

A fázisarány hatása hőre keményedő polimer keverékek esetén

THE EFFECT OF PHASE RATIO AT THERMOSET HIBRID POLYMER SYSTEMS

HORVÁTH Kristóf, M.Sc. Gépészmérnök hallgató, 1

TURCSÁN Tamás, M.Sc., doktorandusz, (turcsan@pt.bme.hu), 1

MÉSZÁROS László, PhD, egyetemi docens, (meszaros@pt.bme.hu) 1,2

1, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi egyetem, Polimertechnika Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rkp 3, Tel.: +36 1 463-2003, Fax: +36 1 463-1527, e-mail: pt@pt.bme.hu, www.pt.bme.hu

2, MTA-BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport, 1111 Budapest, Műegyetem rkp 3.,
www.pt.bme.hu/kutato

ABSTRACT

Nowadays, there are many kind of applications demands structural materials which have got high strength and low density. Polymer composites are able to satisfy these demands, especially thermoset matrix ones. Besides several kind of advantages thermoset matrix polymer composites have disadvantages, for example relatively low toughness. These disserviceable properties could be decreased by creating a special, nanostructure morphology in the material.

ÖSSZEFOGLALÓ

Napjainkban a nagy teherbírású, ugyanakkor alacsony tömegű szerkezeti elemek számos helyen kellenek polimer kompozitok felhasználásával. Ezen anyagok egyik nagy családja térhálós szerkezetű polimert tartalmazó anyagok csoportja. Az említett térhálós polimerek számos kedvező tulajdonsággal rendelkeznek, azonban jellemző rájuk a rideg tönkremenetel, amely hatás csökkentésének egyik módszere, ha magában az anyagban nanoszemcsés szerkezetet hozunk létre.

Kulcsszavak: polimer, gyanta, fázisarány, anyagszerkezettan, nanostruktúra, szilárdság, szívósság

1. BEVEZETÉS

A polimer anyagokat manapság számos helyen használják, azonban nagy terhelések elviselésére csak szálal erősítésű kompozitként alkalmazhatók igazán. A kompozitok olyan többfázisú, összetett, szerkezeti anyagok, ahol a terheléseket a nagyszilárdságú erősítőanyag veszi fel, amely a legtöbb esetben üveg- vagy szénszál. Az ideális esetben jó szívóssággal rendelkező befoglaló anyag, azaz mátrix feladata többek között, hogy a terhelést a szálak között eloszassa és a termék geometriáját meghatározza. A mátrix lehet hőre lágyuló, például polipropilén, vagy poliamid, illetve hőre keményedő (térhálós) pl.: epoxi-, vagy fenol-fogmaldehyd is, ezeket általában gyantáknak nevezzük. Ahhoz hogy a szálak maximálisan kifejtsék erősítő hatásukat, a mátrixnak megfelelően szívósnak kell lenni, azonban a hőre keményedő polimerek viszonylag rideg viselkedésük miatt nem tudják tökéletesen ellátni a feladatukat a kompozitban. A szívósság növelésének az egyik megoldása polimerek esetén keverék létrehozása lehet. Térhálós polimer keveréket különböző gyanták megfelelő arányú összekeverésével tudunk létrehozni. Keverékképzés során az egyes alkotók azonos helyen és időben térhálósodnak, így a megfelelő paraméterek fennállása mellett nanostrukturált szerkezetet hozhatnak létre. Az említett szerkezet kialakulása esetén, kevésbé rideg viselkedést tapasztalhatunk [1,2].

Két vagy több polimer összekeverését követően a keletkező anyagot többkomponensű polimernek is nevezhetjük. Léteznek olyan polimerkeverékek, amelyek több, általában kettő térhálós polimer összetevőből állnak, és a létrejövő polimer láncok egymásba gabalyodnak. Az ilyen szerkezettel rendelkező polimerkeveréket egymásba hatoló láncú polimerkeverékeknek vagy angolul Interpenetrating Polymer Networknek, IPN-nek nevezik [3, 4].

Egy többalkotós polimer esetén fontos vizsgálni az esetleges fázisszétválást, és annak minőségét. A fázisszétválás során, egy viszonylag homogén keverék két külön fázisra válik szét, példaként említhető a levegőből kicsapódó pára. Polimerek esetén az egyes fázisok megfelelő mértékű szétválásával olyan finomszemcsés nanoszemcsés szerkezet is kialakulhat, amely jelentősen befolyásolhatja a keletkező anyag tulajdonságait, növelheti annak szívósságát is [5, 6].

