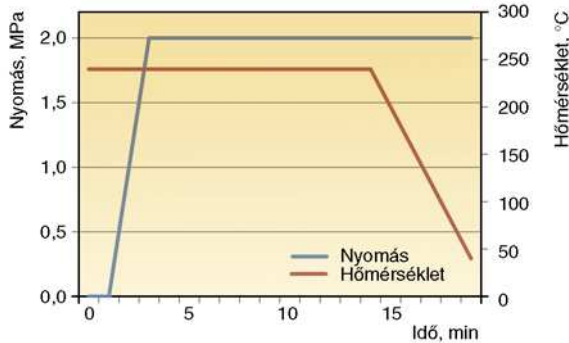
2.1. Alkalmazott alapanyagok, módszerek

Kísérleteinkhez a ZOLTEK ZRT. által előállított *Panex 35* típusú szénszálat, az XG SCENCES által gyártott grafén nanolemezeket (*Grade H* típus), valamint a CYCLICS CORPORATION által gyártott *CBT160* mátrixot alkalmaztunk.

A próbatest gyártás során *CBT160*-at 80°C-on legalább 5 óráig szárítottuk [1], hogy megfelelően feldolgozható legyen. Ezután a próbatestekhez szükséges mennyiségű, 0, 0,1, 0,25, 0,5, 0,75, 1, 3 és 5 tömeg% graféntartalmú *CBT160* porkeveréket állítottuk elő. A megfelelő grafén-eloszlathoz érdekében BRABENDER *Plas-*

*BME Polimertechnika Tanszék

tiCorder típusú belső keverőben 180 fordulat/perc fordulatszámra és 200°C-on összekevertük a CBT-t és a grafént. Ez a művelet 2 percig tartott, maximum 10%-os polimerizáció konverzióig [1], így ez nem befolyásolta a későbbi feldolgozást. Az eljárás előnye, hogy az ömledékben a nanorészecskék eloszlása közel egyenletes lesz, és egyéb hőre lágyuló mátrixok esetén is gyorsan és egyszerűen megvalósítható. A kapott keveréket porrá őrültük a későbbi feldolgozáshoz. A ZOLTEK Panex 35 unidirekcionális erősítőstruktúrából kivágott 25 × 25 mm-es lapot az előzőekben elkészített porkeverékkel beszórtuk és elegyengettük. Egy próbatest előállításához nyolc ilyen réteget készítettünk. A kompozit lemezeket fűtő-hűtő présben két párhuzamos acéllap között történt 2 MPa nyomáson és 240°C-on 15 percig sajtoltuk. A préselés elején 2 percig a prést nem zártuk össze teljesen, csak az anyagot fűtöttük, hogy a mátrixanyag teljesen megolvadjon. Ezután a lapokat összepréseltük, a nyomást a hűtés során is fenntartottuk. A préselés végéig minél gyorsabb hűtésre törekedtünk, hogy a kristályos részarány minél alacsonyabb legyen [1]. A hőmérséklet és a nyomás időbeli lefutását az 1. ábra mutatja be. Az így kapott lemezből megfelelő méretű próbatesteket készítettünk a különböző mechanikai vizsgálatokhoz.



1. ábra. Hőmérséklet- és nyomáslefutás a próbatestek préselése során

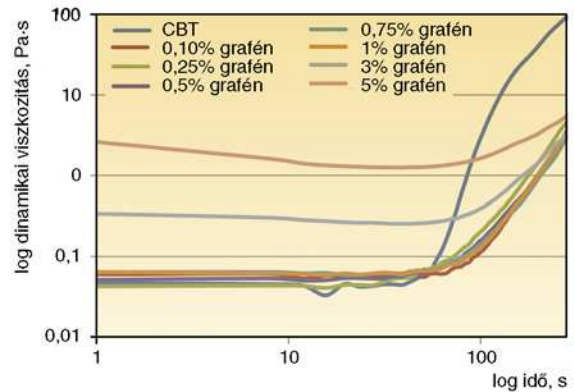
Csak nanorészecskével erősített lemezeket is készítettünk a módosított mátrixanyag tulajdonságainak vizsgálatához. Ezek előállítási módja annyiban különbözik a fenti módszertől, hogy az örlés kimaradt és az összekevert előpolimert azonnal a présbe helyeztük.

