

Ph.D. Tézisek

Gulyás János

A határfelületi kölcsönhatások meghatározása szénszálerősítésű
kompozitokban: felületi kémia és adhézió

Témavezető: Dr. Pukánszky Béla, tanszékvezető egyetemi tanár



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Műanyag- és Gumiipari Tanszék

Budapest, 2002

Bevezetés

A szénszál alapú kompozitok előállítása világszerte növekszik. A repülés, az űrhajózás területéről a felhasználás egyre inkább áttolódik a polgári életbe, hidakat, felüljárókat és egyéb szerkezeti elemeket készítenek belőlük. Az elmúlt években hazánkban is megindult a szénszálgyártás, a Zoltek Rt. Nyergesújfalun nagykapacitású üzemet indított be. A cég reményei szerint ez a lépés jelentősen megnöveli a szénszál kompozitok felhasználását, amit a szénszállal erősített kompozitok kiváló tulajdonságai ellenére eddig a szénszál igen magas ára korlátozott. A növekvő felhasználással egyidejűleg szélesedik az alkalmazott műanyag mátrixok köre is. Az újabb és újabb termékek tervezéséhez és előállításához elengedhetetlen a kompozit tulajdonságainak ismerete. Az összetétel mellett a végső tulajdonságokat elsősorban a szerkezet (szálorientáció, szálhossz) és a szál/mátrix kölcsönhatás befolyásolja.

A szálerősítés sikerének oka, hogy a két komponens, a szál és a mátrix polimer egyesítése egy olyan új anyagot eredményez, melynek tulajdonságai jobbakként, mint a komponenseké külön-külön. A kompozitokban a rendkívül merev szál hordozza a terhelést, míg a mátrix közvetíti azt a szálak között. Az ilyen rendszerek előnyei csak akkor használhatók ki igazán, ha a szál valóban felveszi a terhelést, amihez megfelelő hosszúnak kell lennie és orientációjának egyeznie kell a terhelés irányával. Nyilvánvaló azonban, hogy feszültségátvitel csak akkor jön létre, ha erős kapcsolat alakul ki a szál és a mátrix között. A komponensek közötti adhézió erősségét felületkezeléssel tudjuk módosítani. A kezelési eljárásokat a gyártók titkosan kezelik vagy szabadalom védi őket. Előkísérleteink azt mutatták, hogy a kereskedelmi forgalomba kerülő kezelt szálakkal a legtöbb esetben nem lehet az optimális szál/mátrix kölcsönhatást elérni. Az is bebizonyosodott, hogy adott mátrixhoz kidolgozott kezeléssel ellátott szál alkalmazása egy másik polimerben gyenge jellemzőkkel rendelkező kompozitot eredményez, a tulajdonságok rosszabbak lesznek, mint az optimális esetben.

A kutatás elsődleges célkitűzése a szál és a mátrix között kialakuló kölcsönhatások és azok módosítási lehetőségeinek vizsgálata volt. Vizsgálni kívántuk az elektrolitikus oxidáció során a szál felületén képződő funkcionális csoportok típusát és mennyiségét. A szál felületének kémiai összetételét az elektrolit típusának és koncentrációjának, valamint az elektrolízisnél alkalmazott áramerősségnek és a kezelés idejének változtatásával széles határok között szán-

dékoztunk módosítani. Az elektrolitikus oxidációval előállított szálak és a mátrix közötti adhéziót kapcsoló anyagok alkalmazásával kívántuk változtatni. A célok között szerepelt a komponensek közötti kémiai reakciók követése, illetve a kialakuló kötések jellegének meghatározása, majd ezeket kapcsolatba kívántuk hozni a kompozit tulajdonságaival, különösen a határfelületi adhézió jellemzésére szolgáló mennyiségekkel. A gyakorlat szempontjából ugyancsak fontos rövid szálakat tartalmazó kompozitok esetében a cél a szerkezet és a tulajdonságok közötti kapcsolatok felderítése volt.

Alkalmazott módszerek

- A kezeletlen szál anódos oxidációjához elektrolizáló kádat építettünk, melyben a szén-szálköteget folyamatos eljárással oxidáltuk. Anódnak kapcsoltuk a kezelendő szálköteget, katódnak grafit tömböt alkalmaztunk. A kezelés során változtattuk az elektrolit típusát, koncentrációját, a kezelési potenciál értékét és az elhúzás sebességét.
- A szál felületi kémiáját infravörös spektroszkópiával (DRIFT) és röntgenfotoelektron-spektroszkópiával (XPS) határoztuk meg.
- A szál felületi kémiájával összefüggésben lévő felületi elektrokémiai aktivitást ciklikus voltammetriával vizsgáltuk, különböző próbamolekulák segítségével.
- A szál/mátrix adhézió mértékének jellemzésére fragmentációs mikromechanikai módszert alkalmaztunk, az ehhez szükséges nyújtó-berendezést mi terveztük és építettük. A vizsgálat során a mátrixba ágyazott szál töredékeinek hosszát optikai mikroszkópia segítségével mértük.
- A szál felületén kialakuló kapcsolóanyag-réteg szerkezetét pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM) vizsgáltuk.
- A különböző paraméterekkel fröccsöntött rövidszál-erősítésű poliamid kompozitok mechanikai tulajdonságait szakítógéppel, műszerezett törőberendezéssel vizsgáltuk.
- A fröccsöntött próbatestekben az orientációt optikai mikroszkópiával és képanalizáló program segítségével határoztuk meg.

