

Többfalú szén nanocsővel erősített epoxi mátrixú nanokompozit előállítás, mechanikai tulajdonságainak elemzése¹

Szebényi Gábor² – Mészáros László³ – Romhány Gábor⁴

Kulcsszavak: nanokompozit, szén nanocső, mechanikai vizsgálat, akusztikus emisszió
Keywords: nanocomposite, carbon nanotube, material testing, acoustic emission

Summary

Production of epoxy resin nanocomposit reinforced with MWCNT and analysing its mechanical properties. We have examined the mechanical properties of MWCNT reinforced epoxy resin. During the production of the specimen we have faced the viscosity increasing effect of nanotube filling. The 1.5 weight % nanotube content has increased the viscosity to such a pitch, that we could only fill the mold cavity using an injection method. According to our tests, the tensile strength has decreased in a small compass. The bending strength did not decrease, and the tensile and bending modulus has increased by 12% and 10%. The elongation at maximum pulling force has decreased by 21%. The Charpy impact strength, which characterizes resistance against dynamic load, has improved by 20% as a result of nanotube filling.

lémakörét vizsgálta [2, 3], ma már kísérleti célra elegendő anyag áll rendelkezésünkre, így a nanocsövek felhasználhatóságát is vizsgálhatjuk különböző anyagokba keverve őket. A felhasználás hatékonyságának javítását célozzák a nanocsövek anyagba keverésével, funkcionálisával foglalkozó kutatások [4, 5], melyek során a minél jobb határfelületi adhézió elérésére, és a nanocsövek aggregálódásának elkerülésére törekednek. A nanocsöveket különböző módszerekkel, különböző anyagokhoz (hőre lágyuló [6], hőre keményedő polimerekhez [7, 8]) keverik, és vizsgálják a nanocső töltés anyagtulajdonságokra való hatását.

A szén nanocső erősítő anyagként való felhasználását a rendkívül nagy szakítószilárdsága, rugalmassági modulusa, valamint fajlagos felülete indokolja. Kutatásunk során azt vizsgáltuk, hogy epoxi gyanta erősítése esetén a többfalú szén nanocső töltés milyen hatást gyakorol a gyanta húzó, hajlító és ütve hajlító tulajdonságaira.

¹Közlésre elfogadva: 2007. február 15.

²egyetemi hallgató, ³doktorandusz hallgató, ⁴dr., egyetemi adjunktus: Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Polimertechnika Tanszék, 1111. Budapest, Műegyetem rkp. 3.

Felhasznált anyagok

Vizsgálatainkhoz az Alvin-Plast Kft. által szolgáltatott epoxi gyantát valamint többfalú szén nanocsővel kevert epoxi gyantát használtunk.

Az L235 terméknevű lamináló epoxi gyantához (MGS, Ausztria) térhálósító szerként 137 termék kódú edzőszert használtunk. A javasolt keverési arány tömegre vonatkoztatva 100:35.

A HTF 110FF XT LHT típusú (Electrovac AG, Austria), többfalú szén nanocsövet (MWCNT) CH₄ alapanyagból kiindulva kvázi folytonos CVD (kémiai anyagleválasztó) technológiával gyártották Fe katalizátort felhasználva 1500 °C hőmérsékleten. A nanocsöveket nem funkcionálisították. A gyártó által megadott alaptulajdonságok az 1. táblázatban láthatók.

Bevezetés

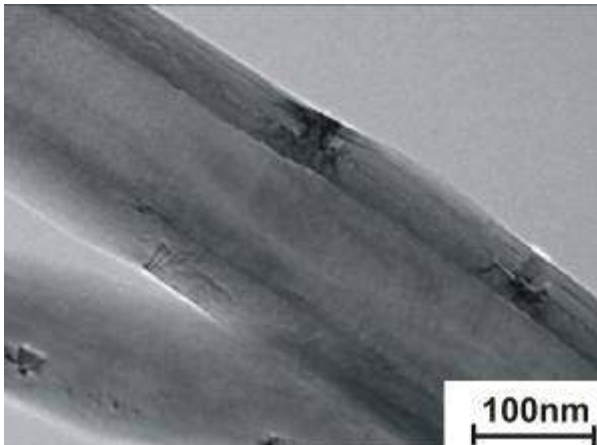
A szén nanocsövekről már 1991-es felfedezésük után [1] kiderült, hogy óriási potenciállal rendelkeznek az anyagtudomány majdnem minden területén, így a polimertechnikában is. Már igen kis mennyiségű szén nanocső polimerbe keverése is nagymértékben befolyásolhatja annak tulajdonságait, növelheti szilárdságát és rugalmassági modulusát, javíthatja a villamos és hővezető képességét. Míg a korábbi kutatások többsége a szén nanocsövek gyártásának prob-

