

Elektromosan vezetőképes politejsav mátrixú hibridkompozit fejlesztése

Development of an electrically conductive polylactic acid hybrid composite

HORVÁTH Aurél¹ MSc hallgató, PETRÉNY Roland¹ PhD hallgató, Dr. MÉSZÁROS László^{1,2} egyetemi docens

¹ Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék, 1111, Budapest, Műegyetem rkp. 3., T épület III. emelet, tel: 06-1-463-2003, fax: 06-1-463-1527, e-mail: meszaros@pt.bme.hu, www.pt.bme.hu

² MTA-BME Kompozittechnológia Kutatócsoport, 1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3., T épület III. emelet, tel: 06-1-463-2003, fax: 06-1-463-1527, e-mail: meszaros@pt.bme.hu, www.pt.bme.hu/kutato

Abstract

Nowadays, there is a growing interest in biopolymers that can be produced from renewable resources or degraded in an environmentally friendly way. One of the most popular of these is polylactic acid (PLA). On the other hand, there is a growing interest in electrically conductive polymers that are usable, among other things, as bipolar plates in fuel cells. Therefore PLA matrix, carbon nanotube (CNT) reinforced nanocomposites, and carbon nanotube and carbon fiber (CF) reinforced hybrid composites were produced by injection molding. Based on the electron microscopy images, the carbon fibers helped to disperse the nanotubes uniformly. The electrical conductivity of the nanocomposites increased slightly compared to the pure matrix material, while a significant increase in the conductivity was observed in the hybrid composites, i.e., the uniformly distributed nanotubes formed an electrically conductive network in the matrix.

Keywords: polylactic acid, composite, carbon nanotube, carbon fibre, conductivity

Kivonat

Jelenkorunkban egyre nagyobb az érdeklődés a megújuló erőforrásokból előállítható, vagy környezetbarát módon lebontható biopolimerek iránt. Ezeknek egyik legnépszerűbb képviselője a politejsav (PLA). Másik oldalon pedig egyre nő az érdeklődés az elektromosan vezető polimerek iránt, amelyeket olyan alkalmazásokban használnak, mint például a bipoláris lemez az üzemanyagcellákban. Ezért a politejsavat szén nanocsővel (CNT) illetve szén nanocsővel és szénszállal (CF) társítva, fröccsöntéssel állítottunk elő nano- és hibridkompozitokat. Az elektronmikroszkópi felvételek alapján a szénszál segítette a nanocsövek egyenletes eloszlását. A nanokompozitok vezetőképessége kis mértékben növekedett a tiszta mátrixanyaghoz képest, míg a hibridkompozitokban a vezetőképesség jelentős növekedése volt megfigyelhető, azaz az egyenletesen eloszlott nanocsövek a mátrixban egy elektromosan vezető hálózatot hoztak létre.

Kulcsszavak: politejsav, kompozit, szén nanocső, szénszál, vezetőképesség

1. BEVEZETÉS

A fenntartható fejlődés fontosságának előtérbe kerülésével egyre nagyobb érdeklődés övezi a hagyományos kőolaj alapú polimereket kiváltó, biológiailag lebontható, megújuló forrásokból, kevesebb károsanyag kibocsátása árán előállítható biopolimereket. Jelenkorunk legtöbbet vizsgált biopolimere a politejsav (PLA), amely monomerje olyan megújuló források erjesztésével állítható elő többek között mint a cellulóz, illetve egyéb poliszacharid tartalmú alapanyagok (pl. a kukorica) [1]. Ugyan a PLA használata már meghonosodott bizonyos iparágakban, úgy mint egészségügy, textilipar, csomagolótechnika [2], de ahhoz hogy a műszaki életben is alkalmazhatóvá válhasson, képesnek kell lennünk a mechanikai és kémiai tulajdonságainak módosítására az alkalmazási terület szükségleteinek megfelelően [3]. Előfordulnak olyan

anyagválasztási feladatok, ahol az egyébként jó elektromos vezetőképességükről ismert fémek helyett, pl. tömegcsökkentés céljából más anyag típus választása szükséges. Jó alternatívát jelentenek a vezetőképes polimerek. Léteznek önmagukban is elektromos vezető polimerek, amennyiben azonban nagy mennyiségű polimer termék előállítására a cél, előnyösebb kompozitokat alkalmazni. Az alapvetően szigetelő polimer mátrixanyag vezetőképes töltőanyaggal való ellátása, lehetővé teszi a tömeggyártásra jellemző technológiák alkalmazását, mint az extrúzió és a fröccsöntés [4].

