BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR
POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

PATTANTYÚS-ÁBRAHÁM GÉZA GÉPÉSZETI TUDOMÁNYOK DOKTORI ISKOLA

T-RTM TECHNOLÓGIA ÉS BEVONATOLÁSI ELJÁRÁSÁNAK FEJLESZTÉSE

PHD ÉRTEKEZÉS TÉZISFÜZET

Készítette: **Semperger Orsolya Viktória**
okleveles gépészmérnök

Témavezető: **Dr. Suplicz András**
adjunktus

BUDAPEST, 2022

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

1. BEVEZETÉS

Napjainkban a járműgyártás, autóipar, vízi- és légiközlekedés, a sportszergyártás és a hadiipar is rendkívül gyorsan fejlődő ágazat. Ezeknél a szektoroknál egyik fontos tervezési kritériumként jelenik meg a súlycsökkentés és az alkatrészek mechanikai tulajdonságainak javítása, mint például szilárdság, merevség vagy akár a teherbíró képesség. Gazdasági oldalról közelítve mérvadó tervezési szempont a sorozatgyártás egyik alappillére, a gyártási ciklusidő csökkentése. Mindemellett figyelembe kell vennünk a termékek gyártásához felhasznált energiát és az újrahasznosíthatóságot is. Az elmúlt évtizedekben növekvő tendenciát mutatva számos alapanyag- és technológia-fejlesztés indult el ebbe az irányba.

A kompozit anyagok jelentős szerepet kapnak a műszaki rendeltetésű alkatrészek területén. A polimer kompozitok egyik nagy előnye, hogy sűrűségük az acél sűrűségének ötöde, az alumíniuménak körülbelül a fele, ezáltal alkalmazásukkal jelentős tömegcsökkenés érhető el. A tömegcsökkenés kedvez az új, elsősorban belsőégésű motoros autók szén-dioxid (CO_2) kibocsátását szigorító előírásoknak, amely szerint a megengedett legnagyobb érték 2020-ra 95 g/km, 2030-ra pedig 75 g/km. A kompozitok felhasználásának jelenleg is igen nagy hányadát teszi ki a járműipar.

Ma már alapvető elvárás a termék komplexitása mellett azok újrahasznosíthatósága, ami főként a hőre lágyuló polimer mátrixú kompozitok alkalmazását indokolja. A hőre lágyuló polimerek jó merevséggel, hőállósággal és nagy szilárdsággal rendelkeznek, azonban elterjedésüket gátolja, hogy egyes szálas erősítőanyagokat nehéz vagy bonyolult műveletekkel lehet megfelelően átitatni. Ennek oka, hogy ömledék állapotban a polimer viszkozitása túl nagy (10-100 Pa·s). A gépkocsigyártásban a tömegtermelést viszont csak nagyfokú automatizálással lehet fenntartani. Erre a problémára jó megoldást jelenthet az ε-kaprolaktám (CL) alkalmazása, amely olvadék állapotban kis viszkozitással (3-5 mPa·s) rendelkezik és a felhasználásakor anionos gyűrűfelnyitásos polimerizáció során poliamid 6 (PA 6) állítható elő belőle. A kaprolaktámot már régóta ismerjük, mint alapanyagot, elsősorban a poliamid szálgyártás területéről. Az eddigi kutatások főként a polimerizáció folyamatának optimalizálására, a folyamat gyorsítására, illetve a termékválaszték bővítésére irányultak. Az utóbbi időben a kompozitok területén megnövekedtek a különböző erősítő textil rendszerek (üvegszál (glass fiber – GF), szénszál (carbon fiber – CF), szőtt, kötött, fonatolt, nemszőtt, hibrid rendszer) átitatására irányuló vizsgálatok. Arra vonatkozóan, hogy a polimer mátrix milyen adalékanyagokkal társítható, és tulajdonságait milyen adalékanyagokkal és hogyan lehet módosítani, jelenleg kevés szakirodalom áll rendelkezésre, habár az utóbbi 5 évben ez egyre népszerűbb kutatási téma.

Az eredetileg hőre keményedő műanyagokat feldolgozó reaktív transzferöntés (RTM - resin transfer moulding) mintájára kidolgozott, úgynevezett hőre lágyuló

gyanta injektálási technológia (T-RTM - Thermoplastic Resin Transfer Molding) nagy termelékenységű és magas szinten automatizálható, ipari körülmények között is alkalmazható eljárás. Az anionosan polimerizálható CL (amelyet önthető vagy reaktív poliamidnak neveznek, és félkész termékek, lemezek, csövek készülnek belőle) kidolgozása és gyártása során szerzett tapasztalatok jó alapot szolgáltattak a speciális feldolgozásához. A T-RTM eljárás újdonsága az, hogy kidolgoztak egy olyan jól automatizálható rendszert, amelyben a CL-t úgy keverik össze az aktivátorral és az iniciátorral, hogy a reakció csak a szerszámban (in situ), a beinjektálás után induljon meg, ahol néhány perc alatt be is fejeződik. Az eljárás nedvességtől tökéletesen elzárt környezetben, zárt rendszerben megy végbe. A polimerizáció különlegessége, hogy a PA 6 végtermék olvadáspontja alatt játszódik le, tehát a folyékony CL úgy alakul át szilárd poliamiddá, hogy közben a polimer nem kerül ömledék állapotba. A polimerizáció során keresztkötéseket nem tartalmazó, hőre lágyuló polimert kapunk. A kompozit gyártása esetén az előformázott, akár különleges rétegrendben kialakított erősítőanyagot a zárható, temperált szerszámba helyezik. Amennyiben a kompozit tulajdonságait módosítani szeretnénk, a hagyományos eljárás során bizonyos szemcsés adalékanyagok nem alkalmazhatók, mert azt a szövet kiszűri, így inhomogenitás alakul ki a termékben. Ezért a kompozit rétegre egy funkcionális bevonati réteg létrehozása szükséges, amely már tartalmazza a megfelelő töltő- és adalékanyagokat.

Kutatásom fő célja egy olyan T-RTM technológiai eljárás kidolgozása, amely egyaránt alkalmas az CL-ből, anionos gyűrűfelnyitásos polimerizációval, PA 6 mátrixú, szálerősítésű kompozit létrehozására, és alkalmas az anyagában azonos PA 6 alapú, de az alkalmazási igényekhez adalékokkal módosított felületi bevonat előállítására. Ennek a komplex rendszernek a kidolgozásához szükséges részletesebben megismernem az anionos gyűrűfelnyitásos polimerizáció során előállított PA 6 tulajdonságait, az adalék- és töltőanyagokat, illetve ezek hatását a polimerizációs folyamatra, és a PA 6 tulajdonságaira.