1. táblázat. A felhasznált MWCNT gyártó által megadott tulajdonságai
Table 1: Properties of the used MWCNTs provided by the producer

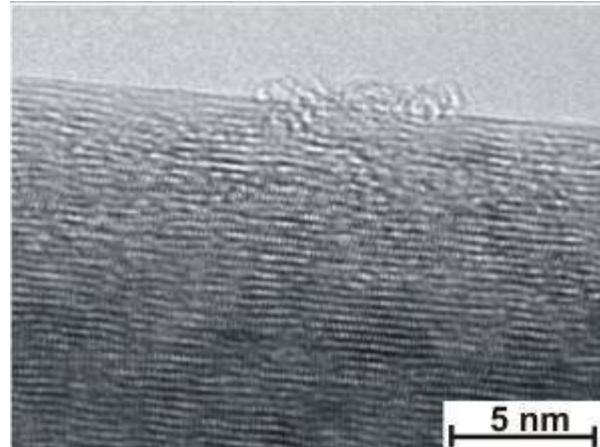
Átmérő	Hossz	Fajlagos felület	Szakítószilárdság	Rug. modulus	Hővezető képesség	Elektr. ellenállás	Amorf karbon	Szenyvező
(nm)	(µm)	(m ² /g)	(GPa)	(GPa)	(W/m.K)	(Ohm/cm)	(%)	(%)
70-150	>20	43	7	500	>600	<10 ⁻³	<20	<2

Anyagok

Materials



a.)



b.)

1. ábra. TEM felvétel a felhasznált MWCNT-ről
Figure 1: TEM micrograph of the used MWCNTs

A nanocső gyantába keverését végző cég által a nanocsőről készült TEM felvételek láthatók az 1. ábrán.

A gyantát, illetve a MWCNT-t már összekeverve bocsátották rendelkezésünkre. A keverést végző osztrák cég információi szerint mechanikus keverést végeztek. Ehhez egy nagy sebességű keverőt használtak, amelynek működése hasonló az ún. bolygóhengeres keverőhöz. Azaz az elkeverendő komponenst tartalmazó mérőpohár kering egy tengely körül, mint a Föld a Nap körül, és ezzel egy időben ellentétes irányban forog saját tengelye körül.

Az MWCNT-t 2 tömeg% arányban keverték az epoxi A komponenséhez. Ez az A és B komponens 100:35 arányú összekeverése után 1,5 tömeg%-os töltésnek fel meg.

Próbatestek előállítása

A töltetlen, illetve a MWCNT töltésű gyanta mechanikai tulajdonságainak összehasonlításához szükséges próbatesteket szilikon szerszámba öntéssel állítottuk elő. A megfelelő arányban (100:35) összekevert A és B komponenst a 2. ábrán látható módon felülről töltöttük be az öntőszerszámba, az elosztócsatornákon keresztül a gyanta a szerszámműreg alulról felfelé haladva töltötte fel, miközben a levegőt maga előtt kitolta. Akár a 7 fészkes, piskóta alakú szakítópróbatestek, akár a 10 fészkes hajlító vagy Charpy próbatestek öntésekor a gyanta szintje egyszerűen emelkedett az egyes fészkekben a falsúrlódás ellenére (5. és 6. ábra).

Ezzel szemben az MWCNT-vel töltött epoxi gyanta viszkozitása oly mértékben megnövekedett az MWCNT hatására, hogy öntéskor már nem volt elegendő a gravitáció hatása, és az elosztócsatornák, illetve a szerszámműreg falsúrlódása okozta ellenállás olyan mértékű volt, hogy a betöltés helyétől távolodva

egyre kisebb magasságban, orgonasípszerűen beállt a gyantafront, a beömlőben lévő gyantaoszlop magassága nem biztosított megfelelően nagy nyomást további gyanta bejuttatásához. A szerszámműreg teljes kitöltése ezzel a módszerrel nem vált lehetővé (3. ábra).