Szem előtt tartva a biopolimerekre és a vezetőképes polimerekre tartott igényt, PLA mátrixú vezetőképes kompozitok, illetve hibridkompozitok fejlesztését tűztük ki célul. Vezetőképes töltőanyag gyanánt szén nanocsövet (CNT) és szénszálat (CF) használtunk. Az előállított mintáknak vizsgáltuk az elektromos vezetőképességét, a mátrixanyagba juttatott töltőanyagok eloszlottságát pedig pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) figyeltük meg.

2. VIZSGÁLATI MINTÁK ELŐÁLLÍTÁSA

A vizsgálatok során előállított kompozitok mátrixanyagaként a NatureWorks LLC által gyártott PLA 4060D amorf politejsav granulátumot használtunk. A nanoméretű erősítőanyagként felhasznált CNT a Nanocyl S. A. NANOCYL NC7000 típusú terméke, amely többfalú, 9,5 nm átmérőjű, 1,5 µm hosszú, fajlagos felülete pedig 250-300 m²/g. Szálas erősítőanyag gyanánt a Zoltek Zrt. Panex 35 Chopped Pellet 95 típusú termékét alkalmaztuk. A szálak átmérője 8,3 µm, hossza 6 mm, sűrűsége 1,81 g/cm³.

A PLA granulátum bármilyen feldolgozása előtt annak szárítását volt szükséges elvégezni. Ehhez egy Faithful WGLL-125 BE szárítószekrényt használtunk, amelyben 4 órán át 45 °C-on száradt a PLA granulátum. A szárítás befejeztével egy Brabender Messtechnik gyártású Aquatrac-3E nedvességtartalom-mérő berendezéssel meggyőződünk róla, hogy az előírt szárítási paraméterek valóban megfelelőek voltak a granulátum nedvességtartalmának minimalizálásához. A későbbiekben elvégzendő vizsgálatokhoz elengedhetetlen volt a megfelelő próbatetek előállítás. Ehhez legelőször egy Labtech Engineering Co., Ltd. által gyártott LTE 26-44 típusú ikercsigás extruder segítségével 25 1/perces fordulatszám mellett kompaundáltunk, az 1. táblázatban feltüntetett erősítőanyag tartalommal rendelkező szárazkeverékekből kiindulva. Az extrudálási hőmérséklet 190 °C volt.

A kompozit minták erősítőanyag-tartalma

1. Táblázat

CNT [tömeg%]	0	0	0	1	0	0	0	0	1
	,25	,5	,75	,00		,25	,5	,75	,00
CF [tömeg%]	0	0	0	0	3	3	3	3	3
					0	0	0	0	0

A folyamatos extrúzió során létrejövő zsinórtermékek egy hűtött futószalagon lettek végigvezetve egy LZ-120/VS típusú granuláló berendezéshez, 4 mm hosszúságú granulátumot előállítva ezzel. A granulátum a korábbiakban ismertetett módon szárításban részesült. A megfelelő alapanyagok birtokában az MSZ EN ISO 527-2:1999 szabvány szerinti próbatetek fröccsöntése következett, amit egy Arburg Allrounder Advance 270S 400-170 fröccsöntőgépen végeztünk 25 °C-os szerszámhőmérséklet és 1200 bar-os fröccsnyomás mellett.

