



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Gépészmérnöki Kar

Polimertechnika Tanszék

Nanostrukturált polimer mátrixú kompozitok fejlesztése

PhD értekezés téziszfüzete

Készítette: Turcsán Tamás

okleveles gépészmérnök

Témavezető: Dr. Mészáros László

egyetemi docens

Budapest, 2017

Az értekezés bírálata és a védésről készült jegyzőkönyv
a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Gépészmérnöki Karának
Dékáni Hivatalában tekinthető meg

1. Bevezetés, az értekezés célja

A XXI. században a technológia fejlődése megköveteli a mesterséges mérnöki anyagok teljesítőképességének növekedését. A mérnökök által megtervezett konstrukciók kialakításának és teherbíró képességének a felhasznált anyagok tulajdonságai szabnak határt. A gépészeti tervezők eszköztárát nagymértékben szélesítik a napjainkban is folyamatosan fejlődő kompozit anyagok, amelyek alkalmazásával egyes szerkezetek, berendezések nagyobb hatékonysággal üzemelhetnek. Ebből a szempontból kiemelkedően fontos szerepe van a polimer kompozit szerkezeti anyagoknak, amelyek olyan összetett rendszerek, amelyekben az egyik fázis, az erősítőanyag, amely felelős a mechanikai terhelések felvételéért, a másik fázis pedig a befoglaló anyag, vagy más néven mátrix. Ez utóbbi fő feladata a megfelelő terheléeloszlás megvalósítása, illetve az erősítőanyag (pl.: szálak vagy részecskék) külső behatásoktól való védelme. Ezeket az anyagokat kiváló mechanikai tulajdonságaikon túl viszonylag kis sűrűség jellemezi, így használatuk révén csökkenhet egy adott szerkezet önsúlya. Ez a tömegcsökkenés jelentős energia-megtakarítással járhat a közlekedés szinte mindegyik ágazatában.

Az autó- és repülőgépiparban, valamint a sportszergyártásban gyakran alkalmazott szén, üveg, vagy bazaltszálakkal erősített, hőre nem lágyuló mátrixú polimer kompozitok kimagaslóan jó sűrűség-mechanikai teljesítőképességgel rendelkeznek, azonban szívósság terén elmaradnak hőre lágyuló polimerek és számos képlékenyen alakítható fémhez mérten, rideg tönkremenetel jellemezi őket. A nagyteljesítményű polimer kompozitok terén a kiváló szilárdsági tulajdonságok mellett a szívósság fokozása és a nagyobb energiaelnyelő képesség elérése a kutatók egyik legnagyobb feladata.

A nagyteljesítményű polimer kompozitok szívósságát jelentős mértékben a befoglaló anyag tulajdonságai határozzák meg, így a fejlesztés ésszerű iránya lehet egy korábbiaknál nagyobb mechanikai energiaelnyelő képességgel rendelkező mátrixanyag létrehozása, amely emellett a hasonló anyagokhoz mérten jó szilárdsági tulajdonságait is megtartja. Ennek a célnak az elérése érdekében kifejezetten alkalmas lehet a mátrix mikro-, illetve nanoszintű strukturáltságának módosítása, amelynek eredményeként a kritikus helyeken a repedések keletkezése és terjedése gátolt, így nő az anyag repedésterjedéssel szembeni ellenálló képessége, azaz szívóssága.

A mikro-, illetve nanostrukturált szerkezet létrehozása többféle módszerrel is elérhető, egyik ezek közül az egymással nem elegyedő polimer anyagokból álló keverék, azaz hibrid mátrixanyagok képzése. Ez esetben a cél a anyag elkeveredésének olyan irányú

befolyásolása, hogy lehetővé váljon egy különleges szerkezetű, az összetevők szinergikus együttműködését megvalósító, új anyagkombináció létrehozása, amely akár nanométeres mérettartományba eső fázis-struktúrával is rendelkezhet. Ezt el lehet érni különböző termoplasztikus polimerek, illetve eltérő típusú polimer műgyanták társításával is. Kedvező esetben az alkotók keveréke olyan fázisszerkezettel rendelkezik, amelyben a két fázis rendkívül nagy felületen kapcsolódik egymáshoz (általában másodrendű kötések révén). Mindezek összességében megnövekedett szívósságot és impulzusszerű, dinamikus behatásokkal szembeni ellenállóságot biztosíthatnak a keverék és ezáltal a belőle képzett kompozit anyag számára is.

Kutatásom során egymással nem elegyedő polimer gyantákból képzett, nanoméretű fázis-struktúrával rendelkező, sűrűn térhálós duromer mátrixú kompozitok kifejlesztését és viselkedésük elemzését tűztem ki célul. A nanoméretű struktúra által kínált előnyös tulajdonságokat kihasználva célom elemezni és fokozni e kompozitok ciklikus igénybevételekkel szembeni ellenálló képességét, így hatékonyabb és biztonságosabb kompozit anyagokat létrehozni.

