

A szilános felületkezelés hatása bazaltszállal erősített PA kompozitok mechanikai tulajdonságaira

Kovács N. K., Szabó J. S., Kovács J. G.

Accepted for publication in Műanyag és Gumi

Published in 2006

DOI:

A szilános felületkezelés hatása bazaltszállal erősített kompozitok mechanikai tulajdonságaira

KOVÁCS NORBERT KRISZTIÁN*

okleveles gépésznérnök

DR. SZABÓ JENŐ SÁNDOR**

okleveles gépésznérnök

KOVÁCS JÓZSEF GÁBOR*

egyetemi adjunktus

1. Bevezetés

A szálerősítésű kompozitok tulajdonságait meghatározó egyik legfontosabb tényező a mátrix és a szál adhéziója. Megfelelő kölcsönhatás hiányában a szál nem képes felvenni a mátrix által közvetített terhelést és a kompozit nem tudja betölteni funkcióját. A kapcsolóanyag kiválasztása és a kezelés különösen fontos hőre lágyuló mátrixú polimerek alkalmazásakor, mert ezek kevés olyan szabad funkciós csoportot tartalmaznak, amelyek reagálni tudnak a kapcsolóanyagokkal [1].

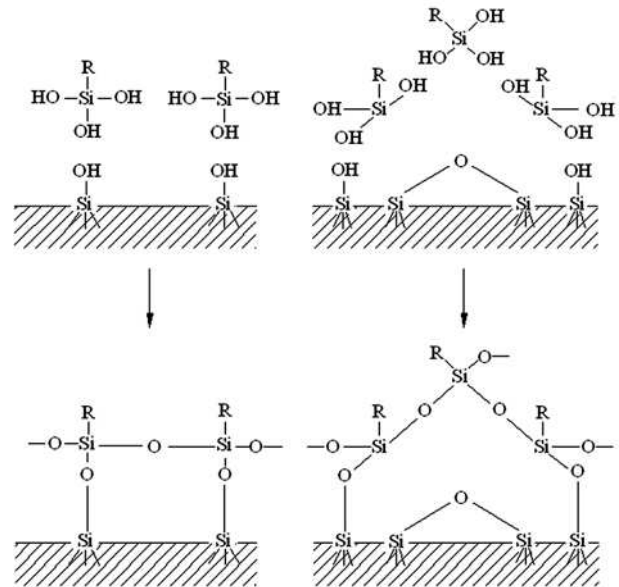
Korábbi munkánkban vizsgáltuk a száltartalom hatását a poliamid mátrixú kompozitok tulajdonságaira [2]. A bazaltszállal erősített poliamid kompozitok vetemedésének és zsugorodásának vizsgálata során azt tapasztaltuk, hogy a 45 m% száltartalom volt a legkedvezőbb, ezért a felületkezelést ilyen száltartalmú kompozitokon végeztük.

A polimer és erősítő/töltőanyag összekapcsolásának egyik legelterjedtebb módszere a szilános felületkezelés. E a célra a szilánok vizes oldata is alkalmas, viszont a rövidszálas töltőanyagok vizes közegben nehezen feldolgozható, durva aggregátumot képeznek, ezért általában szerves oldószert (acetont, benzint) alkalmaznak. Az oldat koncentrációja 0,01–2%, amely megközelítően monomolekulás réteget alakít ki a felületen. A szilán molekulák a töltőanyag felületén elhelyezkedő hidroxil csoportokkal az 1. ábrán látható módon lépnek kapcsolatba.

A rétegvastagságot a töltőanyag felületén elhelyezkedő hidroxil csoportok száma és a felület topológiája határozza meg. Nagy hidroxil csoport koncentráció és tagolt felület vékonyabb, kis hidroxil csoport koncentráció és sima felület vastagabb réteget eredményez [4].

2. A felhasznált anyagok és előállításuk

A kompozitok előállításához BAYER AG B30S jelű PA6 granulátumát használtunk (55 m%), míg az erősítőanyag a TOPLAN KFT. átlagosan 5 mm hosszú és 9 µm át-



1. ábra. Szilánok kemisorpciója ásványi alapú szállakon [3]

mérőjű bazaltszála volt. A felületkezelést különböző szilán alapú adalékanyagokkal kezeltük (1. táblázat).

