

Hibridkompozitok - áttekintés

Czigány Tibor, Deák Tamás, Bidour Al-Gaadi, Balogh Gábor, Kmetty Ákos, Sikló B,
Tuba Ferenc

Accepted for publication in MŰANYAG ÉS GUMI

Published in 2009

DOI:

Hibridkompozitok – áttekintés

DR. CZIGÁNY TIBOR*
tanszékvezető egyetemi tanár

DEÁK TAMÁS*
tanársegéd

AL-GAADI BIDOUR*
PhD hallgató

BALOGH GÁBOR*
PhD hallgató

KMETTY ÁKOS*
PhD hallgató

SIKLÓ BERNADETT*
PhD hallgató

TUBA FERENC*
PhD hallgató

1. Bevezetés

A polimer mátrixú kompozitoknál hibridkompozitnak nevezik az olyan rendszereket, ahol különböző mátrixok keverékében van egyféle erősítőanyag, vagy egyféle mátrixban van többféle erősítőanyag. Alkalmazásukkal olyan tulajdonságok is megvalósíthatók, melyekkel külön-külön az alkotók nem rendelkeztek. Az egyes alkotók együttes pozitív hatása és a speciális tulajdonságok miatt a hibridkompozitok alkalmazása egyre szélesebb körben terjedt el. Pl. csövek és tartályok esetén korrózióállóságukat, valamint megfelelő szilárdsági és kúszási tulajdonságaikat használják ki. A járműiparban az energiaelnyelő-képességét kamatoztatják a fonatolt aramid/szén/epoxi hibridkompozit csöveknek és profiloknak, vagy pl. szén/üveg epoxi mátrixú hibridkompozitból készítenek gépjármű kardántengelyt, kihasználva jó rezgéscsillapító képességét. A szén/üveg hibridszálas kompozitokat alkalmazzák a repülőgépiparban is (pl. *Boeing 777*), továbbá a hajózásban, mivel ezen anyagok kifáradási határa tengervízben nagyobb. Az utóbbi néhány évben pedig a szélerőművek lapátkerekeinek gyártásában kezdtek egyeduralmukodóvá válni, hogy a nagy méret megfelelő merevséggel és kis tömeggel párosuljon.

2. Hibrid mátrixú kompozitok

A hőre keményedő mátrixú kompozitoknál a mátrix tulajdonságait elsősorban a térháló sűrűsége és a hálópontok közti láncok merevsége határozza meg. A kompozit szilárdságának és ütésállóságának javítása csak egymással ellentétes hatással valósítható meg. Vagyis, ha nő a szilárdság, akkor csökken az ütésállóság és fordítva. Ezt a problémát először makroszinten próbálták

orvosolni úgy, hogy a kompozit nagy szilárdságú, de rideg szálerősítéses struktúrái közé szívós elasztomer vagy hőre lágyuló rétegeket építettek. Bár ezek megakadályozták a repedésterjedést, de összességében inhomogén feszültségeloszlást eredményeztek. Hasonló szívósnövelő hatás érhető el reaktív gumik mátrixban történő finom (mikrométeres nagyságrendű) diszpergálásával (semi-interpenetrating network). Ennek hátránya, hogy kifáradásra érzékeny feszültséggyűjtő helyek jönnek létre, ami rontja a kompozit szerkezet időállóságát. Az ún. kotérhálókkal (co-network) merev és egyben szívós mátrix állítható elő szupermolekuláris szinten. Ennek előnye, hogy a különböző tulajdonságú részeket elsődleges kémiai kötések kapcsolják össze, és a kisebb méretek miatt (molekuláris szint) kevésbé inhomogén a feszültségeloszlás. Hátránya, hogy előállításuk meglehetősen bonyolult és összetett kémiát igényel, ipari keretek között nehezen megvalósítható.