2. ábra. A MWCNT-t nem tartalmazó epoxi a szerszámműreg teljes kitöltésekor
Figure 2: The unfilled epoxy resin completely filling the mould



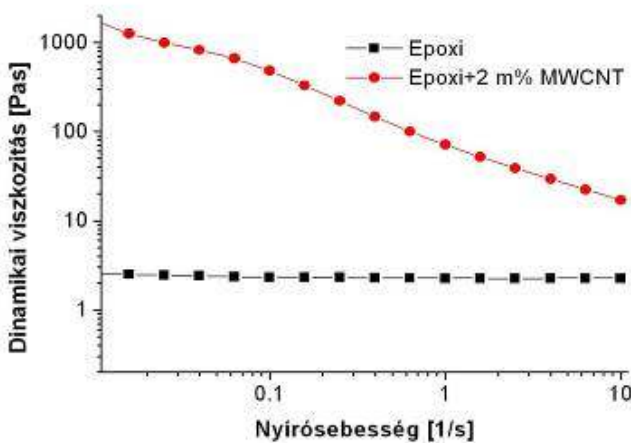
3. ábra. A szerszámműreg tökéletlen kitöltéséből adódó hibás próbatest-előtermék
Figure 3: The faulty specimen caused by incomplete filling of the mould cavity

A MWCNT okozta viszkozitás-növekedést TA Instruments RA2000 típusú viszkoziméter segítségével mértük meg, és hasonlítottuk össze a nem töltött gyantával (az epoxigyanta A komponensének viszkozitását mértük, nem a már összekevert A+B komponensét). A viszkozitás-vizsgálatot 25°C hőmérsékleten, 0,01-10 1/s nyírósebesség tartományban végeztük sík-sík lapok között. Dekádonként 5 pontot vettünk

Anyagok

Materials

fel, pontonként 1 percet hagyva az egyensúlyi állapot elérésére. A 4. ábrán látható, hogy a felső nyírősebesség tartományban is már 1 nagyságrenddel nagyobb a nanocsővel töltött A komponens viszkozitása a töltetlenhez képest. A szerszám kitöltése közben az áramlás tovább lassul, ezáltal csökken a nyírősebesség, és rohamosan nő a nanocsővel töltött epoxi viszkozitása, amely miatt tovább lassul az áramlás, végül teljesen meg is áll.



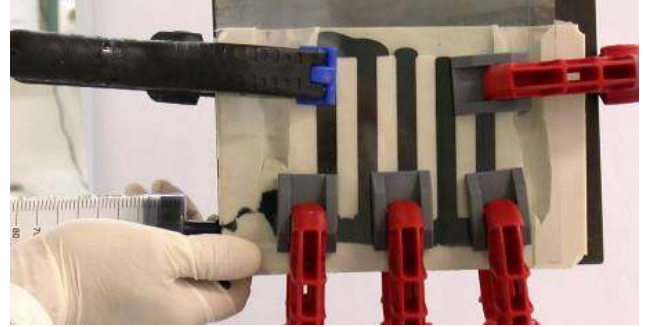
4. ábra. Töltetlen, illetve 2 tömeg% nanocső tartalmú epoxi A komponensének viszkozitása a nyírősebesség függvényében 25°C-on

Figure 4: Plot of dynamical viscosity vs. shear rate for unfilled and 2 weight% MWCNT filled epoxy resin at 25°C

Ahhoz, hogy a nanocsővel töltött gyantából is tudjunk próbatesteket készíteni, új módszert kellett kidolgoznunk. Annak érdekében, hogy ne a korlátozott mennyiségben rendelkezésünkre álló, MWCNT-vel kevert gyantát használjuk el az új módszer kikísérletezésére, a nagyobb viszkozitású gyantát üveggyönggyel töltött töltetlen poliésztergyantával „modelleztük”. Az első próbálkozásunk, amelynek lényege: nyomásnövelés a beömlő cső magasságának növelésével, sajnos szintén nem volt sikeres. Ugyanis a beömlő szakaszban is olyan lassú volt a gyanta áramlása, hogy a folyamatos gyantabetáplálás nem volt megvalósítható, emiatt a magasságnövelés hatása nem érvényesült.

