



SZÉNSZÁL ERŐSÍTÉSŰ ELASZTOMEREK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA

Doktori (Ph. D.) értekezés

Ráthy Istvánné

Témavezető:

Dr. Zsuga Miklós

egyetemi tanár

a kémia tudomány doktora

Debreceni Egyetem,
Alkalmazott Kémiai Tanszék

Debrecen, 2008.

Ezen értekezést a Debreceni Egyetem **Kémiai** Doktori Iskola *Makromolekuláris és Felületi kémia (K/IV)* programja keretében készítettem 1999-2008. között és ezennel benyújtom a Debreceni Egyetem doktori (PhD) fokozatának elnyerése céljából.

Debrecen, 200.....

Doktorjelölt:

Ráthy Istvánné

Tanúsítom, hogy **Ráthy Istvánné** doktorjelölt 1999-2008. között a fent megnevezett doktori program keretében irányításommal végezte munkáját.

Az értekezésben foglaltak a jelölt önálló munkáján alapulnak, az eredményekhez önálló alkotó tevékenységével meghatározóan hozzájárult.

Az értekezés elfogadását javaslom.

Debrecen, 200.....

Témavezető:

Dr. Zsuga Miklós

egyetemi tanár

a kémia tudomány doktora

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetemet fejezem ki témavezetőmnek, Dr. Zsuga Miklósnak, a Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémiai Tanszék professzorának a munkám során nyújtott szakmai útmutatásáért, hasznos tanácsaiért, támogatásáért.

Köszönöm Dr. Borda Jenő egyetemi docensnek, hogy egész munkám során segítségemre volt észrevételeivel, gyakorlati tanácsaival.

Hálásan köszönöm Dr. Kéki Sándor egyetemi docensnek a dolgozatom elkészítésében nyújtott hathatós segítséget.

Köszönöm Dr. Deák György tudományos munkatársnak, hogy segített a munkámban.

Köszönöm Dr. Bodnár Ildikó főiskolai docensnek, hogy szakmai segítségével mindig támogatott.

Köszönöm Rózsáné Lukács Julianna és Nagyné Berzovicz Cecília vegyésztechnikusoknak azt a sok gyakorlati segítséget, melyet tőlük kaptam, valamint Szalay Tibornénak az adminisztrációban nyújtott segítséget.

Köszönetemet fejezem ki az Alkalmazott Kémiai Tanszék valamennyi munkatársának is, valamint mindazoknak, akik valamilyen formában hozzájárultak ezen értekezés elkészítéséhez.

Köszönetemet fejezem ki a Gépészmérnöki Tanszék dolgozóinak, hogy segítették munkámat, különös tekintettel az alkalmazott öntőforma és fűrésztó berendezés elkészítéséért Sándor István, Nyalka László, Pál László és Nádházi László kollégáknak.

Köszönetemet fejezem ki a családomnak a nyugodt légkör biztosításáért.

Végül megköszönöm az alábbi pályázatok és alapítványok által nyújtott támogatást: OTKA K-62213, K-72524, MU-00204/2001, RET-006/2004, GVOP-3. 2.1.- 2004-04-0152/3.0.

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	6
2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK.....	8
2.1. KOMPOZITOK	8
2.1.1. Természetes szálakkal erősített kompozitok	10
2.1.2. Üvegszállal erősített kompozitok	11
2.1.3. Szénszállal erősített kompozitok	12
2.1.4. Egyéb szálakkal készített kompozitok	13
2.1.5. Nanokompozitok	14
2.2. A POLIURETÁN JELENTŐSÉGE ÉS ELŐÁLLÍTÁSA	15
2.3. A POLIURETÁN ELASZTOMER JELENTŐSÉGE.....	20
2.4. A PVC JELENTŐSÉGE ÉS ELŐÁLLÍTÁSA.....	21
2.5. A SZÉNSZÁL JELENTŐSÉGE ÉS ELŐÁLLÍTÁSA.....	22
2.6. POLIURETÁN MÁTRIXÚ KÜLÖNFÉLE RÖVID SZÁLLAL ERŐSÍTETT KOMPOZITOK.....	26
2.7. PVC MÁTRIXÚ KÜLÖNFÉLE SZÁLLAL ERŐSÍTETT KOMPOZITOK	27
2.8. HOSSZÚ SZÉNSZÁLLAL ERŐSÍTETT ANYAGOK.....	28
3. KÍSÉRLETI RÉSZ.....	30
3.1. FELHASZNÁLT ANYAGOK.....	30
3.2. ALKALMAZOTT ESZKÖZÖK, BERENDEZÉSEK	31
3.3. A KÍSÉRLETEK TECHNIKAI KIVITELEZÉSE.....	36
3.3.1. A szénszál mennyiségének növelése.....	37
3.3.2. Különböző bevonatú szénszálak alkalmazása	37
3.3.3. A szénszálak különböző elrendezési módja	38
3.3.4. Ipari poliuretán erősítése szénszállal.....	38
3.3.5. Hajtogató vizsgálat kivitelezése.....	38
3.3.6. Erősítés más szálakkal.....	39
3.3.7. A kompozit vezetőképességének vizsgálata.....	39
3.3.8. Gyúrókamrában begyúrt szénszálak kompozit	40
3.3.9. Hengerszéken préselt lapok közé orientáltan helyezett szénszálak	41
3.4. A SZÉNSZÁL ELHELYEZKEDÉSÉNEK MODELLJE A PUR ILLETVE A PVC MÁTRIXBAN	41

4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	43
4.1. A SZÉNSZÁL MENNYISÉGÉNEK HATÁSA A VIZSGÁLT KOMPOZITOK MECHANIKAI TULAJDONSÁGAIRA.....	43
4.1.1. A PUR mátrixú kompozitok szakító vizsgálati eredményei	43
4.1.2. Különböző bevonatú szénszálak hatása a vizsgált PUR mátrixú kompozitok mechanikai tulajdonságaira	45
4.1.3. Ipari poliuretán mátrix szénszálerősítése.....	47
4.1.4. Összehasonlítás egyéb szálak erősítő hatásával	48
4.1.5. Vezetőképesség mérése a szénszál erősítésű PUR mátrixú kompozit mintákon	48
4.1.6. Hajtogató- fárasztó vizsgálatok tapasztalatai.....	49
4.1.7. A PVC mátrixú kompozitok szakító vizsgálati eredményei.....	51
4.1.8. A PUR mátrixú kompozitok húzó igénybevételének hatására történő viselkedés modellezése.....	56
4.1.9. A PVC mátrixú kompozitok húzó igénybevételének hatására történő viselkedés modellezése.....	62
4.2. A SZÉNSZÁL MENNYISÉGÉNEK HATÁSA A KOMPOZITOK KEMÉNYSÉGÉRE	63
4.3. A SZÉNSZÁL ELRENDEZÉSÉNEK HATÁSA A VIZSGÁLT PUR ÉS PVC MÁTRIXÚ KOMPOZITOK MECHANIKAI TULAJDONSÁGAIRA.....	64
4.4. HENGERSZÉKEN PRÉSELT LAPOK KÖZÉ ORIENTÁLTAN HELYEZETT SZÉNSZÁLAK HATÁSA A SZILÁRDSÁGI TULAJDONSÁGOKRA	65
4.5. GYÚRÓKAMRÁBAN BEGYÚRT SZÉNSZÁLAS PVC MÁTRIXÚ KOMPOZITOK.....	68
4.6. A PVC MÁTRIXÚ KOMPOZITOK DMA EREDMÉNYEI	69
V. ÖSSZEFOGLALÁS	71
VI. SUMMARY	74
VII. IRODALOMJEGYZÉK:.....	76
VIII. MELLÉKLET.....	83

1. BEVEZETÉS

Napjaink technikai – társadalmi igényei olyan irányba mutatnak, ahol már a hagyományos alapanyagok nem tudják kielégíteni azokat a mennyiségi és minőségi követelményeket, melyeket az egyre gyorsuló ipari – gazdasági fejlődés velük szemben támaszt.

Itt nyert óriási teret a kémiai – anyagtudomány, amely a korábbi acélbázisú anyagfelhasználás mellett, a most már széles körben elterjedt műanyagok továbbfejlesztésére irányult.

Az alkalmazott anyagtudomány elsődleges feladata, hogy a tudományos laboratóriumokban, műhelyekben kidolgozott szakmai ismereteket, eredményeket, a gyártástechnológiában hasznosíthatóvá tegye. Ehhez kapcsolódik a „Az elasztomer jellegű alapanyagokból készített szénszál erősítéses kompozitok előállítás, mechanikai tulajdonságainak vizsgálata” kutatási téma. Az alkalmazott kémiai tudományok jelentős kutatási területe olyan új típusú anyagok létrehozására irányul, melyek eleget tesznek az egész világon egyre fontosabb környezetvédelmi (pl. természetben lebomló anyagok) és energia megtakarítási (pl. könnyebb szerkezeti anyagok) követelményeknek. Ezen anyagok közé tartoznak a kompozitok, melyek számos fajtáját használják már az élet különböző területein. A kompozitok sokféleségét egyrészt a sokféle ágyazó alapanyag, másrészt a nagyon sokféle beágyazott erősítő szál biztosítja.

Az anyagok - sokszor egyidejűleg többféle igénybevétellel szembeni - ellenállásának javítását azonban gyakran más tulajdonságainak romlása kíséri. A műanyagok tulajdonság-változtatási lehetőségei tágak ugyan, de mégis korlátozottak.

Az anyagok társításával olyan új anyagot – kompozitot – állítanak elő, amely a két összetevő kedvező használati tulajdonságait, például a repedés terjedésével szembeni nagy ellenállását és a kopásállóságot egyesíti. A kompozitok a társított anyag fajtájától függően lehetnek szemcsések, szálalak, rétegeltek és felületi réteggel bevontak.

A kompozitok tulajdonságát alapvetően meghatározza az ágyazó- és a beágyazott anyag fajtája. A szálerősítésű kompozitok szilárdsága úgy növelhető, ha az ágyazó anyag a terhelést a szálaknak át tudja adni. Ennek alapvető feltétele, hogy az ágyazó- és beágyazott anyag felülete között az erőátadáshoz elengedhetetlen jó tapadás jöjjön létre. A jó tapadás hosszú távú megőrzése érdekében, vagyis annak elkerülésére, hogy a szálak kilazuljanak, az szükséges, hogy a szálak és az ágyazó anyag hőátadási együtthatója hasonló legyen.

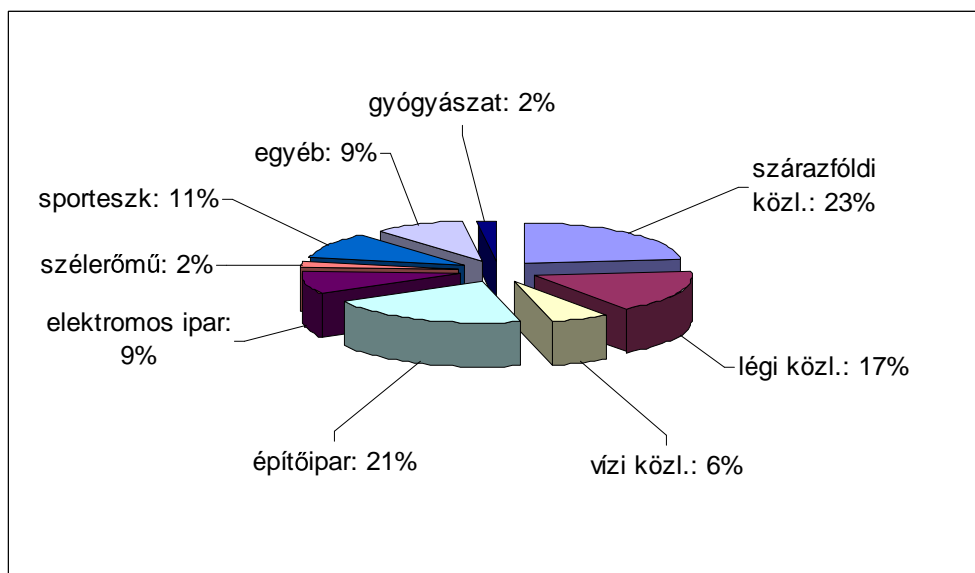
A kompozitok mechanikai tulajdonságait nagymértékben befolyásolja a szálak anyaga, mennyisége, átmérője, hossza, elrendezése. Az általunk előállított és vizsgált kompozitok egyik alapanyaga a poliuretán elasztomer (PUR), melyet mi magunk készítettünk különböző poliolo kból, poliglikolo kból és toluilén-diizocianátból, másik alapanyaga a lágy poli(vinil-klorid) (PVC), mely hasonlóan elasztomer viselkedésű, mint a PUR. Erősítő szálként különböző bevonatú szénszálakat alkalmaztunk, a próbatestek teljes hosszában végigfutó hosszúságban. A poliuretán elasztomer az ágyazó anyag (mátrix), mely anyagot a szakirodalom is sok új lehetőséget magában rejtő anyagnak tart [1], mely közismerten nagy rugalmasságú, jó kopásállóságú, jó a hidegtűrő képessége, ellenáll a hidrolízisnek és élettanilag semleges, illetve a lágy PVC, mely az alkalmazott lágyító anyagok mennyiségétől és minőségétől függően rugalmas polimer, jól hajlítható, ütésálló, jobb hidegtűrésű, mint a kemény PVC, de kisebb a vegyszerállósága, a szakítószilárdsága és a keménysége a kemény PVC-nél. A beágyazott anyag a szénszál, mely nagy szakítószilárdságú, nagy rugalmassági modulusú, kis sűrűségű, jó hőállóságú és kiemelkedő a vibráció tompító képessége.

