



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2
BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR
POLIMERTÉCHNIKA TANSZÉK

SZÁLERŐSÍTÉSŰ POLIMER KOMPOZIT SZERKEZETI ANYAGOK FEJLESZTÉSE REPÜLÉSTECHNIKAI ALKALMAZÁSOKHOZ

PhD értekezés téziszülete

KÉSZÍTETTE: Niedermann Péter
okleveles gépészmérnök

TÉMAVEZETŐ: Dr. Toldy Andrea
adjunktus

Budapest, 2015

A doktori disszertáció bírálata és a védésről készült jegyzőkönyv a
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Gépészmérnöki Karának Dékáni Hivatalában megtekinthetők

1. BEVEZETÉS

Napjainkban a nagy teljesítményű műszaki alkalmazások területén egyre nagyobb a kémiai térhálós mátrixú polimer kompozitok jelentősége. Térhódításuk az autó- és repülőgépipart, a szélturbinalapát-gyártást, illetve az űrtechnikát érinti jelentősen. Az első két szektor összességében közel 50%-át teszi ki a kompozitfelhasználásnak. Ezen területeken a mérnöki munka és erőfeszítés túlnyomó részét a mechanikai tulajdonságok javítása teszi ki a megfelelő súlycsökkentéssel párosítva. Megvalósításukra az évek során számos újítás született, amelyek nagy része fosszilis, nem megújuló nyersanyagokra, elsősorban kőolajra támaszkodik. A fogyasztói igény mind a kőolajalapú termékek, mind a kőolaj iránt folyamatosan nő, ami előre vetíti a kőolajkészletek kimerülését.

Az ipari felhasználási példák közül a repülőgépipar esetében túlnyomórészt a kőolajalapú epoxigyanta, mint kémiai térhálós szerkezetű kompozit mátrix és szénszál, mint nagy szilárdságú erősítőanyag a jellemző. Ahhoz, hogy a szigorú repüléstechnikai követelményeknek a modern ipari körülmények és a gyártási ciklusidők rövidülése mellett meg lehessen felelni, rendkívül alacsony hibahatáron belül kell maximálisan reprodukálható minőséget elérni. Ezt jelenleg sokkal gazdaságosabb laboratóriumi körülmények között előállított, állandó minőségű szintetikus alapanyagok felhasználásával elérni.

A csökkenő kőolajtartalékok viszont szükségessé teszik a szintetikus alapanyagra épülő iparágak, így a kompozitipar számára is az új alternatív alapanyagforrások felkutatását, feltérképezését. Egyik ilyen lehetőség a megújuló források alkalmazása. Számos kísérlet foglalkozott eddig a kőolajalapú mátrixanyagok és erősítőszálak természetes, megújuló forrásból történő előállításával. Mivel a természetes eredetű alkotók alkalmazása leronthatja a mechanikai tulajdonságokat, ezért a megújuló forrásból származó komponenseket gyakran kőolajalapúakkal társítják a megfelelő tulajdonságok elérése érdekében.

Fontos szempont még az újrahasznosíthatóság és a környezetterhelés mértéke is a kémiai térhálós mátrixú polimer kompozitok esetében az életciklusuk végén. A megújuló forrásból származó rendszerek eredetüknél fogva és összetételükből fakadóan biodegradálhatóak is lehetnek, ami egy könnyen megvalósítható hulladékfeldolgozási alternatíva lehet a jelenleg még kevésbé elterjedt anyagában történő újrahasznosítás mellett.

A dolgozat célja részben, illetve teljesen megújuló forrásból származó szálerősítéses polimer kompozitok fejlesztése és azok repüléstechnikai szerkezeti anyagként történő felhasználhatóságának vizsgálata.

2. AZ IRODALMI ÁTTEKINTÉS KRITIKAI ELEMZÉSE, CÉLKITÚZÉSEK

A szakirodalmi áttekintés alátámasztotta, hogy a csökkenő kőolajkészletek és a növekvő környezettudatosság hatására egyre nagyobb teret hódít a biokompozitok fejlesztése és tulajdonságaik elemzése. Egyes szakirodalmak csak bizonyos tömeg%-ban alkalmazott megújuló forrásból származó epoxigyanta-komponens hatását vizsgálták, de több kutatómunka foglalkozott 100%-ban megújuló forrásokra támaszkodó kompozitok fejlesztésével és vizsgálatával is. Napjainkban már a nagy teljesítményű kompozitipar is keresi a megújuló forrásból származó alternatívákat a (ma még könnyebben hozzáférhető) kőolajalapú polimerek helyettesítésére, például az autógyártás vagy a repülőgépipar területén. Környezetünk sokszínűsége számtalan lehetőséget nyújt ennek a célnak az eléréséhez.