A kompozitok dinamikus igénybevételekkel szembeni élettartam növelésére először ATKINS [1] tett kísérletet. Kezdetekben a szálas szakaszos kezelésével próbálkozott, ami bár megoldást jelentett, de előállítása körülményes volt, valamint csak milliméteres nagyságrendben lehetett megvalósítani. Az utóbbi tényező problémát okozhat rövidszálas erősítésekben, ugyanis a kritikus szálhossz jelentős növekedését eredményezi. Jelenleg úgy tűnik, hogy a mátrix oldaláról történő beavatkozás sokkal könnyebb, és az így előállított rendszerek mérettartománya is kedvezőbb, szubmikronos nagyságrendű. Ezekben a többfázisú, úgynevezett IPN (interpenetrating network – egymásba hatoló hálószerkezet) rendszerekben úgy oldják meg a szál és a mátrix közti szakaszos

*BME Polimertechnika Tanszék

Különböző szén/üvegszál tartalmú kompozitok mechanikai tulajdonságai [9]

Szénszál/üvegszál arány térfogat %	Sűrűség g/cm ³	Szakító- szilárdság MPa	Szakító- modulusz GPa	Hajlító- szilárdság MPa	Hajlító- modulusz GPa	Izod ütvehajlító szilárdság J/mm
0/100	1,94	695	52	982	43	3,18
25/75	1,89	766	76	1076	72	2,94
50/50	1,76	845	95	1155	96	2,43
75/25	1,68	1056	118	1269	121	1,98
100/0	1,62	1453	122	1310	134	1,35

kapcsolatot, hogy az erősítőszál csak az egyik komponenshez kezelik, azaz erős és gyenge adhéziójú helyek váltogatják egymást annak hossza mentén.

Bár az IPN elnevezés molekuláris szintű összefonódást is sugallhat, a valóságban ez soha sincs így, az egyes fázisok vastagsága 10

és 1000 nm között változik [2]. IPN duromerek egyaránt előállíthatók egy, illetve két lépésben. Az utóbbi esetben a már térhálósított mátrixot duzzasztják a második monomerrel, majd polimerizálják, térhálósítják. A szimulán módszernél ezzel szemben a két vagy több monomert egyszerre térhálósítják, így fontos, hogy azok ne akadályozzák egymást, ne interferáljanak. Ezt szabad gyökös anionos és kationos polimerizációval, illetve polikondenzációval és poliaddícióval valósítják meg. Az IPN struktúrák morfológiáját a fázis-szétválás határozza meg. Ha a gélesedés megelőzi a fázisok szétválását, akkor az elkülönülés gátolt, aminek következtében a komponensek látszólagos elegyíthetősége növekszik. Következésképpen, az IPN mátrix üvegesedési átmenete a kiindulási összetevők T_g -je közé esik [3]. Térhálósodás során azonban egyaránt változik a viszkozitás- és a térfogatarány, így a keletkező morfológia a reakció körülményeitől is függeni fog [4].

Az IPN duromereket a gyakorlatban hang- és rezgés-csillapítóként [5], valamint szívós, ütésálló kompozitok mátrixanyagaként alkalmazzák. A fontosabb hibrid gyantakombinációk [3] a telítetlen poliészter/poliuretán, vinilészter/poliuretán, akrilát/poliuretán, akrilát/fenol, akrilát/epoxi, poliuretán/epoxi, telítetlen poliészter/epoxi és vinilészter/epoxi.

PARMAR és társai [6] vinilészter alapú, háromkomponensű IPN üvegszál erősítésű kompozit alkalmazásokkal foglalkoztak. Epoxi-novolak bázisú vinilészter gyantából (VEN), bisfenol-A diglicidil éterből (DGEBA) (epoxi gyanta) és metil-metakrilátból (MMA) (vinil monomer) készítettek háromkomponensű, egymásba hatoló polimer térhálós (IPN) szerkezetű mátrix alapú, üvegszál erősítésű kompozitot. MMA és VEN gyanták esetén 2,2'-azo-bisz-izo-butiro-nitrilt (AIBS) használtak iniciátorként, míg a DGEBA térhálósítására DDM-et (diamino-difenil-metán). Ezeknek az anyagoknak jó a vegyszerállóságuk, a hőstabilitásuk és a mechanikai tulajdonságaik.