Munkám célja annak vizsgálata volt, hogy a két polimerre hogyan hat a szálerősítés, egyáltalán hogyan építhető be a szál, és milyenek lesznek a kompozitok mechanikai tulajdonságai.

2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

2.1. KOMPOZITOK

Ma már a műanyagok életünk szerves részét képezik, minden nap rendszeresen használjuk azokat otthon és munkahelyünkön egyaránt. A műanyagok gyártása és felhasználása szerte a világon töretlenül növekszik, a csomagolótechnikai alkalmazástól kezdve a járműiparban, az építőiparban, az elektromos- és elektronikai iparban, a gyógyászatban, a repülés, az űrhajózás, a hadiipar, a sportszergyártás területén egyaránt [2]. A kompozitok alkalmazásának piaci megosztását az 1. ábra mutatja [3].



1. ábra: A kompozitok alkalmazásának piaci megosztása

A felhasznált műanyagok közel 80%-át a tömegműanyagok teszik ki, a polietilén (PE), a polipropilén (PP), a polivinilklorid (PVC) és a polisztirol (PS). Új műanyagok kifejlesztése, üzemszerű gyártása és piaci bevezetése rendkívül hosszú és költséges, ezért új polimerizációs technológia kifejlesztése helyett leggyakrabban társítással állítanak elő új műanyagokat, ahol a mátrix polimerhez töltőanyagot, egy másik polimert, vagy erősítőanyagot, többnyire szálakat adnak [4-9]. Ilyen társított polimer például a személygépkocsi lökhárítója, a kerti bútor, a számítógép monitor háza, vagy a repülőgép számos alkatrésze.

A kompozitok tehát olyan összetett anyagok, amelyek két vagy több különböző szerkezetű, és makro-, mikro- vagy nanométerekben elkülönülő anyagkombinációkból épülnek fel a hasznos tulajdonságok kiemelésére és a káros tulajdonságok csökkentésére.

céljából, mivel a kompozitok alapanyaga az erősítő fázis segítségével ér el jobb tulajdonságokat. Az alapanyagot mátrixnak, a többi elemet második (erősítő) fázisnak nevezzük. A kompozitok bármelyik két anyag (fém, kerámia, műanyag, üveg) kombinációjaként előállíthatók és az alapanyagot számtalan morfológiájú második fázissal erősíthetik (részecskékkel, rövid vagy hosszú szálakkal). A gyakorlatban a kompozitoknak több előnye is van, elsősorban lehetővé teszik, hogy a tulajdonságoknak egy különleges kombinációját hozzuk létre, másrészt ezek a tulajdonságok egy adott tartományon belül folyamatosan változhatnak. A kompozitok harmadik, lényeges sajátossága hogy olyan fizikai tulajdonsággal is rendelkezhetnek, melyek nem érhetők el külön-külön egyik alkotójával sem. Mindegyik esetben a cél a végtermék tulajdonságainak optimalizálása különböző alapanyagok együttes használatával. Kitűnő, és az igényeknek megfelelően szabályozható a szilárdságuk, képlékenységük és korrózióállóságuk, maximálisan kielégítik az alkalmazási terület által támasztott követelményeket.

A társított műanyagokban a társító anyagot sokszor a mátrix polimerrel összemérhető mennyiségben mérjük, így általában ezek több komponensű heterogén szerkezetű, többfázisú anyagok. Ilyen például a lökhárító, melyet általában módosított polipropilénből gyártanak, polimer töltőanyagot és elasztomert adagolnak hozzá a merevség és az ütésállóság egyidejű növelése érdekében. Tehát a társítással egy három komponensű (PP, töltőanyag, elasztomer) és négy fázisú (PP kristályos és amorf fázis, töltőanyag, elasztomer) anyag jön létre. Tovább növeli a szerkezet változatosságát az anizotróp társító, illetve erősítő anyag alkalmazása, melynek egységei (részecskék, szálak) a feldolgozási eljárástól függően rendeződnek, orientálódnak.

A társító komponenseknek megfelelően három fő csoportba soroljuk a kompozitokat: töltőanyagot tartalmazó polimerek, polimer keverékek, és szálerősítésű kompozitok. A három csoport között számos különbség van, de tulajdonságaikat egységesen négy tényező határozza meg, mégpedig a komponensek jellemzői, az összetétel, a szerkezet, és a határfelületi kölcsönhatások. A komponensek, illetve a társító anyag jellemzőinek, szerepét jól mutatja, hogy ha a polipropilént töltőanyaggal társítjuk kemény, merev műanyagot kapunk (kerti bútor), míg nagymennyiségű elasztomer hozzáadásával gumyszerű termoplasztikus elasztomert nyerhetünk, melyből az autó ablakának tömítése készül. A mátrix polimer tulajdonságainak változása függ a társító anyag mennyiségétől is.

A műanyagok piacán különösen gyors a műszaki fejlődés a szálerősített polimer kompozitok területén. Ez a korábban kifejezetten haditechnikai iparág egyre békésebb célokat szolgál. Amíg néhány évtizede ezeket az anyagokat főleg a hadiipar alkalmazta (rakéták, repülőek) addig ma már mindenki találkozhat az üvegszálak kompozit horgászbottal, sporthajókkal, a szénszálak sálécekkel, teniszütőkkel, és ma már az új autók alkatrészeinek nagy része, sőt a karosszéria is számos esetben szálerősítésű polimer kompozitból készül. A kompozit termékek piacának dinamikus fejlődése egyre szigorúbb követelményt támaszt a termékgyártókkal szemben a jó minőségű alapanyagok és a korszerű gyártástechnológiák tekintetében. Másrészt a környezetvédelmi szempontok és törvényi szabályozások komoly terheket rónak a piac szereplőire. Mindezek figyelembevételével széleskörű kutatások folynak a világ minden területén, hogy egy adott célú alkalmazáshoz a legmegfelelőbb tulajdonságokkal rendelkező és leggazdaságosabban létrehozható kompozitot állítsák elő. Tekintettel arra, hogy kísérleteim szálerősítésű kompozitok előállítására irányultak, így a szakirodalmi áttekintést is főleg e tárgykörben végeztem, és mivel a 21. század új kutatás-fejlesztési területe a nanoméretű anyagok szintézise és tulajdonságainak vizsgálata, erről is kívánkozok az áttekintésbe néhány gondolat.

2.1.1. Természetes szálakkal erősített kompozitok

A természetes szálak és rostok leggyakrabban alkalmazott képviselői a kender, a len, a szizál, a juta, a kókusz, a cellulóz, a farost. A szálak és rostok kis sűrűségűek, de megfelelően kemények és erősek számos polimer rendszer tulajdonságainak javításához, mint például a sajtolással előállított karosszéria elemekhez [10]. A természetes növényi szálak a feldolgozási eljárástól függetlenül viszonylag formatartók, de merevség és szilárdság tekintetében nem érik el az üvegszál jellemzőit. Előnyük az üvegszálhoz képest, hogy éghetőek, így termikus úton megsemmisíthetők a velük erősített polimer kompozitok, sőt, ha a mátrix biológiailag lebomló anyag, akkor a természetben lebomlik az egész kompozit. Ilyen biokompozitot fejlesztettek ki spanyol és perui kutatók[11], akik keményítő alapú (burgonya, édes-burgonya, kukorica keményítő) polimereket használtak fel alap mátrixként és háromféle természetes szálakat alkalmaztak erősítő szálként, nevezetesen szizál, juta és kabuja szálakat 2,5%-tól 12,5% tömegszázaléknyi koncentrációban. A mechanikai tulajdonságokat szakító-és ütés vizsgálatokkal állapították meg. Mindegyik esetben a mechanikai tulajdonságok javulása következett be a szál tartalom növelésével. A szakítószilárdságot a 10% szizál szál hozzáadásával növelték

a leghatékonyabban, míg az ütőszilárdsági eredmények a kabuja szál alkalmazásakor voltak a legjobbak.

Napjainkban Európában főleg a kender szálát[12] és a len szálát[13] alkalmazzák a polimerek erősítésére, Ázsiában, Dél-Amerikában pedig a szizál szál[14], a juta [15, 16], a kókusz[17], a cellulóz [18-20] szálak alkalmazása áll a kutatók érdeklődésének középpontjában.

A természetes szálak alkalmazásakor azonban figyelembe kell venni, hogy hőstabilitásuk és vízfelvételi kapacitásuk nagyban befolyásolja az ezen szálakkal készített kompozitok mechanikai tulajdonságait. Töretlenül folynak tovább a kutatások más természetes szálak, rostok, töltőanyagként, illetve erősítő anyagként való alkalmazása területén, mivel maga az élet nyújtja a lehetőségeket, hogy például más jellegű gyártási folyamat melléktermékeként keletkező anyagokat, mint a fűrészport, rizshéjat [21], búzaszalmát [22] polimerek erősítésére alkalmazzanak. A farost [23, 24], a préselt cukornád [25], vagy a kenaf szál [26, 27] alkalmazása mind azt bizonyítja, hogy a természetes anyagok felhasználási lehetőségei szinte kimeríthetetlenek, „mindössze” a fellépő igénybevételeknek megfelelő kompozitokat kell kikísérletezni a lehető leggazdaságosabban.

2. 1.2. Üvegszállal erősített kompozitok

Az üvegszál a legrégebbi szervesen alapú mesterséges szál, melyet polimer kompozitok erősítő anyagaként már 70 éve használnak, és ma is a legnagyobb mennyiségben előállított erősítő szálként tartják nyilván. Nagy volumenű alkalmazását előnyös tulajdonságai teszik lehetővé: a nagy szilárdsága, nagy hőállósága, éghetlensége, jó vegyszerállósága és biológiai stabilitása az élet számos területén felhasználhatóvá teszi. Az üvegszállal készített kompozitokkal fémszerkezeteket lehet helyettesíteni, hajótesteket, gépjárművek, sporteszközök elemeit készíthetik belőlük. Irodalma igen széleskörű, az üvegszálak sokfélesége miatt,- mivel a szálak tulajdonságait alapvetően az anyagösszetétel, a gyártástechnológia és a szálbevonat határozza meg-, valamint az alkalmazott polimer mátrixok sokfélesége miatt. Erősítettek polipropilén mátrixot rövid üvegszállal [28, 29], hosszú üvegszállal [30-32], poliamid 6,6-ot [33-35], epoxi mátrixot [36], nagysűrűségű polietilént [37], és meghatározták a kompozitok mechanikai,- és alakítási jellemzőit, tönkremeneteli formáit.

2. 1. 3. Szénszállal erősített kompozitok

A szintetikus úton előállított szénszál nagy szilárdságú, nagy modulusú erősítő szál, erősebb, mint az üvegszál, jóval kisebb a sűrűsége, jó a csillapító képessége, ezen jó tulajdonságai következtében a repülőgépgyártásban igen előnyös az alkalmazása. Korábban a magas előállítási költségei miatt elsősorban a hadi iparban, az űrhajózás területén, illetve a repülőgép iparban használták fel. Ma már a hétköznapi felhasználásuk is egyre nagyobb teret hódít, melyhez nagymértékben hozzájárult a '90-es évek közepén a textil poli(akril-nitril) (PAN) szálból való gyártás megindulásával bekövetkezett nagymértékű árcsökkenés (golfütők, sílécek, evezőlapátok, horgászbotok erősítése). A szakirodalom széleskörű kutatásról, illetve új felhasználási lehetőségekről nyújt tájékoztatást, melyekből itt néhányat emelek ki.

Cseh kutatók polipropilén (PP) mátrixot erősítettek szénszállal, és vizsgálták a kompozit nyíró igénybevétel alatti reológiai tulajdonságait, illetve a szál tönkremenetelt, mivel a különböző feldolgozási eljárások (extrudálás, fröccsöntés) gyakran jelentős száltördelődéssel járnak [38]. Különböző szálhosszúságokat ágyaztak be a mátrixba és az így elkészített kompozitok reológiai tulajdonságait összehasonlították egy szálhosszúság-analízis modellel.