A polimerek egyik tipikus jellemzője, hogy üveges átmeneti hőmérséklettel (T_g) rendelkeznek. Ezen hőmérséklet alatt az anyag érzékelhetően ridegebbé válik. A T_g széles határok között változik egyes polimer típusokat tekintve, míg a polietilén üveges átmeneti hőmérséklete hozzávetőlegesen -110°C , addig az epoxi gyantáé körülbelül $+100^\circ\text{C}$. Keverékek esetén az üveges átmeneti hőmérsékleteket vizsgálva képet kaphatunk a két összetevő kompatibilitásáról is. Ha a hibrid csak egy T_g hőmérséklettel rendelkezik, és az az alapgyanták értékei között helyezkedik el, akkor a két összetevő kompatibilis, a keveredés jónak tekinthető. Azonban, ha a keverékek vizsgálatakor több különböző üveges átmeneti hőmérséklet figyelhető meg, akkor az elegyedés nem volt tökéletes, jelentős a fáziszétválás [7, 8].

Jelen kutatás alapvető célja, hogy a polimer gyanták keverékeinek anyagszerkezeti felépítését különböző keverési arányokkal és módszerekkel befolyásoljuk, így az összetevőknél szívósabb anyagot kapjunk a szilárdsági tulajdonságok jelentős csökkenésének elkerülése mellett.

2. FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS BERENDEZÉSEK

2.1 Felhasznált anyagok

A keverékek előállításához két különböző gyanta, vinilészter (VE) és telítetlen poliészter (UP) került felhasználásra. A vinilészterben a térhálósodás már feldolgozás előtt elindul, azonban ez a reakció nagyon lassú (inhibitorokkal gátolt), mely iniciátor hozzáadásával felgyorsítható. A próbatestek előállításához az Ahsland cég által gyártott AME 6000 T35-ös alapanyag típust használtunk, mely egy hajógyártásban alkalmazott epoxi alapú vinilészter gyanta. A kutatásunk során felhasznált másik gyanta a telítetlen poliészter volta, mely a vinilészterhez hasonlóan a térhálósodás inhibitorokkal gátolt, így a reakció iniciátorral gyorsítható. A minták előállítása Polynt cég Distitron 5119 ESX20ZQ orto-ftálsav alapú poliészter gyantáját használtunk. A mindkét alapgyantánál alkalmazott iniciátor a Peroxide Chemicals gyártó MEKP-LA-3 nevű terméke volt, amely kémiai összetételét tekintve egy diizobutil-ftalánban oldott metil-etil-keton-peroxid vegyület. Az iniciátor felhasznált mennyisége a gyanták tömegegységére vetítve 1 tömegszázalék volt.

A kétkomponensű hibrid polimereket két különböző eljárással állítottuk elő, melyeket #1-gyel és #2-vel jelöltünk. A keverékek alkotóinak tömegegységre vetített arányai a 25/75, 50/50 és 75/25 voltak. Az #1 eljárás esetén a két alapgyantát megfelelő arányban adagoltuk egymáshoz és 10 percig kevertük, ezt követően adtuk hozzá az iniciátort. Eztán a keveréket szilikon szerszámba öntöttük. Az öntéstől számított 24 óra elteltével a gyantákat utótérhálósítás céljából 80°C -on 4 órán keresztül hőkezeltük. A #2 módszernél a VE gyantához hozzáadtuk az iniciátort térhálósítót, majd 30 percig pihentettük, ezt követően adtuk hozzá a második gyantakomponenst és a második gyantához tartozó iniciátor mennyiséget is. Az ezt követő lépések megegyeznek az #1 módszer lépéseivel.

2.2 Alkalmazott berendezések

A differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) vizsgálatot a TA Instruments DSC Q2000 berendezéssel végeztük. A berendezés az abba helyezett mintát konstans fűtési sebességgel fűti, azonban a minta lineáris hőmérsékletnövekedéséhez nem egyenletes hőáram szükséges, a mérés során lezajló különböző endoterm és exoterm reakciók miatt. Így hőáram változásából következtetni tudunk például a minta üveges átmeneti hőmérsékletére (T_g). A vizsgálat ISO 11357-1:2009 szabvány szerint, 30°C -tól 230°C -ig terjedő hőmérséklet-tartományban zajlott, $10^\circ\text{C}/\text{perc}$ fűtési sebességgel történt.