3. Hibridszálas rendszerek

3.1. Szén- és üvegszál erősítésű hibridkompozitok

Az üvegszál a legelterjedtebb kompozit erősítőanyag,

előállítására ömledékből való szálhúzással történik. A szálak átlagos átmérője 8–17 μm , sűrűsége kb. 2,5 g/cm³. Előnyei, hogy kevésbé érzékeny a környezeti hatásokra, vegyszerállósága nagyon jó, valamint olcsó. Az alkalmazások során elektromos szigetelő tulajdonságát használják ki, pl. üvegszálás kompozitból készíthetők szigetelőelemek a nagyfeszültségű távvezetékhez. Hátránya a viszonylag kis szilárdság és az ehhez párosuló nagy sűrűség [7].

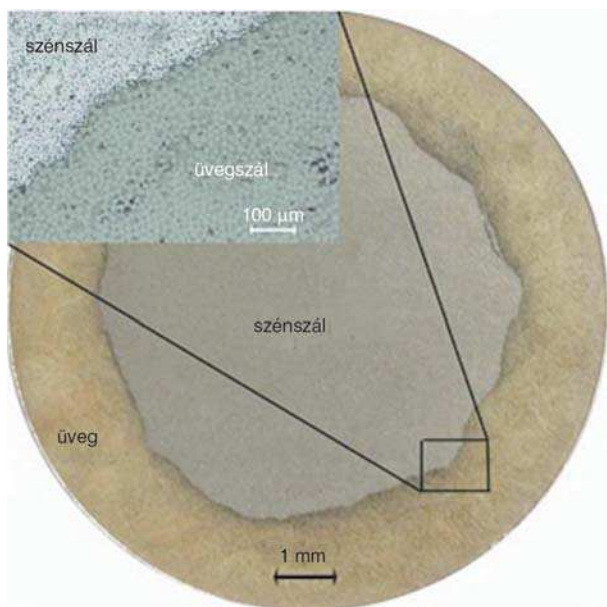
A szénszál szintén közkedvelt, de magas ára miatt az üvegnél kevésbé elterjedt erősítőanyag. Előállítására több lépésben történik, először előállítják az ún. prekurzort, majd ezt elszeszesítik. Az így nyert szálak átlagos átmérője 7–10 μm , sűrűsége 1,8 g/cm³ és szilárdságuk rendkívül nagy. A szénszál nagy szilárdsága sajnos nagy ridegességgel párosul, ezért a szál csak kis mértékben képes a dinamikus terheléseknek ellenállni [8].

A fent említett két szál alkalmazása egyazon kompozit szerkezetben azért előnyös, mert egy üvegszál dominálta szerkezet esetében a szilárdsági tulajdonságok növelhetők az ár jelentős növekedése nélkül, egy szénszál dominálta szerkezet ridegsége pedig csökkenthető üvegszál hozzáadásával, a szilárdsági tulajdonságok jelentős romlása nélkül.

TAN és NIEU [9] a változó szén és üvegszál tartalom hatását vizsgálta vinilészter mátrixú kompozitok mechanikai tulajdonságaira, továbbá azt, hogy a szakító- és hajlítószilárdság, a modulusz és az ütésállóság hogyan függ össze a száltartalommal (1. táblázat).

A tisztán szénszálás kompozit sűrűségéhez képest a tiszta üvegszálás kompozit sűrűsége nem egészen 20%-kal nagyobb, ehhez képest a szakítószilárdság különbsége viszont kétszeres. Ennél is nagyobb különbség látható az ütésállóságban, ahol az üvegszálás kompozit közel két és félszer bizonyult szívósabbnak.

Szén-üveg kompozitokat alkalmaznak nem csupán a két szál együttes mechanikai tulajdonságainak kihasználása érdekében, hanem azért is, mert az üvegszál jelentősen ellenállóbb a környezeti hatásokkal szemben a szénnél. Ilyen alkalmazási példa – többek között – az amerikai CTC CORPORATION által gyártott speciális, nagyfeszültségű távvezeték sodronymag (1. ábra), ahol az



1. ábra. Speciális, szén- és üvegszállal erősített villamos távvezetési sodrony keresztmetszete [10]

üvegszálat mint kopó- és kevésbé időjárás-érzékeny réteget használják a kompozit külső felületén [10]. Ezen túlmenően, ahol a szén-szál-erősített kompozit valamilyen fémmel érintkezik galvanikus korrózió léphet fel. Ennek megakadályozására is kiválóan alkalmasak a szén- és üvegszál-erősített hibridkompozitok.