2. A szakirodalom kritikai elemzése, célkitűzések

Az irodalmi áttekintés során szembeötlő volt, hogy a hőre lágyuló polimerek által kialakított keverékek és ezek kompozitjainak vizsgálatához, minősítéséhez és modellezéséhez sokkal több szakirodalmi közlemény kapcsolódik, mint a hőre nem lágyuló polimer kompozitokhoz. Különösképp igaz ez a sűrűn térhálós duromerekre és azok kompozitjaira. A polimer gyanták által létrehozott, nanostrukturált, ún. egymásba hatoló hálószerkezetű anyagok morfológiai minősítése számos publikációban szerepelt, de az ilyen típusú keverékekből képzett, töltött rendszerek, illetve kompozit anyagok mechanikai és morfológiai vizsgálata, valamint minősítése kevésbé kutatott terület. Az említett területben rejlő lehetőségek a különböző hibridgyanták struktúrájából fakadó szinergikus hatások következtében kedvezően befolyásolhatják a kompozitok szívósságát, illetve ciklikus igénybevételekre adott válaszreakciójukat is.

Kutatásom során természetesen felhasználok a korábbi munkák nyomán született termodinamikai, morfológiai és tönkremeneteli módokhoz kapcsolódó modelleket, amelyek hozzásegíthetnek nagy szívósságú, ugyanakkor kiváló szilárdságú kompozitok létrehozásához. Az elkészítendő hibrid rendszerek képzésénél az iparban jelenleg legnagyobb mennyiségben használt műgyantákat: epoxigyantát (EP), valamint vinilészter

(VE) és telítetlen poliészter (UP) gyantát kívánok használni. Az EP gyanta alkalmazását jó mechanikai tulajdonságai, a VE gyantáét viszonylag jó vegyszerállósága, az UP gyantáét pedig széleskörű alkalmazása és nem utolsósorban kedvező árfekvése indokolja. Mindhárom gyanta, ezzel együtt a belőlük képezhető, mindhárom kétalkotós rendszerrel kapcsolatban születtek már publikációk, amelyek elemezték a kialakult fázisszerkezetet, azonban kompozit mátrixanyagként való alkalmazásukkal kevés kutatás foglalkozott. Főként igaz ez a szénszál és hibrid erősítésű rendszerekre. A hosszú, a kompozit szerkezetekben gyakorlatilag végtelennek tekintett szálak, illetve az ezekből képzett kelmék és szövetek segítségével létrehozott szerkezetek gyártása napjainkban a kompozit ipar egyik legnagyobb volumenű ágazata. Ebből kiindulva kézenfekvő lehet a hibridgyanták által kínált mátrixanyagot végtelen szákkal erősített struktúrákban alkalmazni. Kutatásom során ezt tervezem tanulmányozni szénszálak és szén-üvegszálak hibrid erősítőrendszerek, valamint különböző gyantakombinációk felhasználásával.

A munkám során a fázisszétválással létrejövő struktúrák hatását igyekszek feltárni a sűrűn térhálós polimer gyanták, illetve a belőlük előállított a szálak erősítésű kompozitok morfológiai szerkezetére és kvázi-statisztikus, valamint fárasztó jellegű mechanikai igénybevétellel szemben mutatott válaszreakcióira. A kapott eredményekből olyan következtetéseket szeretnék levonni, amelyek a későbbiekben segíthetik a hasonló struktúrájú anyagok tulajdonságainak leírására.

A fent leírtak alapján célkitűzéseim a következő pontokba szedhetők:

1. Kétalkotós hibrid polimer gyantarendszerek esetén a kialakult fázisszerkezet és a mechanikai tulajdonságok (elsősorban a szívósság és a szilárdság) közötti összefüggések meghatározása.
2. Hosszúszálak kompozitokban hibrid gyanta mátrix alkalmazása révén elérhető, jelentős szilárdságcsökkenést nem okozó szívósságnövekedés elérésének vizsgálata, a hibrid mátrixanyag fázisstruktúrájában rejlő lehetőségek felhasználásával.
3. Hibrid gyantamátrixú hosszúszálak kompozitok ciklikus fárasztó igénybevételekre adott válaszána vizsgálata és elemzése, mindezekből következtetés levonása a javasolt alkalmazási területekre.

3. Felhasznált anyagok, alkalmazott eszközök és módszerek

Felhasznált anyagok

A gyantakeverékek előállításához felhasznált anyagtípusok kiválasztásában döntő szerepet játszott az, hogy a szakirodalom szerint ezeket már sikerrel alkalmazták nanostrukturált rendszerek előállítására. Az alkalmazott epoxi komponens az ER 1010 márkanévű (IpoX Chemicals), biszfenol-A-diglicidil-éter kémiai összetételű gyanta volt. A választás oka, hogy a DGEBA a napjainkban az egyik legnagyobb mennyiségben alkalmazott epoxi csoporttal rendelkező vegyület. A DGEBA gyantához az EH 2293 (IpoX Chemicals) cikloalifás izoforon-diamin összetételű, amin típusú térhálósítót alkalmaztam. A térhálósító anyagok közül a választás azért esett az amin típusú anyagra, mert ezt a szakirodalomban gyakran használnak hibrid rendszerek létrehozására. Ezek közül az IPD választását az indokolja a hosszabb molekulájú aminokkal szemben, hogy az ennek nyomán keletkező szerkezet viszonylag ridegebb viselkedést mutathat, amelyet a hibridizáció során kialakuló fázisszerkezet vélhetően jobban ellensúlyozza majd. Az epoxigyantát az amin típusú térhálósítóval a reagáló csoportok sztöchiometriai arányában kevertem el

A keverékgyanták további alkotója az AME 6000 T35 (Ashland Composite Polymers) biszfenol-A-metakrilát vinilészter (VE) gyanta volt, amely 35 m% sztírolt tartalmazott. A VE komponens típusának kiválasztásakor az volt a döntő szempont, hogy hasonló anyagokkal a szakirodalmi előzményekben sikeresen állítottak elő nanostrukturált fázisszerkezetet.