2. AZ ÁTTEKINTETT IRODALOM KRITIKAI ELEMZÉSE

Kutatómunkám során a feltárt szakirodalmat négy fő csoportra bontottam. Az első átfogó tématerület a CL-ból előállított PA 6-ra vonatkozó tanulmányok voltak. Továbbá feltártam a gyártástechnológiai paraméterek hatását a kialakult PA 6 tulajdonságaira, azonban a kutatások kis mintákon, labor körülmények között zajlottak. Az ipari alkalmazhatóság szempontjából fontos tulajdonság a gyártási ciklusidő, amelynek lecsökkentése indokolt. Az automatizált gyártásra alkalmas eljárás a T-RTM technológia, amely újszerűsége miatt még kevéssé kutatott terület.

A CL-ból előállított PA 6 minták nedvességfelvételi képességének tanulmányozására kevés irodalom áll rendelkezésre, pedig fontos tématerület a PA 6 mechanikai tulajdonságait tekintve. Hiányos kutatási terület a PA 6 minták nedvességfelvételi képességének modellezése mellett a különböző páratartalom, vizes közeg hatásának vizsgálata a minták vízfelvételi folyamatára.

A CL tulajdonságmódosítása érdekében tanulmányoztam az adalék- és töltőanyagok megfelelő eloszlatását és ezek hatását. A polimerek esetében gyakran alkalmazott TiO_2-nak a CL-hoz való társítására nagyon kevés tanulmány áll rendelkezésre. Az adalékanyagok CL-ban történő eloszlatottsága során fellép az ülepedés, a mátrix anyag kis viszkozitása miatt, amelyet eddig még nem vizsgáltak.

Az adalékanyagok homogén eloszlását a kompozit rétegben található szálas erősítő anyag is gátolja, ezért ennek kiküszöbölése érdekében bevonati réteg létrehozására van szükség. Ennek egyik legkörnyezetkímélőbb és leghatékonyabb módja az IMC technológia alkalmazása, amelyet még egyetlen kutatócsoport sem alkalmazott T-RTM technológiával kombinálva, amely során mind az előgyártmány-, mind a bevonati réteg mátrix anyaga PA 6-ból állt volna.

Végül a PA 6 fizikai újrafeldolgozhatóságát tanulmányoztam. Az általam feltárt nagyszámú irodalomban senki sem foglalkozott a T-RTM technológiával CL-ból előállított PA 6 fizikai úton, fröccsöntéssel történő újrafeldolgozhatóságával.

A szakirodalomból levont következtetések alapján az alábbi célokat tűztem ki:

1. Tanulmányozom a T-RTM technológia gyártási paramétereinek hatását a PA 6 termikus, mechanikai és morfológiai tulajdonságaira.
2. A CL rendszer adalékolási módszerének kidolgozása és az adalékok ülepedésének vizsgálata, azok típusa, mérete és a felületkezelés függvényében.
3. Az alkalmazott adalékanyagok hatásának vizsgálata az anionos gyűrűfelnyitásos polimerizációval előállított PA 6 minták UV állóságára.
4. Adalékolt és adalékolatlan PA 6 minták nedvességfelvételi képességének vizsgálata és modellezése különböző kristályos részarányok mellett, eltérő páratartalmakon.
5. CL-ból, T-RTM technológiával anionos gyűrűfelnyitásos in situ polimerizáció során előállított PA 6 termék bevonatolási eljárásának kifejlesztése.
6. Az előgyártmány és a ráinjektált bevonat közti adhézió vizsgálata, illetve a két réteg eltérő zsugorodásából eredő deformációk elemzése.
7. A létrehozott PA 6 termék újrafeldolgozhatóságának vizsgálata.

3. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK

3.1. Felhasznált alapanyagok

ε-kaprolaktám – iniciátor – aktivátor rendszer

A vizsgálati minták előállítására ε-kaprolaktám - iniciátor - aktivátor komponensekből álló rendszert alkalmaztam, amely rövid ciklusidejű, olvadáspont alatti (130-170 °C) anionos gyűrűfelnyitásos in situ polimerizációval előállított, öntött PA 6 gyártására alkalmazható. A monomer az ε-kaprolaktám - CL (AP-Nylon, L. Brüggemann GmbH & Co. KG, Németország), amelynek olvadáspontja 69 °C, forráspontja 270 °C és folyékony halmazállapotban 3-5 mPa·s viszkozitással rendelkezik. Az iniciátor a nátrium kaprolaktamát (Brüggolen C10, L. Brüggemann GmbH & Co. KG, Németország), amelynek olvadáspontja 62,2 °C. Az CL-hoz hasonlóan nedvességre érzékeny, víz jelenlétében könnyen deaktiválódik. Az aktivátor a hexametilén-1,6-dikarbamoil kaprolaktám (Brüggolen C20P, L. Brüggemann GmbH & Co. KG, Németország). Olvadáspontja 70 °C. Az alapanyagok jó nedvszívó képessége és fényérzékenysége miatt felbontás után, azokat 40 °C-on, 500 mbar vákuum alatt, alumínium tasakban tároltam. Az alapanyagok maximális nedvességtartalma 0,01% lehet. A próbatestek előállítása során az alábbi alapanyag arányokkal dolgoztam: CL – 92,5 m/m%, C10 – 4,5 m/m%, C20P – 3 m/m%. A gyártói ajánlással szemben az iniciátor (2,2 m/m%) és aktivátor (1,5 m/m%) mennyiségét növeltem, a polimerizációs folyamat gyorsítása miatt, az ipari felhasználhatóság relevanciája okán, és az esetleges nedvességtartalom kompenzálása érdekében.

Adalékanyagok

A vizsgálatok során felhasznált adalékanyagok és azok főbb tulajdonságai az 1. táblázatban láthatók. Az adalékanyagok nagy választékából az igényelt tulajdonságok eléréséhez a gyártók által publikált adatok alapján választottam ki az alkalmazottakat. Az adalékanyagokat a felhasználásuk előtt 8 órán át, 80 °C-os hőmérsékletű szárítószekrénybe szárítottam.