Litván kutatók egy irányban nagy szilárdságú szénszál erősítésű epoxi márixú kompozitot állítottak elő és a terhelés átviteli zónában a poliuretán kötőanyag szerkezetének elasztoplasztikus viselkedéséről végeztek feszültség-nyúlás állapot analízist véges-elemes módszerrel [39]. A vizsgálatokat a próbatestekre adott különböző terhelések mellett végezték el. Arra a következtetésre jutottak, hogy a próbatestek különböző konfigurációjának numerikus véges-elemes elemzése előre mutató technika az üzemi feszültségek veszélyes koncentrációjának szignifikáns csökkentésére.

Kínai kutatók három dimenzióban font szénszál erősítésű szén/epoxi gyanta kompozitot készítettek vákuum impregnálással, és a szálak levegőn történő oxidációjának a kompozitok tulajdonságaira gyakorolt hatását vizsgálták elektron mikroszkóppal, nitrogén elnyeléssel és mechanikai teszttel [40]. Az eredmények azt mutatják, hogy az oxidált szénszálak fajlagos felülete és a felületi érdessége nőtt, míg a szakító szilárdsága csökkent az oxidációs idő vagy hőmérséklet növelésével. Optimális kezelési hőmérsékletnek a 450 °C bizonyult 1 órán át, melynek hatására a kompozit hajlító szilárdsága 149%-kal, hajlító modulusa 91%-kal, nyíró ellenállása 29%-kal nőtt a kezeletlen mintákhoz viszonyítva, de az ütőszilárdsága 23%-kal csökkent.

Amerikai kutatók különleges kompozit rendszert fejlesztettek ki, mellyel acél tartók hajlító szilárdságának növelését érték el úgy, hogy szénszál erősítésű epoxi lemezt és az acél tartót, mint szendvics szerkezetet építettek egybe [41], ezzel egyidejűleg kidolgozták az ilyen nagy teherbíró rendszerek széleskörű felülvizsgálati módját, valamint az erősítő rendszerek teljesítményének hosszúidejű folyamatos vizsgálatát.

Epoxi alapanyag erősítéséről még sok cikk számol be [42-44], de olvashatunk poli(éter-éter keton) (PEEK) [45], folyadékkristály (LCP) [46], akrilonitril-butadién-sztirol (ABS) [47], poliimid (PI), [48-50], poliészter [51], vagy cement [52] szénszállal történő erősítéséről is. Mivel a polimer kompozit anyagok alkalmazása jelentékeny mértékben nőtt az utóbbi évtizedekben, ennek következtében szintén megnövekedett az ezen anyagok megmunkálhatóságával kapcsolatos cikkek száma is.

Portugál kutatók egy áttekintő tanulmányt jelentettek meg [53] a kompozit anyagok megmunkáló gépeiről, több hangsúlyt fektetve a szálerősítéses műanyagok fúrására. A szerszámok anyaga, a szerszámgeometria, a gépparaméterek, és ezek hatása a fúró erőre és nyomatékra, álltak a vizsgálatok középpontjában. Ezzel egyidejűleg megállapították, hogy a furatok minőségére a vágási paraméterek, és a szerszám geometria egyaránt hatással vannak. A szénszál erősítésű poliuretán mátrixú kompozitok szakirodalmi feldolgozásával külön fejezetben foglalkozom, mert a dolgozatom témája a hosszú szénszállal erősített poliuretán elasztomerek.

2. 1. 4. Egyéb szálakkal készített kompozitok

A természetes szálakon, szintetikus szálakon (üveg szálak, szénszálak) kívül egyéb mesterséges szálak is alkalmaznak polimerek erősítéséhez, melyek száma igen nagy, itt csak néhányat említek a teljesség igénye nélkül. A szerves mesterséges műanyag szálak közül például az ultra nagy molekulatömegű polietilén szál polietilén mátrixba ágyazva [54], vagy epoxi mátrixba ágyazva növeli a kompozit szakítószilárdságát, vagy a nylon szál [55], mely a kerékabroncs mechanikai tulajdonságait javítja, vagy a poliészter szál [56], mely a poliuretán mátrixba ágyazva növeli a kompozit hőstabilitását.

A szervetlen mesterséges SiC szál, melyet SiC mátrixba ágyaztak be [57], és azt tapasztalták a szakító vizsgálat során, hogy nagyobb volt a szakító szilárdsága az így elkészített kompozitnak, mint a szál nélküli kerámiának, illetve a törési folyamat lassabbá vált.

2.1.5. Nanokompozitok

A nanokompozitok a kompozitok új generációját képviselik. A töltő/erősítő anyag, amelynek legalább egyik irányú mérete a nanométeres nagyságrendbe esik, rendkívül nagy mátrix-töltőanyag határfelületet biztosít fajlagosan, amely kis töltési fok mellett is különösen erős kölcsönhatást eredményezhet a töltőanyag és a polimer között, speciális tulajdonságokat létrehozva. A nanoméretű töltőanyagok a nanoporok (precipitált kréta, korom, kvarc), nanoméretű cellulóz szál, szén nanocső, fém-oxid csövecske, természetes vagy mesterséges agyagásvány, pl: montmorillonit [58-60]. A nanoásványok jellegzetes felépítése réteges szerkezetű, ahhoz, hogy a rétegek szerves környezetben szétváljanak, kationos tenzidek alkalmazására van szükség. Az ioncsere után megnő a rétegek közti távolság, ami megkönnyíti a monomer vagy polimer molekulák behatolását a rétegek közé. A montmorillonit polimer mátrixban tapasztalható duzzadási fokától függően a polimer termikus-, és mechanikai jellemzői nagymértékben módosíthatók. Az építkezéseken egyre több helyen használnak nanoméretű agyagásványokkal kevert égésgátolt polimereket.

Svájci kutatók montmorillonit alkalmazásával üvegszál erősítésű polipropilén mátrixú hibrid kompozitot hoztak létre [61]. A cél a polipropilén nanokompozit előállításakor az impregnálási idő csökkentése és a tulajdonságok javítása volt.

Amerikai kutatók exfoliált (szétválasztott) grafit nanolemezeket alkalmaztak a polipropilén mátrix erősítéseként, melynek eredményeként az ütőszilárdság és a hajlítószilárdság nagyobb lett, mint a töltetlen mátrixé [62]. Szénszál/epoxi kompozitot is módosítottak grafit nanolemezekkel [63], melyet az epoxi mátrixba keverték és diszpergáltak, így módon javítva a nanokompozit nyomószilárdságát és nyírási tulajdonságait.

Kínai kutatók nano-SiO₂ részecskéket használtak az epoxi emulzió módosítására [64, 65], ezzel erősítve a határfelületi kötődést a szénszál és a mátrix között. Röntgen fotoelektron spektrometriával, pásztázó elektronmikroszkóppal, és hajlító vizsgálattal minősítették a kompozitot. Az eredmények azt mutatták, hogy a hidroxil csoportok mennyisége a szénszálak felületén megnőtt a nano-SiO₂ részecskékkal való módosítás után. A nyírószilárdság a kezeletlen kompozit nyírószilárdságához képest 9-14%-kal nőtt.

A termomechanikai és elektromos tulajdonságok javítására nano-antimón-ónoxidot építettek be poli(etilénftalát) mátrixba [66], kadmium kalkogénit nanorészecskéket polibutadién mátrixba a szerkezet módosítására [67], platina nanoszemcséket alkalmaztak a szizál szál karbonizálásakor [68] a mikroszál szerkezeti elrendezés módosításához,

nano-agyag szemcsékkel szója-protein gyantába ágyazott lenfonallal erősített „zöld” kompozitokat módosítottak [69], illetve Al nano kristály / szénanocsővel erősített kompozitokat állítottak elő [70].

Az utóbbi években a szén nanocsövek kompozitba építésével sokat kísérleteztek, melyek átmérője nanométeres nagyságrendű, hosszuk viszont mikrométeres vagy milliméteres is lehet. Értékes tulajdonságokkal rendelkeznek, igen nagy modulusúak, de hajlékonyak, és elektromos tulajdonságaik is jók. Az USA-ban az autókban található poliamid/szén nanocső keverék, mely megvédi az üzemanyag ellátó rendszert a sztatikus feltöltődéstől.

Görög kutatók szén nanocsöveket és ólom cirkonát titanát piezoelektromos szemcséket adagoltak epoxi gyantához és vizsgálták a hatásukat a kompozit kvázi-statisztikus mechanikai tulajdonságaira [71]. A dinamikus termál mechanikai analízis (DMTA), az optikai- és a pásztázó elektron mikroszkópos vizsgálatok a mechanikai tulajdonságok javulását mutatták. Már 1 % szén nanoszál mátrixhoz adásával 100 %-kal megnőtt a törési energia [72]. A törési felület kiterjedt száláthidalást mutatott a mátrixban.

Japán kutatók a szén nanocsővel erősített kompozitok nagyobb szívósságának elérését tűzték ki célul, melyet a szén nanocső és a mátrix közötti határfelületi kötődés növelésével tudtak biztosítani [73]. Egy új technikát dolgoztak ki, a polikarbozil bevonásával relatív homogén SiC és szén nanocső eloszlást értek el.

Szén nanocsövek alkalmazásával kísérleteztek a polimer kompozitok elasztikus tulajdonságainak növelése céljából [74], biopolimerek erősítése céljából [75], illetve szén nanocsöveket integráltak a szénszál kötegek felületére [76] az epoxi mátrix-szal való jobb határfelületi kötődés céljából.

A szén nanocsövek ipari méretű alkalmazása még nem elterjedt, mert nehézkes a stabil és homogén diszperzió előállítás, és párhuzamos orientációjuk beállítására sincs még megbízható technológia, mellyel a kívánt minőség folyamatos reprodukálása lehetővé válna.

2.2. A POLIURETÁN JELENTŐSÉGE ÉS ELŐÁLLÍTÁSA

Az általunk vizsgált kompozitok egyik alapanyaga a poliuretán (PUR), mely az iparilag alkalmazott műanyagok legváltozatosabb és talán a legszélesebb felhasználási területű termékcsaládjának tekinthető. Ma a világon az 5. legnagyobb mennyiségben gyártott polimer. Lehetnek lineáris és térhálós változatai és a nagyfokú variálhatóság miatt készülhetnek belőle szálak, lakkok, ragasztók, habok és elasztomerek. A poliuretánokat

legnagyobb mennyiségben habok készítésére használják (az össztermelés kb. 80%-a), lágy, félkemény és kemény habok egyaránt előfordulnak. A poliuretán lakkok, bevonatok és festékek jól tapadnak és nagyon rugalmasak. Egyre fokozódó jelentőségűek az elasztomerek, a rugalmas poliuretán termékek, melyek tulajdonságaikat tekintve a gumik és a műszaki műanyagok között helyezkednek el [77].

Jó tulajdonságuk a kopásállóságuk, jó a villamos szigetelésük és olajállóságuk. Hőállóságuk közepes, inkább hidegtűrésükkel tűnnek ki, általában +80°C-tól -100°C-ig használhatók biztonságosan. Különleges tulajdonságuk, hogy élettanilag semlegesek, az élő szervezet nem veti ki őket, így pl. protézisek készíthetők belőlük. A poliuretán habokat felhasználja a bútorigar, autóipar, építőipar szigetelésre, a hűtőipar, cipőipar és csomagolásra is alkalmas.

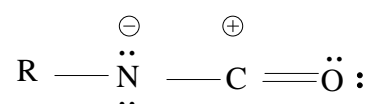
A poliuretán elasztomerek egyik jelentős felhasználási területe a cipőipar, ahol elsősorban cipőtálpak készülnek belőlük. Számos apró, de fontos alkatrész: záró sapka védőkupak, tömítés, kuplungtárcsa betét is készül poliuretánból. Az autóiparban az autók borító paneljainak előállítására történik üvegszállal erősített poliuretán elasztomerből. Ezek igen jól összeerősíthetők fémekkel, illetve a jármű fémvázával.

A poliuretánok tulajdonságait meghatározza a poliuretán móltömege, az elágazások és keresztkötések mennyisége, típusa, a soft és hard blokkok és móltömegük, a blokkok eloszlása a poliuretánban, a blokkok rendezettsége, kristályosodása a poliuretánban, a blokkok kompatibilitása, a kialakuló hidrogén – híd kötések, az adalékok és segédanyagok [78].