3.2. Aramid szál erősítésű hibrid kompozitok

A kompozit szerkezeti elemeket napjainkban széleskörűen alkalmazzák az űrkutatástól az autóiparig, amelyeknek egyik jellegzetes, rendkívüli szilárdsággal, hőállósággal és ütésállósággal rendelkező erősítőanyaga az aramid szál. Az aromás poliamid szálak géles állapotban, nagyfokú orientáció alatt érik el nagy szilárdságukat, és sűrűségük mindössze $1,44 \text{ g/cm}^3$. Hibrid erősítőrendszerekben gyakran alkalmazzák különböző szálakkal együtt, mint pl. karbonszállal, üvegszállal, illetve bazaltszállal [11]. Legismertebb a DUPONT által kifejlesztett Kevlar. Aramid szálat tartalmazó kompozit lehet szendvics szerkezetű vagy akár 3D-s szőtt kelme is [12].

WAN és munkatársai [13] egy 3D-s, fonatolt hibrid kompozit hajlító-, ütő- és nyírószilárdságát vizsgálták a kevlar/karbon arány függvényében. A magas karbon-, illetve kevlar szál tartalmú hibrid kompozit esetében hasonló terhelés-elmozdulás görbék figyeltek meg, mint tisztán karbonszál, illetve kevlar erősítésű kompozitnál. A kevlar szál tartalmának növelésével a kompozit ütőszilárdsága és nyírószilárdsága nőtt, míg a hajlítószilárdsága és hajlítómodulusa csökkent. SEM felvételeik alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a kevlar szál plasztikus deformációjának következtében sok energiát nyelt el, így a 3D-s hibrid kompozit ütőszilárdsága

nagyobb lett, mint a tisztán karbonszállal erősített kompozité.

3.3. Természetes- és üvegszál erősítésű hibrid kompozitok

A természetes szálak vizsgálatának középpontjába a természetes/üvegszállal és természetes/természetes szállal erősített hibrid kompozitok kerültek. A természetes szálakon belül napjainkban a szizál szállal [14] és a kiszáritott gyümölcszál kötegekkel (EFB – empty fruit bunch) (olajpálma szál, banánszál) [15] erősített hibrid kompozitok terjedtek el. Előnyük, hogy olcsók, termikus úton újrahasznosíthatók, a szintetikus szálakhoz képest tömegük kisebb, nagy mennyiségben található meg a természetben, kereskedelemben kaphatók és nem utolsó sorban csökkentik a mezőgazdasági hulladékok mennyiségét. A természetes szálak önmagukban nem helyettesíthetik a szintetikus szálakat, mivel alacsonyabb rugalmassági moduluszal, kisebb szilárdsággal és a nedvességgel szemben rosszabb ellenállással rendelkeznek. Ezen okokból az önmagában természetes szálakkal erősített kompozitok alkalmazása korlátozott. A kedvezőtlenebb mechanikai tulajdonságok javítására üvegszállal kombinált hibrid kompozitokat hoztak létre.