A kompozitiparban legjobban bevált DGEBA epoxigyanta-komponens megújuló forrásból származó epoxigyanta-komponenssel történő helyettesítésére évek óta folynak a kísérletek, és több lehetséges megoldás is született. Előállíthatunk megújuló forrásból származó epoxigyanta-komponenseket növényi olajokból (szója, len) és poliszacharidokból (szorbit, kardanol) is. Az epoxigyanták térhálósító-komponensét elő lehet állítani poliszacharidokból és karbonsavakból is. Az ezekből előállított próbatestek mechanikai tulajdonságai még nem érik el a kőolajalapú (pl. a DGEBA) rendszerek tulajdonságait, de megfelelő szálerősítést alkalmazva a jövőben akár ki is válthatják azokat.

Az üveg, vagy a még inkább preferált szénszál helyett alkalmazhatunk jutaszál erősítést is, ha a mechanikai tulajdonságokra vonatkozó követelményeknek meg tud felelni. A közismert lennel és kenderrel szemben sokkal nagyobb mennyiségben áll rendelkezésre, és a világszintű termelése is sokkal jelentősebb. A természetes szálerősítés nagy előnye, hogy nem kell a szálforma előállításához szükséges extrém drága technológiákat kidolgozni, mert a szálforma a természetben alakul ki. Hátrányt jelent azonban a természetes szál összetételének, így mechanikai tulajdonságainak ingadozása, ami miatt az alkalmazhatósága szerkezeti anyagként még nem megoldott.

A juta felhasználhatóságát a kompozitiparban sokan vizsgálták. Az egyik kulcsfontosságú vizsgált tényező a mátrix és az erősítőszál közötti adhéziós kapcsolat. Az adhéziós kapcsolat javításának vizsgálatokor születtek pozitív és negatív eredmények is, de végeredményben megoldható, hogy a természetes szálal ért inhomogén környezeti hatásokat kiküszöböljük, és a szál-mátrix közötti adhéziós kapcsolatot optimalizáljuk például nátrium-hidroxidos kezeléssel.

A teljes mértékben megújuló forrásból származó polimer kompozitok előnye részben megújuló vagy nem megújulókkal szemben, hogy potenciálisan mind a mátrix, mind az erősítőanyag képes természetes körülmények között lebomlani, így környezetkárosítás nélkül biodegradálhatóak.

Az irodalmi áttekintés során nem találtam eredményeket a potenciálisan megújuló forrásból is előállítható, de jelenleg kőolajalapú alifás epoxigyanta-rendszerek ESO-val történő keverésének vizsgálatáról, továbbá ezen anyagok alkalmazhatóságáról kompozitként. Másik terület pedig a glükóz alapú epoxigyanta-komponensek alkalmazásának vizsgálata, amiről a szakirodalomban nem találtam eredményeket. Ezen anyagok kompozit mátrixanyagként történő alkalmazhatóságának vizsgálata kiemelkedően fontos akár természetes szálerősítéssel beltéri elemekhez, akár pedig (kőolajalapú) szénszál erősítéssel szerkezeti anyagokhoz.

A szakirodalom áttekintése és annak kritikai elemzése után a következő célokat tűztem ki összhangban a Dassault Aviation által koordinált kutatási projekt célkitűzéseivel:

- a kőolajalapú epoxigyanta-rendszerek részleges, vagy teljes kiváltása megújuló forrásból származó epoxigyanta-rendszerekkel,
- a részben vagy teljesen megújuló forrásból származó polimer kompozit mátrixanyagok kifejlesztése és vizsgálata műszaki alkalmazásokhoz,
- a kifejlesztett mátrixanyag erősítésének megvalósítása természetes szállal,
- a kifejlesztett, természetes szállal erősített, részben vagy teljesen megújuló forrásból származó kompozitok szilárdsági tulajdonságainak elemzése,
- szénszál erősítésű megújuló forrásból származó epoxigyanta mátrixú kompozit szerkezeti anyagok fejlesztése műszaki alkalmazásokhoz,
- a repüléstechnikában is alkalmazott kompozit szendvicsszerkezetek kifejlesztése megújuló forrásból származó epoxigyanta-komponenssel és természetes szálerősítéssel repüléstechnikai beltéri alkalmazásokhoz.

3. FELHASZNÁLT ANYAGOK, GYÁRTÁSTECHNOLÓGIÁK, VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

3.1. FELHASZNÁLT ANYAGOK

A felhasznált anyagok kiválasztásánál jelentős szerepet játszott a kapcsolódó Európai Unió kutatási projekt szakmai partnere, a Dassault Aviation által előírt követelmények betartása. A legkritikusabb paraméter a polimer mátrix kiválasztásánál a kellően nagy T_g

(>120°C és >180°C) volt. A végleges alapanyag választékot (epoxigyanta-, térhálósító-komponens és az erősítőanyagok) előkísérletek után a szakmai partnerrel egyeztetve határoztuk meg. Ugyanez vonatkozott a gyártástechnológiákra és a vizsgálati módszerekre is.