A keverékek további alkotója volt a DISTITRON 5119 ESX20ZQ (Polynt S.p.A.) orto-ftálsav alapú, 40 m% sztírol tartalmú, telítetlen poliészter gyanta. Ennek választását az indokolja, hogy ez az egyik legegyszerűbb kémiai felépítésű és napjainkban legnagyobb mennyiségben alkalmazott UP gyanta, amelynek kedvező az ára is.

A poliészter és a vinilészter gyanták térhálósításához MEKP-LA-3 (Peroxide Chemicals Ltd.) típusú, diizobutil-ftalátban oldott metil-etil-eton-peroxid vegyi összetételű iniciátort alkalmaztam.

A kompozitok létrehozásánál során a szénszál erősítőanyag alkalmazásának célja a nagyteljesítményű kompozitban való alkalmazhatóság vizsgálata, míg a hibrid szén- és üvegszálakat tartalmazó erősítőanyag használatával a szén-üveg határfelületen való viselkedésének tanulmányozása volt. A szénszál erősítésű kompozitok előállításához

erősítőanyagként PX35 UD 300 (Zoltek Zrt) típusú, 309 g/m² névleges fajlagos tömeggel rendelkező, unidirekcionális (UD) szénszálás kelmét (CF) használtam fel.

A hibrid erősítőanyagú kompozitok esetében az UD CF mellett alkalmazott WR 482/31 (Owens Corning Fiberglass Sprl) üvegszálás (GF) UD kelme 482 g/m² fajlagos tömegű volt. Az alkalmazott CF és GF erősítőkelme között jelentős fajlagos tömegkülönbség van. Mivel ez esetben a CF/GF határfelületen mutatott viselkedést kívántam tanulmányozni ennek nincs különösebb negatív következménye, azonban hibrid erősítőanyagú kompozitok rétegszerkezetével kompenzáltam az említett különbséget.

Az alkalmazott gyantakeverékek és kompozitok előállítás

Munkám során a három különböző kétalkotós hibrid gyantarendszer (EP/VE, EP/UP és UP/VE) 75/25, 50/50 és 25/75 tömegarányú keverékeit vizsgáltam. Ezek előállítására két különböző módszert alkalmaztam, amelyeknél a különbség az összetevők elegyítési sorrendjében és a keverési valamint pihentetési időkben volt.

Az első módszernél (gyantamintáknál #1, kompozitoknál „A”), amelyet a szakirodalomban szimultán módszerként említnek, figyelembe vettem a korábbi kutatások tapasztalatait. Az eljárás során a keveréket alkotó gyanták térhálósodása párhuzamosan zajlik le.

A második módszert (gyantamintáknál #2, kompozitoknál „B”) a szakirodalomban ritkábban előforduló szekvenciális előállítási módszer alapján fejlesztettem ki. Az eljárás során a keveréket alkotó gyanták térhálósodása időben eltolva megy végbe. Jelen esetben az egyik komponens nem teljesen térhálós, hanem előtérhálósított formában van mikor a második reakció megindul.

A vizsgált kompozit anyagokat kézi laminálással állítottam elő, amihez a fektetett UD kelméket hat minden esetben azonos irányú [0₆] rétegben használtam fel. Hibrid erősítőanyag alkalmazásakor a hat réteg erősítőanyagot azonos szálirányban, két réteg szén- (CF), két réteg üveg- (GF), majd ismét két réteg szén kelme sorrendben fektettem le [0₂^{CF}/0₂^{GF}]_s. A kompozit lapokat az impregnálást követően Zwick Z050 terhelő berendezés segítségével, sík felületű acél szerszámlapok között, préskeret segítségével nyomtam össze, ezzel csökkentve a lapok vastagságának ingadozását.

A kompozitok előállítására nem minden vizsgált hibrid gyantát használtam fel. Ennek oka az, azok mechanikai vizsgálata alapján a VE/UP gyanták szilárdsága indokolta, hogy nagy teljesítményű CF erősítésű kompozitokban vizsgáljam a teljes előállított

fázisstartományt. Az EP/UP és az EP/VE gyanták szilárdsága nem volt kiemelkedő a referenciákhoz mérten, ugyanakkor növelt szívóssággal rendelkeztek, ezért ezek közül kiválasztottam az 50/50 #1 és #2 keveréket, amelyeket CF és CF/GF-el is erősítettem. A adott fázisarányok kiválasztásának okai az EP/UP esetében a kiváló szívósság, EP/VE esetén pedig a #1 és #2 keverékek közti mechanikai tulajdonág különbség volt, amelyeket kompozitban is tanulmányozni kívántam.