KHALIL és társai [15] olajpálma/üveg szállal erősített hibrid kompozitok mechanikai és fizikai tulajdonságait vizsgálták. Matrixyagként telítetlen poliészter gyantát használtak fel. Erősítőanyagként olajpálma rostot és üvegpaplant alkalmaztak. Az olajpálmát megtisztították az ásványi szennyeződésektől, majd két órán keresztül 60°C -on szárították. A hibrid kompozit teljes száltartalmát 15, 25, 35, 45, 55 tömeg%-ra (m%) állították be, amelyben az egyes alkotók (üveg/EFB) 3:7, 5:5, 7:3, 9:1-es arányban voltak jelen. A kompozitot RTM eljárással állították elő 5 bar nyomás alkalmazásával. A teljes térhálósodás érdekében 40°C -on 12 óráig hőkezelték. A hibrid kompozitot szakítóvizsgálatoknak vetették alá, amelyből megállapították, hogy a száltartalom növelésével szakítószilárdság növekedés érhető el. A legnagyobb szakítószilárdságot (80 MPa) és rugalmassági moduluszt (5,5 GPa) a 90%-ban üvegszálból és 10%-ban EFB-ből álló hibrid kompozittal érték el. A szakadási nyúlás esetében a nagyobb EFB részarányal rendelkező kompozitok bizonyultak jobbnak, ami az üvegszál rideg viselkedésének tulajdonítható. A legjobb mechanikai tulajdonságú és nedvességálló képességgel hibrid kompozitnak a 35 m%-ban (9:1) erősített szerkezet mutatkozott.

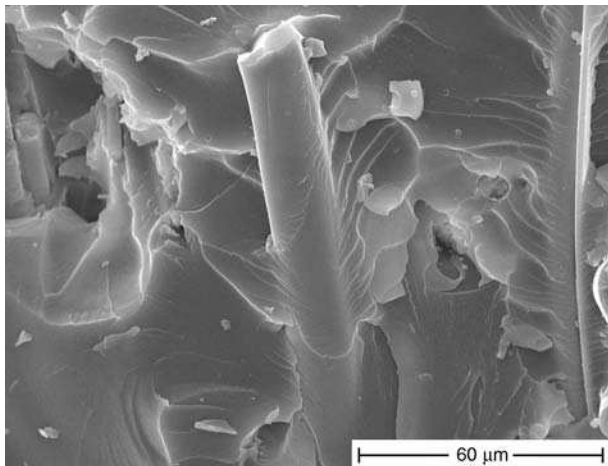
JOSEPH és társai [16] fenol formaldehid mátrixú, banán/üvegszál erősítésű hibrid kompozitot állítottak elő préseléses eljárással, kézi befektetéssel. Az erősítő paplanok vágott banánrostból (30 mm) és üvegszálból (40 mm) álltak. Az üvegszál tartalom növelésével a szilárdság, rugalmassági modulusz, nedvesség felvétellel

szembeni ellenállás nő, míg a szakadási nyúlás csökken. Hátránya, hogy nehezen újrahaznosítható.

JACOB és társai [17] szizál/olajpálma szállal erősített természetes gumi mátrixú hibrid kompozitot állítottak elő. Az erősítőanyagot különböző hosszúságúra vágták (6–10 mm), majd a szálat nátrium-hidroxidos oldattal kezelték különböző koncentrációkban (1/2, 1, 2, 4, 10%), végül természetes gumival laboratóriumi aprító berendezéssel aprították. A szálak töredezték az aprítás során, hozzávetőlegesen 1,25 mm hosszúak lettek. A mechanikai tulajdonságok hosszirányban jobb értéket mutattak. A szizál és olajpálma szál adagolása a szakító és tépőszilárdság növekedéséhez vezetett. A duzzadási vizsgálatok szerint a lúgos szálkezelés hatására nagyobb térhálósűrűség és adhézió érhető el.

4. Összefoglalás

A hibrid kompozitok elterjedése az utóbbi években exponenciálisan növekszik, tekintettel azok tervezhető anizotróp tulajdonságaira, valamint műszaki-gazdasági előnyeikre. Hibrid kompozitok alatt az utóbbi években nemcsak a szálas, hanem a mind inkább teret nyerő nanorészecske erősítésű (korong alakú agyagásvány, nanocső) kompozitok egymással, illetve szálas erősítőanyagokkal való kombinációját is értik. Hibrid mátrixú és hibridszálas rendszerekkel végzett kísérleteink alapján alternatívát kínálunk a hagyományos üveg- és szén-szál erősítésű mono- és hibridkompozitok mellett a bazaltszálas rendszereknek [17]. Mátrixként vinilészter (VE) és vinilészter/epoxi (VE/EP) hibridgyantát alkalmaztunk. Atomerőtér mikroszkópos (AFM) felvételeink szerint ezek a gyanták egymásba hatoló hálószerkezettel rendelkeznek, ahol a szimultán térhálósodó VE és EP gyanták „önrendeződése” (térahálósodásuk során bekövetkező fázisátváltás) nanométer skálájú „finomszerke-