A második módszer alapelve, hogy a dugattyús hengerben létesített többlet nyomással beinjektáljuk a gyantát a szerszámüregbe. Itt arra kellett ügyelni, hogy ne alakulhasson ki közbezárt levegőbuborék a gyantában a szerszámkitöltés során. A gyantát műanyag fecskendővel injektáltuk be a szerszámába, oldalról, az alsó elosztócsatornához kialakított furathoz csatlakozva. Bár a nagy viszkozitású gyanta frontja a beinjektálás helyétől távolodva az egyes szerszámüregekben továbbra is lépcsőzetesen emelkedett a kitöltés során (ezen jelenség hatásának

csökkentését azzal próbáltuk elérni, hogy a 10 fészkes szerszámot középen elzártuk és két oldalról külön-külön töltöttük fel az 5-5 fészket), ezzel a módszerrel már sikeresen kitölthetőek voltak a szerszámüreg a gyantával (5. ábra).



5. ábra. 1,5 tömeg% MWCNT-vel töltött epoxigyanta beinjektálása a szerszámüregbe, a szerszámüreg teljes kitöltése

Figure 5: Injection of the 1.5 weight% MWCNT filled epoxy resin into the mould cavity, complete filling of the cavity

A szerszámüreg kitöltése után az epoxi gyanta megfelelő térhálósodásának érdekében a próbatesteket hőkezeltük megadott ciklus szerint: 30°C-on 8 óra, majd 50, 70, 90 és 110°C-on 2-2 óra. A hőkezelést Heraeus UT20 típusú szárítószekrényben végeztük.

Mechanikai vizsgálatok

Az előbbieken bemutatott módon készült próbatesteken húzó-, hárompontos hajlító és Charpy-féle ütővizsgálatot végeztünk.

A szakítóvizsgálatokat Zwick Z050 univerzális, számítógép vezérlésű terhelőgépen, 2 mm/perc szakítási sebességgel végeztük az MSZ EN ISO 527-2 által leírt 1A típusú próbatesteken. A nyúlásméréshez ME-46 Full Image Videoextensometer típusú berendezést használtunk. A szakadási folyamat során keletkező akusztikus emissziós (AE) jeleket a 100-600 kHz frekvencia tartományban működő piezoelektromos szenzorral érzékeltük (Micro30S, Physical Acoustic Corporation), és Sensophone AED-40 típusú berendezéssel tároltuk. Logaritmikus erősítést használtunk, a környezeti zajt kiszűrő az alsó méréshatár 26,5 dB volt (a berendezés viszonyítási feszültsége: 3 µV).

Mint a 6. ábrán láthatjuk a szakítóvizsgálat eredményeiből, a nanocső töltés a húzószilárdságban 4,8%-os csökkenést, míg a rugalmassági modulusban 12%-os növekedést hozott átlagértékben. A maximális húzóerőhöz tartozó nyúlás 21%-kal csökkent a nanocső töltés hatására.

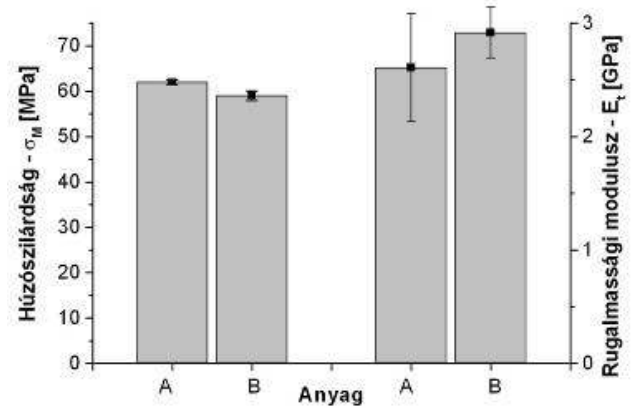
A minták töretfelületeit Jeol JSM-638OLA típusú pásztázó elektronmikroszkópon vizsgáltuk. A töretfelületek textúráján (7. ábra) lényeges különbsége-