Mátrixanyagok

Elsőként olyan mátrixanyagokat kellett kiválasztani/fejleszteni, illetve vizsgálni, amelyek:

1. minimum 120°C-os T_g -vel rendelkeznek, természetes szálerősítéssel prepreg technológiával feldolgozhatók és kompozit szendvicsszerkezetként repüléstechnikai beltéri alkalmazásokhoz megfelelnek, illetve
2. minimum 180°C T_g -vel rendelkeznek, injektálós, transzferöntéses vagy prepreg technológiával feldolgozhatók, szénszálerősítésű kompozitként repüléstechnikai szerkezeti alkalmazásokhoz megfelelnek.

Epoxigyanta-komponensek

Vizsgálataim során a 1. táblázatban feltüntetett, kereskedelmi forgalomban is kapható, illetve a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szerves Kémia és Technológia Tanszéke által előállított epoxigyanta-komponenseket alkalmaztam.

Térhálósító-komponensek, katalizátorok

Vizsgálataim során a kereskedelmi forgalomban is kapható, és a nagy teljesítményű kompozitiparban is gyakran alkalmazott anhidrid- és amin-típusú térhálósítókat alkalmaztam. Az anhidrid-típusú térhálósítóhoz katalizátort is használtam. A 2. táblázat a vizsgálataim során alkalmazott térhálósító-komponenseket és a katalizátort mutatja be. Az epoxigyanta/térhálósító-komponens keverési arányokat minden esetben sztöchiometrikus elvek alapján határoztam meg az epoxigyanta epoxiekvivalens (EEW) és a térhálósító-komponens anhidridekvivalens (AEW), illetve amin hidrogén ekvivalens ($AHEW$) értékeit felhasználva. Az EEW azt az epoxigyanta-komponens tömeget jelenti gramm dimenzióban, amiben 1 mol epoxid funkció található. Az AEW és $AHEW$ pedig az a térhálósító-komponens grammban kifejezett tömegérték, amiben 1 mol anhidrid csoport, illetve 1 mol nitrogénhez kapcsolódó aktív hidrogén (-NH) található.

Epoxigyanta-komponens	Fő komponens	Gyártó/ Forgalmazó	Márkanév	Viszkozitás (Pas; 25°C-on)	Epoxi ekvivalens (g/eq)
ESO	epoxidált szójaolaj	Emery Oleochemicals Ltd.	Edenol D81	0,53	246
GER	glicerín triglicidil étere	IPOX Chemicals Ltd.	MR3012	0,15	144
PER	pentaeritrit triglicidil étere	IPOX Chemicals Ltd.	MR3016	1,05	168
DGEBA	biszfénol-A diglicidil étere	IPOX Chemicals Ltd.	ER1010	1,95	188
GFTE	glükofuranozid triglicidil étere	BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék	-	3,77	160
GPTE	glükopiranozid triglicidil étere	BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék	-	szobahőmérsékleten szilárd	160

1. táblázat A felhasznált epoxigyanta-komponensek főbb tulajdonságai

Térhálósító-komponens	Fő komponens	Gyártó/ Forgalmazó	Márkanév	Viszkozitás (mPas; 25°C-on)	Amin/anhidrid ekvivalens (g/eq)
AR917	metil- tetrahydroftálsav- anhidrid	Huntsman Advanced Materials	Aradur 917	75	160
DY070 (katalizátor)	1-metilimidazol	Huntsman Advanced Materials	DY070	≥ 50	-
DETDA	dietylén-toluol- diamin	Lonza Ltd.	DETDA80	150	45

2. táblázat A felhasznált térhálósító-komponensek és a katalizátor főbb tulajdonságai

A gyantakeveréskor minden esetben, a keverékeket 10 percig, IKA RW-16 típusú szárás keverővel, 300 fordulat/perc fordulatszámmal kevertem. Minden vizsgálathoz Radwag PS200/2000.R1 digitális mérleget használtam. A 3. táblázat az alkalmazott keverési arányokat mutatja be. Az anhidrid-típusú térhálósító alkalmazásakor a katalizátorból minden esetben a gyártó által javasolt 2 tömeg%-ot adtam az epoxigyanta tömegéhez viszonyítva.

Epoxigyanta-komponens	ESO		GER		PER		DGEBA		GFTE		GPTE	
	AR917	DETDA	AR917	DETDA	AR917	DETDA	AR917	DETDA	AR917	DETDA	AR917	DETDA
Tömegarány	100:65	-	100:105	100:31	100:96	100:27	100:90	100:25	100:100	100:28	100:100	100:28

3. táblázat Alkalmazott keverési arányok

Az alkáli kezelés hatásának vizsgálatára a Sigma Aldrich által forgalmazott, >97% tisztaságú NaOH pelletet és desztillált vizet használtam fel.