2.2. Vizsgálati eredmények

2.2.1. Nanokompozitok

Viszkózitás vizsgálat

Tárcsás reométeren két párhuzamos tárcsa között oszcilláló üzemmódban a grafén hatására a CBT olvadék viszkozitása növekedett (2. ábra). A növekmény a grafén mennyiségével arányos, és 5 tömeg% esetén a kezdeti viszkozitás meghaladja az 1 Pa·s-t. Ez a határ a szálas erősítőanyag impregnálásához ideális érték, így 5 tö-



2. ábra. A grafén hatása a kezdeti viszkozításra

meg% grafént tartalmazó kompozitot nem célszerű előállítani. 3 tömeg% esetében is jelentős növekmény látható, ami megnehezítheti az impregnálást, így ilyen graféntartalom mellett sem készítettünk kompozitokat. 0–1 tömeg% grafén nem változtatta jelentősen a kezdeti viszkozitást, így ezen a graféntartalmakkal állítottunk elő kompozitokat.

Kalorimetriás vizsgálat

Korábbi cikkünkben [1] említettük, hogy a kristályos részarány jelentősen befolyásolja a pCBT ridegségét, így megvizsgáltuk, hogy a grafénnel történő módosítás mennyit változtat ezen.

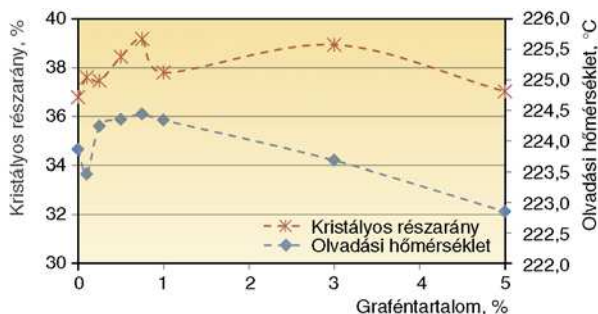
A kristályos részarányt (χ_{kr}) TA DSC-Q2000 típusú berendezéssel mértük az (1) összefüggés alapján. A 100%-ban kristályos PBT (pCBT) olvadáshőjét 142 J/g-nak fogadtuk el [7]. A mintát 0-ról 270°C-ra fűtöttük, majd 0°C-ra lehűtöttük, majd ismét 270°C-ra fűtöttük. A fűtés és a hűtés sebessége egyaránt 10°C/perc volt.

$$\chi_{kr} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{kr}} \cdot 100 \quad (1)$$

ahol χ_{kr} – a minta kristályossága [%]; ΔH_m – a minta fajlagos olvadáshője [J/g]; ΔH_{kr} – a 100%-ban kristályos anyag fajlagos olvadáshője [J/g].

Vizsgálataink során megállapítottuk, hogy a graféntartalom a kristályos részarányt csak igen kis mértékben (~2%) befolyásolja (3. ábra). Ezek alapján kijelenthető, hogy a grafén hatása a kristályos részarányra elhanyagolható. Az olvadáspont változását a graféntartalom függvényében szintén az 3. ábra mutatja be. Kismértékű (0,25–1 tömeg%) grafén ~1°C-kal elemi az olvadáspontot, míg a graféntartalom további növelése az olvadáspont enyhe csökkenését idézi elő. Ennek oka véleményünk szerint az anyag hővezető képességének változásában keresendő.

Az előzőekben ismertetett eredményekből látható, hogy hosszúszálas kompozitok gyártásához célszerű, ha 0–1 tömeg% grafént adagolunk a CBT-hez, hogy megfelelő legyen a rendszer viszkozitása. Ezek mellett kije-



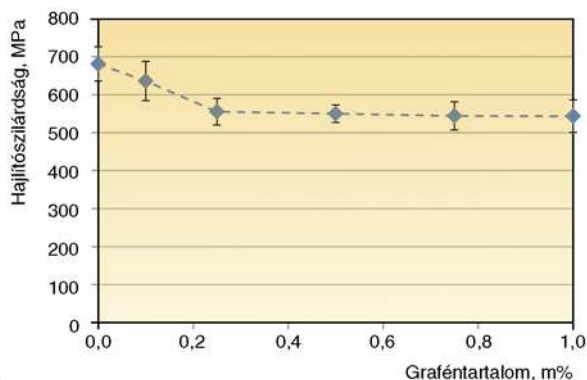
3. ábra. A graféntartalom hatása a kristályos részarányra és az olvadási hőmérsékletre

lenhetjük, hogy a grafén elhanyagolhatóan befolyásolja a kristályos részarányt, illetve szintén elhanyagolhatóan változtatja meg az olvadáspontot.