Anyagok

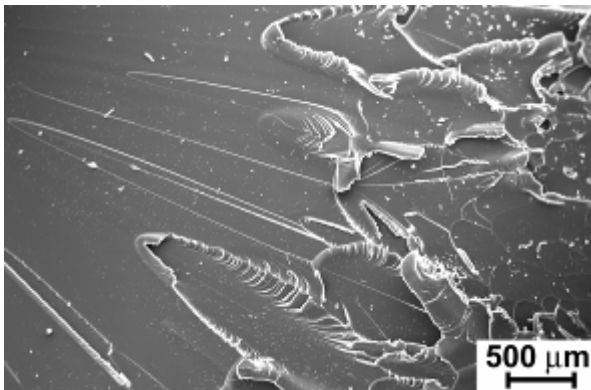
Materials

ket lehet felfedezni a gyanták között. A nanocsővel töltött próbatest töretfelülete sokkal tagoltabb, finomabbak a felületi kiemelkedések. A nanocsővel töltött próbatest felületén buborékokat láthatunk, az alkalmazott nyomásos öntési technológia ellenére is az A és B komponens keverése közben a gyantába jutó levegőbuborékok a nagy viszkozitás miatt nem tudtak teljesen eltávozni. A nagyobb nagytítású felvételeken megfigyelhetjük az anyagban elkevert nanocsöveket (8. ábra).

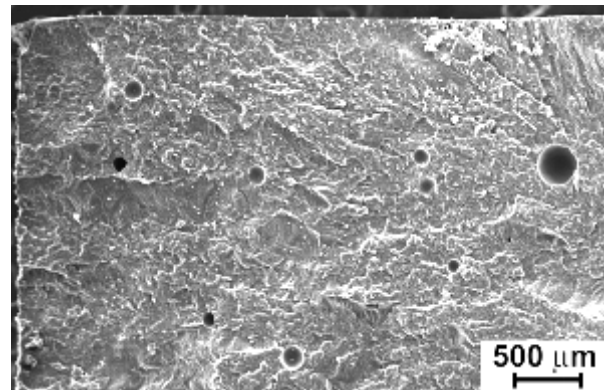
A kismértékű szakítószilárdság csökkenés egyrészt a légzárványok, másrészt, feltehetően, a nanocső meg nem felelő eloszlása miatt képződő nanocső aggregátumok következménye, mivel ezek mint anyagfolytonossági hiányok feszültséggyűjtő helyekként működtek. Ezt támasztják alá a szakítás során detektált AE jelek is. Az AE jelek túlnyomórészt a mátrix repedéséből származhatnak. Bár nanocső mátrixból való kihúzóódása (8b. ábra) és a nanocső-mátrix elválása (debonding) is bekövetkezhetett, de ezek



6. ábra. A töltetlen (A) és szén nanocsővel töltött (B) epoxi szakítóvizsgálatának eredményei
Figure 6: Results of the tensile tests of the unfilled (A) and MWCNT filled (B) epoxy resin (σ_M – tensile strength, E_t – elastic modulus)

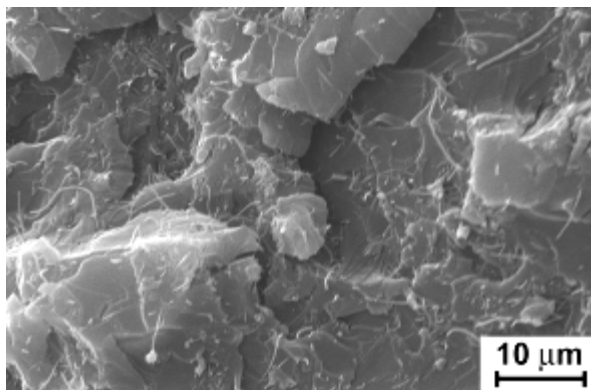


a.)