Megnevezés	Gyártó, név	Szemcseméret	Módosulat	Felületkező anyag	Jelölés
Grafit	Imerys, Timrex C-Therm	150 μm	-	-	G
Talkum	IMIFABI, HTPultra5L	650 nm	-	-	TA
Szénszál őrlemény	Zoltek, Panex Milled Fiber, PX35-MF200	150 μm	-	-	MCF
Titán-dioxid	KOLTEX, KTR600	45 μm	rutil	alumínium, szilícium	TiO_2μ
Titán-dioxid	SkySpring Nanomaterials Inc., P.N.: 7920DL	10-30 nm	rutil	-	TiO_2r
Titán-dioxid	SkySpring Nanomaterials Inc., P.N.: 7920SCDL	10-30 nm	rutil	APS	TiO_2rt

Titán-dioxid	SkySpring Nanomaterials Inc., P.N.: 7910DL	10-30 nm	anatáz	-	TiO_2a
Cink-oxid	US Research Nanomaterials Inc., P.N.: US3580	35-45 nm	-	-	ZnO

1. táblázat Alkalmazott adalékanyagok

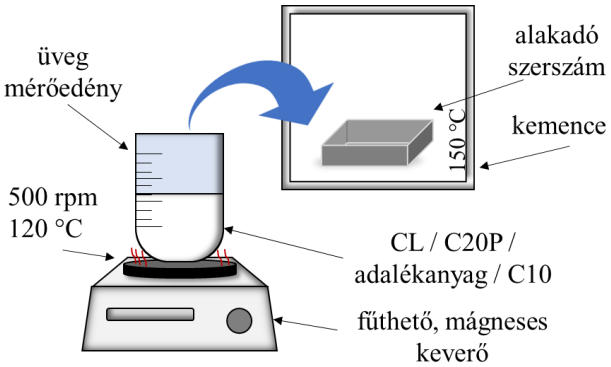
3.2. Mintakészítési eljárások

A mintákat három különböző, de azonos elven alapuló módszerrel állítottam elő. Laboratóriumi körülmények között a próbatesteket együstreakcióval gyártottam az ülepedés és az UV-állósági vizsgálatokhoz és gravitációs öntéssel az adalékolhatóság elemzése érdekében. A gyártástechnológiai paraméterek hatásának tanulmányozására, a vetemedés és az újrafeldolgozási kísérletekhez T-RTM berendezést alkalmaztam.

Együst-reakció

A mintagyártáshoz szükséges monomert kettéosztottam, aminek az egyik felét az iniciátorhoz, másik felét pedig az aktivátorhoz adagoltam egy-egy 10 ml-es üveg mintatartóba. A mintartókat az alapanyagok kimérése után nitrogénnel átöblítettem és légmentesen lezártam. Az anyagokat a bemérés után 1 órán át, 40 °C-on, 500 mbar vákuum alatt szárítottam. A szárítás után vízmentes nitrogént engedtem a mintatartó üvegbe. Ezeket az elegyeket 100 °C-os kemencében (Despatch LBB2-27-1CE, Despatch Industries GmbH, USA) megolvasztottam. Miután megolvadtak, az aktivátoros elegyet egy fecskendő segítségével az iniciátoros elegybe juttattam, majd homogenizálás céljából 0,5 percig intenzíven kevertem, és az üveget azonnal egy 150 °C-ra előmelegített alumínium formába tettem, 5 percre. Ezután a mintatartókat hideg víz alá helyeztem, hogy megállítsam a polimerizációs reakciót (kvencselés), amely a befagyasztás nélkül tovább folytatódott volna.

Ugyanezen eljárás elvén alapuló, másik módszerrel is állítottam elő próbatesteket. A kimért monomert és aktivátort, illetve adalékanyagot tartalmazó próbatestek esetén az adalékanyagot is egy üveg mérőedénybe helyeztem, majd egy 120 °C-os fűthető mágneses keverő berendezés segítségével (Heidolph Hei-Tec GmbH CO. KG, USA) megolvasztottam és 500 fordulat/perc-es sebességgel homogénre kevertem (1. ábra).

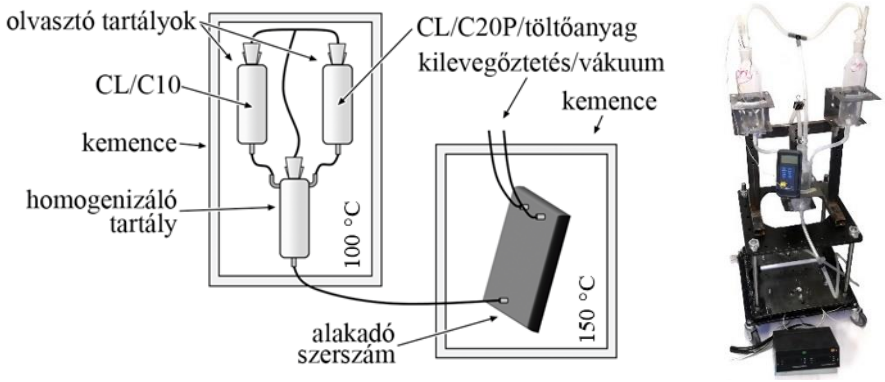


1. ábra Együst-reakciós eljárás elvi ábrája

Az egynemű elegy elérése után hozzáadtam a megfelelő mennyiségű C10 iniciátort is, majd további egy percen keresztül folytattam a homogenizálást. Eközben az alumínium lemezekből kialakított szerszámokat egy szárítókemencében (UT20 Heraeus Holding GmbH, Németország) 150 °C-ra melegítettem, majd beleöntöttem az homogénre kevert alapanyagot. A polimerizációs idő 5 perc volt.

Próbatestek előállítása gravitációs öntőberendezéssel

Az adalékolhatóság tanulmányozásához a próbatesteket gravitációs öntéssel állítottam elő, in situ polimerizációs eljárással. Az adalékanyagot az aktivátorral adagolt CL-hoz társítottam. Ezután egy három üvegtartályt tartalmazó állvány felső két tartályába behelyeztem a CL/C10, illetve a CL/C20P/adalékanyag elegyeket, majd a lezárásuk előtt nitrogénnel átmostam a rendszert az inert közeg elérése érdekében. Következő lépésként az üvegedény rendszert behelyeztem egy 100 °C hőmérsékletű kemencébe (Despatch LBB2-27-1CE, Despatch Industries GmbH, USA), hogy megolvasszam az alapanyagokat. A berendezéshez szilikon csövek segítségével csatlakoztattam egy másik kemencébe (UT20 Heraeus Holding GmbH, Németország) helyezett 150 °C-os alakadó szerszámot. Amikor a komponensek megolvadtak, 20 másodpercig tartó keverés után a két felső tartályból a harmadikba (alsóba) engedtem az olvadékot, majd újabb keveréssel homogenizáltam. Ezt követően egy statikus keverőn átjuttatva gravitációs öntéssel kitöltöttem a formaadó szerszámot. A 10 perces tartózkodási (polimerizációs) idő után a polimerizációs folyamat befagyasztása következett, a zárt szerszám vízfürdőben való hűtésével. Az öntési eljárással 200x260x3 mm névleges méretű töltött és töltetlen próbatesteket készítettem. A mérési elrendezés sematikus rajza és maga a berendezés a 2. ábrán látható, ami helyettesíti a T-RTM berendezés gyártási mechanizmusát.