A poliuretánok molekulája, molekulaszervezete tervszerűen, célszerűen és igen változatosan alakítható: a kiindulási poliól megválasztásával, bizonyos határok között, a diizocianát kiválasztásával, a poliól – diizocianát mólarány megfelelő beállításával, az ún. láncnövelők és láncösszekötők célszerű alkalmazásával, a térhálósodás módjának és mértékének célszerű szabályozásával.

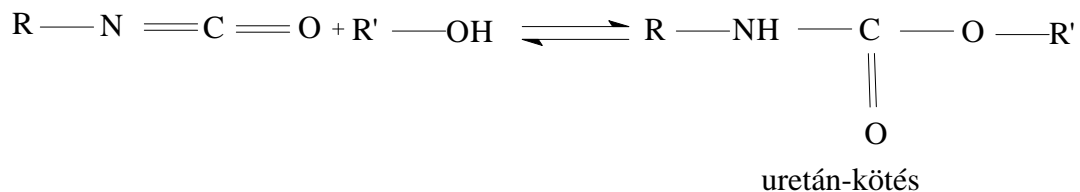
A poliuretánok poliolok és diizocianátok poliaddíciós reakcióiban képződnek. Az izocianátok kumulált kettős kötést tartalmazó vegyületek, ez okozza nagy reakcióképességüket.

A leggyakoribb szerkezetük:

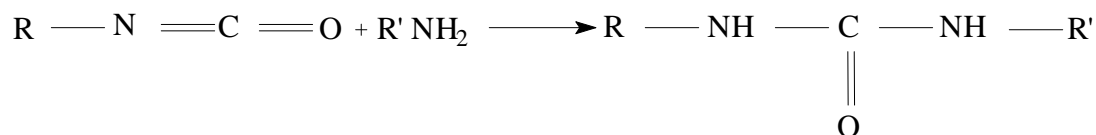


Kiemelten fontos szerepük van az aktív hidrogént tartalmazó reakciópartnereknek is /alkoholok, aminok, karbonsavak/. Az izocianát reakciókban képződő, az izocianát-polimereket felépítő két fontos csoport az uretán – és a karbamid csoport.

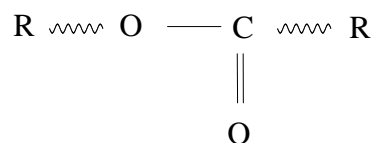
Az uretán kötés az izocianát-alkohol reakcióban képződik:



A karbamid kötés az izocianát-primer amin reakcióban képződik:



A poliuretán képzési reakciókban résztvevő polioloak vagy éter kötést



tartalmaznak, melyek szintén befolyásolják a létrejövő poliuretán tulajdonságait.

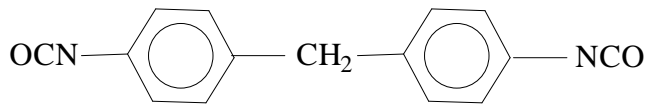
Ha a lineáris polimer láncvégi – NCO csoportot tartalmaz, térhálósítható rövid láncú összekötők – diolok, diaminok – alkalmazásával.

A poliuretán molekula soft blokkja a poliól rész, mely rendszerint hajlékony, flexibilis, hard blokkja a diizocianát rész, mely merev, kemény.

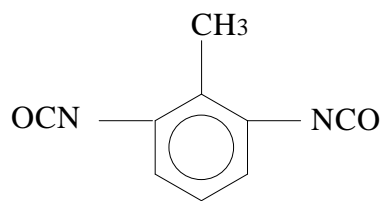
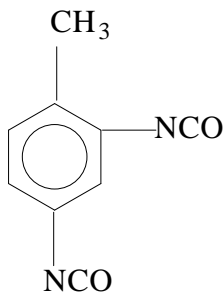
A poliuretán gyártásának fontosabb kiindulási anyagai: Az izocianátok:

alifás: hexametilén-diiizocianát $\text{OCN} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NCO}$ (HDI)

aromás:4,4' – difenil-metán-diizocianát (MDI),

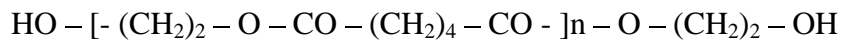


2,4 – és 2,6 – toluilén – diizocianát (TDI)

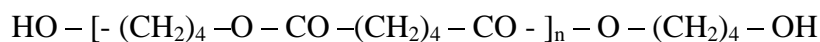


A poliolok:

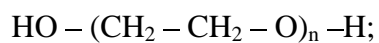
poliészterek pl. poli(etilén – glikol-adipát) diol:



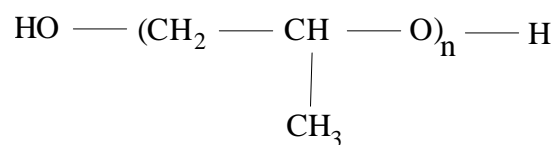
poli (butándiol–adipát) diol:



poliéterek: pl: poli-oxietilén-diol



poli-oxipropilén-diol



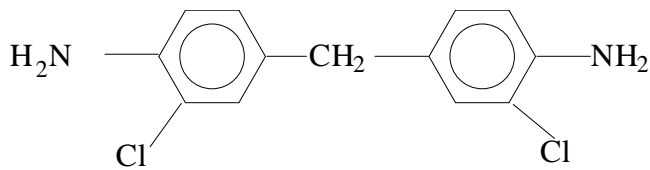
A lánchosszabítók:

diolok: etilénglikol: $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

butándiol: $\text{HO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{OH}$

hexándiol: $\text{HO} - (\text{CH}_2)_6 - \text{OH}$

diaminok: etilén-diamin: $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$,
4,4'-diamino-difenil-metán (MDA);
metilén-bisz(orto-klor-anilin (MOCA),



Az adalékanyagok: melyeket a poliuretánok előállítása során a szerkezet megfelelő kialakítása, továbbá különleges tulajdonságok létrehozása, jobb feldolgozhatóság, vagy esztétikai okok miatt alkalmaznak;

Pl.: katalizátorok: tercieraminok vagy szerves fémvegyületek alkalmazása az uretán képződés sebességét befolyásolja;

inhibitorok: sósav, benzoil-klorid, p-toluol-szulfonsav alkalmazása a nagyon reaktív diizocianátok és poliolkok esetén az uretánképződés kézbe tartására szolgálnak;

láncösszekötők: többfunkciós amino-alkoholok, glicerin a keresztkötések létrehozására;

stabilizátorok: alkilezett – és acilezett többértékű fenolok, polisulfidok, melyek az öregedésállóság javítására, az időjárás hatásai elleni védelemre szolgálnak,

felületaktív anyagok: melyek elősegítik a reakciópartnerek és az adalékok jó keveredését és ugyanakkor stabilizálják is a képződött habot,

lágylítók: dibutil-ftalát, klórozott difenilek, melyek a feldolgozhatóságot javítják;

formaleváltatók: viaszok, olajok, szappanok, szilikonok, melyek megkönnyítik a ragadós, tapadós poliuretán termékek kivételét a formából;

festékek, színezékek: szerves színezők a titándioxid, vasoxid, krómoxid, korom, szerves színezők közül fontosabbak az azo- és diazofestékek, ftalocianinok, dioxazinok, melyeket esztétikai célokból, vagy minőségjelzési okokból használnak.

2.3. A POLIURETÁN ELASZTOMER JELENTŐSÉGE

A sokféle formában kialakítható poliuretán anyagok közül jelenlegi vizsgálatainkat a poliuretán elasztomerekkel folytattuk.

Elasztomernek nevezzük azt a polimert, mely szobahőmérsékleten és széles hőmérséklettartományban legalább 100%-os megnyúlásig rugalmasan (reverzibilisen) deformálható.

Az elasztomerek amorf anyagok, jellemző rájuk, hogy – a többi polimerrel ellentétben – a hőmérséklet növelésével szilárdságuk alig változik.

A poliuretán elasztomereket olyan prepolimerekből állítják elő, melyek lineáris, vagy kissé térhálós szerkezetét hard- és soft- szegmensekből blokk poliaddícióval építik ki. A kemény blokk aromás diizocianátnak (MDI, TDI) kis móltömegű diolokkal (pl. etilén-glikol, butándiol) képezett prepolimerje, ún. nyújtott diizocianát, mely rendszerint lineáris kopolimer szabad izocianát végcsoporttal. A lágy blokk, mely a rugalmasság hordozója, 800-3000 közötti móltömegű poliéter-, vagy poliészterpoliol.

Általában szívósak, jó kopásállóak, nagy a mechanikai szilárdságuk. Sokféle vegyszernek, olajnak, benzinnak, oldószereknek jól ellenállnak, kivéve az erős lúgokat, savakat, oxidálószereket és néhány poláros oldószert. Jó a hidrolízisállóságuk is. Viszonylag jó a hőállóságuk, nagyfokú rugalmasságukat és jó ütésállóságukat még alacsony hőmérsékleten (kb. -50°C-ig) is megtartják.

Jó hőszigetelők és elektromosan szigetelők, nedves helyen is kedvezőek a súrlódási feltételeik, s alkalmazásukkor előnyös szempont a kis tömegük is.

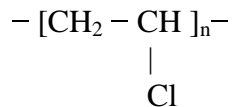
A poliuretán elasztomereknek két jellemző csoportjuk van:

a hőre lágyuló, termoplasztikus poliuretánok (TPU), és
az öntött poliuretánok (CPU).

A poliuretán elasztomereknek ismeretes ezen kívül az üvegszállal erősített változata is, amelyek autóiipari felhasználásra alkalmazhatók (RRIM-eljárás).

2.4. A PVC JELENTŐSÉGE ÉS ELŐÁLLÍTÁSA

A poli(vinil-klorid) lánc szerkezete:



A PVC az egyik legnagyobb mennyiségben gyártott műanyag. A vinil-klorid polimerizációját iparilag emulziós és szuszpenziós eljárással végzik. Az emulziós polimerizáció során előállított PVC mindig tartalmaz emulgeátor nyomokat, optikai, dielektromos tulajdonsága gyengébb, vízfelvétele nagyobb, mint a szuszpenziós polimerizációval keletkező terméké. A $T_g = 88 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_m = 212 \text{ }^\circ\text{C}$, amorf anyag. Az emulziós polimerizációs eljárást főleg lágyított PVC-k előállítása céljából alkalmazzák. A szuszpenziós polimerizációval előállított termék tisztább, nem tartalmaz olyan jellegű szennyező anyagokat, mint az emulziós eljárással készített PVC, viszont lágyíthatósága rosszabb, nehezebben feldolgozható.

Két fajta PVC típus terjedt el. Az egyik a kemény PVC, mely lágyítót nem tartalmaz, nagy szilárdságú, szép fényű átlátszó vagy fedett anyag. Vegyszerállósága jó, ellenáll a legtöbb híg és koncentrált savnak, és lúgnak, ásványi olajnak, benzinnek, oxigénnek és ózonnak. Észterek, ketonok, aromás vagy klórozott szénhidrogének, piridin, széndiszulfid, tetrahidrofurán duzzasztják, illetve kismértékben oldják. Kb. $65 \text{ }^\circ\text{C}$ –ig hőálló, mechanikai tulajdonságai a hőmérséklettől függően változnak: $0 \text{ }^\circ\text{C}$ –on rideggé válik, ekkor könnyen reped, törik, kb. $80 \text{ }^\circ\text{C}$ lágyulni kezd, a használhatóságának felső határa $65 \text{ }^\circ\text{C}$. A kemény PVC nem gyúlékony anyag, ezért jól hegeszthető. Ezen kívül jól ragasztható, melyet főleg csövek összekötésére alkalmaznak. A kemény PVC-t széles körben alkalmazzák: vegyszerálló szerkezeti anyagokat, ventilátort, tartályokat, lemezeket, fóliákat, vízvezetékcsöveket, ablakokat, ajtókat, esőcsatornákat készítenek belőle [79, 80].

A másik típus a lágy PVC, mely tulajdonságait az alkalmazott lágyító anyagok mennyisége és minősége határozza meg. Lágyítóként dioktil-, dibutil-ftalátot, epoxidált zsírsav-észtereket, foszforsavakat, szulfon-észtereket használnak. A lágyító alkalmazása következtében a PVC üvegesedési hőmérséklete $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ –ra csökken, így nagyrugalmas lesz a polimer. A lágyító tartalom növelésével nő a hajlíthatóság és a nyúlás, csökken a szakítószilárdság és a keménység. A lágyító bekeverése csökkenti a vegyszerállóságot és növeli az éghetőséget. A lágy PVC felhasználási területei: kábelszigetelés, fólia, padlóburkoló, lágy habok, vékonyfalú közszükségleti árúk („gumi”-labda, -csizma,

műbőr termékek, esőkabát), egyszer használatos orvosi eszközök. A PVC hátrányos tulajdonsága , hogy instabil polimer, hő hatására megsárgul, majd fokozatosan a sötétbarnáig megsötétül, ezért feldolgozás előtt valamennyi PVC-hez stabilizátort kell adni. Ilyen stabilizáló anyagok a fém-oxidok, szerves vagy szervetlen bázikus sók (szóda, Pb-szulfát, dibutil-Sn-laurát).