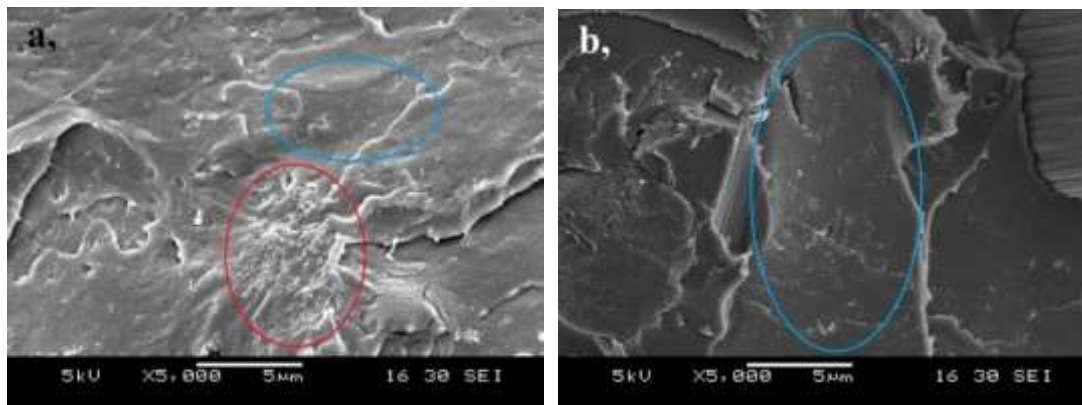
3. AZ ANYAGOK VIZSGÁLATA ÉS AZ EREDMÉNYEK KIÉRTÉKELÉSE

3.1. A pásztázó elektronmikroszkópia eredményei

A bemetszett próbatetek folyékony nitrogén alatt létrehozott töretfelületét vékony aranyréteg felvitele után egy JEOL JSM 6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltuk.

A SEM segítségével megfigyeltük a PLA mátrixanyagba juttatott CNT-k és CF-k eloszlottságát. A 1a. ábrán egy 0,75 tömeg% CNT-vel ellátott kompozit minta felvételét mutatja. Jól láthatóak a mátrixanyagban megfelelően eloszlott nanocsövek (késsel jelölve) és a közel elkerülhetetlenül megmaradó, összetömörülő nanocsövekből álló aggregátumok egyike (pirossal jelölve), továbbá a jelenség, hogy a PLA mátrixanyag hatékonyan átitatta az aggregátumot alkotó CNT-eket. A 1b. ábra egy 30 tömeg% CF-fel és 1 tömeg% CNT-vel erősített minta felvételét mutatja. A szénszálak jelenlétének köszönhetően a CNT eloszlottsága egyenletesebbé vált (késsel jelölve), a maradó aggregátumok mennyisége és mérete csökkent. Ennek oka,

hogy a kompaundálás során a CF segíti a CNT diszperzióját azáltal, hogy jóval nagyobb nyíróerők ébrednek a szálak és a nanocsövek kölcsönhatása révén, mintha csak utóbbiakat alkalmaznánk. Ahogyan arra az ezt követő vezetőképesség vizsgálat rávilágított, az egyenletesen eloszlott CNT kedvezően hatott a minták vezetőképességére.



1. ábra. 0,75 tömeg% CNT-vel erősített PLA töretfelülete 5000x nagyításban (a), illetve 30 tömeg% CF-fel és 1 tömeg% CNT-vel erősített PLA töretfelülete 5000x nagyításban (b)

3.2. Elektromos vezetőképesség vizsgálata

Az elektromos vezetőképesség méréséhez négytűs ellenállásmérőt használtunk, egy Agilent 34970A típusú adatgyűjtővel. A kompozit próbatestek fajlagos ellenállását az alábbi módon határoztuk meg:

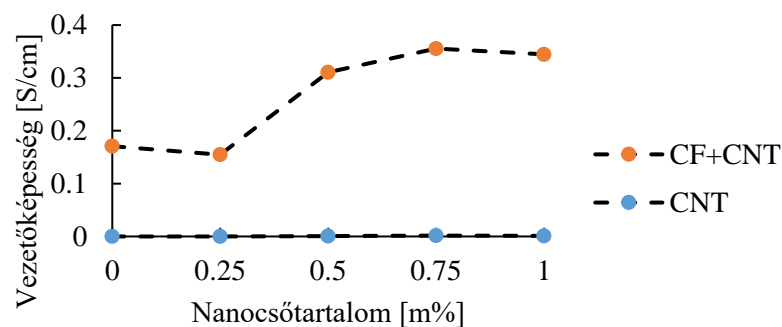
$$\rho = \frac{\pi \cdot c}{\ln(2)} * R [\Omega * cm] \quad (1)$$

$$G = \frac{1}{\rho} [S/cm] \quad (2)$$

ahol ρ a fajlagos ellenállás, c a minta vastagsága cm-ben, R a mért ellenállások értéke, G a fajlagos elektromos vezetőképesség.