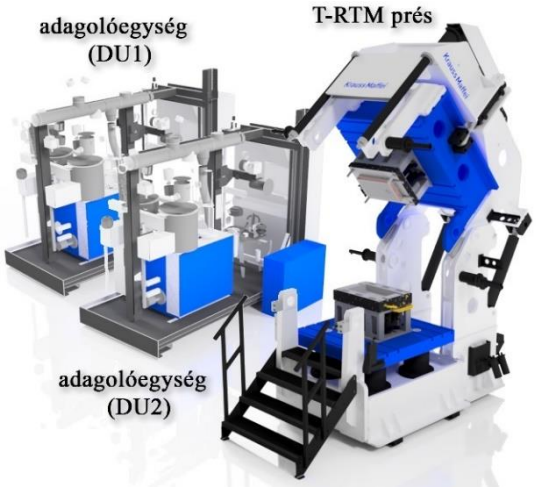


2. ábra In situ polimerizációs eljárás berendezésének elvi ábrája és fényképe

Próbatestek előállítása T-RTM technológiával

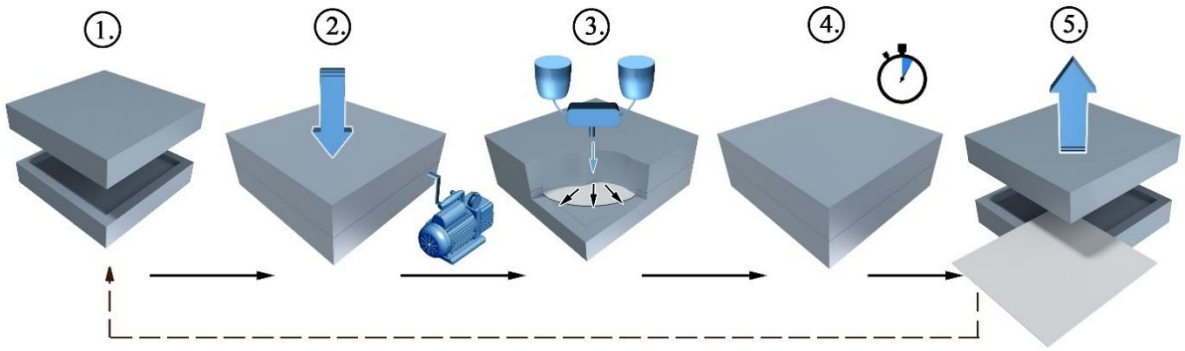
A megfelelő gyártási paraméterek tanulmányozásához, illetve az adhézió, vetemedés és az újrafeldolgozhatósági vizsgálatokhoz T-RTM technológiával állítottam elő mintákat. A lemez alakú, 290x510x2-5 mm névleges méretű próbatesteket in situ polimerizációval készítettem. Ehhez a KraussMaffei vállalat által gyártott T-RTM (CFT-FT R.H.13.13.3800.50.0, KraussMaffei Technologies GmbH,

Németország) berendezést, valamint a BME Polimertechnika Tanszék és a HD Composite Zrt. (Magyarország) által tervezett kísérleti szerszámot alkalmaztam. A berendezés két adagolóegységből (DU - Dosing Unit) és egy hidraulikus présből áll (3. ábra). Az adagolóegység feladata az alapanyag megolvasztása, annak légmentes tárolása, az olvadt alapanyag szállítása a szerszámhordozó présig, illetve a tervezett mennyiség beinjektálása a szerszámba. A két adagolóegység közül az első (DU1) az előgyártmány, a második (DU2) a bevonat létrehozására alkalmas. Mindkettő térfogatkiszorítás elvén működő, a DU1 ferde hatásvonalú axiáldugattyús szivattyúk, míg a DU2 pedig dugattyús pumpák segítségével juttatja be az alapanyagot a szerszámba. A DU1 működési elvéből adódóan nem alkalmas adalékanyagok alkalmazására, azonban a második adagolóegység igen. A hidraulikus prés feladata az alakadó szerszám mozgatása (nyitás és zárás), valamint a szerszámzáró erő biztosítása a folyamat során.



3. ábra T-RTM berendezés

A gyártás első lépéseként a tervezett arányú alapanyagok kimérését és beadagolását végeztem az adagolóegységbe. Az adalékanyagokat a DU2-be, a C20P-t is tartalmazó komponenshez társítottam. A külön olvasztótartályokba töltött aktivátoros (CL+C20P (A)) és iniciátoros (CL+C10 (B)) komponenseket 110 °C-on, 500 mbar vákuum alatt megolvasztottam. Az üzemelés alatt az olvadék folyamatosan egy zárt rendszerben kering, hogy szabad levegővel ne érintkezzen az alapanyagok hidrofil jellege miatt. A gyártási folyamat lépéseit a 4. ábra mutatja. Miután az alapanyag olvadék állapotba kerül, fűthető csöveken keresztül jut el a présgépre felszerelt, 150 °C-os alakadó szerszámig (1), amelynek légmentesen tömített formaüregében rendkívül kis, 1 mbar alatti nyomás uralkodott, a lehető legjobb kitöltés biztosítása érdekében (2). Az alapanyag bejuttatása a formaüregbe a keverőfej (mixing head) segítségével történik. Ez a 110 °C-ra felfűtött keverőfej biztosítja a két külön tartályból érkező komponens homogén keveredését (3). A komponensek közvetlenül csak a keverőfej után találkoznak egymással, a polimerizációs folyamat nem kívánt helyen történő beindulásának elkerülése érdekében. A polimerizációs idő (4) letelte után a kész termék eltávolítható a szerszámból (5).



4. ábra Gyártási ciklusdiagram: 1. szerszám előkészítése; 2. szerszám zárása és vákuumozása; 3. formaüreg kitöltése; 4. polimerizáció; 5. szerszám nyitása, termék eltávolítása

3.3. Vizsgálati eljárások

Az elkészített mintákon termikus, mechanikai, morfológiai és felületi vizsgálatokat végeztem. Az összetett igények miatt nagyszámú (20 féle) vizsgálati módszert alkalmaztam (2. táblázat).