Kompozit szendvicsszerkezet készítéshez kétféle, 6,5 és 20 mm vastagságú, 110 kg/m^3 névleges sűrűségű Rohacell XT110 (polimetakrilimid) típusú nyitott cellás maganyagot használtam.

Erősítőanyagok

Jutaszövet

A kompozit próbatestek gyártásához a szegedi Műszaki Konfekció Kft. által forgalmazott 270 g/m^2 területi sűrűségű, vászon szövésű, kezeletlen, nyers jutaszövetet használtam. A lánc- és vetülékirányban a fonalaknak azonos elemi száltartalma volt, amit a fonalak lineáris sűrűségének meghatározásával állapítottam meg. A szövet egységnyi szélességen mérve több vetülék irányú fonalat tartalmazott ($0,6 \text{ fonal/mm}$), mint láncirányban ($0,5 \text{ fonal/mm}$). Az erősítőanyag vetülék irányú fonalai nagyobb terhelőerő mellett mentek tönkre, ami azonos száltartalom mellett a sodrat mértékének különbözőségéből adódik.

Szénszövet

A cukoralapú epoxigyanta-komponens kompozit mátrixanyagként történő alkalmazhatóságát a jutaszövet mellett kőolajalapú erősítőanyaggal, (az SGL Technologies GmbH által gyártott 200 g/m^2 területi sűrűségű MX CST 200, epoxigyantához írezt, vászonszövésű) szénszövettel is megvizsgáltam, mivel ezen erősítőanyag mechanikai tulajdonságai kevésbé ingadoznak, mint a jutaszöveté. A szénszövet lánc- és vetülékirányban azonos számú rovingokat tartalmazott ($0,5 \text{ roving/mm}$), és a rovingok száltartalma is azonos volt.

3.2. ALKALMAZOTT GYÁRTÁSTECHNOLÓGIÁK

Gyanta próbatestek

A gyanta próbatestek gyártásához gyantaöntéses technológiát alkalmaztam. Két acéllemez között 2, illetve 4 mm vastag távtartó lemezt helyeztem el, majd három általam készített leszorítóelemmel biztosítottam, hogy a gyanta ne szivároгjon ki a lemezek között.

Kompozit próbatestek

A kompozit- és kompozit szendvicsszerkezet-gyártást megelőzően a jutaszövet esetében a gyártást egy 2 órás szárítás előzte meg 80°C-on 1465_VAC típusú, a Sheldon Manufacturing Inc. által forgalmazott vákuum szárítószekrényben 50 mbar vákuumban.

A kompozit próbatesteket a juta- és a szénszövet esetében is préskeretben, préseléses technológiával készítettem el. Az erősítőanyag felületi tömegének megfelelően a juta esetében hat, a szénszövet esetében pedig nyolc réteget alkalmaztam a gyártás során. A kivágott erősítőrészeket kézi laminálásos technológiával egyenként helyeztem a préskeretbe és impregnáltam gyantával, majd a kész laminátot Teach-Line Platen Press 200E típusú, Dr.Collin GmbH által forgalmazott prés segítségével 200 bar hidraulikus nyomáson térhálósítottam különböző hőmérsékleteken, különböző időtartamon keresztül.

Cukoralapú epoxigyanta, illetve DGEBA mátrixú kompozit szendvicsszerkezetek gyártását is elvégeztem kétféle, 6,5 és 20 mm vastagságú nyitott cellás maganyag felhasználásával. A maganyag választásánál fő szempont volt a hőállóság, mivel akár 240°C-os hőmérsékleten is lehet alkalmazni.

3.3. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A száltartalom-, sávszakító, szakító-, hajlító- és Charpy-vizsgálatok minden esetben 23±1°C-on és 59±3% relatív páratartalom mellett történtek.

Száltartalomvizsgálat

A préseléssel legyártott kompozit próbatestek száltartalmát az (1) összefüggés segítségével határoztam meg:

$$\Psi = \frac{n_{réteg} \cdot A_{komp} \cdot \Psi'}{m_{komp}}, \quad (1)$$

ahol Ψ – a kompozit száltartalma [tömeg%], $n_{réteg}$ – erősítő rétegek száma [db], A_{komp} – a kompozit területe [m²], Ψ' – az erősítő anyag területi sűrűsége [g/m²], m_{komp} – a kompozit tömege [g].