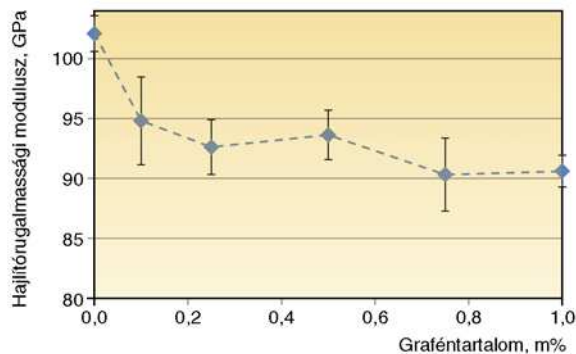
2.2.2. Hibrid kompozitok

Hárompontos hajlítás

A kompozit lemezek hárompontos hajlítóvizsgálatát az MSZ EN ISO 14125 számú szabványnak megfelelően végeztük. 5 különböző CF-pCBT-grafén hibridkompozit és a referencia CF-pCBT tulajdonságait vizsgáltuk. A mérési eredményekből (4. és 5. ábra) arra a következtetésre jutottunk, hogy a grafén mennyiségének növelésével a kompozit szerkezet hajlító szilárdsága és rugalmas-



4. ábra. A kompozitok hajlítószilárdsága a graféntartalom függvényében



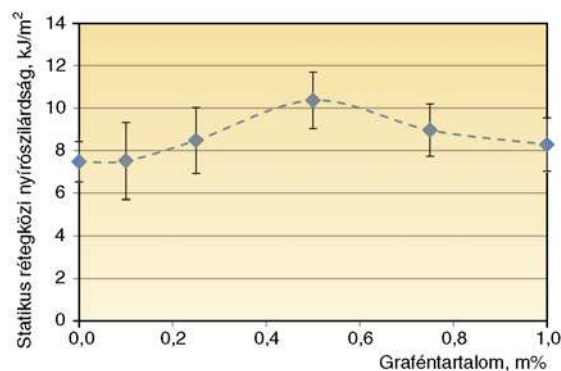
5. ábra. A kompozitok hajlító rugalmassági modulusza a graféntartalom függvényében

sági modulusza csökken, ami egybevág a szakirodalommal [6, 8, 9]. Az ábrákról látható, hogy ez a csökkenés, bár jelentős, a felhasználhatóságot mégsem veszélyezteti, emellett azonban, mint később látni fogjuk, a hő és elektromos vezetőképesség növekszik.

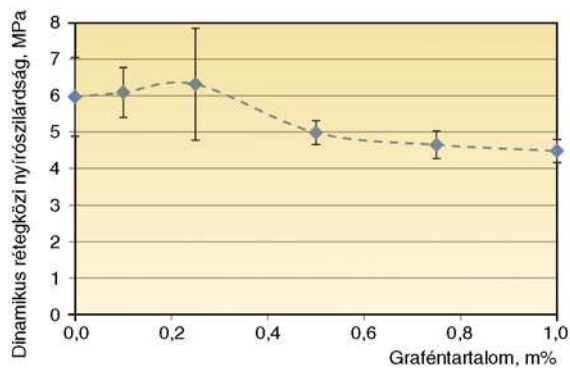
Rétegek közötti nyírószilárdság

A kompozitok egyik legfontosabb jellemzője a szál és a mátrix közötti kapcsolat. Ez legjobban a rétegek közötti nyírószilárdsággal jellemezhető. A grafén hatékonyságának megállapítása céljából a rétegek közötti nyírószilárdságot mind statikus, mind dinamikus esetben megmértük. A statikus méréseket univerzális szakítógépen az ASTM-D 3846-94 szabvány szerint, míg a dinamikus méréseket Charpy ütőművön [10] hajtottuk végre.

Statikus körülmények között 0,5 tömeg%-ig a grafén javítja rétegek közötti nyírószilárdságot (6. ábra). Dinamikus esetben (7. ábra) szignifikáns javulás nem tapasztalható, azonban 0,25 m%-ig javítja a grafén a kompozit e tulajdonságát. Ennek magyarázata, hogy az anyagban terjedő repedéseknek a mátrixanyagban eloszlott grafén nanolemezeket is meg kell kerülniük, így a repedés terjedéséhez nagyobb energiára van szükség. Nagyobb tömegarányban viszont mind a statikus, mind a dinamikus nyírási tulajdonság romlik, mert a nagyobb mennyiségű gra-