Az ISO 14125 szabványnak megfelelően végzett hárompontos hajlítás során a Zwick Z020 típusú számítógép vezérlésű univerzális terhelőgépét használtuk. A vizsgált próbatestek $80 \times 10 \times 4$ mm méretű hasáb próbatestek voltak, amelyeket 64 mm-es alátámasztási távolság mellett 2 mm/perc deformációs sebességgel terheltünk azok tönkremeneteléig, vagy a 6,4 mm-e határhajlás eléréséig. A mérés során információt kaphatunk a gyantakeverékek rugalmassági modulusáról, határhajlító feszültségéről, valamint azok tönkremeneteléhez szükséges munkaértékről is.

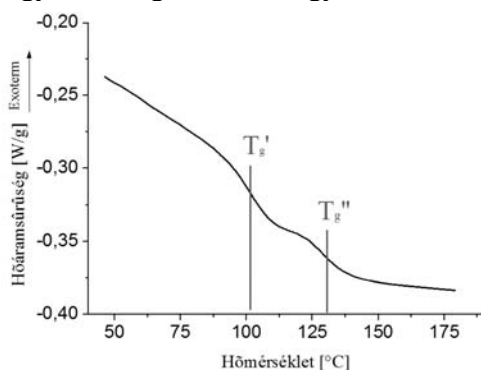
3. MÉRÉSI EREDMÉNYEK KIÉRTÉKELÉSE

3.1. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)

A DSC méréssel kapott diagramról leolvashatók a vizsgált keverékek üveges átmeneti hőmérsékletei (T_g). A méréssel egy hőáramsűrűség-hőmérséklet koordináta-rendszerben értelmezett görbét kapunk. Az adott mintának abban a hőmérséklettartományban van üveges átmeneti hőmérséklete, ahol a görbén egy alapvonalváltás mutatkozik, vagyis ahol közel lineáris szakaszon tulajdonképpen egy törés jelentkezik (1. ábra).

A vizsgált gyanták és gyantakeverékek T_g értékeit vizsgálva (1. táblázat) megfigyelhetjük, hogy az UP/VE 75/25 és az UP/VE 50/50 arányú hibridek egy üveges átmeneti hőmérséklettel rendelkeznek, mindkét keverési módszer esetében. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy ezekben a keverékarányokban a két össze-

tevé elegendése megfelelő mértékű volt. Az UP/VE 25/75 arányú keverékeknl két különböző T_g -t tapasztaltunk, vagyis a két gyanta nem elegendett megfelelően, az egyes fázisok nagymértékben szétváltak.



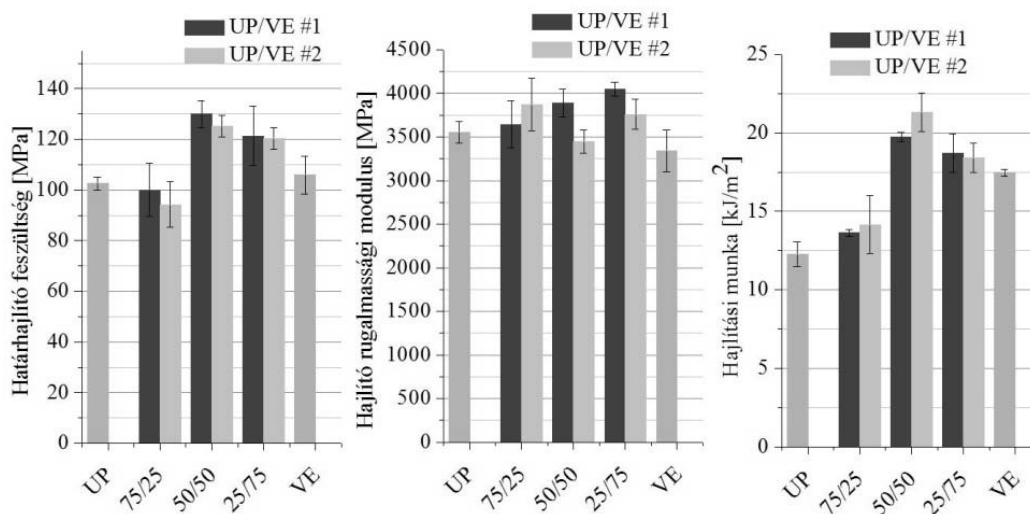
1. ábra. A DSC mérések során felvett görbealak és a T_g értékek meghatározása

1. táblázat. Az UP/VE keverékek T_g értékei

| Megnevezés | T_g [°C] |
|------------|------------|
| UP | 69 |
| 75/25 #1 | 92 |
| 75/25 #2 | 93 |
| 50/50 #1 | 101 |
| 50/50 #2 | 97 |
| 25/75 #1 | 99 és 126 |
| 25/75 #2 | 100 és 129 |
| VE | 101 |