A juta esetében a száltartalom 61±2, a szénszövet esetében pedig 60±1 tömeg% között volt. A felületi tömegek meghatározását a juta esetében 2 órás szárítás előzte meg 80°C-on, vákuumszáritószekrényben, 50 mbar vákuumban. A szárítás szükséges volt, mivel a juta igen nagy mennyiségű nedvességet képes megkötni, így a száritatlan erősítőrészek területi

sűrűsége nagyobb lett volna, mint a kompozitokban felhasznált szárított erősítőrétegeké. Ezek az értékek elfogadhatónak számítanak a kompozitok esetében.

Sávszakító vizsgálatok

A jutaszövet mechanikai tulajdonságainak meghatározására lánc- és vetülékirányban, illetve az alkáli kezelés hatásának vizsgálatára a jutaszövet mechanikai tulajdonságaira az MSZ EN ISO 13934-1:2000 szabvány alapján sávszakító vizsgálatokat végeztem Zwick Z020 típusú 20 kN méréshatárú erőmérő cellával ellátott univerzális szakítóberendezés segítségével. A mérés során erő és elmozdulás adatokat rögzítettem, amiből meghatároztam a sávok fonalra fajlagosított szakítóerejét. A méréseket 5-5 mintán végeztem el minden esetben.

DSC vizsgálatok (Differenciális pásztázó kalorimetria)

Az epoxigyanta-komponensek különböző térhálósító-komponensekkel történő térhálósíthatóságának és térhálósodásának vizsgálatára DSC vizsgálatokat végeztem TA Instruments Q2000 DSC berendezéssel, először fűt/hűt/fűt programmal, nitrogén közegben. A felfűtések során fajlagos hőáram-, hőmérséklet- és időértékeket rögzítettem, majd a kapott görbe alatti területet idő szerint integrálva szoftveresen, meghatároztam a térhálósodáshoz tartozó fajlagos entalpia értékét. A második felfűtéssel a rögzített görbe jellege alapján megállapítottam, hogy van-e utótérhálósodás, illetve a görbe inflexiós pontjából meghatároztam a térhálós minta üvegesedési átmeneti hőmérsékletét (T_g) az MSZ EN ISO 11357-1:1999 szabvány alapján.

Második lépésként a már bizonyítottan térhálósítható mintán izoterm hőntartással térhálósítási eljárást dolgoztam ki. Adott időtartamig adott hőmérsékleten tartottam a mintákat, és rögzítettem a minták által leadott fajlagos hőáramot. Második felfűtéssel ebben az esetben is megbizonyosodtam, hogy van-e utótérhálósodás a mintában. Idő szerint integrálva a fajlagos hőáramot, meghatároztam a hőntartás során leadott fajlagos entalpia mennyiségét. Az MSZ EN ISO 11357-5:2001 szabvány alapján ezt az értéket vettem össze az első lépésben, fűt/hűt/fűt programmal meghatározott fajlagos entalpia értékekkel. A két szám hányadosa megadja a minta konverziójának mértékét.

TGA vizsgálatok (Termogravimetrikus vizsgálatok)

A térhálós epoxigyanta-rendszerek termikus tulajdonságainak összehasonlítására termogravimetriai méréseket végeztem Setaram Labsys típusú TGA (Termogravimetrikus

analízis) mérőberendezésen. A mérések során a tömegváltozást (TG) rögzítettem tömeg%-os értékben a hőmérséklet függvényében.

A mérések után a mérőberendezés szoftverének segítségével meghatároztam a TG-k idő szerinti derivált értékét (dTG) tömeg%/perc értékben, és megvizsgáltam a kapott bomlási sebesség értékek alakulását a hőmérséklet függvényében. A vizsgálat során regisztrált adatokból meghatároztam minden minta esetében az 5, illetve az 50%-os tömegvesztéshez tartozó hőmérséklet értéket, a bomlási sebesség maximális értékét, az ehhez tartozó hőmérséklet értéket, továbbá a vizsgálat végén megmaradt tömeget.

Gélesedés vizsgálat

Az epoxigyanta-rendszerek gélesedési pontjának (idejének) meghatározásához gélesedés méréseket végeztem. A vizsgálatokat TA Instruments AR2000 típusú reométeren végeztem, 25 mm átmérőjű párhuzamos tárcsákkal, 100°C-on, 200 μm tárcsatávolsággal és 10 rad/s tárcsasögsebességgel. A vizsgálat során a tárolási nyíró rugalmassági (G' [MPa]) és a veszteségi nyíró rugalmassági modulusz (G'' [MPa]) értékeket rögzítettem az idő (t [s]) függvényében. A tárolási és a veszteségi rugalmassági modulusz hányadosa megadja a $\tan\delta$ [-] értékét, amit a mérőberendezés rögzít az idő függvényében. A gyantarendszer gélesedési pontja abban az időpontban van, amikor a G' és a G'' azonos értékű, tehát hányadosuk értéke $\tan\delta=1$, ebből $\delta=45^\circ$. A gélesedési időt minden epoxigyanta-rendszer esetében meghatároztam.