Sor-szám	Vizsgálat megnevezése	Vizsgáló berendezés	Meghatározott tulajdonság	Paraméterek	Szabványszám
1.	TGA vizsgálat	TGA Q500 (TA Instruments, Inc., USA)	konverziófok	a 10 °C/perc fűtési sebesség, 400 °C-ig történő felfűtés, 50 ml/perc nitrogén gázáram	
2.	DSC vizsgálat	DSC (Q2000, TA Instruments, Inc., USA)	kristályos részarány	a 10 °C/perc fűtési/hűtési sebesség, 25 250 °C közötti tartomány, 50 ml/perc nitrogén gázáram	
3.	Szakítóvizsgálat	Zwick Z020 (Zwick GmbH & Co. KG, Németország)	húzószilárdság, húzó rugalmassági modulus	5A típusú próbatest, befogási hossz 50 mm, a vizsgálati sebesség 5 mm/perc	MSZ EN ISO 527-2:2012
4.	Hajlítóvizsgálat	Zwick Z020 (Zwick GmbH & Co. KG, Németország)	határhajlító feszültség, relatív nyúlás, hajlító rugalmassági modulus	A minták mérete 40x25x2 mm volt, az alátámasztási távolság 32 mm. A mérést a határlehajlásig végeztem	MSZ EN ISO 178:2019
5.	Charpy-féle ütvehajlító vizsgálat	Resil Impactor Junior (Ceast S.p.A., Olaszország)	fajlagos ütőmunka, duktilitási index	a 2 mm-es bemetszésű próbatestek mérete 80x10x5 mm, alátámasztási távolság 62 mm, 2 J-os kalapács által bejárt szög 150°	MSZ EN ISO 179-2:2020
6.	HDT vizsgálat	Ceast HV3 6911.000 (Ceast S.p.A., Olaszország)	hőalaktartás	80x10x5 mm méretű próbatestek, alátámasztási távolság 64 mm, terhelésként 0,45 MPa feszültség, fűtési sebesség 120 °C/óra, a megengedett lehajlás 0,34 mm	MSZ EN ISO 75-2:2013
7.	Keménység vizsgálat	Zwick Roell H04.3150.000	keménység	minták vastagsága 5 mm, Shore D típusú mérőfej	

		(Zwick GmbH & Co. KG, Németország)			
8.	Optikai mikroszkópi vizsgálat	Keyence VHX-5000 (Keyence Corporation, Japán)	szferolit méret	minták vastagsága 5 μm, átvilágításos üzemmód, egymáshoz képest 90°-kal elfordított polarizált lencsék	-
9.	EDS vizsgálat	elektronmik-roszkóp berendezés (JEOL JSM 6380LA, Jeol Ltd., Japán)	adalékanyag eloszlatottsága		
10.	Mesterséges UV-öregítés	UV-csövek (Sylvania Blacklight 368 nm, Németország)	UV-állóság	öregítés hossza 2160 óra, 25 RH% páratartalom, 23 °C-os hőmérséklet,UV-csövek: 368 nm hullámhosszú és 39 W/m^2 sugárzási intenzitású, minták az UV-fénycsövek alatt 40 mm-re helyezkedtek el	
11.	AFM vizsgálat	AFM berendezés - Microscopy) (Nanosurf FlexAFM 5, Nanosurf AG, Svájc)	UV-kezelt minták besugárzás előtti és utáni felszíni topológiáját	elemzés egynyalábú szilícium konzollal, amplitúdója 2 V, dinamikus, tapogató üzemmód	
12.	FTIR vizsgálat	ATR-FTIR (Bruker Tensor II, Bruker Optics Inc., USA)	kémiai szerkezet	4000 cm^{-1} és 400 cm^{-1} között, *felbontása pedig 4 cm^{-1} volt, 16-szori végig pásztázás*	
13.	Reológiai vizsgálat	kapilláris reométer - Ceast SR 50 (Ceast S.p.A., Olaszország)	anyag viszkozitása	kapilláris hosszúságú 5 és 20 mm, furatátmérője 1 mm, vizsgálati hőmérsékletek 240, 260, 280 °C, nyírósebességek 100-10000 1/s	
14.	Relatív oldatviszkozitás meghatározása	automata oldatviszkozi-tásmérő - RPV 1 típusú (PSL Rheotek Ltd., USA)	relatív oldatviszkozitás	Oldószer fenol:1,1,2,2-tetraklóretán 60:40-hez tömegarányú keverék, oldat koncentrációja 0,5 g/dl, vizsgálati hőmérséklet 30 °C	ASTM D460
15.	Tapadó vizsgálat	PosiTest ATM20A (DeFelsko Corporation, USA)	tapadószilárd-ság	20 mm átmérőjű alumínium babákkal	MSZ EN ISO 4624:2016
16.	Vetemedés meghatározása	3D szkenner - GOM ATOS Core 5M (GOM GmbH, Németország)	vetemedés	elemzés MATLAB programmal	

17.	Nedvesség-felvételi vizsgálata	exszikkátor	nedvesség-felvétel	minta mérete 10x30x2 mm, relatív páratartalom 25, 50, 75, 100 RH%, valamint víz alá merített minták, hőmérsékleten 23 °C, mérési időintervallum 3 nap	
18.	Zsugorodás meghatározása	tolómérő	zsugorodás	minták tényleges befoglaló méreteinek és a gyártáshoz használt szerszám méreteinek különbsége	
19.	Ülepedés vizsgálat	fényképező, Photoshop program / TGA	adalékanyag ülepedése CL-ban	72 dpi felbontású kép, 3 pont meghatározása: kaprolaktám rendszer teteje, kémcső alja, az ülepedett rész teteje	saját fejlesztésű eljárás
20.	Szín vizsgálat	Color-Guide Sphere 6834 (BYK-Gardner GmbH, Németország)	sárgulás	mintánként 3 3 pont mérésének átlaga, D65 típusú megvilágítás, 10°-os látómező	

2. táblázat Elvégzett vizsgálati eljárások összegzése

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Manapság a járműipar, hadiipar, sportszergyártás gyors feljődésének, az ágazatra vonatkozó szigorodó előírásoknak és a termékek jellemzőivel szemben támasztott növekvő elvárásoknak köszönhetően egyre több hőre lágyuló mátrixú kompozitot használnak fel műszaki rendeltetésű alkatrészek gyártásakor. Az erősítőszövettel rendelkező kompozitok előállítása során a hőre lágyulók széleskörű elterjedésének határt szab az ömledék állapotban lévő nagy viszkozitásuk, amelyre megoldást jelent a CL, amelyből anionos gyűrűfelnyitásos in situ polimerizációval PA 6 állítható elő. A termék komplex tulajdonságaira vonatkozó igényeknek való megfelelés indokolja az adalék-, illetve töltőanyagok alkalmazását, amelyeket azonban az erősítőszövet kiszűrhet, ezáltal inhomogenitást eredményezve a végtermékben. Ennek kiküszöbölése érdekében szükséges lehet egy bevonati réteg létrehozása. A PA 6 CL-ból történő in situ előállításához az egyik legmegfelelőbb, ipari körülmények között is alkalmazható eljárás a T-RTM technológia. Ez a technológia újszerűségéből adódóan jelenleg kevéssé, bár egyre intenzívebben kutatott terület.