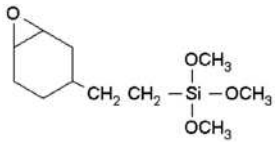
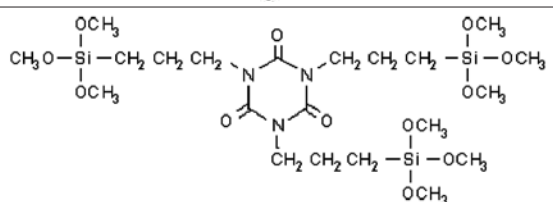
A kezeletlen bazaltszállal erősített kompozitok jelölése *N*. A kompozitok előállítás előtt a szálak felületéről acetont leoldottuk az esetleges szennyeződést, illetve a szálak gyártása során felvitt kezelőanyagokat.

A bazaltszálat a mátrixszal való jobb együttműködés érdekében szilán-típusú anyagokkal felületkezeltük. A felületkezelő anyagokból, a megfelelő oldószerekkel, a szál tömegére vonatkoztatva 1%-os oldatokat készítettünk. A szálakat az elkészített oldatba helyeztük 2 órán át, hogy a felületkezelő anyagok adszorpciódjának a szálak felületén (2. ábra), majd belső légkeveréses hőszekrényben az oldószert elpárologtattuk. A TPI-vel és TTPI-vel kezelt szálakat tovább szárítottuk 120°C-on, hogy a szál és a kezelőszerek közötti reakciók lejátszódjanak. A szilánnal kezelt szálakat nedves légtérű hőkamrába helyeztük, hogy végbemenjen a szilán hidrolízise és reagálhasson a szál funkciós csoportjaival [1, 5–8]. Ez-

*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Polimertechnika Tanszék

**Honvédelmi Minisztérium Technológiai Hivatal

1. táblázat.
Felületkezelő anyagok

| Jelölés | Kémiai megnevezés | Kémiai konfiguráció |
|---------|--|--|
| TPI | 3 (Triethoxysilyl)propyl isocyanate | $\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ |
| TES | Trimethoxy [2-(7-oxabicyclo [4.1.0] hept-3-y-l)-ethyl] silan |  |
| ATE | (3-Aminopropyl)- triethoxysilan | $\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ |
| ATM | (3-Aminopropyl)- trimethoxysilan | $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ |
| TTPI | Tris[(3-trimethoxysilyl)-propyl] isocyanurate |  |

után extrudáltuk, majd granuláltuk az alapanyagokat. A zónahőmérsékleteket 240–245–255– 260°C-ra állítottuk be, a csiga fordulatszáma 25/perc volt. A granulátumot a fröccsöntés előtt 24 órán keresztül 80°C-on szárítóke-mencében szárítottuk. A fröccsöntő gép zónahőmérsék-leteit a garattól távolodva 230–240–250–255–260°C-ra állítottuk be, a fröccsnyomás 6,5 MPa, az utónyomás 4,0 MPa, a szerszámhőmérséklet 70–80°C volt. A fröccsöntés után a próbatesteket 80°C-on 2 órán keresz-tül hőkezeltük.

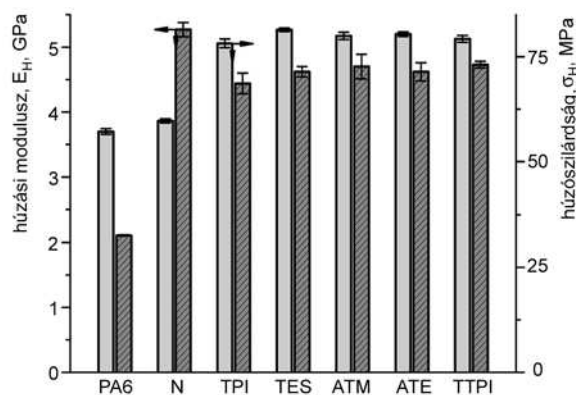
3. Vizsgálati eredmények

3.1. Húzóvizsgálatok

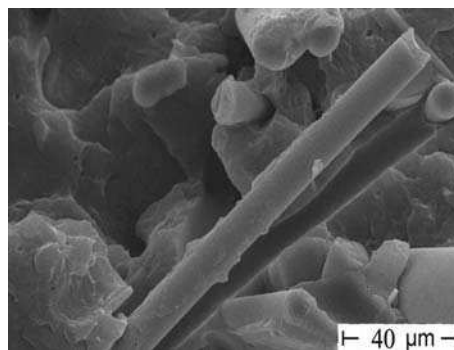
A felületkezelés minden esetben sikeres volt és jelen-tősen, 35–40%-kal nőttek a húzószilárdsági értékek (2. ábra).

Felületkezeletlen minták esetén (N) a szál/mátrix kölcsönhatás nem számottevő. A 3. ábrán látható SEM felvétel alapján megállapítható, hogy a szálakhoz a PA csak néhány helyen kapcsolódott, aminek eredménye az igen kismértékű szilárdságnövekedés.