3.2 Hárompontos hajlítás

Hárompontos hajlítás során regisztrált erő-lehajlás koordinátarendszerben értelmezett görbe kezdeti érintőjéből az anyag hajlító-rugalmassági modulusát határoztuk meg, a maximális erő a hajlítószilárdsággal arányos, a regisztrált erő-elmozdulás görbe alatti terület pedig a minta elhajlításához szükséges munkát adja. Az UP/VE keverékek határhajlító feszültség, hajlító rugalmassági modulus és hajlítási munka értékeit (2. ábra) vizsgálva szinergikus hatást figyelhetünk meg, vagyis a telítetlen poliészternél, és a vinilészternél is magasabb értékeket mutatnak a keverékek. A legjobbnak tekinthető minta az 50% VE-t tartalmazó keverék, hiszen a határhajlító feszültsége, és a hajlítási munkája is legmagasabb az összes vizsgált anyagot tekintve.



2. ábra. UP/VE #1 és #2 módszerrel készült hibrid gyanták határhajlító feszültsége, hajlító rugalmassági modulusa, és hajlítási munkája az összetevők függvényében

3.3 Költségelemzés

A mechanikai vizsgálatok tanúsága szerint a keverékek alkalmazásával a legtöbb esetben a tulajdonságok javulása érhető el. Az iparban történő bevezetését a hibridgyantáknak az is segítheti, hogy keverékképzéssel akár a termék előállításának költsége csökkenthető (2. táblázat). Az alkalmazott VE magasabb árfekvésű alapanyag, mint az UP, tehát az UP/VE a keverékek alkalmazásával akár 49% költségmegtakarítást is elérhetünk a tiszta VE-hez viszonyítva. A legjobb mechanikai tulajdonságokkal rendelkező (UP/VE – 50/50) keverék alkalmazásával az alapanyagár 36%-a megtakarítható, mindemellett 22% hajlítási munka növekedést érhetünk el, így alacsonyabb költségek mellett jobb mechanikai tulajdonsággal rendelkező anyag állítható elő.

2. táblázat. Az alapgyanták és a keverékek alapanyagköltségei

| Megnevezés | Alapanyagár [Ft/kg] | Megtakarítás VE-hez viszonyítva [%] | Hajlítási munka változás [%] |
|----------------|---------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| UP | 996,5 | - | |
| VE | 2281,8 | - | |
| UP/VE – 75/25 | 1317,8 | 49 | -19% |
| UP/VE – 505/50 | 1639,2 | 36 | +22% |
| UP/VE – 25/75 | 1960,5 | 24 | +6% |

4. ÖSSZEFOGALÁS

A kutatás során fázisarány hatását vizsgáltuk telítetlen poliészterből és vinilészterből álló kétkomponensű keverékpolyimereken, elemeztük azok anyagszerkezeti és mechanikai tulajdonságait. A pásztázó kalorimetriai eredményekből arra következtettünk, hogy az előállított keverési arányok esetén az összetevők kompatibilitása megfelelő és nem következett be jelentős fázisszétválás, egyedül az UP/VE 25/75 arányú keverék esetében tapasztalható számottevő összeférhetetlenség. A hárompontos hajlítási eredményeiből kiderül, hogy jelentős szívósság és szilárdság növekedés érhető el keverékképzéssel, kiváltképp az UP/VE 50/50 arányú hibridek esetén. A mechanikai tulajdonságok jelentős javulása mellett akár 49%-os költségmegtakarítás is elérhető a keverékek alkalmazásával.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/1-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg. A kutatás eszközbeszerzése az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA PD105564) által biztosított forrásból valósult meg. A publikáció létrejöttét a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatta.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Nagy P., Gaál J., Czvikovszky T.: A Polimertechnika Alapjai. Műegyetemi Kiadó, Budapest (2013)
- [2] Bodor G. Vas L. M.: Polimer Anyagszerkezetan. Műegyetemi Kiadó, Budapest (2005)
- [3] Sperling L.H.: Interpenetrating Polymer Network: An Overview. American Chemical Society (1994)
- [4] Sperling L.H.: Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials. Plenum Press, New York (1981)
- [5] Paul D., Sperling L.H.: Multicomponent Polymer Materials. American Chemical Society (1986)
- [6] Yuri T. A., Lipatov S.: Phase-Separated Interpenetrating Polymer Networks. Springer, Berlin (2007)
- [7] Gryshchuk O., Karger-Kocsis J.: Nanostructure in Hybrid Thermosets with Interpenetrating Networks and its Effect on Properties. American Scientific Publishers, (2006)
- [8] Vas L., Bodor G.: Polimer Anyagtudomány. Műegyetemi Kiadó, Budapest (1999)