DMA vizsgálat (Dinamikus mechanikai analízis)

DMA vizsgálatokat végeztem, hogy összehasonlítsam a különböző epoxigyanta-rendszerek dinamikus mechanikai viselkedését. A legyártott próbatestek DMA méréseit TA Instruments DMA Q800 mérőberendezéssel végeztem. A vizsgálatok során 0,1%-os relatív lehajlást állítottam be, és a próbatesteket 1 Hz-es terhelési frekvencia mellett 0-200°C-ig, 3°C/perces felfűtési sebességgel vizsgáltam. A térhálós epoxigyanta-rendszerek T_g értékét a $\tan\delta$ görbék csúcsaihoz tartozó hőmérséklet értékeiből határoztam meg.

Szakítóvizsgálat

A legyártott gyanta és kompozit próbatesteken az MSZ EN ISO 527-4:1999 szabvány alapján szakítóvizsgálatot végeztem Zwick Z020 típusú 20 kN méréshatárú erőmérő cellával ellátott univerzális szakítógéppel. A vizsgálat során szoftveresen rögzítettem az erő

és keresztfej-elmozdulás értékeit. A mért értékekből húzószilárdságot és húzó rugalmassági modulusz értékeket számoltam.

Hajlítóvizsgálat

A gyanta és kompozit próbatesteken hárompontos hajlítóvizsgálatot is végeztem Zwick Z020 típusú 20 kN méréshatárú erőmérő cellával ellátott szakítógéppel. A gyanta próbatestek esetében az MSZ EN ISO 178:2003 szabvány alapján alakítottam ki a próbatest geometriát. A vizsgálat során a szakítógép által rögzített erő és keresztfej-elmozdulás értékekből határhajlító feszültséget és hajlító rugalmassági moduluszt számoltam.

A cukoralapú epoxigyanta és DGEBA mátrixú kompozit szendvicsszerkezeteken is végeztem hajlítóvizsgálatot. A vizsgálat során mindegyik próbatest tönkrement, így a próbatestek hajlítófeszültség értékeit határoztam meg.

Charpy-vizsgálat

Az ESO-epoxigyanta próbatesteken Charpy-vizsgálatokat is végeztem az MSZ EN ISO 179-1:2000 szabvány alapján, Resil Impactor Junior műszerezett ütőmű segítségével. A próbatestek Charpy-féle ütőszilárdságát határoztam meg.

Raman spektrometria

Az ESO-DGEBA epoxigyanta rendszerek esetében egy külső Olympus BX-40 optikai mikroszkóppal és 785 nm hullámhosszúságú dióda lézerrel ellátott Horiba-Jobin-Yvon LabRAM berendezéssel a térhálósított mintákon Raman-térképezést végeztem, 100-szoros nagyítással. Ezzel a vizsgálati módszerrel fázisszétválást kerestem a próbatestekben. Ezzel a vizsgálati módszerrel fázisszétválást kerestem a próbatestekben. Az eloszlásokat a tiszta anyagok referencia spektrumainak felhasználásával CLS - Classical Least Squares modellezési algoritmussal, szoftveresen határoztam meg.

SEM vizsgálatok (Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok)

A gyanta, illetve a kompozit próbatestek töretfelületéről JEOL JSM 3680LA típusú elektronmikroszkóppal készítettem SEM felvételeket. A felvételek előtt a vizsgált próbatestek töretfelületét aranybevonattal láttam el Jeol JPC1200 katódporlasztásos aranyozó készülék segítségével.

4. TÉZISEK

1. tézis

Kimutattam, hogy 220-260 g/Eq epoxiekvivalenssel rendelkező epoxidált szójaolaj (ESO) - mint megújuló forrásból származó epoxigyanta-komponens - bekeverésével 26°C-kal növelhető a kőolajalapú, alifás glicerín (GER) és 19°C-kal a pentaeritrit (PER) bázisú epoxigyanták üvegesedési átmeneti hőmérséklete, metil-hexahidroftálsav-anhidrid térhálósító-komponens alkalmazásával. A jelenség magyarázata a differenciál pásztázó kalorimetrikus (DSC) mérések alapján alacsonyabb hőmérsékleten térhálósodó alapkomponens és az - ezen a hőmérsékleten még nem térhálós - ESO-fázis között kialakuló nyomófeszültség. A nyomás alatt térhálósodott ESO-fázis szegmensmozgása magasabb hőmérsékleten indul meg, mint a tiszta ESO és az alapkomponens fázisé külön-külön [1].