A húzó rugalmassági modulusz a száltartalom hatá-sára nőtt, bár felületkezelt esetekben némileg csökkent, ezzel szemben a maximális erőhöz tartozó nyúlásértékek nőttek. A legjobb húzószilárdsági adatokat a TES jelű kezelőanyagnál, míg a rugalmassági modulusz értékeket a kezeletlennél tapasztaltunk.



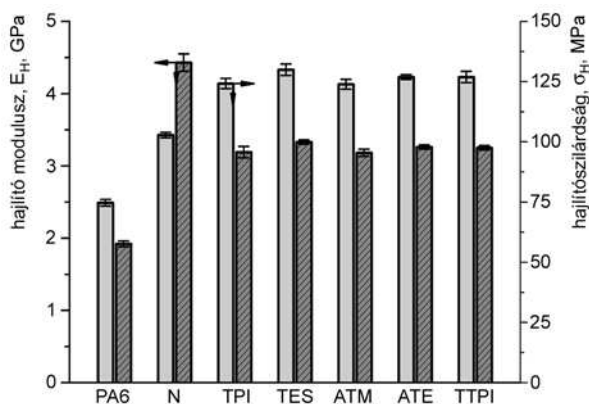
2. ábra. A bazaltszál erősítésű (45 m%) PA kompozitok húzó-vizsgálati értékei (jelölések az 1. táblázatban)



3. ábra. Kezeletlen (N) bazaltszálak (45 m%) a PA mátrixban

3.2. Hajlító vizsgálatok

A hajlító rugalmassági modulusz értékek is a TES



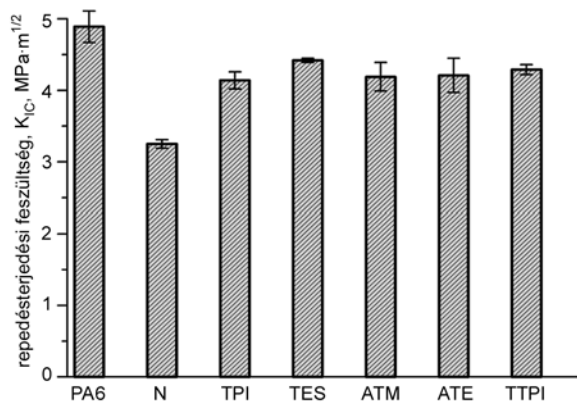
4. ábra. A bazaltszállal erősített (45 m%) PA kompozitok hajlítóvizsgálati eredményei (jelölések az 1. táblázatban)

kezelőanyag esetén voltak a legnagyobbak (4. ábra). A száaloknak itt is jelentős, közel 40%-os a hajlító szilárdságra és több mint 130%-os a hajlító rugalmassági modulusz értékeire. A hajlító modulusz értékek csökkentek felületkezeléskor, de a hajlító szilárdság 20–25%-kal nőtt. A lehajlás értékeit érdemben nem lehet értékelni, mivel minden esetben meghaladták a határlehajlás mértékét.

Jelentős különbség nem észlelhető a különböző felületkezelő szerek hatása között a hajlító rugalmassági moduluszra és a hajlítószilárdságra.

3.3. Törésmechanikai vizsgálatok

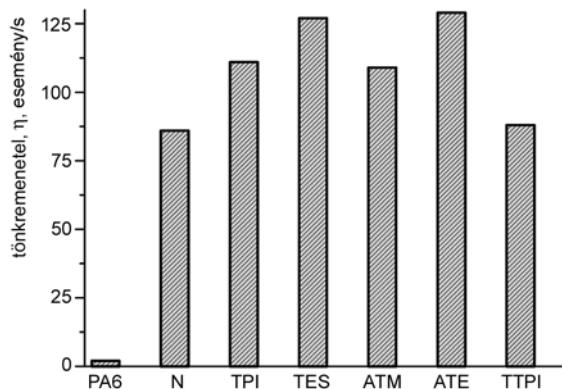
A törésmechanikai vizsgálatokat [9–12] SEN-T próbatesteken hajtottuk végre. A kompozitok terhelés hatására történő tönkremenetelét akusztikus módszerrel kiegészítve vizsgáltuk [13]. Az 5. ábrán látható eredmények egyértelműen mutatják, hogy az erősítőanyag hatására (N) az instabil repedésterjedés kisebb feszültség-szinten indul meg. Ebben az esetben a száalok, főként a száalvégek feszültséggyűjtő hatásának, valamint a rövid