Alkalmazott eszközök, kísérleti módszerek

A gyanták és gyantakeverékek összetételének pontos kiméréséhez RADWAG WXD 200/2000 típusú, 0,01 g mérési pontosságú digitális mérleget használtam 0-200 g mérési tartományban. A keverést IKA RW-16 típusú szárás keverővel és 29 mm átmérőjű Appleton Woods ST3056 típusú keverőfejjel végeztem el 240 1/perc fordulatszámon, amelyet előkísérletek során határoztam meg a leghatékonyabb keverés elérésére. A gyantakísérletek során a mintákat $80 \times 160 \times 4 \text{ mm}^3$ hasznos térfogatú üreggel rendelkező öntőszerszám segítségével állítottam elő. A szerszám $80 \times 160 \text{ mm}^2$ -es oldalát vízszintes helyzetben tartva végeztem el az üregek feltöltését, majd ebben a helyzetben két síküveglap közé szorítottam szorítófogók segítségével. A szerszámot vízszintes, zárt helyzetben tartottam szobahőmérsékleten 24 óra hosszúig. Az elkészült lapokból gyémánttárcsás vágógép segítségével munkáltam ki a téglatest alakú, $10 \times 4 \text{ mm}$ névleges keresztmetszetű próbatesteket.

A vizsgálandó mintákat a szilikon szerszámba való öntést, valamint a laminálást és préselést követően, huszonnégy óra elteltével, utótérhálósítás céljából hőkezelésnek vettem alá. A hőkezelést Heraeus UT20 típusú laboratóriumi légcirkulációs szárítószekrényben végeztem el 80°C hőmérsékleten, négy óra időtartammal. A hőkezelési hőmérsékletet az UP komponens gyári adatlapon szereplő névleges üveges átmeneti hőmérséklete ($\sim 70^\circ\text{C}$) fölött választottam meg, a végleges hőmérsékletet és időtartamot a gyantakeverékeken végzett előkísérletek alapján pontosítottam.

A préselést követően a kompozit laminátokat utótérhálósítás céljából, a gyanta mintákhoz hasonlóan hőkezelttem. A hőkezelést Heraeus UT20 típusú laboratóriumi légcirkulációs szárítószekrényben végeztem el 80°C hőmérsékleten, négy óra időtartammal. A hőkezelés időtartama alatt a kompozit lapok két, megfelelő méretű sík acéllap között voltak tárolva, így kerültem el azok esetleges deformációját a hőkezelés során.

A préselt és hőkezelt kompozit lapokból a próbatesteket gyémánttárcsás vágógép segítségével, száliránnyal párhuzamos (0° -os) és arra merőleges (90° -os) irányban is kimunkáltam. A vágás során lézeres irányzékot alkalmaztam.

Az előállított gyantamintákon végrehajtott differenciális pásztázó kalorimetria (DSC), és modulált differenciális pásztázó kalorimetria (MDSC) vizsgálatokat egy TA Instruments DSC Q2000 típusú berendezés segítségével végeztem, az MSZ EN ISO 11357-5:2014 szabványnak megfelelően. A hőmérsékletváltoztatás gyantakeverékek (*in situ*) térhálósodási vizsgálata során $10^\circ\text{C}/\text{perc}$ fűtési és minimum $10^\circ\text{C}/\text{perc}$ hűtési sebességgel történt, fűt/hűt/fűt ciklusban. A térhálós mintákon végzett, modulált esetben a hőmérséklet $3^\circ\text{C}/\text{perc} \pm 0,5^\circ\text{C}$ amplitúdójú, 1 perces ciklusidejű szinuszos függvény szerint változott 30 és 250°C közötti tartományban, inert ($50\text{ ml}/\text{min}$, N_2) légkörben. Mindegyik anyag esetén három mintát vizsgáltam, amelyek tömege 8 - 10 mg között volt. Az eredmények kiértékelése során TA Instruments Universal Analysis 2000 szoftvert használtam fel.

A gyantakísérletek során a szilikon szerszámban előállított lapokból kivágott ($10 \times 4 \times 55\text{ mm}$ befoglaló méretű) gyanta próbatesteken szerkezeti elemzés céljából dinamikus mechanikai vizsgálatot (DMA) végeztem, ISO 6721-1:2011 szabványnak megfelelően. A méréseket TA Instruments DMA Q800 típusú dinamikus mechanikai analizátoron végeztem, a hőmérséklet hatását vizsgálva, 20°C és 160°C közötti hőmérséklettartományban, $2^\circ\text{C}/\text{perc}$ fűtési sebességgel, 1 Hz frekvenciájú tiszta szinuszos elmozdulás gerjesztést használva, $5\text{ }\mu\text{m}$ minimális lehajlással és $15\text{ }\mu\text{m}$ amplitúdóval, 50 mm -es támaszközű hárompontos hajlítási terhelés alkalmazása mellett.

A kisszögű neutronszórás (small angle neutron scattering, SANS) a müncheni Heinz Maier-Leibnitz Zentrum FMR2 kutatóreaktoránál üzemelő KWS-1 kisszögű diffraktométeren történt. A szobahőmérsékleten, levegő légkörben végrehajtott mérések során a hideg neutronok hullámhossza 5 \AA , a minta-detektorok távolsága 8 és 20 m volt. A vizsgált minták névleges mérete $10 \times 1 \times 20\text{ mm}$ volt, amelyeket a DMA vizsgálathoz fel nem használt próbatestekből csiszolással állítottam elő.

A Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) Bruker TENSOR 37 típusú berendezésen, gyémánt vizsgálókristály felhasználásával, a próbatestek rideg töretfelületét pásztázva végeztem, gyengített teljes reflexiós (attenuated total reflectance, ATR) módban, közép infra tartományban, 400 és 4000 cm^{-1} közötti hullámszám spektrumban, 16 darab pásztázást alkalmazva mind a vizsgált minta, mind a háttér felvételekor.

Az atomerő mikroszkópi (atomic force microscopy, AFM) vizsgálatokat Nanosurf Flex AFM 5 készüléken végeztem, tapogató (tapping) üzemmódban. A szükséges minták előkészítése Struers LaborPol-5 típusú polírozó berendezés segítségével történt, több lépcsőben polírozó lapokkal, végül 1 µm-es szuszpenziós polírozással. A polírozott mintákat Sonorex Super RK31 típusú ultrahangos rázató kádban desztillált víz közegben 30 percig tisztítottam. A fáziskontraszt módban készült felvételek elkészítése során a felhasznált Tap190Al-G típusú vizsgálótű szabad lengéséhez tartozó frekvencia hozzávetőlegesen 155,6 kHz volt, a pásztázás során 1024 x 1024 pixeles képek készültek soronként 1 másodperces pásztázási idővel.

A gyantamintákon végzett felületi keménységmérést Zwick Roell HO4 3150 típusú berendezéssel hajtottam végre, az egyes minták felületén 20 különböző pontot vizsgálva, azok keménységértékét ShoreD skálán értelmezve.

A gyanta és a kompozit próbatesteken a hárompontos hajlítóvizsgálatot Zwick Z020 típusú, számítógép vezérlésű univerzális terhelőgépen végeztem. A gyantaminták esetén MSZ EN ISO 178:2013, kompozit próbatesteknél az MSZ EN ISO 14125:2011 szabványnak megfelelő módon, szobahőmérsékleten. A hajlítóvizsgálathoz 4 x 10 x 80 mm befoglaló méretű próbatesteket alkalmaztam a gyantaminták esetén és 15 x 2 x 100 mm névleges méretű próbatesteket a kompozitok esetén. Az előállított mintákból minden esetben minimum 5-5 próbatestet vizsgáltam (kompozitok esetén 0 és 90°-ban is), amelyeket 2 mm/perc sebességgel, gyantaminták esetén 64 mm-es, kompozitok esetén 80 mm-es alátámasztási távolság mellett. A hajlító rugalmassági modulust és a lehajlásokat a terhelőgép keresztfejének elmozdulásából számítottam ki.

A Charpy-féle ütvehajlító vizsgálatokat az MSZ EN ISO 179-2:2012 szabvány alapján végeztem CEAST Resil Impactor Junior ütőművön, 62 mm-es alátámasztási távolság mellett, szobahőmérsékleten, anyagonként 5-5 minta vizsgálatával (kompozitok esetén a lapokra merőlegesen, 0 és 90°-ban is). Az alkalmazott üténergia gyantaminták esetén 2 J, kompozitok esetén 15 J volt, előbbinél 2,9 m/s, utóbbinál 3,7 m/s maximális vizsgálati sebesség mellett. Az adatrögzítés során DAS 8000 adatfeldolgozó egységet alkalmaztam. A kompozitok duktilitási indexét (DI) a teljes töréshez tartozó és a vizsgálat során regisztrálható maximális erőhatásig befektetett energiamennyiség hányadosaként értelmeztem.

A rétegeközi nyíróvizsgálatokat (ILSS) ASTM D3846:08(2015) szabványnak megfelelően végeztem el, nyomó terhelést alkalmazva, a szabvány által előírt

paraméterekkel rendelkező próbatesteken, amelyeket a kompozit lapokból azok leghosszabb oldalát nézve száliránnyal megegyező (0° -os) és arra merőleges (90° -os) irányban is kimunkáltam. Anyagonként és szálirányonként minimum 5-5 mintát vizsgáltam, ezeken gyémánttárcsás vágógéppel a laminátok középsíkjáig terjedő bemetszéseket ejtettem, hogy annak középső (szimmetria) síkjában jöjjön létre a tönkremenetel. A vizsgálatot Zwick Z020 típusú univerzális számítógép vezérlésű terhelőgépen végeztem, 1,3 mm/perc terhelési sebességgel, szobahőmérsékleten, a kihajlást megakadályozó tartókeret alkalmazása mellett.

A fárasztóvizsgálatokat Instron 8872 típusú számítógép vezérlésű univerzális terhelőgépen végeztem ISO 13003:2003 szabványnak megfelelően, szobahőmérsékleten, erő vezérelt hárompontos hajlítás elrendezés mellett, lüktető jellegű terhelés mellett, 80 mm-es alátámasztási távolsággal, és 10 Hz-es terhelési frekvenciával. A ciklusok során felépülő maximális terhelés három különböző szinten (load factor, LF), a statikus hárompontos hajlító vizsgálatoknál kapott átlagos hajlítószilárdság értékek 85-, 90- és 95%-ának megfelelően került meghatározásra, a legkisebb és a legnagyobb feszültség hányadosa (stress ratio, R_{OS}) 0,1 volt. A vizsgálatokhoz 15 x 4 x 100 mm névleges méretű 0° -os szálirányú mintákat vizsgáltam, legalább 15 darabot anyagtípusonként és terhelési szintenként.