Új tudományos eredmények

- A szálerősítésű kompozitokban uralkodó határfelületi kölcsönhatások szerepére és módosítására irányuló kutatás számos új eredményt hozott. Megállapítottuk, hogy a szénszálak elektrolitikus oxidációja során az elektrolízis körülményei jelentősen befolyásolják a szál felületén kialakuló funkciós csoportok számát és mennyiségét. Az elektrolit típusa, koncentrációja és az elektrolízis potenciálja egyaránt módosítja a felület minőségét. Szoros kapcsolatot találtunk a felületen kialakult funkciós csoportok mennyisége és a határfelületi adhézió között.
- Ipari szempontból is jelentős az az eredmény, amely azt mutatja, hogy nátrium-hidroxid elektrolitban oxidálva a szálakat, a kezelés paramétereitől függően, a nátrium-hidroxid adszorbeálódik a felületen, ami csökkenti a szál-mátrix adhéziót. Az adszorbeálódott elektrolit eltávolításával jelentősen javult a kölcsönhatás.
- Megállapítottuk, hogy a ciklikus voltammetriával jellemezni lehet a felület aktivitását. Eredményeink alapján összefüggést határoztunk meg a ciklikus voltammetriában mért csúcsáram, a felületi funkciós csoportok és a határfelületi adhézió között.
- A szál és a mátrix közötti kölcsönhatás, a határfelületi adhézió, kapcsolóanyagok segítségével módosítható. Különböző kapcsolóanyagok felhasználásával végzett kísérletek bizonyították, hogy a felületen számos reakció megy végbe. A kezelés során kialakuló határreteg szerkezete és tulajdonságai döntően befolyásolják az adhézió mértékét, illetve a kompozit tulajdonságait. A kapcsolóanyag a felületen gyakran bonyolult polimerizációs reakciókban vesz részt. A kialakult szerkezet függ a kapcsolóanyag kémiai szerkezetétől, valamint a kezelés körülményeitől. Az eredmények bizonyították, hogy sem a túl merev réteg, sem pedig a kis szilárdságú réteg nem alkalmas a határfelületi adhézió növelésére, a megfelelő kompozit tulajdonságok elérésére.
- Hőrelágyuló mátrixnál a polimer láncon elhelyezkedő reaktív csoporttal lép reakcióba a kapcsolóanyag megfelelő funkciós csoportja. A láncon található funkciós csoportok kis

száma - polikarbonát esetében a láncvégi hidroxil-csoportok száma – miatt korlátozott növekedést érhetünk el az adhézióban.

- A rövidszállal erősített kompozitokban a határfelületi kölcsönhatások mellett nagyon fontos a szerkezet szerepe is. A feldolgozás során kialakuló szálhossz és orientáció jelentősen befolyásolhatja a termék tulajdonságait. A fröccsöntés során egy héj-mag szerkezet alakul ki, a rétegekben jelentősen eltér a szálak orientációja. A héj vastagsága függ az összetételtől és a feldolgozás körülményeitől. Megállapítottuk, hogy a kompozit merevsége, szilárdsága és ütésállósága ugyan nő a száltartalom növekedésével, de kis száltartalomnál az ütésállóság csökken, mivel a szálak hibahelyként viselkednek és törésiniciáló hatásuk van. A rövidszállal erősített poliamid kompozitokban a meghatározott orientációs eloszlás eltért az irodalomban közöltektől. Az eltérés a tulajdonságokban is jelentkezett, ami egy újabb bizonyítéka a szerkezet meghatározó szerepének.