2.5. A SZÉNSZÁL JELENTŐSÉGE ÉS ELŐÁLLÍTÁSA

A szerkezeti anyagokkal szemben támasztott követelmények növekedésével egyre szükségesebbé vált olyan szerkezeti anyagok kifejlesztése, melyek kis tömegük ellenére nagy szilárdságot biztosítanak. A célnak megfelelő új anyagokban a kompozitokban az alapanyag valamilyen műanyag /polikarbonát, poliamid, epoxigyanta, poliuretán/, míg az erősítő anyag valamilyen szálal szerkezetű anyag /üvegszál, szénszál, aramid, stb./. az 1. táblázat ezen szálak jellemző tulajdonságait mutatja be:

1. táblázat: Különböző anyagú szálak jellemző tulajdonságai

Tulajdonságok	Szénszál	Üvegszál	Aramid szál
Szálátmérő (µm)	6-12	9-20	10-20
Sűrűség (g/cm ³)	1,7-1,8	2,5	1,44
Szerkezet	Réteges 2D	izotróp 3D	
Szerkezet orientáció	nagy	nincs	nagyon nagy
Modulus (GPa)	350-410	70-85	60-130
Kritikus hajlítási sugár	~ 20d (d a szálátérő)	~ 100d	
Max. alk. Hőm. (°C)	500-1000	350	250

A továbbiakban csak a szénszál tulajdonságait és előállítási módját ismertetem [81-83].

A szálszerkezet miatt a szénszál hosszirányban sokkal erősebb mint erre merőlegesen, míg az üvegszál amorf szerkezetéből következően minden irányban egyformán erős. A szénszál kb. 40%-kal könnyebb, mint az üvegszál, ezért nagyobb mértékben csökkenti a kompozit sűrűséget.

A szénszálakat általában a következő tulajdonságok jellemzik: nagy szakítószilárdság, nagy rugalmassági modulusz, kis sűrűség, kiemelkedő vibráció tompító képesség, vegyi semlegesség, nagy ellenállóképesség savakkal, lúgokkal és szerves oldószerekkel szemben, kis hőtágulás, jó hővezetés és hőállóság, csekély röntgensugár – abszorpció, nem mágneses, illetve nem mágnesezhető, jó elektromos vezetőképesség, nem veszik fel a nedvességet.

Magas előállítási árak miatt a szénszálakat eddig csak olyan területeken alkalmazták, ahol ez nem számított, a hadiiparban, az atomenergia iparban, az űrkutatásban, rakétatechnikában.

Napjainkban már az új eljárással előállított szénszálakat az élet számos területén alkalmazzák műanyagokkal társítva. Felhasználják őket például a:

gépiparban: csúszócsapágyak, fékbetétek, kompresszorlapátok, rugók;

sportszergyártásban: horgászbot, teniszütő, golfütő, sílécek, szörfdeszka, evezőlapátok, kerékpár,

járműiparban: autók, hajók, repülő, légcsavarok;

gyógyászatban: orvosi berendezések, röntgenberendezések fekvőlapjai, protézisek, csontszögek;

haditechnikában: golyóálló mellény, fejkendő sisak, fegyverek, harci járművek;

építőiparban: acél, beton erősítésére.

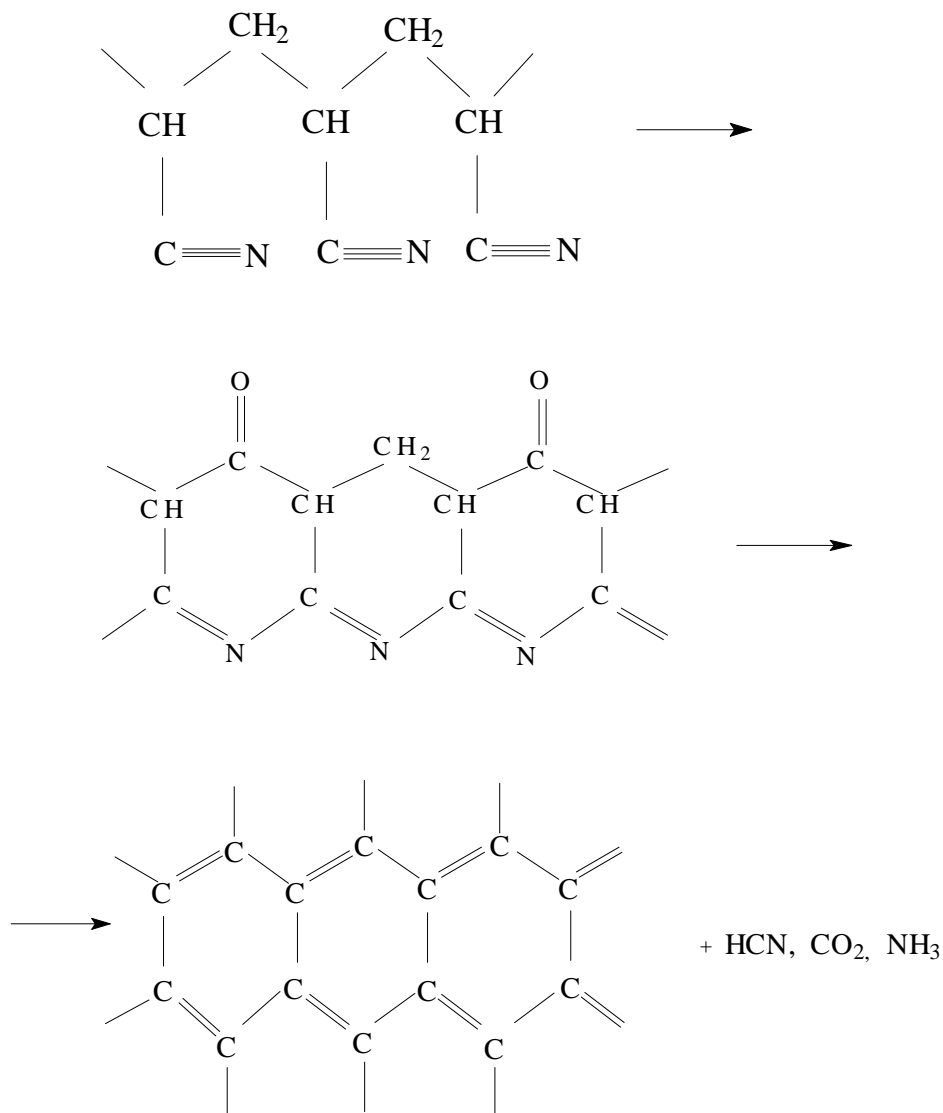
A csökkentett tömegű szénszál szerkezeti anyagok alkalmazásával másodlagos energiát is nyer a vevő, például a nyomda – és papíriparban, ahol nagy fordulatszámmal működő hengerekkel találkozunk, a kisebb tömegű hengerek alkalmazása kisebb motorterhelést jelent; vagy a szél erejének energiatermelésre való felhasználásakor az eddigi üvegszál kompozit lapátok helyett közel kétszer olyan hosszú lapátokat lehet alkalmazni ugyanakkora tömegből, tehát ugyanazt a szélerőt több energia termelésére lehet felhasználni.

A szénszálak előállítása

Szénszálakat pirolitikus úton állítanak elő szerves szénvegyületekből. Kiindulási anyag lehet viszkóz selyem, kátrány, poliakrilnitril (PAN). A szál tulajdonságait, előállítási

költségeit is figyelembe véve a legalkalmasabb alapanyag a poliakrilnitril, amit a textilipar számára egyébként is nagy mennyiségben állítanak elő.

Első lépcsőben a PAN prekuzort nyújtással egybekötött oxidációnak vetik alá 300-350°C-ig. Az exoterm gyűrűzárási stabilizálási reakció eredménye az oxidált PAN szál, melynek széntartalma 62%. Ezután magas hőmérsékletű, inert atmoszférában szenesítés következik (1500-3000°C-ig) és kialakul a szénszál, melyet az alábbi képletek is mutatnak. A grafit szerkezet elérése után a szénszálak affinitása bármilyen erősítő mátrixanyaghoz gyakorlatilag nulla, ezért a szálakat felületkezelní kell. A szénszálat elektrolizáló kádban anódként kapcsolva, elemi oxigén fejlődik, a szálfelület aktív oxigénhez jut, majd a szálakat gyantázó kádban különböző típusú és koncentrációjú gyantákkal vonják be (~5%-ig), mellyel reaktív csoportokat visznek fel (hidroxi-, karboxi-), amelyek már lehetővé teszik a mátrix anyaghoz (alapanyaghoz) való kötődést.



2.6. POLIURETÁN MÁTRIXÚ KÜLÖNFÉLE RÖVID SZÁLLAL ERŐSÍTETT KOMPOZITOK

A szakirodalomban számos megjelent közleményben számolnak be szénszál erősítéses kompozitok előállításáról, de ezek egyrészt más műanyag alapanyagúak (poliamid, epoxi, poliéter-éterketon, polikarbonát) [84-86], másrészt rövid szál erősítésűek [87-90].

Szálerősítéses rendszerek esetén gyakran alkalmaznak polimer mátrixként poliuretán típusú polimereket, melyet különböző típusú szálakkal erősítenek [91-93]. A szénszálerősítéses poliuretán alapú kompozitok, melyekben a szénszál ridegségét és az elasztomer rugalmasságát kombinálják az élet számos területén nyernek alkalmazást: szerkezeti anyagokként, elektronikai alkatrészekként, gépjárműalkatrészekként, sportcikkekként, stb. [94-97].

Brazil kutatók [fentebb jelölt 87], rövid szénszállal illetve aramid szállal erősítettek termoplasztikus poliuretán anyagot és vizsgálták a szálak hatását a mátrix üvegesedési hőmérsékletére, a kopásállóságára valamint a degradációjára és az anyag mikrostruktúrájára. Mind két fajta kompozitban 10, 20, 30, tömegszázaléknyi szál volt. Meghatározták a szálak mennyisége és a töréskor fellépő feszültség közötti összefüggést. Más közleményekben [98, 99] beszámolnak arról, hogy milyen hatással van az öntés illetve a fröccsöntés helye a szálorientációra valamint a mechanikai tulajdonságokra. A vizsgált próbatesteket az öntött lap különböző helyeiről, különböző irányban vágták ki és optikai mikroszkópos, húzási és kopási vizsgálatok alapján minősítették azokat.

Spanyol szakemberek rövid szénszállal erősített termoplasztikus poliuretán kompozitot állítottak elő, oly módon, hogy különböző mechanikai tulajdonságú, különböző oxidációs eljárással készült, különböző átmérőjű és hosszúságú szénszálakat ágyaztak közepes mennyiségű kemény szegmenst tartalmazó poliuretán mátrixba, majd különböző vizsgálati módszereket alkalmaztak (Scanning elektronmikroszkóp, röntgen-fotoelektron spektroszkóp, dinamikus mechanikai termo analízis, és szakító vizsgálat) a kompozit mechanikai tulajdonságainak és felületi jellemzőinek meghatározására [100]. Megállapították, hogy a kompozit erősítését a szénszál felületi polaritása, az átmérője és a hossza befolyásolja, a szénszál mechanikai tulajdonságai nem.

Ír és francia kutatók egy orvos-biológiai eszköz kifejlesztése során szénszállal erősített poli(éter-éterketon) (PEEK) és hőre lágyuló poliuretán elasztomer termikus kötésének

tartósságát vizsgálták. A PEEK alapot argon plazma kezelésnek vetették alá, ezzel fokozva a kötés erősségét. Érintkezési szög méréseket végezve optimalizálták a felületi kezelést, és megfigyelték, hogy csökken a felület nedvesedő képessége az idő függvényében. A kinetikai vizsgálat során 25kJ/mol volt az aktivációs energia, mely összhangban volt a kötésforgató mechanizmussal. Az optimálisan kezelt alapokat kötötték a poliuretánhoz és a kötés stabilitását 37 °C – on vizsgálták. Míg a kötés levegőn egy évig volt stabil, vizes közegben való tárolás a kötés szilárdságának gyors rosszabbodását eredményezte. Ezt a jelenséget desztillált vízben és Ringer oldatban is megfigyelték. A mért diffúziós arány mindkét környezetben nagyon hasonló volt, és a Ringer oldatban gyorsabb volt a kötéserősség csökkenés a Ringer oldatban lévő komponensek kölcsönhatása által, vagy a kis molekula súlyú anyagok kioldódása miatt [101-103].