Az elektromos vezetőképesség vizsgálatának eredményeit az 2. ábra szemlélteti. A csak CNT-vel erősített kompozitok vezetőképessége közelítően nem változott. Ennek oka a CNT aggregálódása, ami miatt csökken a vezetőképes pályák kialakításában részt vevő CNT mennyisége.

A CNT-vel és CF-fel erősített hibrid kompozitok vezetőképessége a 30 tömeg% CF jelenlétének köszönhetően már alaptól jelentősen meghaladják a csak CNT-s kompozitokét. 0,5 és 0,75 tömeg% CNT hozzáadásával a vezetőképesség jelentősen növekszik, a csak CF-s kompozit vezetőképességének kétszeresét is eléri, ekkor a minta már a félvezető és a vezető polimerek határán van. Ennek oka, hogy a jól eloszlott CNT-k érintkezésével kialakuló nanoméretű vezetőképes pályák mellett további, mikroméretű pályák is kialakulnak a CF-k érintkezése révén. A kétféle erősítőanyag így segíti egymás vezetőképességének kifejtését, hiszen a CF-ak segítik összekötni a CNT-k alkotta különböző nanoméretű vezetőképes pályákat, míg utóbbiak a CF-ak közötti kapcsolatot segítik elő [5, 6].



2. ábra: A vizsgált minták vezetőképessége

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatásunk során megújuló erőforrásokból előállítható politejsav mátrixú, szén nanocsővel és szénszállal erősített elektromosan vezetőképes hibrid kompozitokat állítottunk elő. Ahogy arra a vizsgálati eredmények rámutattak, a vezetőképeség növelése szempontjából kulcsfontosságú az CNT egyenletes eloszlása, amely jelentősen javul CF hozzáadásának hatására. A szükséges mennyiségű vezetőképes CNT és CF a mátrixanyagban megfelelően diszpergálva utat biztosítottak az elektromos áramnak, jelentős növekedést előidézve ezzel a minták elektromos vezetőképeségében.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerző részvételét az OGÉT 2021 konferencián az Emberi Erőforrás Támogatáskezelő NTP-HHTDK-20 pályázata támogatta. A kutatás az NVKP_16-1-2016-0012- Értéknövelt, multifunkcionális biopolimer csomagolási rendszer kifejlesztése és gyártástechnológiájának megtervezése című pályázat keretében valósult meg.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Elsayy M. A., Kim K.-H., Park J.-W., Deep A.: Hydrolytic Degradation of Polylactic Acid (PLA) and Its Composites. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, 2017, 79, 1346–1352.
- [2] Castro-Aguirre E., Iñiguez-Franco F., Samsudin H., Fang X., Auras R.: Poly(Lactic Acid)—Mass Production, Processing, Industrial Applications, and End of Life. *Advanced Drug Delivery Reviews*, Elsevier, 2016, 107, 333–366.
- [3] Murariu M., Dubois P.: PLA Composites: From Production to Properties. *Advanced Drug Delivery Reviews*, Elsevier, 2016, 107, 17–46.
- [4] Szakács H., Varga C., Nagy R.: *Polimerek Méréstechnikája*; Pannon Egyetem, 2012.
- [5] Thongruang W., Spontak R. J., Balik C. M.: Bridged Double Percolation in Conductive Polymer Composites: An Electrical Conductivity, Morphology and Mechanical Property Study. *Polymer*, Elsevier, 2002, 43, 3717–3725.
- [6] Pal G., Kumar S.: Multiscale Modeling of Effective Electrical Conductivity of Short Carbon Fiber-Carbon Nanotube-Polymer Matrix Hybrid Composites. *Materials & Design*, Elsevier, 2016, 89, 129–136.