6. ábra. Statikus rétegek közötti nyírószilárdság a graféntartalom függvényében



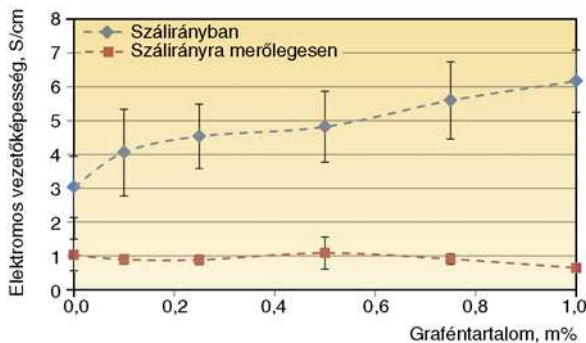
7. ábra. Dinamikus rétegek közötti nyírószilárdság a graféntartalom függvényében

félt nehezebben lehet eloszlatni és az így keletkező agglomerátumok repedések keletkezési helyeként szolgálhatnak, az anyag viselkedése ridegebb lesz.

Elektromos vezetőképesség

Munkánk egyik célja volt, hogy a módosítatlan pCBT-hez képest a készített kompozit anyag vezetőképessége nagyobb legyen. A vezetőképesség meghatározására négyelektrodás berendezést használtunk, a mérést szálirányban és szálirányra merőlegesen is elvégeztük. A mérés során az elektrodák egymástól 2 cm távolságra helyezkedtek el.

Szálirányban kétszeresére emelkedik a villamos vezetőképesség 5 tömeg% grafén hozzáadásának hatására (8. ábra). Ez csekély növekedésnek számít a tiszta grafén vezetőképességéhez képest. Tehát az eredmények arra utalnak, hogy a nanolemezek nem tudtak kellően közel kerülni egymáshoz a mátrixban ahhoz, hogy az elektronok könnyedén „átugorhassanak” egyik lemezkéről a másikra. Ennek egyik oka lehet az, hogy a grafén részecskék eloszlatása nem volt tökéletes, és agglomerátumok maradtak a pCBT mátrixban. Szálirányra merőlegesen jóval kisebb a referenciaérték, és az elektromos vezetőképesség változása elhanyagolható, ugyanis a grafén mennyisége elhanyagolható a szén-szálakéhoz képest, tehát a szén-szálak dominálják az elektromos vezetési tulajdonságokat.

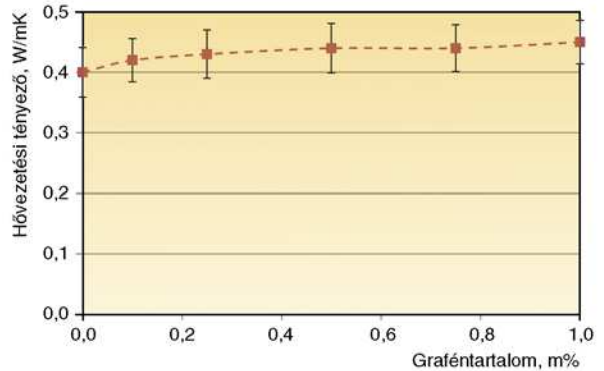


8. ábra. Hibridkompozitok elektromos vezetőképessége a graféntartalom függvényében

Hővezetőképesség

A nano- és hibridkompozitok hővezetési tényezőjének meghatározásához a vizsgált lemezt két ismert hőmérsékletű lemez közé helyeztük. A magasabb hőmérsékletű oldalon mérjük a bevitt villamos teljesítményt, amiből hőteljesítményt számítunk. Ebből megkapható a hőáram, illetve a hőmérséklet gradiens, illetve ezek hányadosaként a hővezetési tényező.

Kisebbségi hővezetés növekedést sikerült elérni az elektromos vezetés növekedésénél (9. ábra). Ennek több oka van, többek között a magasabb perkolációs küszöb [5], valamint az, hogy ebben az esetben nem szabad elektro-



9. ábra. A vizsgált hibridkompozitok hővezetési tényezője a graféntartalom függvényében

nok mozognak, hanem az energiaátadás fononokon keresztül történik. Tehát az egyes grafén részecskéknek kapcsolatban kell lenniük egymással, ezért a magasabb perkolációs küszöb. A vizsgálat a szén-szálak irányára merőlegesen történt. Szálirányban az itt bemutatottnál lényegesen nagyobb hővezetési tényező-értékeket kaphatnánk, de ezt az alkalmazott mérőberendezés nem tette lehetővé.