2.7. PVC MÁTRIXÚ KÜLÖNFÉLE SZÁLLAL ERŐSÍTETT KOMPOZITOK

A lágy PVC erősítésére vonatkozó eddigi kutatási eredmények beszámolnak arról, hogy a PVC mátrixba rövid üvegszálakat ágyaztak [104-106], és akusztikus emissziós vizsgálatnak vetették alá a kompozitokat. Vizsgálták még a mechanikai tulajdonságaikat is amerikai tudósok [107, 108]. Eredményeik a kompozit szilárdsági jellemzőinek növekedéséről számoltak be.

Kínai kutatók rövid szénszállal erősítettek PVC mátrixot és vizsgálták az így előállított kompozit elektromos vezetőképességét és felületi fajlagos ellenállását [109].

Francia és algériai kutatók kezeletlen és maleinsav- anhidriddel kémiaiilag kezelt szizál szállal [110-113] erősítettek poli(vinilklorid) (PVC) mátrixot és vizsgálták a kompozitok mechanikai tulajdonságait, hőstabilitását és nedvszívó képességét. A mérési eredmények azt mutatták, hogy a kezeletlen szizál szállal erősített kompozitoknak nagyobb a rugalmassági modulusa és a keménysége, mint a töltetlen gyantáé, míg a nyúlása és a szakítószilárdsága csökkent. Nedvesség jelenlétében a kezeletlen szizál szállal erősített PVC mechanikai tulajdonságai romlanak, aminek az oka a szál és a polimer határfelületi kötődésének csökkenése, valamint a szál diszperziója a mátrixban. A megkötött víz mennyisége függ a kompozitban lévő szál mennyiségétől. A maleinsav-anhidriddel kezelt szálak vízmegkötő képessége kisebb, mint a kezeletlen szálaké, így a kezelt szálak kompozitok mechanikai tulajdonságai jobbakként, mint a kezeletlen szállal előállított kompozitoké.

2. 8. HOSSZÚ SZÉNSZÁLLAL ERŐSÍTETT ANYAGOK

Amerikai kutatók folyamatos szállal, úgynevezett száltekerceselt módszerrel üvegszállal és szénszállal erősítettek poliuretán elasztomereket. Ezek a nagy száltérfogatú kompozitok szálirányban nagy szilárdságúak és merevségűek, szálirányra merőlegesen nagy az alakíthatóságuk [114-117]. Torziós és hajlítószilárdsági méréseket végeztek, valamint vizsgálták a kompozitok viszkoelasztikus tulajdonságait, megállapították az üvegszálás és szénszálás EMC (elasztikus mátrixú kompozitok) keresztirányú kvázi-statisztikus mechanikai tulajdonságait, megmérték és modellezték a monolitikus mátrix anyag és az üvegszálás EMC keresztirányú kúszását (tartós folyását). A kvázi-statisztikus vizsgálatokban az üveg- és szénszálás EMC egy monoton feszültség-nyúlás diagramot ír le, amely az elején, kb. 1-2% és 10 % deformáció között, lapos görbe. A kvázi-statisztikus vizsgálatokban kapott maximális feszültség kb. 3,5 MPA az üvegszálásra, és 7 MPA a szénszálás-EMC esetében. A szálla keresztirányban terhelt monolitikus mátrix anyag és az üvegszálás EMC elég nagy nem lineáris kúszási tulajdonságot mutatott. A korábbi kúszóviselkedést sikeresen modellezték egy standard hatvány kifejezéssel. Az üvegszálás EMC nem lineáris kúszási viselkedését nem lehet egy ilyen standard hatvány kifejezéssel leírni, valószínűleg az anyag folyás/kúszás miatt bekövetkező sérülése miatt.

Magyar kutatók szőtt és hurkolt struktúrájú szénszállal erősítettek polietilmetakrilát illetve poliamid-12 mátrixot [118-121], vizsgálva a kompozitok tulajdonságainak változását, és tönkremenetelük formáját. Kiemelkedő eredményt értek el az 50 térfogat százalékos hurkolt szénszál erősítésű poliamid-12 mátrixú kompozit ejtősúlyos vizsgálata során, mivel az ugyanolyan üvegszál erősítésű kompozittal összehasonlítva megállapítást nyert, hogy a szénszál erősítésű rendszer energiaelnyelő képessége nagyobb. A jobb mechanikai eredmények nemcsak a szénszál nagyobb merevségéből adódnak, hanem abból is, hogy a szénszál felületén a poliamid-12 transzkristályosodást mutat. E transzkristályos réteg kialakulása növeli a szál és a mátrix közötti felületi adhézió erősségét.

Kanadai és angol kutatók ritka halászháló jellegű szénszál szövettel erősített kompozitokat állítottak elő [122-125]. Olyan elasztomer kompozit családot fejlesztettek ki, mely jó szakítószilárdsággal, húzási ellenállással, szakadási nyúlással rendelkezik. Az összes kompozit egyedülállóan jó tépésállóságú. A szálerősítések metszéspontjai hatékonyan megállítják a repedés tovaterjedését. A szálla hurkolási csomópontja nagyon

fontos energia elnyelő mechanizmus. Vizsgálták még a kéttengelyű feszültségi alakváltozását ezen kompozitoknak, és azt tapasztalták, hogy az erősítés megváltoztatta az anyag tönkremeneteli módját.

RIM eljárással készült PUR kompozitok reológiai és mechanikai tulajdonságait is tanulmányozták. Adott nyírási sebességi tartományban végeztek reológiai vizsgálatokat és meghatározták az összefüggést a viszkozitás és a száltartalom (melyet 50%-ig növeltek), a méretarány és a felületi bevonat között. A mechanikai tulajdonságokat szakító vizsgálattal, műszeres ütőmunka vizsgálattal (fél-merev elasztomereknél) jellemezték.

Kínai kutatók szálerősítéses poliuretán kompozitok feldolgozási technológiáját tanulmányozva megállapították, hogy szénszállal erősített poliuretán kompozit eredményesen készíthető profilhúzó gyártástechnológiával. Részletesen tanulmányozták az előállított kompozitok mechanikai tulajdonságait (szakítószilárdság, rugalmassági modulusz, üténergia, stb.), melynek során megállapították, hogy a mechanikai tulajdonságok a fenti gyártástechnológiával előállított kompozitok esetén nagyon jók, továbbá, hogy bizonyos tulajdonságok a száltartalom növekedésével javulnak [126].

A Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémiai Tanszékén folytatott más irányú kutatási tevékenység eredményeként előállítottak biodegradábilis poliuretán típusú multiblokk elasztomert, PLA-TDI-PEG, illetve PLA-TDI-PPG összetételűt, melyekbe szintén ágyaztunk szénszálakat kétféle mennyiségben [127, 128].

Az irodalmi leíratokból kitűnik, hogy öntött poliuretán elasztomerek folytonos hosszú szénszállal történő erősítésére vonatkozó publikációk kis számban jelentek meg, ez adta a lehetőséget ezen új típusú kompozitok előállítására.

Dolgozatomban bemutatom a különböző alapanyagokból történő öntött poliuretán elasztomerek előállításával és különféle szénszál erősítésével kapcsolatos kísérleteinket, valamint ezen kompozitok mechanikai vizsgálatait és azok eredményeit. Összehasonlításként látgy PVC alapú szénszál erősítéses kompozitokkal is végeztünk kísérleteket, melyeket szintén a tanszék laboratóriumában állítottunk elő, és szintén mechanikai vizsgálatoknak vetettük alá.

3. KÍSÉRLETI RÉSZ

3.1. Felhasznált anyagok

Toluilén-diizocianát (TDI) (BorsodChem Rt.,Hungary)

Poliéter poliol, melyet szintén a BorsodChem Rt-től kaptunk az előírt poliol/TDI arány pontos megjelölésével együtt.

Flexane 60 L márkanevű poliuretán, melyet a PENTAGroup Bt.-től kaptunk kísérleti célra.

Szénszálak:

1,5 % epoxi bevonatú (PX33TW-φ48-121) ,

0,5 % poliészter bevonatú (PX 33TW -φ48 X10) ,

gyanta nélküli kezeletlen (CF 48 K), melyeket a ZOLTEK Rt. Hungary biztosította pászmában tekercselve. Egy pászmában 48000 szál van, a szálak átlagos átmérője 7,4 μm, általunk mért szakítószilárdsága 412 MPa, rugalmassági modulusa 39 GPa, sűrűsége 1,78 g/cm³ .

Pamutszál, üvegszál, len szál, melyek kereskedelemben kapható termékek.

Lágy poli-vinilklorid granulátum, jele LE 411/009 :

melynek összetétele:	PVC por S 5070	100g
	DOP lágyító	62g
	TM181-FSM stabilizátor	1,5g
	MMA/EA metil ón	2g
	E-viasz csúsztató	0,3g

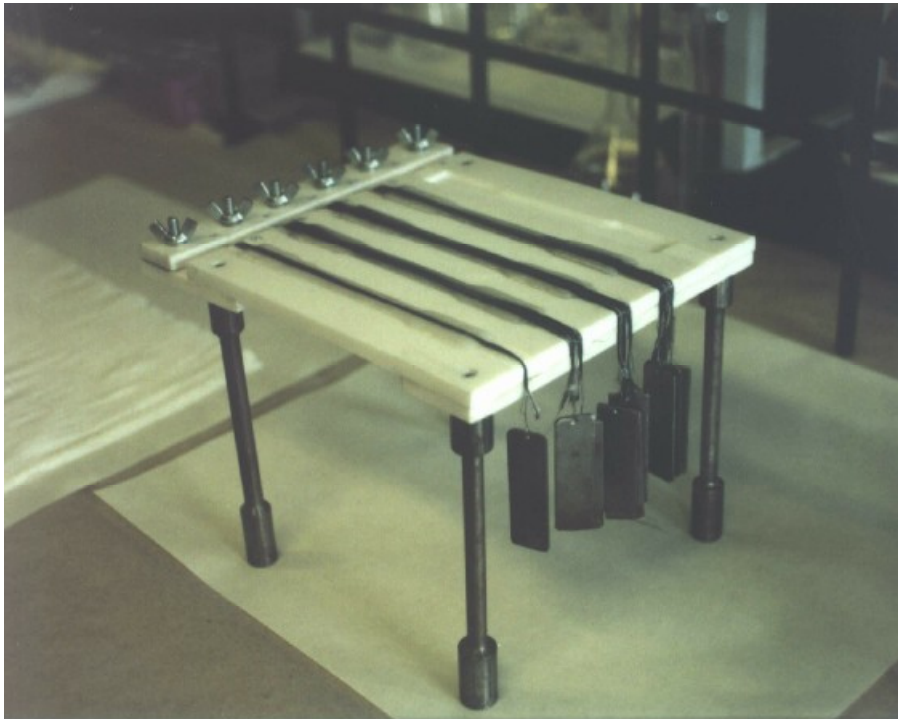
<i>Különböző lágyító tartalmú PVC porok, jelük:</i>	1720/1	1720/2	1720/3
összetételük : PVC por	100g	100g	100g
DIDP lágyító	30g	50g	70g
BZ 556 bárium cink lágyító	1,5g	1,5g	1,5g
Drapex 392 epoxidált szójaolaj stab.	3g	3g	3g
E- viasz	0,3g	0,3g	0,3g

(DOP: dietil-hexil-ftalát, DIDP: diizo-decil-ftalát, E viasz: montánsav-észter)

3.2. Alkalmazott eszközök, berendezések

Öntőforma

A vizsgálatokhoz szükséges próbatestek előállítására egy öntőformát terveztem és készítettem, mivel a kiinduló anyagok összekeveréskor folyékonyak. Az öntőforma anyaga teflon, mivel a már megszilárdult poliuretán elasztomer a teflon anyagról válik le könnyen. Az öntőformába öt, szabványos szakító próbatest méretű és alakú (MSZ 527-1) [129] öntőüreget martunk. A teflonlap végeit 1,5 mm mély hornyokkal láttuk el, hogy a mintába egymással párhuzamosan elhelyezett szénszálak a próbatestek középsíkjába essenek. Az öntőforma lábait olyan hosszúságúakra gyártottuk le, hogy a későbbi vizsgálatokhoz felhasználandó szálelőfeszítő súlyok is elférjenek. Az öntőforma kialakítását a 4. ábrán mutatom be.



4. ábra: A szakító próbatestek öntőformája

Szakító gép

INSTRON 4302 típusú anyagvizsgálógép, hozzácsatlakoztatott kiértékelő szoftverrel, melynek típusa „Series IX Automated Materials Testing System 8.30.00”.