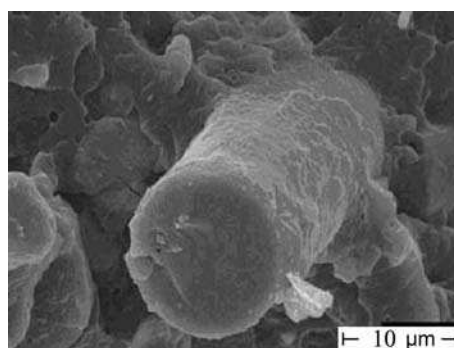
5. ábra. Statikus törésmechanikai eredmények bazaltszállal erősített (45 m%) PA kompozitokban

száalok következtében nem gátolják a repedés megindulását, folytonossági hiányként, gyenge helyként szerepelnek a kompozitban. Felületkezeléskor ezek az értékek növekedtek, de nem érték el a mátrix vizsgálatok mért értékeit. A kezeletlen esetet alapul véve azonban közel 40%-os javulást eredményeztek.

A kompozitok akusztikus aktivitása a felületkezelés hatására jelentősen nőtt (6. ábra). Javult a határfelületi kapcsolat, ami a rövidebb száalok esetében is akusztikusan mérhető tönkremenetelben nyilvánult meg (kihúzóadás, száalszakadás). A legtöbb eseményt annál a két felületkezelőszernél tapasztaltuk, aminél a hajlító- és a húzószilárdság, valamint a feszültségintenzitási tényező is, ha kis mértékben ugyan, de nagyobb volt, mint a többi felületkezelő szer esetén. A SEM felvételek szerint szintén a TES esetén kaptuk a legvastagabb bevonatot a száalon (7. ábra).



6. ábra. Az akusztikus mérés eredményei bazaltszállal erősített (45 m%) PA kompozitokban



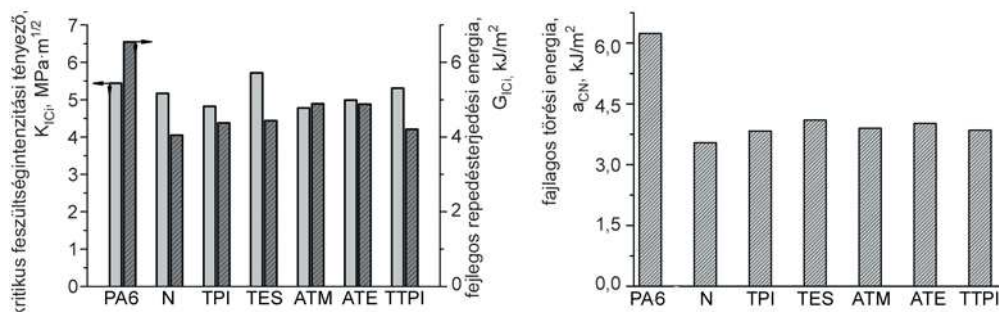
7. ábra. Felületkezelt (TES) bazaltszál a PA mátrixban

3.4. Ütvehajlító vizsgálatok

A bemetszett próbatesteken végzett dinamikus vizsgálatok [15] eredményeit (8. ábra) összehasonlítva megállapítható, hogy a száalok határfelületének kezelése csak kis mértékben hat a kritikus feszültségintenzitási tényező értékekre (K_{IC}), kivéve TES és TTPI szerrel kezelt kompozitok esetén.

Ez a tendencia tükröződik a fajlagos repedésterjedé-

si (G_{IC}), valamint a fajlagos törési energia (a_{CN}) értékekben is. A szálerősítés hatására a_{CN} értéke 45%-kal csökkent, ami a felületkezelő szerek módosító hatására is csak 8–15%-kal nőtt.



8. ábra. Bazaltszállal erősített (45 m%) felületkezelt PA kompozitok ütészállósága (jelölések az 1. táblázatban)

4. A felületkezelés

hatása bazaltszállal erősített poliamid kompozitokban

A poliamid mátrix húzó- és hajlítoszilárdsága, valamint húzó- és hajlító rugalmassági modulusza jelentősen javult szálerősítéskor. A felületmódosító szerek a húzó- és hajlítoszilárdságot minden esetben javították, de a rugalmassági modulusz értékek a kezelés hatására csökkentek. Ezek az eredmények azzal magyarázhatók, hogy a kezelés során összefüggő, vastag bevonat jött létre (7. ábra), ami több mint 200%-kal nagyobb nyúlást (ϵ_H) eredményezett a kezeletlen esethez képest. Ez kezeletlen esetben (N) összefüggésben van az ATKINS [16] által ismertett erő-gyenge határfelületeknél tapasztalt korlátozott polimer láncmozgással. A hatás abból adódik, hogy a 3. ábrán látható, kis számú kapcsolódás a mátrix/szál között, illetve a felület „egyenletlenségéből” adódó mechanikai kötés akadályozza a polimer láncok mozgását. Merevebb lesz a rendszer, míg a kezelt esetben a kapcsolat egyenletes a szálak felületén és a polimer láncok együtt tudnak mozogni a beágyazott szálakkal. Ez okozza a viszonylag kisebb rugalmassági modulusz értékeket.