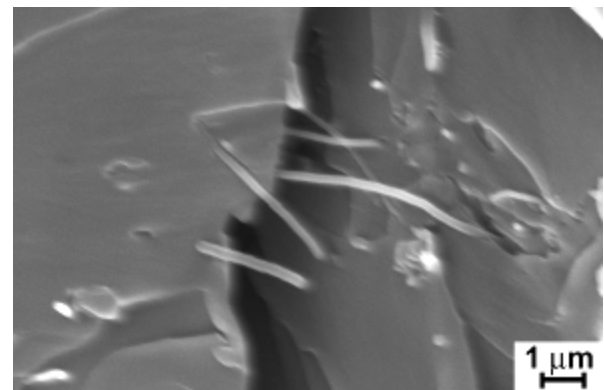


b.)

7. ábra. Az szakító próbatestek töretfelületeinek SEM felvételei (a) töltetlen epoxi gyanta, (b) szén nanocsővel töltött epoxi gyanta
Figure 7: SEM micrographs of fracture faces of the tensile specimen (a) unfilled epoxy resin, (b) MWCNT filled epoxy resin

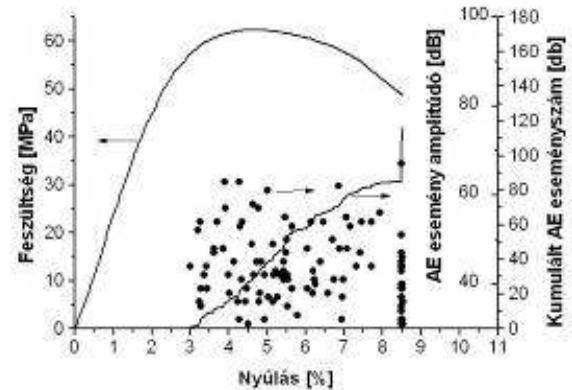
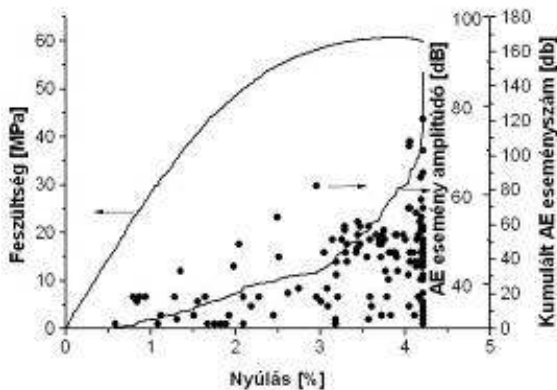


a.)



b.)

8. ábra. A szén nanocsővel töltött epoxi gyantából készült szakítópróbatest töretfelületének SEM felvételei
Figure 8: SEM micrographs of fracture face of the MWCNT filled epoxy tensile specimen



9. ábra. Epoxi (a) illetve szén nanocsővel töltött epoxi jellegzetes szakítógörbéje, és a szakítás során detektált akusztikus emissziós jelek kumulált eseményszám görbéje, valamint amplitúdója

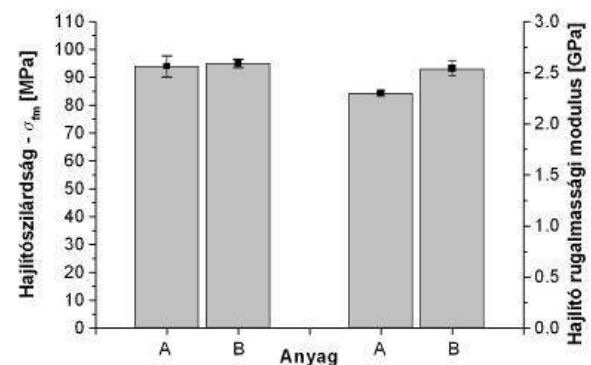
Figure 9: Typical tensile curves of the unfilled (a) and MWCNT filled (b) epoxy resin, the cumulative hit number curve and amplitudes of the acoustic emission signals detected during the tensile test

energiája oly csekély lehet, hogy akusztikus jelük még a szenzorhoz való elérés előtt megszűnhettek. Az AE jelek kiértékelése alapján megfigyelhető volt, hogy míg a töltetlen epoxi esetén az AE jelek jóval a szakítószilárdság felének elérése után indultak meg, azaz a mátrixban meglévő vagy kialakuló mikrorepedések ekkor aktivizálódtak, addig a nanocsővel töltött epoxi esetén már a szakítószilárdság felének elérése előtt megindultak ezek a törökremeneteli mechanizmusok, következésképpen anyagfolytonossági hiányt okozó légzárványok és nanocső aggregátumok jelenlétének (9. ábra).