4. Összefoglalás

Kutatásom során epoxi (EP), telítetlen poliészter (UP) és vinilészter (VE) polimer műgyantákból képzett keverékeket hoztam létre két különböző, egy szimultán (#1) és egy szekvenciális (#2) előállítási módszerrel. A gyantakeverékekből szén- és üvegszálakkal erősített polimer mátrixú kompozitokat állítottam elő és vizsgáltam mind a keverékgyanták, mind az azok felhasználásával létrehozott kompozitok tulajdonságait.

A munka első fázisában vizsgáltam az anyagkombinációk és a fázisarány, valamint az előállítási módszer hatását a polimer keverékek szételegyedésének mértékére. A vizsgált mintákat három különböző anyagkombinációt (EP/VE, EP/UP és VE/UP) alkalmazva 75/25, 50/50 és 25/75 tömegarányok mellett állítottam elő. A fázisarányok megválasztását termodinamikai számításokkal támasztottam alá. A gyantaminták térhálósodása közben végzett differenciál pásztázó kalorimetriai (DSC) vizsgálatok segítségével kimutattam, hogy a komponensek reakciói közti idő- és sebességbeli különbségek befolyásolhatják a reakció indukálta fázisszeparációt, ezáltal a kialakuló fázisszerkezetet. A térhálós állapotú gyantamintákon végzett DSC vizsgálatokból kiderült, hogy a három különböző anyagpárosítás különböző mértékű szételegyedést mutat, amelyek más-más nagyságú

(tömegű), a két anyagot összekapcsoló határfázist okoznak. Az EP/UP keverékek esetén igen nagy kiterjedésű határfázis volt mérhető, ami finom fázisstruktúrát eredményezett, míg az EP/VE kombináció szételegyedése viszonylag nagymértékű volt. A VE/UP rendszer az említett két keverékcsoport között helyezkedett el a határfázis tömegét tekintve. A gyantamintákon végzett dinamikus mechanikai analízis (DMA) segítségével kimutattam, hogy a fázisszétválás egyik vizsgált gyantakeverék esetén sem érte el azt a szintet, hogy mechanikai tekintetben két külön anyagként viselkedett volna, minden esetben egyetlen üveges átmeneti hőmérséklet (T_g) volt regisztrálható. A kisszögű neutronszórás és az atomerő mikroszkópi vizsgálatok által kapott információk alapján elmondható, hogy az előállított hibridgyanta rendszerekben nanométeres nagyságrendű fázisstruktúra jött létre. A DMA vizsgálatoknál az EP/UP és a VE/UP keverékek tárolási modulusai meghaladták a referencia anyagok értékeit, ennek okai között említhető a két fázis közötti interakcióból fakadó antiplasztizáló hatás, valamint a két gyanta között kialakuló hidrogénhidás kötések. Ez utóbbit Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiával igazoltam, azonban ennek csekély mértéke miatt a modulus növekmény az antiplasztizáló hatásnak betudható.

A második munkaszakaszban az anyagpárosítások, a fázisarány és az előállítási módszer hatását vizsgáltam a létrehozott hibrid gyantakeverékek mechanikai tulajdonságaira. A felületi keménységmérés eredményei azt mutatták, hogy a VE/UP hibridgyantáknak a VE és UP referencia mintáknál nagyobb a keménységük, a többi vizsgált anyagpárosításhoz tartozó minták a referenciák értékei közé eső keménységgel rendelkeztek. Ez a trend megállapítható volt a gyantamintákon végzett hárompontos hajlítóvizsgálatok esetén is, ahol azonban a próbatestek tönkremeneteléhez szükséges hajlítási munka tekintetében az EP/UP és a VE/UP gyantapárosítás is pozitív hibridhatást mutatott. A hajlítási munka növekménye egyrészt a kialakult finom fázisstruktúrának, másrészt a komponensek közti interakciónak (hidrogénhidás kötés, antiplasztizáló hatás) tulajdonítható. Az anyag szívósságát jól mutató Charpy-féle ütvehajlító vizsgálatok esetén kevés kivételtől eltekintve minden hibrid anyag nagyobb ütőszilárdság értéket mutatott, mint a referencia anyagok. Ez azt jelenti, hogy a kialakult finom fázisstruktúra ez esetben nem volt negatív hatással az anyagok szilárdságára és modulusára, azonban képes volt fokozni azok szívósságát. A vizsgált gyantakeverékek tekintetében mind az #1, mind a #2 előállítási módszer alkalmas megfelelő szilárdságú kompozit mátrixanyag létrehozására. A fázisarány tekintetében az mondható el, hogy a létrehozott mátrixanyagok mechanikai tulajdonságainak szempontjából az 50/50 arányú keverékek eredményei a legkedvezőbbek az EP/VE és az EP/UP anyagkombinációknál. A VE/UP keverékek mindhárom alkalmazott fázisarány

mellett jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkeztek, ezért érdemes vizsgálni kompozitban való viselkedésüket.