2. ábra. Pásztazó elektronmikroszkópos felvétel a VS-sel kezelt VE/EP hibridgyanta mátrixú bazaltszálas próbatestek törfelületeiről

zetet” eredményez. A bazaltszálakat vinilszilánnal (VS) kezelve bebizonyosodott, hogy a szálak hossza mentén való „részleges” kezelés a megfelelő szilárdság mellett kiváló ütésállósági tulajdonságokat is eredményez (2. ábra). Szén-szál és szén nanocső erősítésű, epoxi mátrixú hibrid kompozitokkal is, ahol kimutattuk, hogy a szén nanocső elkeverése a mátrixban növelte a rétegek közötti repedésterjedéssel szembeni ellenállást [18].

Az eredmények megjelenését az ORSZÁGOS TUDOMÁNYOS KUTATÁSI ALAP (OTKA K61424), valamint a GKM JEDLIK ÁNYOS PROGRAM (OM-00168/2008) támogatta.

Irodalomjegyzék

- [1] Atkins, A. G.: Journal of Materials Science, 10, 819–832 (1975).
- [2] Klemperer, D.; Sperling, L. H.; Utracki, L. A.: American Chemical Society, Washington, USA, pp. 77–123 (1994).
- [3] Harrats, C.; Thomas, S.; Groeninckx, G.: Micro- and nanostructured multiphase polymer blend systems, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, pp. 273–293 (2006).
- [4] Lipatov, Y. S.: Phase Separated Interpenetrating Polymer Networks, USChTU, Dnepropetrovsk, Ukrajna (2001).
- [5] Rätzsch, M.; Jacobasch, H. J.; Freitag, K. H.: Advances in Colloid and Interface Science, 31, 225–320 (1990).
- [6] Parmar, J. S.; Patel, G. R.; Patel, A. K.: Advances in Polymer Technology, 23, 71–75 (2004).
- [7] Czikovszky, T.; Nagy, P.; Gaál, J.: A polimertechnika alapjai, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2003.
- [8] Chung, D. D. C.: Carbon fiber composites, Butterworth-Heinemann, Newton, Massachusetts, USA, pp. 65–72 (1994).
- [9] Tan, T. T. N.; Nieu, N. H.: Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 234, 53–58 (1996).
- [10] Tsai, Y. I.; Bosze, E. J.; Barjasteh, E.; Nutt, S. R.: Composites Science and Technology, 69, 432–437 (2009).
- [11] Wang, G. J.; Hu, B.; Feng, Y.: Composites Science and Technology, 68, 444–450 (2008).
- [12] Salehi-Khojin, A.; Mahinfalah, M.; Bashirzadeh, R.; Freeman, B.: Composite Structures, 78, 197–206 (2005).
- [13] Wan, Y. Z.; Chen, G. C.; Huang, Y.; Li, Q. Y.; Zhou, F. G.; Xin, J. Y.; Wang, Y. L.: Material Science and Engineering, 398, 227–232 (2005).
- [14] John, K.; Naidu, S. V.: Journal of Reinforced Plastic and Composites, 26, 373–376 (2007).
- [15] Khalil, H. P. S. A.; Hanida, S.; Kang, C. W.: Journal of Reinforced Plastic and Composites, 26, 203–218 (2007).
- [16] Joseph, S.; Sreekala, M. S.; Koshy, P.; Thomas, S.: Journal of Applied Polymer Science, 109, 1439–1446 (2008).
- [17] Jacob, M.; Thomas, S.: Composites Science and Technology, 64, 955–965 (2004).
- [18] Czigány, T.; Pölöskei, K.; Karger-Kocsis, J.: Journal of Materials Science, 40, 5609–5618 (2005).
- [19] Romhány, G.; Szabó, G.: Express Polymer Letters, 3, 145–151 (2009).