A húzóvizsgálatokat MSZ ISO 527-1 szabvány alapján végeztem. Az általam előállított kopolimerek húzási jellemzőit, illetve húzódiagramját határoztam meg, és ezen eredmények alapján minősítettem az egyes kompozitokat [130].

A húzóvizsgálatot leggyakrabban a szakítószilárdság és a szakadási nyúlás meghatározása céljából szokták elvégezni, de a vizsgálat során egyéb fontos anyagjellemzők is – így pl. a folyáshatár, folyáshatárhoz tartozó nyúlás, a rugalmassági modulus – megállapíthatók. Ugyancsak értékes támpontot ad a vizsgált anyag húzóigénybevétel esetén mutatott viselkedéséről a feszültség-nyúlás diagram is [131,132].

A gépen beállítható adott programmal szakítottam, ez a program a próbatest méreteivel számolva határozza meg a vizsgált húzási paramétereket.

Hajtogató-fárasztó gép

Hajtogató-fárasztó berendezést terveztem az MSZ 13571: 1980. szabvány szerint [133], mellyel a fárasztó vizsgálat eredménye is tájékoztatást nyújt a kompozit anyag tulajdonságaira, alkalmazhatóságára vonatkozóan. A berendezést az 5. ábra szemlélteti.



5. ábra: A hajtogató-fárasztó berendezés

Olyan hajtogató-fárasztó vizsgáló berendezést terveztünk és gyártottunk, mellyel a szabványban megfogalmazott követelményeknek megfelelően lehetséges a kompozit anyag kifáradási határának meghatározása (az élettartamhoz tartozó feszültségértéket

nevezzük kifáradási határfeszültségnek), és az anyagban előforduló hibák kimutatása, hogy a későbbi felhasználás közbeni igénybevételek várható hatásait, illetve az igénybevételekkel szembeni ellenálló képességüket előre prognosztizálhassuk.

Az MSZ 13571-1980 szabványban megfogalmazott követelmények szerint fáradáson az anyag tulajdonságainak mechanikai feszültségre bekövetkező és végül tönkremenetelre vezető változását értjük.

A fáradás sok szempontból öregedési jelenségnek fogható fel. Emellett szól az is, hogy a légtér oxigéntartalma megváltoztatja egyes fáradási folyamatok sebességét. A fáradás késleltethető öregedés gátlókkal.

A repedések keletkezésében és továbbterjedésében megnyilvánuló fáradás szakadási jelenségnek is tekinthető, mégis célszerű külön tárgyalni a fárasztóvizsgálatot, mivel az az öregedésnek és a szakadásnak bizonyos speciális megjelenési formáira ad választ. A műanyagok vizsgálatával foglalkozó szakirodalom [135] a kifáradás jelenségét részben időben változó terhelések következményeként, részben a környezeti tényezők hatásaira bekövetkező tönkremenetelként értelmezi. Vizsgálataink során ezen környezeti tényezők hatásainak kiküszöbölésével csupán a mechanikai igénybevétel hatásait vizsgáljuk.

Statikus fáradásnak tekinthető az állandó súllyal terhelt gumitest megnyúlását követő szakadás.

A gyakorlatban sokkal jelentősebb a dinamikus fáradás. Ezért általában a gumi fáradásán a dinamikus igénybevétel által okozott káros folyamatokat értjük. A kifáradási élettartam ebben az esetben a tönkremenetelt okozó terhelési ciklusszámmal jellemezhető.

A fárasztóvizsgálatok eredményét befolyásoló tényezők: a vizsgált anyag alakja és mérete, az igénybevétel módja, az igénybevétel frekvenciája, a hőmérséklet, egyéb tényezők (légtér összetétele, fényhatás).

A próbatestek alakját úgy kell megválasztani, hogy a bennük fellépő deformációból adódó feszültségeloszlás homogén legyen.

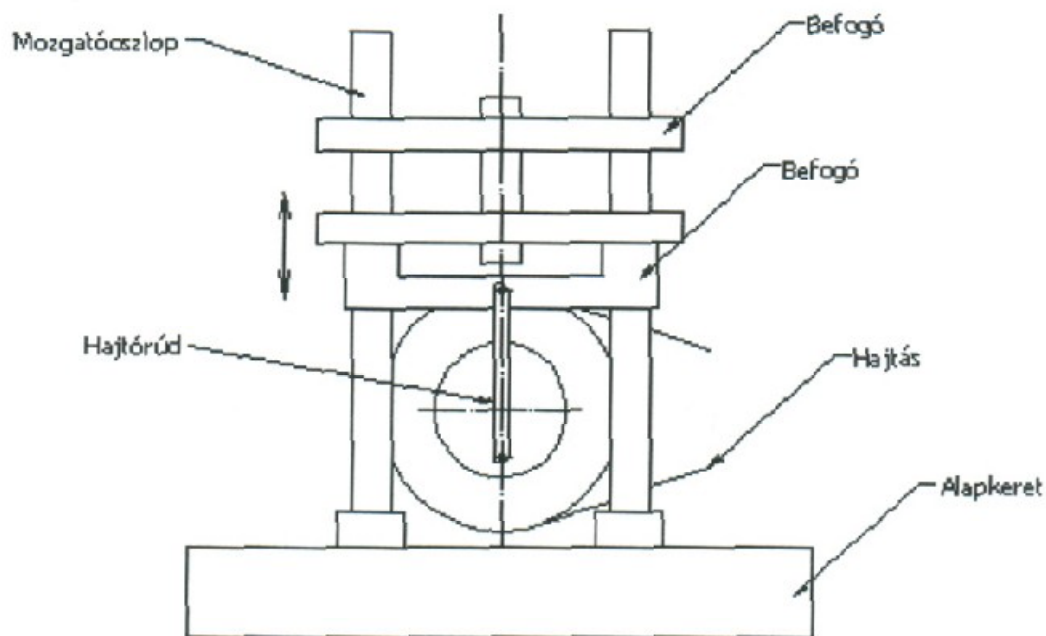
A gyakorlatban azonban szándékosan úgy alakítjuk ki a próbatestet, hogy a feszültségek egy meghatározott pontban koncentrálódjanak, és ezáltal kijelöljük a tönkremenetel helyét.

A dinamikus vizsgálat során vagy a deformáció, vagy a feszültség amplitúdója állandó.

De Mattia-elven működő készüléken való hajlítgatással terheljük a próbatesteket.

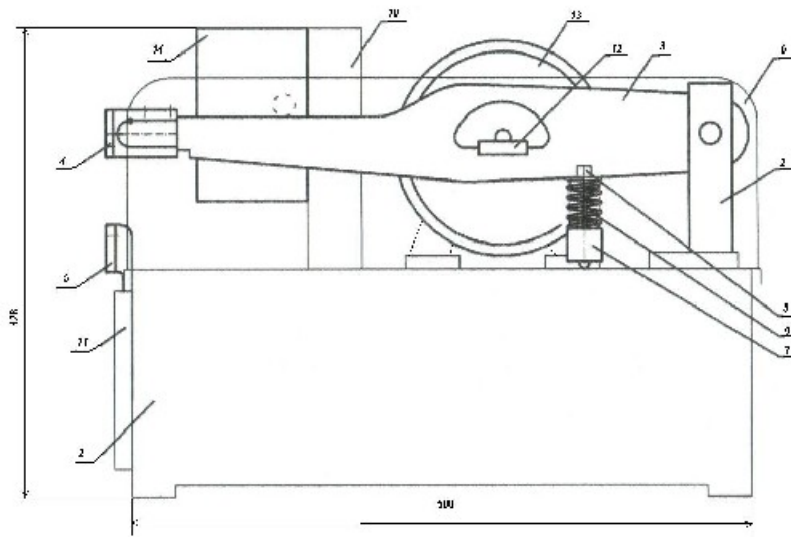
A módszer elve, hogy a próbatestet állandó frekvenciájú hajlításnak teszünk ki, miközben megfigyeljük az előzetesen a próbatest közepére felvitt bevágás méreteinek változását a hajlítgatási ciklusszám függvényében.

A De Mattia elv szerint a két befogó legnagyobb távolsága $75+{}^1_0$ mm, a mozgó befogó $57+{}^1_0$ mm-t mozdulhat el, percenként 300-szor 180° -ban behajlítva a próbatestet. Ezen alternáló mozgás megvalósítására egy egyik végén felfüggesztett, excentercsappal mozgatott kart terveztünk, melynek elmozduló végére szereltük a befogó elemeket. A befogó elemek szerkezeti kialakítása úgy történt, hogy egyszerű és gyors legyen a próbatestek be- és kifogása, valamint az egyes 10^3 ciklusszámok közötti megállások során vizsgálható és mérhető legyen a repedések száma és nagysága. Az excenter csap forgását egy elektromos vezérlőegységgel leszályozott villamosmotorral biztosítottuk. A vezérlőegység úgy került beprogramozásra, hogy a beállított kilociklusok után megálljon, és a berendezéshez csatlakoztatott számítógép monitorján leolvasható a hajtogatási szám, és elvégezhetőek a mérések. A berendezés szabvány szerinti elvi felépítése a 6. ábrán látható.



6. ábra: De Mattia-féle készülék elve

A szerkezeti elemeket tartó alapburkolatot Lv5 táblalemezből összehegesztve gyártottuk le, belsejében merevítő bordákkal. A villamos motor rögzítését állíthatóan oldottuk meg, ezzel a kar elmozdulási amplitúdóját pontosan lehet állítani. A kar visszamozgását rugó segíti. A berendezés szerkezeti felépítését a 7. ábra mutatja.



7. ábra: A hajtogató-fárasztó berendezés szerkezeti felépítése

1.: tétel a tartóbak, 2.: az alapburkolat, 3.: a hajtogató kar, 4.: a felső befogópofa, 5.: az alsó befogó pofa, 6.: a felső burkolat, 7.: a rugó, 8.: az alsó rugótányér, 9.: a felső rugótányér, 10.: a tartóoszlop, 11.: a rögzítő lemez, 12.: a mozgó csatorna, 13.: a motor, 14.: a fordulatszám szabályozó.

AMRAY 1830 I. Scanning Elektron Mikroszkóp

Az elektron mikroszkópot a próbatest elszakadt felületének vizsgálatára alkalmaztam.

Shore A keménységmérő

A keménységmérést MSZ ISO 868 szabvány [134] alapján végeztük Zorn típusú, illetve ZWICK 3114.01 keménység-mérővel, mely lágyabb anyagok vizsgálatára alkalmas. Méréseim során Shore A keménységet határoztam meg. A vizsgálat során a nyomótű benyomódását mértem az adott anyagba, meghatározott körülmények között. A keménység fordítottan arányos a nyomótű benyomódásával, függ az anyag rugalmassági modulusától és viszkoelasztikus tulajdonságaitól.

BRABENDER gyúrókamra

Előállítottam kompozitokat oly módon is, hogy a lágy PVC granulátumot BRABENDER gyúrókamrában gyúrtam 2 percig, majd hozzáadtam a 10 mm hosszúságúra vágott szénszálakat az egyes kompozitokban szintén különböző szénszál mennyiségben 0-12m/m%-ig, és együtt gyúrtam még 2 percig 160 °C-on.

REOMATRIX DMTA MK típusú dinamikus mechanikai analízist biztosító berendezés

A PVC-szénaszál kompozit üvegesedési hőmérsékletét DMTA vizsgálattal határoztuk meg. 1 Hz frekvenciát és 2 K/min fűtési sebességet alkalmaztunk.

Meleg prés, MU-32 FONTYNE típusú

PVC granulátumból lapok préselésére alkalmaztam 180 °C hőmérsékleten, 10 bar nyomáson, 10 percig.

Hideg prés, MU31 laboratóriumi LHP-160 típusú

PVC granulátumból lapok préselésére alkalmaztam a meleg préselés után 20 °C hőmérsékleten, 110 bar nyomáson, 10 percig.

SCHWABENTHAN Polymix 150 u hengerszék

PVC porból 1 mm vastagságú lapok készítésére alkalmaztam. A hengerek 180 °C hőmérsékletűek.

SCHWABENTHAN 5021 hengerszék

PVC porból 1 mm vastagságú lapok készítésére alkalmaztam. A hengerek 180 °C hőmérsékletűek.

JEOL JSMT-220 A típusú Scanning Elektron Mikroszkóp (SEM)

Az elektron mikroszkópot a próbatest elszakadt felületének vizsgálatára alkalmaztunk.

CETI Stereo mikroszkóp

A mikroszkópot a PVC mátrixú kompozitban a szénaszálak elhelyezkedésének vizsgálatára használtam.

3. 3. A kísérletek technikai kivitelezése

A kísérletsorozatokat több szakaszban végeztem, mivel többféle poliuretán mátrixot alkalmaztam, többféle szénzállal, illetve más szállal erősítettem, változtatva a szálak tömegszázalékos mennyiségét, illetve a szálak elrendezését a kompozitban. A kompozit

próbatesteket egyenként öntöttem ki, az öntőformában a szál pászmákat a próbatest teljes hosszában a húzás irányával párhuzamosan elhelyezve.