Az elvégzett munka harmadik szakaszában három különböző fázisarány (75/25, 50/50 és 25/75) mellett, két különböző módszer (#1 és #2) segítségével létrehozott VE/UP keveréket felhasználva unidirekcionális (UD) szénszálal erősítőanyagú kompozitokat állítottam elő a fázisarány hatásainak vizsgálata érdekében. Emellett a gyantavizsgálatok során kiválasztott 50/50 fázisarányú (#1 és #2 módszer segítségével létrehozott) EP/VE és EP/UP keverék felhasználásával UD hibrid szén/üveg (CF/GF) erősítőanyaggal rendelkező kompozit anyagokat állítottam elő a gyantakeverékek CF/GF fázishatáron való viselkedésének elemzése érdekében. Referenciaként EP/VE és EP/UP hibridek felhasználásával hasonló mátrixú, UD CF erősítőanyagú kompozitokat is létrehoztam. Az előállított anyagok kvázi-statisztikus mechanikai és ütővizsgálatok során mérhető tulajdonságait mind szál- (0°), mind arra merőleges irányban (90°) részletesen vizsgáltam. A 0° -s terhelési eset segítségével a szál-mátrix kapcsolat és a kompozit teljesítőképességére, míg a 90° -os terhelési eset segítségével a gyanta repedésterjedéssel szembeni ellenálló képességére lehet következtetni. A VE/UP mátrixú kompozitok vizsgálata alapján elmondható, hogy a 75 és 50 m% VE-t tartalmazó mátrixanyaggal ellátott kompozitok mind hajlító-, mind ütő-, mind rétegeközi nyírószilárdságban nagyobb értékkel rendelkeztek, mint a referenciaként szolgáló VE és UP mátrixú, azonos erősítőanyagot tartalmazó minták. Az ütő-, valamint a rétegeközi nyírószilárdságra ez igaz az alkalmazott terhelés irányától függetlenül is. Az alkalmazott keverékképzési módszerek közül a szimultán és a szekvenciális eljárás is alkalmas kompozit mátrixanyag előállítására, közöttük jelentős mechanikai tulajdonságbéli különbség nem volt tapasztalható. A két módszer közül technikailag egyszerűbb a szimultán keverékképzés, ezért ipari felhasználásra alkalmasabbnak mutatkozik. A CF és CF/GF erősítőanyagú kompozitok eredményei alapján elmondható, hogy az EP/VE hibrid mátrix mindkét erősítőanyag típusal jól együtt tudott működni, így a 0° -os terhelési esetben mind hajlító-, mind rétegeközi nyíró, mind ütőszilárdság terén növekményt okozott az EP és VE mátrixú referencia mintákhoz képest. Az EP/UP hibrid mátrix elsősorban szívósság és duktilitás terén, azaz a 90° -os terhelési esetben mutatott növekményt a referenciákhoz képest. Mindez visszavezethető a hibrid gyantákban kialakult fázisstruktúrára. Kompozit mátrixanyagként alkalmazva a finomabb struktúrával rendelkező EP/UP elsősorban a szívósság, míg a nagyobb doménmérettel rendelkező EP/VE és VE/UP hibridek elsősorban a szilárdságban múltak felül a referencia mintákat. Az EP/VE és EP/UP mátrixú kompozitokon végzett ciklikus fárasztóvizsgálatok azt mutatták, hogy 0,85 és 0,90-es terhelési szint mellett mind

az EP/VE, mind az EP/UP hibrid mátrix jelentős élettartam növekményt tudott felmutatni a referencia mintákhoz képest. Ez az állítás igaz az EP/VE hibridekre CF/GF erősítőanyag esetén is. Ezek alapján elmondható, hogy megfelelően kiválasztott anyagpárosítás esetén a finom, nano mérettartományba eső fázisstruktúrával rendelkező hibridgyanták alkalmazása növeli a szálal erősítésű kompozitok szilárdságát és szívósságát is, amely hatások együttesen tartósabb és biztonságosabb szerkezeti anyagokat eredményeznek.

Az említett kedvező mechanikai tulajdonságokon felül a hibrid gyantarendszerek felhasználása mellett szól az, hogy a keverékekben kisebb bekerülési költségű gyantát (pl.: UP-t) alkalmazva a szilárdság és a szívósság jó szinten tartása mellett jelentős költségcsökkentés is elérhető a drágább EP, vagy VE gyantához mérten. A gazdaságossági megfontolások mellett érdemes megemlíteni, hogy a VE és UP gyanta EP-vel való hibridizációja nyomán kisebb sztirol emissziójú gyantákat alkalmazunk, amelyek a kompozit gyártása során kisebb egészségügyi kockázatot jelentenek.

Tézisek

- 1. Tézis:** Kétalkotós, (biszfenol-A-diglicidil-éter alapú) epoxi/(ftálsav alapú) telítetlen poliészter és (biszfenol-A-biszmetakrilát alapú) vinilészter/(orto-ftálsav alapú) telítetlen poliészter hibrid gyantarendszerek előállítása abban az esetben eredményezheti a legnagyobb mértékű szilárdság és (törési munkában megnyilvánuló) szívósság növekményt a referencia mintákhoz képest, ha a térhálósodás nyomán létrejövő fázisszerkezetben található határfázis tömege a rendszert alkotó két másik fázis tömegével összemérhető (egy nagyságrendben található). Ennek oka, hogy a határfázis kiváló kapcsolatot biztosít az alkotók között, valamint ez a fázisstruktúra kedvez a hibrid gyantában kialakuló antiplasztizáló hatásnak is.
- 2. Tézis:** Biszfenol-A-metakrilát alapú vinilészter (VE) és ftálsav alapú telítetlen poliészter (UP) polimer gyanták hibridizációjával olyan gyantakeverék hozható létre, amely nagyobb hajlítoszilárdsággal és hajlítási munkával rendelkezik, mint a keverék VE és UP komponense. Ennek oka az, hogy a VE/UP keverékben nanostrukturált fázisszerkezet jön létre, amely elősegíti a két komponens együttműködését és amelyben hidrogénhidas kötések is megtalálhatóak a két alkotó között [1].