2. tézis

Meghatároztam két újonnan előállított, megújuló forrásból származó glükózalapú epoxigyanta-komponens (glükofuranozid-triepoxi (GFTE) és glükopiranozid-triepoxi (GPTE)) térhálósodásának körülményeit metil-hexahidroftálsav-anhidrid és dietilén-toluol-diamin térhálósító-komponensek alkalmazása esetén. Izoterm differenciál pásztázó kalorimetrikus (DSC) vizsgálati körülmények között meghatároztam a glükózalapú (GPTE és GFTE) epoxigyanta-komponensek feldolgozásához szükséges optimális térhálósítási ciklust [2, 3].

3. tézis

Kimutattam, hogy az újonnan előállított háromfunkciós furanozid (GFTE) és piranozid (GPTE) bázisú epoxigyanták üvegesedési átmeneti hőmérséklete (T_g) metil-hexahidroftálsav-anhidrid és dietilén-toluol-diamin térhálósítóval eléri, illetve meghaladja a repüléstechnikában is alkalmazott kőolajalapú biszfenol-A diglicidil-éterének (DGEBA) T_g -jét. A jelenség a magasabb funkcionalitás következtében létrejövő nagyobb térhálósűrűségnek köszönhető. Dietilén-toluol-diamin térhálósító-komponens esetén a GPTE (DMA méréssel meghatározott) T_g -je 36°C-kal magasabb, mint a DGEBA esetében. A GPTE és GFTE termikus stabilitása az alifás referencia epoxigyanták és a DGEBA között helyezkedik el, modulusz értékeik hasonlóak, a húzószilárdságuk és a határhajlító feszültségük kisebb a kőolajalapú epoxigyanta-rendszereknél. Az alacsonyabb szilárdsági jellemzők oka a cukoralapú epoxigyanta-komponensek molekuláin található oxirán funkciók csoportok aszimmetrikus

elhelyezkedése, ami csökkenti a másodrendű kötések kialakulásának lehetőségét a térhálósodás után [3].

4. tézis

Bizonyítottam, hogy a kőolajalapú DGEBA epoxigyanta-komponens jutaszövetrel erősített kompozitokban helyettesíthető a megújuló forrásból is előállítható, alifás, pentaeritrit alapú és a 220-260 g/Eq epoxiekvivalenssel rendelkező epoxidált szójaolaj alapú epoxigyanta-komponens 75:25 tömegarányú keverékével, metil-hexahidroftálsav-anhidrid térhálósító-komponens alkalmazásával (amennyiben az adott ipari alkalmazás esetén elfogadható az üvegesedési átmeneti hőmérséklet 35°C-os csökkenése). A hibrid mátrixú kompozit mechanikai tulajdonságai (húzószilárdság, húzó rugalmassági modulusz, határhajlító feszültség, hajlító rugalmassági modulusz) hasonlóak, mint a DGEBA mátrixú rendszer esetében [4, 6].

5. tézis

Bizonyítottam, hogy szénszövet erősítésű polimer kompozitok esetében a glükózból előállított háromfunkciós furanozid alapú (GFTE) epoxigyanta-komponenssel (metil-hexahidroftálsav-anhidrid és dietilén-toluol-diamin térhálósító-komponens alkalmazásával) hasonló mechanikai tulajdonságok érhetők el, mint a kőolajalapú biszfenol-A diglicidil-étere (DGEBA) epoxigyanta-komponenssel. A hasonló mechanikai tulajdonságok a megfelelő szál-mátrix adhézióknak és az erősítőanyag mátrixoknál nagyságrendekkel nagyobb szilárdsági értékének köszönhető. Dietilén-toluol-diamin térhálósító-komponens alkalmazásával a GFTE mátrixú kompozitok húzószilárdsága 4%-kal, a húzó rugalmassági modulusza 11%-kal, a határhajlító feszültség és hajlító rugalmassági modulusz átlagértékei pedig 14%-kal voltak jobbak, mint a DGEBA esetében [5].

6. tézis

Bizonyítottam, hogy metil-hexahidroftálsav-anhidrid térhálósító-komponens alkalmazásával a jutaszövet erősítésű, habosított polimetakrilimid maganyagú kompozit szendvicsszerkezetek esetében a háromfunkciós furanozid alapú (GFTE) epoxigyanta-komponenssel jobb hajlítószilárdsági tulajdonságok érhetők el, mint a kőolajalapú biszfenol-A diglicidil-éterével (DGEBA). A GFTE nagyobb polaritása miatt nagyobb mértékű impregnáció valósult meg a nyitott cellás maganyag fázishatárán, ami nagyobb terhelhetőséget eredményez a

szendvicssztruktúrára nézve. A GFTE mátrixú kompozit szendvicsszerkezetek hajlítószilárdság átlagértéke 24%-kal, a hajlító rugalmassági modulusza pedig 7%-kal volt nagyobb, mint a DGEBA mátrixú kompozit szendvicsszerkezeteké (6,5 mm-es maganyag vastagság esetén) [5].