Publikációk

1. Molnár, Sz., Rosenberger, S., **Gulyás, J.**, Pukánszky, B.: Structure and impact resistance of short carbon fiber reinforced polyamide 6 composites, **J. Macromol. Sci.-Phys.** B38, 721-735 (1999)
2. Pukánszky, B., **Gulyás, J.**: Interfacial interactions in carbon fiber reinforced epoxy composites, **SPE ANTEC** 57(2), 2650-2655 (1999)
3. **Gulyás, J.**, Rosenberger, S., Földes, E., Pukánszky, B.: Chemical modification and adhesion in carbon fiber/epoxy micro-composites; coupling and surface coverage, **Polym. Compos.** 21, 387-395 (2000)
4. **Gulyás, J.**, Földes, E., Pukánszky, B., Lázár, A.: Electrochemical oxidation of carbon fibres; surface chemistry and adhesion, **Composites** 32A, 353-360 (2001)

5. Százdi, L., **Gulyás, J.**, Pukánszky, B.: Anódosan oxidált szénszálak felületi jellemzőinek vizsgálata, **Műanyag és Gumi** 38, 405-410 (2001)
6. Százdi, L., **Gulyás, J.**, Pukánszky, B.: Surface Characterization of electrochemically oxidized carbon fibers: surface properties and interfacial adhesion, **Compos. Interfaces** 9, 219-232 (2002)
7. Százdi, L., **Gulyás, J.**, Pukánszky, B.: Electrochemical oxidation of carbon fibres; adsorption of the electrolyte and its effect on interfacial adhesion, **Composites** (közlésre elfogadva)
8. Dányádi, L., **Gulyás, J.**, Pukánszky, B.: Coupling of carbon fibers to polycarbonate: surface chemistry and adhesion, **Compos. Interfaces** beküldve
9. **Gulyás, J.**, Százdi, L., Pukánszky, B.: Surface chemistry and adhesion of carbon fibers activated by anodic oxidation (Előkészületben)

Előadások

1. **Gulyás, J.**, Rosenberger, S., Pukánszky, B.: Szál/mátrix kölcsönhatás vizsgálata szénszálerősítésű kompozitokban, **Műanyagok és kompozitok a korrózióvédelemben**, 1998. május 13-15., Sopron
2. **Gulyás, J.**, Rosenberger, S., Földes, E., Pukánszky, B.: Szál/mátrix kölcsönhatás vizsgálata szénszálerősítésű kompozitokban, **KKKI Intézeti Szakmai Napok**, 1999. március 30-31., Budapest
3. **Gulyás, J.**, Meiszel, L., Pukánszky, B.: Structure/property correlations in short carbon fiber reinforced injection molded PA composites, **11th Hungarian-Korean Symposium on Advanced Polymers**, 19-20 April 1999, Budapest

4. Pukánszky, B., **Gulyás, J.**: Interfacial interactions in carbon fiber reinforced epoxy composites, **SPE ANTEC '99**, 2-6 May 1999, New York
5. **Gulyás, J.**, Pukánszky, B., Lázár, A.: Study of electrochemical oxidation of carbon fibers; surface chemistry and interaction, **IPCM '99**, 8-10 September 1999, Berlin
6. **Gulyás, J.**, Szabolcs, M., Pukánszky, B.: Fracture mechanics study of short carbon fiber reinforced polyamide 6 composites, **2nd ESIS TC4 Conference on Polymers & Composites**, 13-15 September 1999, Switzerland
7. **Gulyás, J.**, Pukánszky, B.: Fröccsöntési paraméterek hatása szénszálerősítésű poliamid kompozitok tulajdonságaira, **Műanyag Kollokvium**, 1999. október 7-8., Lillafüred
8. Százdi, L., **Gulyás, J.**, Pukánszky, B.: Szénszál elektrokémiai oxidációja során lejátszódó folyamatok vizsgálata, **Műanyag Kollokvium**, 2001. május 10-11., Szeged
9. **Gulyás, J.**, Kovács, L., Pukánszky, B.: Coupling of carbon fibers to polycarbonate: surface chemistry and adhesion, **ICCI-VIII**, October 11-14, 2000, Cleveland
10. **Gulyás, J.**, Kovács, L., Pukánszky, B.: Határfelületi kölcsönhatások módosítása és vizsgálata polikarbonát/szénszál kompozitokban, "**A ma diákjai - a jövő tudósai**" konferencia, 2000. november 6., Budapest
11. **Gulyás, J.**, Százdi, L., Pukánszky, B.: Characterization of the surface of carbon fibres activated by anodic oxidation; effect of oxidation conditions, **IPCM 2001**, September 11-14, Arcachon, France

Szakmai önéletrajz

Személyi adatok

Név: Gulyás János
Születési idő: 1974. augusztus 2.
Születési hely: Budapest

Tanulmányok

1988-1992 Petrik Lajos Vegyipari Szakközépiskola
1992-1998 Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyészmérnöki Kar, műanyagipari szakirány
1998-1999 Varga József Alapítvány kutatói ösztöndíja
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyészmérnöki Kar
1999-2002 Ph.D. képzés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyészmérnöki Kar, Műanyag- és Gumiipari Tanszék

Nyelvismeret

- Angol középfokú nyelvvizsga
- Német alacsony fokú nyelvvizsga

Oktatás

Laboratóriumi gyakorlatok:

- Műanyagok extrudálása
- Keverékek I-II.
- Fröccsöntés I-II.
- Szálerősített rendszerek
- Mechanikai vizsgálatok