- 3. Tézis:** Biszfenol-A-diglicidil-éter alapú epoxi (EP), biszfenol-A-metakrilát alapú vinilészter (VE), és ftálsav alapú telítetlen poliészter (UP) felhasználásával képzett EP/VE, EP/UP és VE/UP hibrid polimer gyantarendszerek alkalmazásával jelentős, 5-20% mértékben fokozható szén-, és üvegszálal erősítőanyagú kompozitok esetén a rétegek közötti nyírószilárdág. A jelenség oka, hogy a hibrid gyantarendszerek duktilisabban viselkednek a referencia mintákhoz képest, amely gátolja a repedések terjedését az anyagban, így növeli a folyamat energiaigényét [2-4].
- 4. Tézis:** Biszfenol-A-diglicidil-éter alapú epoxi (EP) és biszfenol-A-metakrilát típusú vinilészter (VE) polimer gyantákból képzett 1:1 tömegarányú hibrid mátrixanyag felhasználásával szénszálal és szén/üveg hibrid erősítőanyaggal rendelkező polimer kompozitok élettartama (50-350%-kal) növelhető EP és VE mátrixú referencia anyagokhoz képest ciklikus, hajlítva fárasztó jellegű igénybevétel esetén, 0,90-es és 0,85-ös terhelési szintek alkalmazása mellett. Ennek oka az, hogy a mátrixanyag nanostrukturált fázisszerkezetének betudhatóan nagyobb mértékű energiaelnyelésre képes, így gátolja az ismétlődő igénybevételek során a mátrixban keletkező repedések kialakulását és azok terjedését [2, 5-8].
- 5. Tézis:** Szén-, és szén/üveg-szál erősítésű, (biszfenol-A-diglicidil-éter alapú) epoxi, (ftálsav alapú) telítetlen poliészter és (biszfenol-A-biszmetakrilát alapú) vinilészter mátrixú kompozitok ciklikus hajlítva fárasztó igénybevétele során a modulus csökkenéssel járó tönkremeneteli folyamat teljes leírására a szakirodalomban eddig alkalmazott összefüggésekhez képest kevesebb paraméterrel használható a transzponált, korrekciós taggal kiegészített késleltetett logisztikus függvény:

$$E_R/E_0 = 1 - b \left(\frac{1}{n/N} - 1 \right)^{-\frac{1}{a}} + m,$$

ahol E_R/E_0 , a megmaradt és a kezdeti rugalmassági modulus hányadosa, n/N az aktuális és a tönkremenetelhez szükséges terhelési ciklusszám hányadosa, b a görbe inflexiós pontja, azaz a repedésterjedés megindulásakor jellemző relatív modulus csökkenés mértéke, a pedig a tönkremenetel sebességét szabályozó paraméter. Az m korrekciós tag a tönkremenetel első szakaszában előforduló modulus csökkenés mértékével van kapcsolatban.

5. A tézisekhez kapcsolódó saját publikációk

- [1] Horváth K., **Turcsán T.**, Mészáros L.: *A fázisarány hatása hibrid polimer rendszerek esetén.* OGÉT, XXIV. Nemzetközi Gépészeti Találkozó konferenciakiadvány , 210–213 (2016).
- [2] **Turcsán T.**, Mészáros L.: *Mechanical performance of hybrid thermoset composites: Effects of matrix and reinforcement hybridization.* Composites Science and Technology, **141**, 32–39 (2017). **IF:3.897**
- [3] **Turcsán T.**, Mészáros L.: *Nanostructured Polymer Matrix Composites for High Performance Engineering Applications.* Nanotech France 2015, International Conference, Paris, France, June 15-17, konferenciakiadvány, 69–70 (2015).
- [4] **Turcsán T.**, Mészáros L.: *Hybrid Thermoset Matrix Carbon Fibre Reinforced Composites, a Study of Interlaminar Properties.* Materials Science Forum, **885**, 309–313 (2017).
- [5] Mészáros L., **Turcsán T.**: *Development and mechanical properties of carbon fibre reinforced ep/ve hybrid composite systems.* Periodica Polytechnica, Mechanical Engineering, **58**, (2014).
- [6] **Turcsán T.**, Mészáros L.: *Nanostrukturált mátrixú kompozitok, az anyagfejlesztés új irányzata.* Polimerek, **2**, 109–111 (2016).
- [7] **Turcsán T.**, Mészáros L.: *Development of high performance fiber reinforced polymer composite with toughened matrix.* The Fiber Society Spring 2014, Technical Conference, Liberec, Czech Republic, May 21–23., konferenciakiadvány 69–71 (2014).
- [8] **Turcsán T.**: *Növelt energiaelnyelő képességű kompozitok fejlesztése.* GÉP folyóirat, **64**, 58–61 (2013).