3. Összefoglalás

A jó mechanikai tulajdonságok mellett megnövelt elektromos- és hővezetési képességekkel rendelkező hőre lágyuló mátrixú hibridkompozitot előállítására érdekében pCBT/grafén nanokompozitot tanulmányoztuk a módosított mátrixanyag tulajdonságait. pCBT/szén-szál kompozit referenciaanyagot és pCBT/szén-szál/grafén hibridkompozitokat állítottunk elő, melyeket mechanikai- és hő-, illetve elektromos vezetőképességi vizsgálatoknak vetettük alá. Nanokompozitok esetén grafén kristályos részarányra gyakorolt hatását DSC berendezéssel vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a graféntartalom növekedésével a kristályos részarány elhanyagolható mértékben változik. Mivel a grafénnel módosított CBT olvadék dinamikai viszkozitása 1 tömeg% grafén adalék esetén elhanyagolható mértékben változik, tehát várhatóan a szálal erősítőanyag impregnálása nem ütközik nehézségekbe.

A kompozitokon elvégzett hajlító és rétegek közötti nyíró vizsgálatok eredményei szerint egy kiváló tulajdonságú kompozit anyagot sikerült előállítani, mely nagy hajlító rugalmassági modulusz és hajlítási szilárdság mellett jó rétegek közötti tulajdonságokkal is rendelkezik. A grafén adagolása csökkentette hajlítási jellemzőket, míg a rétegek közötti nyírószilárdságot statikus esetben 0,5 tömeg%-os mennyiségben javította. Az elektromos vezetőképességi vizsgálatból egyértelműen látszik, hogy a grafén jelenléte javította a kompozit vezetőképességét, a hővezetésre viszont nem jelenthetjük ki ezt egyértelműen. Az előállított kompozit olyan termékek alapanyagául szolgálhat, ahol

fontos a javított hő- és elektromos vezetőképesség. Ilyen lehet a repülőgépipar, ahol előnyös, ha a gép sárkányszerkezete képes elvezetni egy esetleges villámcsapás során a szerkezetet érő töltéseket.

A munka szakmai tartalma kapcsolódik a „Új tehetőség gondozó programok és kutatások a Műegyetem tudományos műhelyeiben” című projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását a TÁMOP-4.2.2.B-10/1–2010-0009 program támogatja. A munka szakmai tartalma kapcsolódik a „Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen” című projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását az Új Széchenyi Terv TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 programja támogatja.

Irodalom

- [1] Balogh, G.; Czigány T.: A ciklikus butilén-tereftalát (CBT) mint újszerű kompozit mátrixanyag és feldolgozása, *Műanyag és Gumi*, 48, 234–240 (2011).
- [2] Berti, C.; Binassi, E.; Colonna, M.; Fiorini, M.; Zuccheri, T.; Karanam, S.; Brunelle, D. J.: Improved dispersion of clay platelets in poly(butylene terephthalate) nanocomposite by ring-opening polymerization of cyclic oligomers: Effect of the processing conditions and comparison with nanocomposites obtained by melt intercalation, *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 3211–3217 (2009).
- [3] Lanciano, G.; Greco, A.; Maffezzoli, A.; Mascia, L.: Effects of thermal history in the ring opening polymerization of CBT and its mixtures with montmorillonite on the crystallization of the resulting poly(butylene terephthalate), *Thermochimica Acta*, 493, 61–67 (2009).
- [4] Baets, J.; Godara, A.; Devaux, J.; Verpoest, I.: Toughening of polymerized cyclic butylene terephthalate with carbon nanotubes for use in composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39, 1756–1761 (2008).
- [5] Kim, H.; Abdala, A. A.; Macosko, C. W.: Graphene/polymer nanocomposites, *Macromolecules*, 43, 6515–6530 (2010).
- [6] Geim, A. K.; Novoselov, K. S.: The rise of graphene, *Nature Materials*, 6, 183–191 (2007).
- [7] Yokouchi, M.; Sakakibara, Y.; Chatani, Y.; Tadokoro, H.; Tanaka, T.; Yoda, K.: Structures of two crystalline forms of poly(butylene terephthalate) and reversible transition between them by mechanical deformation, *Macromolecules*, 9, 266–273 (1976).
- [8] Vlasveld, D. P. N.; Bersee, H. E. N.; Picken, S. J.: Nanocomposite matrix for increased fibre composite strength, *Polymer*, 46, 10269–10278 (2005).
- [9] Lehoczki, L.: Nanotechnológia a műanyagiparban, *Műanyagipari szemle*, 1, 35–40 (2004).
- [10] Szebényi, G.: Szál és nanorészecske erősítésű hibrid kompozitok kifejlesztése. PhD értekezés, Polimertechnika Tanszék, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest, 2011.