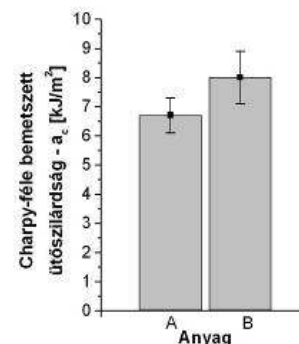
A hajlítóvizsgálatokat az MSZ EN ISO 178 szabvány szerint végeztük Zwick Z020 univerzális, számítógép vezérelt terhelőgépen, 2 mm/perc sebességgel. Az alátámasztási távolság 64 mm volt. A mérések alapján a nanocső töltés erősítő hatása a hajlító tulajdonságokban érvényesülni tudott, a hajlító modulus több mint 10%-kal növekedett (10. ábra). A nanocsővek funkcionálisával, így a határfelületi adhézió növelésével a javulás várhatóan tovább növelhető mindkét tulajdonságban.

A Charpy-féle ütési jellemzők meghatározását az MSZ EN ISO 179-2 alapján CEAST Resil Impactor Junior műszerezett ütőművel végeztük. Az ütőkala pács energiája 2 J, az ütési sebesség 2,9 m/s volt. A mérések eredményei alapján a fajlagos ütőmunka értékekre a nanocső töltés jó hatást gyakorolt (11. ábra), a nanocsővel töltött epoxi gyanta ütőmunka értékei közel 20%-kal meghaladják a töltetlen epoxinál mért értékeket.

A törétfelületek SEM képei (12. ábra) alátámasztják a mérési eredményeket, a nanocsővel töltött próbatest (12 b., d.) jóval szívósabban tört a töltetlenénél (12 a., c.). Ez jól látszik a két törétfelület textúrájának különbségében. A nanocsővek újat állhatták a



10. ábra. A töltetlen (A) és a szén nanocsővel töltött (B) epoxi hajlítóvizsgálatának eredményei
Figure 10: Results of the bending tests of the unfilled (A) and MWCNT filled (B) epoxy resin (left: bending strength, right: elastic modulus)



11. ábra. A töltetlen (A) és a szén nanocsővel töltött (B) epoxi Charpy-féle ütővizsgálatának eredményei
Figure 11: Results of the Charpy impact tests of the unfilled (A) and MWCNT filled (B) epoxy resin

Anyakok

Materials

pedés terjedésének, illetve útvonalát meg-megszakítva a repedés kitért a nanocsövek elől.

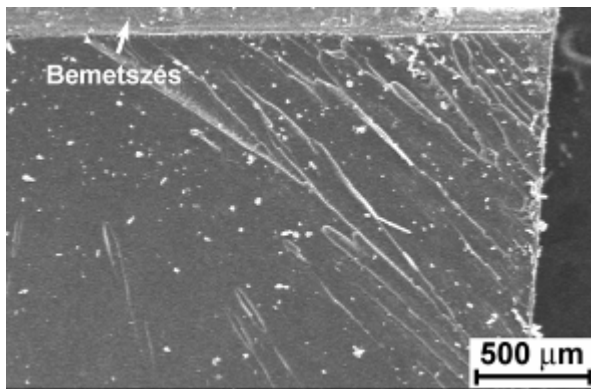
Összefoglalás

Többfalú szén nanocsővel erősített epoxi mátrixú nanokompozit anyag mechanikai tulajdonságát vizsgáltuk. A próbatestek előállításánál szembesültünk a nanocsövek viszkozitást növelő hatásával. A 1,5 tömeg% nanocső tartalom oly mértékben megnövelte a viszkozitást, hogy csak nyomásos módszerrel tudtuk a próbatest szerszámüregeit a gyantával kitölteni. A vizsgálatok alapján a szakítószilárdság kissé csökkent, eredményeként a gyártáskor keletkezett légzárványok és az esetlegesen létrejövő