5. SAJÁT PUBLIKÁCIÓK

Angol nyelvű folyóiratcikkek

- [1] Niedermann P., Szabényi G., Toldy A.: Effect of epoxidized soybean oil on curing, rheological behaviour, mechanical and thermal properties of aromatic and aliphatic epoxy resins. *Journal of Polymers and the Environment*, **22**, 525-536 (2014). (*IF*₂₀₁₄=1,671)
- [2] Rapi Zs., Bakó P., Keglevich Gy., Szolnoki B., Niedermann P., Toldy A., Bodzay B., Marosi Gy.: Synthesis and characterization of bio-based epoxy resin components derived from D-glucose. *European Polymer Journal*, **67**, 375-382 (2015). (*IF*₂₀₁₄=3,005)
- [3] Niedermann P., Szabényi G., Toldy A.: Novel high glass temperature sugar-based epoxy resins: characterization and comparison to mineral oil-based aliphatic and aromatic resins. *Express Polymer Letters*, **9**, 85-94 (2015). (*IF*₂₀₁₄=2,761)
- [4] Niedermann P., Szabényi G., Toldy A.: Effect of epoxidized soybean oil on mechanical properties of woven jute fabric reinforced aromatic and aliphatic epoxy resin composites. *Polymer Composites* (2015). *Megjelenés alatt*. (DOI: 10.1002/pc.23650) (*IF*₂₀₁₄=1,632)
- [5] Niedermann P., Szabényi G., Toldy A.: Characterization of high glass transition temperature sugar-based epoxy resin composites with jute and carbon fibre reinforcement. *Composites Science and Technology*, **117**, 62-68 (2015). (*IF*₂₀₁₄=3,569)

Magyar nyelvű folyóiratcikkek

- [6] Niedermann P., Toldy A.: Juta erősítés alkáli kezelésének hatása epoxigyanta kompozitok mechanikai tulajdonságaira. *Műanyag és Gumi*, **51**, 108-111 (2014).
- [7] Romhány G., Niedermann P., Szabényi G.: Szén nanocső/szénszál erősítésű hibrid kompozit rétegekőzi I. törési módú fárasztóvizsgálata. *Műanyag és Gumi*, **48**, 436-440 (2011).

Konferencia kiadványok

- [8] Niedermann P.: The effect of carbon nanotube filling on the interlaminar mechanical properties of carbon fiber reinforced hybrid composites. in 'Gépészet 2010: Proceedings of the Seventh Conference on Mechanical Engineering. Budapest, Magyarország' 897-902 (2010).
- [9] Romhány G., Niedermann P., Szabéni G.: Mechanical properties of MWCNT/fiber reinforced hybrid composites. in 'International Conference on Technical Textiles and Nonwovens. New Delhi, India' 1-8 (2008).

Egyéb publikációk

- [10] Niedermann P., Szabéni G., Toldy A.: Natural fiber reinforced bio-based epoxy resin composites developed for aeronautical applications. in 'Modification, Degradation and Stabilisation of Polymers (MoDeSt). Prague, Czech Republic' (2012).
- [11] Szolnoki B., Rapi Zs., Niedermann P., Toldy A., Bakó P., Marosi Gy.: Égégátolt epoxigyanta prekursorok szintézise megújuló nyersanyagforrásból. in 'MTA Műanyag és Természetes Polimerek Munkabizottsági Ülés. Budapest, Hungary' (2012).
- [12] Szolnoki B., Bodzay B., Rapi Zs., Bakó P., Toldy A., Niedermann P., Marosi Gy.: Flame retardant epoxy resins from renewable sources. 14th European meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials (FRPM13). Lille, France' (2013).
- [13] Szolnoki B., Budai D., Niedermann P., Konrád P., Rapi Zs., Bakó P., Bodzay B., Toldy A., Marosi Gy.: Flame retardancy and mechanical properties of sugar-based high-tech epoxy resins. in 'International Conference on Bio-Friendly Polymers and Polymer Additives (BPPA). Budapest, Hungary' (2014).
- [14] Niedermann P., Toldy A., Szabéni G.: Cukoralapú epoxigyanta kompozitok fejlesztése high-tech ipari alkalmazásokhoz. in 'MTA Szál- és Kompozittechnológiai Tudományos Bizottsági Ülés. Budapest, Hungary' (2014).
- [15] Niedermann P., Toldy A.: Mechanical properties of novel glucose based epoxy resin/jute biocomposites. in '2nd International Conference on Bio-based Polymers and Composites (BiPoCo). Visegrád, Hungary' (2014).