A szakirodalom áttekintése alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a kutatások leginkább labor körülmények között előállított poliamidokon zajlottak, a T-RTM ipari technológiáját még igen kevesen alkalmazták. A szakirodalom kutatásom legfőbb eredményeként megállapítható, hogy a CL-hoz társítható legjobb iniciátor-aktivátor kombináció a C10-C20P, továbbá, hogy gyártás során nedvességmentes környezet biztosítása szükséges. Az optimális szerszámhőmérséklet a 150 °C, ahol 3 m/m% C10 és 3 m/m% C20P esetén, 5 perces polimerizációs idővel 99% fölötti konverzió és nagy kristályos részarány érhető el, azonban ezt csak laborkörülmények között előállított mintákon igazolták. Hiányos kutatási terület még a T-RTM technológiával gyártott PA 6 termékek nedvességfelvételi képességének vizsgálata és modellezése a különböző páratartalom, illetve vizes közeg mellett. A műszaki tartalom növelése és az elvárt tulajdonságok elérése érdekében különböző adalékanyagok alkalmazása szükséges. Polimerek estén az UV-állóság növelésére gyakran alkalmaznak titán-dioxidot, azonban az CL-hoz történő adalékolását, és a polimerizációval létrehozott TiO_2/PA6 kompozit tulajdonságait és UV-állóságát ezidáig nem vizsgálták. A szilárd fázisú, szemcsés adalékanyagok alkalmazásának korlátot szab az erősítőszöveten történő kiszűrődésük, így egy bevonati réteg létrehozására van szükség, amely lehetséges az ún. IMC eljárással. Az IMC eljárást tudomásom szerint még egyetlen kutatócsoport sem alkalmazta T-RTM technológiával kombinálva, amelynek során mind az előgyártmány, mind a bevonati réteg mátrix anyaga PA 6-ból állt volna. Ennek az eljárásnak a kifejlesztését, illetve az említett hiányosságok pótlását tűztem ki célul kutatómunkám során.

Kutatómunkám (5. ábra) során első lépésként az alkalmazni kívánt T-RTM technológia gyártási paramétereinek hatását vizsgáltam a PA 6 polimer kristályos részarányára, konverzió fokára, morfológiai, illetve mechanikai tulajdonságaira és vízfelvételi képességére vonatkozóan. Kimutattam, hogy a szerszámhőmérséklet növelésével csökken a kristályos részarány és a konverziófok, amelynek hatására

csökken a minták keménysége, határhajlító feszültsége, hajlító rugalmassági modulusa és hőállósága, de a fajlagos ütőmunkája és a vízfelvételi képessége növekszik. Ezen mérések eredményei alapján kiválasztottam a legmegfelelőbb gyártási beállítást (150 °C-os szerszámhőmérséklet és 3 perces tartózkodási idő), amit alkalmaztam a további kísérletek során.

Következő lépésként kidolgoztam a kaprolaktám rendszer adalékolhatóságát az ülepedés vizsgálatok eredményei alapján. Ennek során különböző típusú, méretű és mennyiségű adalékanyagokat alkalmaztam. Megvizsgáltam az elkészült minták konverziófokát és kristályos részarányát is a polimerizációs folyamatra gyakorolt hatásuk tanulmányozása miatt. Arra a következtetésre jutottam, hogy a legkisebb ülepedést a nanoméretű titán-dioxiddal lehet elérni, azon belül is a szilános felületkezeléssel rendelkezővel. A TiO_2 gócképzőként hat a PA 6-ra egy bizonyos mértékig (0,6 m/m%), efölött viszont gátolja a kristályosodási folyamatot és a molekulaláncok mozgását a polimerizáció során, amely negatív hatással lehet a poliamid kialakult szerkezetére és tulajdonságaira.

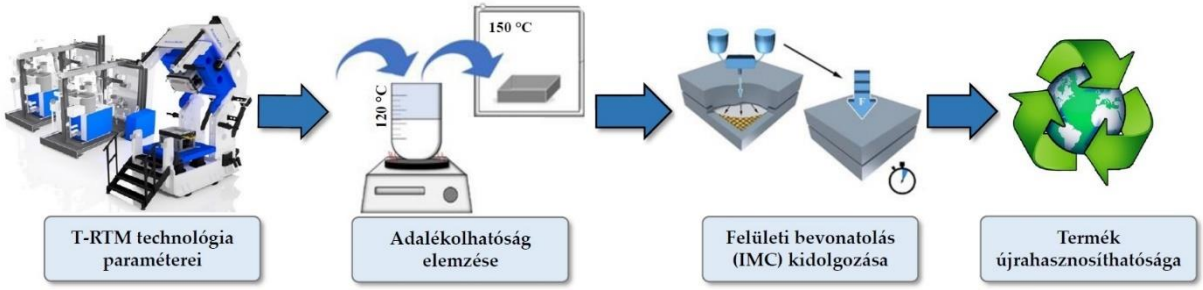
Ezt követően a nanoméretű, szilános felületkezeléssel rendelkező és felületkezeléssel nem rendelkező titán-dioxidot különböző mennyiségekben alkalmazva állítottam elő próbatesteket, amelyek nedvességfelvételi képességét tanulmányoztam, illetve modelleztem különböző páratartalmak és vizes közegbe merítés mellett. Vizes közeg esetén azt tapasztaltam, hogy a minták nedvességtartalma először nő, majd csökken az idő függvényében. Ezt a minták maradó monomertartalmának felgyorsuló diffúziója okozza. A vizsgálat eredményeinek felhasználásával létrehoztam a PA 6 minták víz alatti nedvességtartalmának méréséhez alkalmazható összetett modellt.