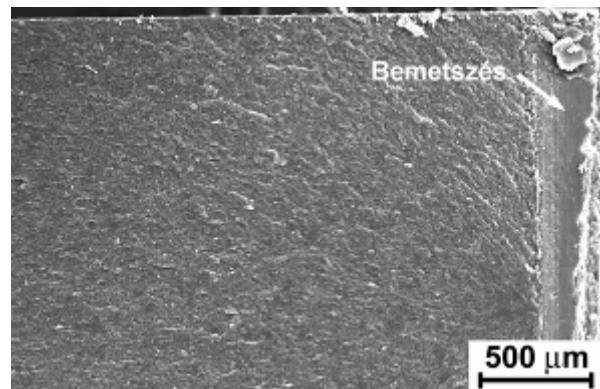
nanocső aggregátumok hatásának. A hajlítószilárdság már nem csökkent, a húzó-, ill. a hajlító rugalmassági modulus pedig 12, ill. 10%-kal nőtt. A maximális húzóerőhöz tartozó nyúlás 21%-kal csökkent. A dinamikus igénybevétellel szembeni ellenállást jellemző Charpy-féle ütőszilárdság pedig a nanocső töltés eredményeként 20%-kal javult.

Köszönetnyilvánítás

A kutatást a Bolyai János Kutatási ösztöndíj valamint az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA F67897) támogatta. Szeretnénk köszönetet mondani az Alvin-Plast Kft-nek a rendelkezésünkre bocsátott alapanyagokért.



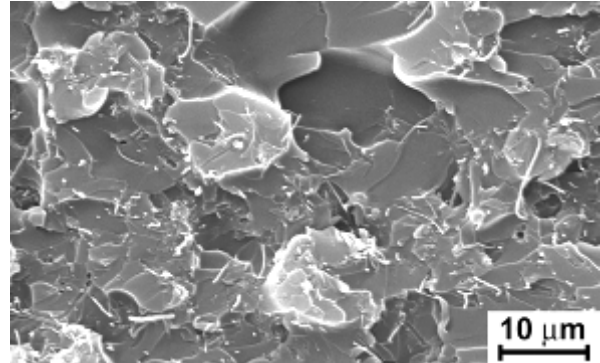
a.)



b.)



c.)



d.)

12. ábra. Töltetlen (a, c) és szén nanocsővel töltött (b, d) epoxi próbatestek Charpy-vizsgálat utáni töretfelületeinek SEM felvételei

Figure 12: SEM micrographs of the fracture faces of the unfilled (a, c) and MWCNT filled (b, d) epoxy Charpy specimen

Anyagok

Materials

Irodalomjegyzék

- [1] S. Iijima: Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 354, 56-58 (1991)
- [2] Kukovecz, A.; Kónya, Z.; Kiricsi, I.: Single wall carbon nanotube. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Vol 9 pp. 1-24, Ed. H. S. Nalwa, American Scientific Publisher, 2005.
- [3] Haratyunyan, A. R.; Pradhan, B. K.; Kim, U. J.; Chen, G. G.; Eklund, P. C.: CVD synthesis of single wall carbon nanotubes under „soft” condition. Nano Letters, 2, 525-530 (2002)
- [4] Gabriel, G.; Sauthier, G.; Fraxedas, J.; Moreno-Mañas, M.; Martínez, M.T.; Miravittles, C.; Casabó, J.: Preparation and characterisation of single-walled carbon nanotubes functionalised with amines. Carbon, 44, 1891-1897 (2006)
- [5] Kim, J. A.; Seong, D. G.; Kang, T. J.; Youn, J. R.: Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites. Carbon, 44, 1898-1905 (2006)
- [6] Haggenueller, R.; Du, F.; Fischer, J. E.; Winey, I. K.: Interfacial in situ polymerisation of single wall carbon nanotube/ nylon 6,6 nanocomposites. Polymer, 47, 2381-2388 (2006)
- [7] Gryshchuk, O.; Karger-Kocsis, J.; Thomann, R.; Konya, Z.; Kiricsi, I.: Multiwall carbon nanotube modified vinylester and vinylester-based hybrid resins. Composites Part A, 37, 1252-1259 (2006)
- [8] Ci, L.; Bai, J.: The reinforcement role of carbon nanotubes in epoxy composites with different matrix stiffness. Composites Science and Technology, 66, 599-603 (2006)