Ugyanakkor meg kell állapítani, hogy a PA6 kifejezetten jó dinamikus tulajdonságokkal rendelkezik, amit rövid szálakkal erősített kompozitoknál nagyon nehéz szinten tartani vagy tovább javítani. Ez figyelhető meg az instabil repedésterjedés megindulásával és a dinamikus terheléssel szembeni ellenállás értékeit elemezve.

Irodalomjegyzék

- [1] Dányádi, L.; Gulyás, J.; Pukánszky, B.: Szénszál reaktív felületkezelése polikarbonát készítéséhez: felületi kémia és adhézió, *Műanyag és Gumi*, 40, 362–368 (2003).
- [2] Deák, T.; Kovács, J. G.; Szabó, J. S.: Bazaltszál-erősítésű fröccsöntött poliamid zsurorodásának vizsgálata, *Műanyag és Gumi*, 41, 443–448 (2004).
- [3] Bertóti, I.; Marosi, Gy.; Tóth, A.: Műszaki felülettudomány és orvosbiológiai alkalmazásai, B+V Lap- és Könyvkiadó, Budapest, 2003, 77–94. o.
- [4] Kocsis, Z.; Szabó, J. S.; Czigány, T.: Biológiaiilag lebomló mátrixú, bazaltszállal erősített polimer kompozitok előállítására és vizsgálatára, *Műanyag és Gumi*, 41, 285–288 (2004).

tok előállítására és vizsgálatára, *Műanyag és Gumi*, 41, 285–288 (2004).

- [5] Laura, D. M.; Keskkula, H.; Barlow, J. W.; Paul, D. R.: Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6, *Polymer*, 43, 4673–4687 (2002).
- [6] Szabó, J. S.; Karger-Kocsis, J.; Gryshchuk, O.; Czigány, T.: Effect of fibre surface treatment on the mechanical response of ceramic fibre mat-reinforced interpenetrating vinyl ester/epoxy resins, *Composites Science and Technology*, 64, 1717–1723 (2004).
- [7] Bertalan, Gy.; Marosi, Gy.; Anna, P.; Ravadits, I.; Csontos, I.; Tóth, A.: Role of interface modification in filled and flame-retarded polymer systems, *Solid State Ionics*, 141–142, 211–215 (2001).
- [8] Czigány, T.; Szabó, J. S.; Marosi, Gy.; Czvikovszky, T.: Az előállítási technológia és a felületi kezelés hatása a kerámiaszál-erősítésű polipropilén kompozit törésmechanikai tulajdonságaira, *Műanyag és Gumi*, 38, 206–209 (2001).
- [9] Karger-Kocsis, J.: Towards assessment of reliable mechanical properties for knitted fabric-reinforced thermoplastic composites, *Advanced Composites Letters*, 7, 39–43 (1998).
- [10] Rooke, D. P.; Cartwright, D. J.: *Compendium of stress intensity factors*, Hillingdon Press, Uxbridge, 1976.
- [11] Williams, J. G.: *Fracture Mechanics of Polymers*, Ellis Horwood, Chichester, 1984.
- [12] Hashemi, S.; Koohgilani, M.: Fracture toughness of injection molded glass fiber reinforced polypropylene, *Polymer Engineering and Science*, 35, 1124–1132 (1995).
- [13] Pellionisz, P.: *Akusztikus emissziós anyag- és szerkezetvizsgálatok*, GTE, Budapest, 1992.
- [14] Kausch, H. H.: *Polymer fracture*, Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- [15] Pavan, A.: Determination of fracture toughness (G_{IC} and K_{IC}) at moderately high loading rates, in 'Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers Adhesives and Composites' – ESIS Publ. 28, Eds.: Moore, D. R.; Pavan, A.; Williams, J. G.; Elsevier Science, Oxford, 2001.
- [16] Atkins, A. G.: Intermittent bonding for high toughness high strength composites, *Journal of Materials Science*, 10, 819–832 (1975).