Ezután tanulmányoztam az adalékanyagok hatását a PA 6 UV-állóságának módosítására. Az eredmények alapján arra a köveztetésre jutottam, hogy szintén van egy titán-dioxid mennyiségi határ (0,6 m/m%), amely fölött degradáció lép fel a minták felszínén. Ennek magyarázata, hogy a nanoméretű TiO_2 UV-szűrő hatása már nem tudja kompenzálni annak fotokatalitikus hatását. Továbbá a megnövekedett adalékanyagtartalom a nagy energiájú UV-sugarakat közelebb kényszeríti a felülethez, ahol koncentráltabban fejtik ki hatásukat, fokozva a degradációt.

Sikeresen kidolgoztam azt a felületi bevonatolási eljárást, amely során az CL-ból, T-RTM technológiával anionos gyűrűfelnyitásos in situ polimerizáció során előállított PA 6 előgyártmányon, a szintén PA 6 alapú, töltőanyaggal rendelkező bevonati réteg egy gyártási ciklusban létrehozható. Tanulmányoztam az így előállított komplex termék alap és a ráinjektált bevonati rétege közti adhéziót, illetve a két réteg eltérő zsugorodásából eredő deformációk hatását. A létrejött adhézió megfelelő volt, amennyiben gyártás során az előgyártmány nem érintkezett a környezeti nedvességtartalommal a bevonati réteg ráinjektálása előtt. A rövidebb gyártási idővel létrehozott előgyártmánnyal rosszabb adhéziós kapcsolat érhető el, mint 180 s esetén. Ily módon nagyobb tapadószilárdsággal rendelkező rendszer hozható létre, mint a közkedvelten alkalmazott festéssel. A vetemedési vizsgálat eredményei azt mutatták,

hogy a vastagabb bevonati réteg jobban befolyásolja az előgyártmányból adódó zsugorodási egyenletlenségeket, illetve az adalékanyagnak nincs szignifikáns hatása.

Végül megvizsgáltam az öntött PA 6 minták újrafeldolgozhatóságát fröccsöntéssel, adalékanyag alkalmazása nélkül. A kísérletek sikeresnek bizonyultak, tehát a T-RTM technológiával előállított PA 6 fröccsöntéssel újrafeldolgozható 250 °C feldolgozási hőmérsékletig. Összehasonlítottam a T-RTM technológiával, a T-RTM technológiával majd újrafröccsöntéssel és a polikondenzációs alapanyagból fröccsöntött minták termikus, morfológiai és mechanikai tulajdonságait. A T-RTM technológiával előállított minták magasabb kristályos részaránnyal és nagyobb relatív oldatviszkozitással rendelkeztek, és ez a mechanikai tulajdonságokban is megmutatkozott.



5. ábra Kutatómunkám felépítése

4.1. Tézisek

1. TÉZIS

T-RTM technológiával ε-kaprolaktámból anionos gyűrűfelnyitásos polimerizációval előállított poliamid 6 felületi keménysége, határhajlító feszültsége, hajlító rugalmassági modulusa csökken, ütésállósága pedig nő az alkalmazott szerszámhőmérséklet növelésével. Ennek oka, hogy a szerszámhőmérséklet növelésével kisebb kristályos részarány alakul ki, amelynek a statikus és kvázistatikus mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatását a molekulatömeg növekedése nem tudja kompenzálni. Dinamikus vizsgálatok esetén viszont a molekulatömeg hatása tölt be meghatározó szerepet a tulajdonságok kialakításában. Állításomat a jellemző polimerizációs hőmérséklettartományban (150-175 °C), ε-kaprolaktámból (AP-NYLON), iniciátorból (Bruggolen C10) és aktivátorból (Bruggolen C20P), T-RTM technológiával előállított poliamid 6 mintákon végzett termikus, morfológiai és mechanikai vizsgálatokkal bizonyítottam. [1, 2]

2. TÉZIS

Az anionos gyűrűfelnyitásos polimerizációval előállított poliamid 6 nedvességfelvételi folyamata során mérhető tömegváltozás leírható az alábbi összefüggéssel:

$$m_e(t) = m(t) - m_m(t)$$

ahol $m_e(t)$ a minta valós tömegváltozása [g], $m(t)$ a minta vízfelvételének adott időpillanatában mért tömegnövekedése a minta vízfelvétel előtti tömegéhez képest [g], $m_m(t)$ pedig a monomer kioldódásának folyamata az idő függvényében [g]. Amelyben az $m(t)$ a Vas és Nagy által meghatározott, tömegre vonatkoztatott folyadékfelvételi modell explicit változata:

$$\mathrm{m(t)} = \mathrm{m}_\infty \cdot \left[1 - \mathrm{e}^{-\left(\frac{2\cdot c\cdot t}{m_\infty}\right)^k}\right]^{\frac{1}{2\cdot k}}$$

ahol m_∞ a minta egyensúlyi nedvességtartalma [g], t a vízfelvétel időpillanata [h], c konstans [g/h] és k=3/2. Mérésekkel bizonyítottam, hogy a c nedvességfelvétel sebességét jellemző konstans függ a polimer kristályos részarányától, a környezeti páratartalomtól, az adalékanyag tartalmától és típusától.

Az $m_m(t)$ pedig egy Avrami-típusú összefüggéssel írható le:

$$m_m(t) = m_{m\infty} \cdot (1 - e^{-f\cdot t})^{c_m}$$

ahol $m_m(t)$ a monomer kioldódásának folyamata az idő függvényében [g], $m_{m\infty}$ a minta TGA méréssel meghatározott monomer tartalma [g], f az adatokra illesztett paraméter [1/h], t az eltelt idő [h], c_m pedig adatillesztési konstans [-]. A különböző légköri páratartalmak esetén a monomer lassú diffúziója miatt az $m_m(t)$ tag elhanyagolható, ellenben víz alá merített minta esetén felgyorsul, így ezt is figyelembe kell venni. Állításomat ε-kaprolaktámból (AP-NYLON), iniciátorból (Bruggolen C10) és aktivátorból (Bruggolen C20P) előállított, adalékolatlan és titán dioxiddal adalékolt, különböző páratartalmú (25, 50, 75, 100 RH%) közegben és víz alá helyezett poliamid 6 mintákon, 23 °C-os környezeti hőmérsékleten végzett vizsgálatokkal bizonyítottam. [3]

3. TÉZIS

Az ε-kaprolaktámból anionos gyűrűfelnyitásos polimerizációval előállított poliamid 6 minták felületének UV-állósága javítható maximum 0,6 m/m% nanoméretű titán-dioxid hozzáadásával, efölött viszont UV-sugárzás hatására jelentős felületi degradáció lép fel. Ennek magyarázata, hogy a nanoméretű TiO_2 fényvisszaverő hatása már nem tudja kompenzálni az adalékanyag fotokatalitikus hatását. Továbbá, hogy a megnövekedett adalékanyag-tartalom a nagy energiájú UV-sugarakat nem engedi mélyebben behatolni az anyagba, így koncentráltabban fejtik ki hatásukat a felület közelében, fokozva a degradációt. Állításomat a kristályos részarány tanulmányozásával, továbbá szín, AFM és FTIR vizsgálattal bizonyítottam. Vizsgálataimhoz ε-kaprolaktámból (AP-NYLON), iniciátorból (Bruggolen C10) és aktivátorból (Bruggolen C20P), illetve szilánnal felületkezelt és felületkezeletlen, 30 nm-es TiO_2-dal adalékolt poliamid 6-ot állítottam elő. [4-6]

4. TÉZIS

a) Kifejlesztettem a T-RTM technológiához egy olyan felület bevonatolási eljárást, amely során a termék felületén egy alapanyagában azonos bevonati réteg hozható létre ugyanazon technológiai ciklusban. Az előgyártmány legyártását követően a szerszám részleges nyitásával a felületi réteg monomer keveréke beinjektálható, ezt követően préselés mellett polimerizálható. A tömített szerszám részleges nyitása során az előgyártmány a légkörrel nem érintkezhet, ugyanis annak nedvességtartalma gátolja az előgyártmány és a bevonati réteg közötti adhéziós kapcsolatot. Az eljárás alkalmazhatóságát ε-kaprolaktámból (AP-NYLON), iniciátorból (Bruggolen C10) és aktivátorból (Bruggolen C20P) előállított poliamid 6 alapú előgyártmányra, szintén ε-kaprolaktám alapú bevonati réteg ráinjektálásával bizonyítottam.

b) Az előgyártmány és a bevonati réteg közötti adhézió javítható az előgyártmány tartózkodási idejének növelésével. Ha az előgyártmány polimerizációs folyamatának teljes lezajlása előtt arra ráinjektáljuk a nála kisebb hőmérsékletű (110 °C) bevonati réteget, akkor az a felületen zajló polimerizációs reakciókat befagyasztja, ezáltal rontja a két réteg közötti adhézió minőségét. Állításomat ε-kaprolaktámból (AP-NYLON), iniciátorból (Bruggolen C10) és aktivátorból (Bruggolen C20P), T-RTM technológiával előállított, poliamid 6 mintákon végzett tapadó vizsgálattal bizonyítottam, az előgyártmány 70, 120 és 180 s-os tartózkodási ideje mellett. [2, 7, 8, 10]

5. TÉZIS

Az ε-kaprolaktámból T-RTM technológiával, anionos gyűrűfelnyitásos polimerizációval előállított poliamid 6 termékek önmagukban, adalék- és segédanyagok alkalmazása nélkül, fröccsöntéssel újrafeldolgozhatók, azonban az újrafeldolgozás során jelentősen degradálódnak. Az újrafeldolgozott termékek kristályos részaránya, molekulatömege, és mechanikai tulajdonságai jó egyezést mutatnak a polikondenzációval előállított poliamid 6 alapanyagból fröccsöntött termékével. Állításomat ε-kaprolaktámból (AP-NYLON), iniciátorból (Bruggolen C10) és aktivátorból (Bruggolen C20P), T-RTM technológiával előállított, mechanikailag újrahasznosított, majd fröccsöntött, illetve B30S (Durethan) polikondenzációs alapanyagból fröccsöntött minták termikus, reológiai és mechanikai vizsgálataival bizonyítottam. [9, 11]

5. SAJÁT PUBLIKÁCIÓK JEGYZÉKE

1 **Semperger O. V.**, Suplicz A.: The effect of the parameters of T-RTM on the properties of polyamide 6 prepared by in-situ polymerization. Materials, **13**, 4-15 (2020).

2 **Semperger O.**, Őri Z., Hegedűs G., Molnár P.: Gyártástechnológiai fejlesztés nagy komplexitású. hőre lágyuló mátrixú kompozit előállítására. Polimerek, **4**, 123-128 (2018).

3 **Semperger O. V.**, Suplicz A.: The effect of titanium dioxide on the moisture absorption of polyamide 6 prepared by T-RTM. Institute of Physics (IOP) Conference Series: Materials Science and Engineering, **903**, 012009 (2020).

4 **Semperger O. V.**, Suplicz A.: Titán-dioxid hatása az in-situ polimerizációval előállított poliamid 6 minták tulajdonságaira. Polimerek, **11**, 730-733 (2019).

5 **Semperger O. V.**, Suplicz A.: Titán-dioxid hatása az in-situ polimerizációval előállított poliamid 6 minták tulajdonságaira. in 'XXVII. Nemzetközi Gépészeti Konferencia. Nagyvárad, Románia', 472-475 (2019).

6 **Semperger O. V.**, Osváth Zs., Pásztor Sz., Suplicz A.: The effect of the titanium dioxide nanoparticles on the morphology and degradation of polyamide 6 prepared by anionic ring-opening polymerization. Polymer Engineering and Science, **62**, 2079-2088 (2022).

7 **Semperger O. V.**, Pomlényi P., Suplicz A.: Felület-bevonatolási eljárás T-RTM technológiához. Polimerek, **6**, 186-192 (2021).

8 Suplicz A., Boros R., **Semperger O. V.**: Investigation of the interfacial adhesion of glass bead-filled multicomponent injection moulded composites. Institute of Physics (IOP) Conference Series: Materials Science and Engineering, **903**, 012049 (2020).

9 Suplicz A., **Semperger O. V.**, Kovács J. G.: Modeling the thermal conductivity inhomogeneities of injection molded particle-filled composites, caused by segregation. Polymers, **11**, 1691-1703 (2019).

10 **Semperger O. V.**, Török D., Suplicz A.: Development and analysis of an in-mold coating procedure for Thermoplastic Resin Transfer Molding to produce PA6 composites with a multifunctional surface. Periodica Polytechnica, Mechanical Engineering, (2022).

11 **Semperger O. V.**, Suplicz A.: Sustainability in Thermoplastic Resin Transfer Molding technology: recyclability of polyamide 6 produced by anionic ring-opening polymerization of ε-caprolactam. Materials Today Communications, (2022) – bírálat alatt