3.3.1. A szénszál mennyiségének növelése

Az első szakaszban ipari polioltól és toluilén-diizocianáttól 100:25 arányban történő összekeveréssel állítottam elő a poliuretán mátrixot. Itt 0,5 %-os poliészter bevonatú szénszálakat ágyaztam be a próbatestekbe egyre növekvő tömegszázalékos mennyiségben 0,1 %-tól 3 %-os értékig, 5-5 darabot készítve minden típusból. Majd minden próbatestet elszakítottam az INSTRON 4302 típusú anyagvizsgáló géppel. Megmértem a kompozitok keménységét is.

Majd lágy PVC granulátumból (62 tömegrész lágyító tartalmú) 0,5 mm vastag lapokat préseltem egy MU-32 FONTYNE típusú meleg présel, majd az egyik lapra a szénszálakat orientáltan a lap teljes hosszában egymással párhuzamosan elhelyeztem, rátettem a másik lapot, és így újra összepréselve állítottam elő kompozitokat. Az egyes kompozit lapok különböző szénszál mennyiséget tartalmaztak, 0-3 m/m%-ig. A kompozit lapokból ISO527 szerinti szabványos próbatesteket vágtam ki és szakító vizsgálattal minősítettem INSTRON 4302 mechanikai anyagvizsgáló berendezésen.

A szakító próbatestekben a szénszál mennyiségét nem tudtam tovább növelni 6 %-nál laboratóriumi körülmények között, mert a próbatest mérőfelületének teljes 6 mm szélességét kitöltötte ez a mennyiség, és azt tapasztaltam, hogy ha az alapanyag nem tudja körülfolyni a szénszálpázmát, akkor csak a külső szálakhoz tapad, és a húzó igénybevétel hatására a szedvics-szerkezet külső és belső rétegei elcsúsznak egymáson, nem együtt viselik az igénybevételt. Annál jobb a tapadás, minél individuálisabb a szálak elhelyezkedése a mátrixban. A tapadást JEOL JSMT-220A típusú scanning elektron mikroszkóppal is vizsgáltam.

Azért választottam átlátszó PVC receptúrát, hogy a szénszálak elhelyezkedése optikai mikroszkóppal (CETI) is megfigyelhető legyen.

3.3.2. Különböző bevonatú szénszálak alkalmazása

A második szakaszban 0,5 %-os poliészter bevonatú, 1,5 %-os epoxi bevonatú, illetve bevonat nélküli szénszálakat ágyaztam be, szintén 0,1%-tól 3 % tömegszázalékos mennyiségig növelve a szénszálakat a kompozit próbatestekben. Az így módon elkészített próbatesteket szintén szakító vizsgálattal minősítettem. Elektronmikroszkópos vizsgálattal megnéztem az elszakított felületet is.

3.3.3. A szénszálak különböző elrendezési módja

A harmadik szakaszban a szénszálak mátrixban való elhelyezkedésének hatását vizsgáltam a szilárdsági értékekre vonatkozóan. Először a szénszálakat vékony pászmába sodorva helyeztem el a PUR mátrixban. A pászmák számát növelve növeltem a szénszál mennyiségét a próbatestekben. Majd az előzőekben vizsgált mennyiségű szénszálakat a próbatest teljes szélességében egyenletesen szétterítve készítettem el a kompozit próbatesteket. Az így előállított kompozitokat szakító igénybevételnek vettem alá.

A húzási irányra merőlegesen, azaz keresztirányban elhelyezett szénszálás PUR és PVC mátrixú kompozitokat is vizsgáltam.

3. 3.4. Ipari poliuretán erősítése szénszállal

A negyedik szakaszban egy Flexane 60 L márkanevű poliuretánt erősítettem bevonat nélküli szénszállal, egyenletesen elterítve a szálakat a próbatest teljes szélességében, a szálmennyiséget 2,5 %-ig növelve. Ezeket a próbatesteket is szakító vizsgálattal minősítettem, illetve hajtogató vizsgálatnak vettem alá.

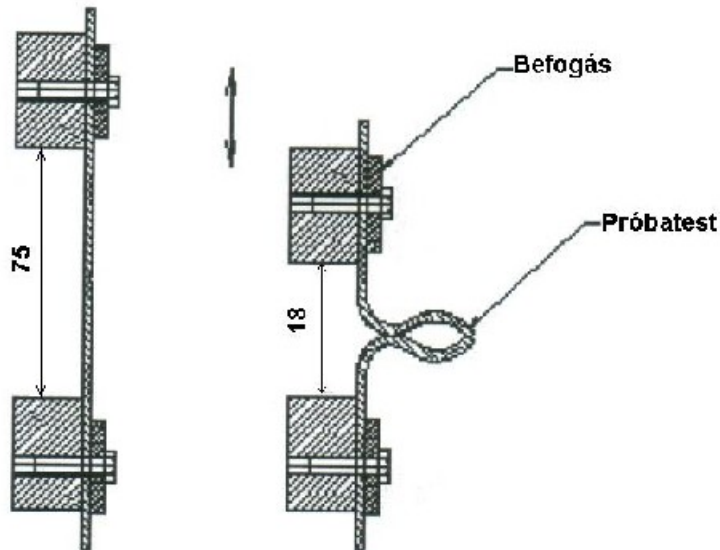
3. 3. 5. Hajtogató vizsgálat kivitelezése

A vizsgálatra kerülő próbatestek száma legalább 5 db.

A vizsgálat során alkalmazott eszközök, berendezések és mérőeszközök is szabványosak.

A próbatest szabványos méretei: 150 mm hosszú, 25 mm széles, 6,35 mm vastag.

A repedés keletkezésének vizsgálatakor a befogókat a legnagyobb távolságra, $(75 + \frac{1,2}{0})$ mm-re állítjuk be. A próbatesteket feszítés és hajlítás nélkül helyezzük a befogókba. Minden próbatest hornya a befogók közti távolság közepén legyen, behajlásuk az 8. ábra szerint történjen.



8. ábra: A próbatest befogási módja

A berendezést bekapcsolva figyelni kell a próbatest felületét. E célból a készüléket időnként meg kell állítani, (65^{+1}) mm befogótávolságnál meghatározzuk mikor jelennek meg látható repedések és 10^3 ciklusszámban feljegyezzük a hajlítgatások számát. Újra bekapcsolva a készüléket figyeljük a repedések terjedését. 1×10^3 , 3×10^3 , 5×10^3 , 10×10^3 , 20×10^3 és 50×10^3 ciklusszám után megállítva a készüléket, meghatározzuk a repedések számát, hosszát és mélységét.

3. 3. 6. Erősítés más szálakkal

Az ötödik szakaszban teljes hosszúságú üvegszállal, pamutszállal és lenszállal erősítettem az ipari polioltól és toluilén-diizocianáttól készült poliuretán mátrixot növekvő szálmennyiséggel, hogy összehasonlító méréseket végezhessenek. Minden próbatestet szakítóvizsgálattal minősítettem.

3. 3. 7. A kompozit vezetőképességének vizsgálata

A minták vezetőképességét a szálirányra merőlegesen mértem. A mintákat 2 db 8 mm átmérőjű hengeres elektróda közé szorítottam be. Az elektródák sarkait 1 mm-es sugárral lekerekítettem.

A nagyfeszültségű mérésekre egy $N_p = 500$ és $N_{sz} = 23000$ menetszámú laboratóriumi transzformátort használtam, amelynek primer tekercsét egy toroid transzformátorral tápláltam. Az áramvezetés megindulását egy, a nagyfeszültségű körben elhelyezett forgótekercses árammérőműszerrel detektáltam.

3. 3. 8. Gyúrókamrában begyúrt szénszálak kompozit

Előállítottam kompozitokat oly módon is, hogy a lágy PVC granulátumot gyúrókamrában gyúrtuk 2 percig, majd hozzáadtam a 10 mm hosszúságúra vágott szénszálakat az egyes kompozitokban szintén különböző szénszál mennyiségben 0-12m/m%-ig, és együtt gyúrtam még 2 percig. Ezután 1 mm vastagságú lapokat préseltem belőlük. Szakító vizsgálattal, keménység méréssel (ISO 868 szerint, Shore A módszerrel, ZWICK 3114.01 keménység mérővel végeztem), és dinamikus mechanikai analízissel (REOMATRIX DMTA MK típusú berendezéssel 1Hz frekvencián, 2K/min. fűtési sebesség mellett) minősítettem.

A DMA (Dynamic Mechanical Analysis) anyagok belső szerkezetének vizsgálatára alkalmas módszer, amely a molekuláris mozgásokat, átmeneteket érzékeli a hőmérséklet vagy a frekvencia függvényében. A vizsgálandó anyagot egy szinuszosan váltakozó feszültséggel terheljük általában állandó frekvencia és amplitúdó mellett, miközben a hőmérsékletet változtatjuk. Az állandó amplitúdó eléréséhez szükséges erőt mérjük a hőmérséklet függvényében. Ennek az erőnek a nagysága. Viszont az anyag adott hőmérsékleten lévő belső állapotától függ. Az anyagnak a terheléssel szembeni válaszából így az anyag belső állapotainak változásaira következtethetünk.

Ha egy tökéletesen szilárd testet szinuszosan váltakozó erővel terhelünk, az anyag deformációja és az erő hatására a benne kialakuló feszültség fázisban lesznek. Nyújtásnál és hajlításnál a minta pontos geometriájának ismeretében az E^* , a Young modulus számítható ki a feszültség és a deformáció amplitúdóinak a hányadosából. Nyíró (p1. csavaró) igénybevételből a G^* nyíró modulust számíthatjuk ki. Ha azonban az alkalmazott feszültséggel azonos frekvencia tartományban a vizsgált testben molekuláris mozgások következnek be, akkor az anyag viszkoelasztikus módon válaszol a rá ható terhelésre. Ez azt jelenti, hogy a deformáció késni fog a feszültséghez képest

Ezen feltételek mellett az alakváltozás felbontható egy tökéletesen rugalmas és egy tökéletesen viszkózus komponensre.

Általában ha egy anyag belső változásait tanulmányozzuk, akkor azt vagy széles hőmérséklet tartományban vagy széles frekvencia tartományban tesszük. A hőmérsékletet állandó értéken tartva és a frekvenciát változtatva a relaxációs tartományokat nem lehet vizsgálni, ezért a gyakorlatban az állandó frekvencia mellett végzett kísérletek terjedtek el. Ekkor a hőmérséklet függvényében vizsgáljuk az anyag belső szerkezetében

végbemenő változásokat. Ez a “Dynamic Mechanical Thermal Analysis”; DMTA. A polimereket általában 0.1-1 kHz-es frekvencia-tartományba eső terheléssel szokás vizsgálni, a kisebb és nagyobb frekvencián végzett méréseknek technikai korlátai vannak.

$$Tg\delta = E''/E' - G''/G' \quad (9)$$

A veszteségi modulus - a komplex modulus képzetes része E'' helyett, a $tg\delta$ mennyiséget célszerűbb használni, mivel a $tg\delta$ ugyanaz az érték, akár a modulusból, akár a deformálhatóságból számítjuk. A $tg\delta$ használatának további előnye más módszerekkel szemben, hogy a relaxáló fázis térfogathányadáról is képes információt szolgáltatni.

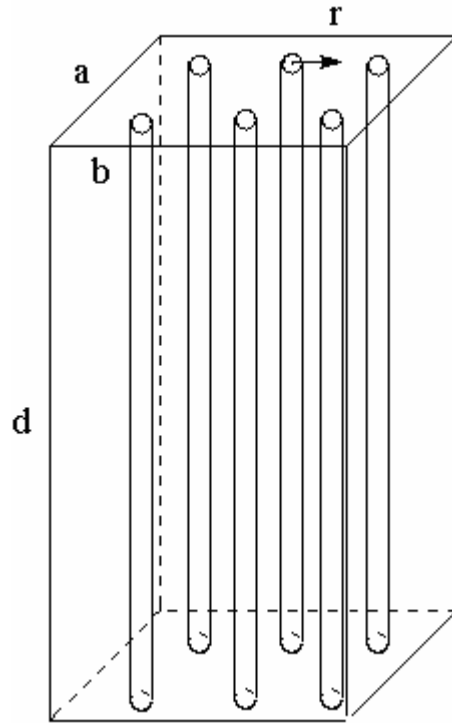
3. 3. 9. Hengerszéken préselt lapok közé orientáltan helyezett szénszálak

Különböző lágyító tartalmú PVC porból (100g PVC porhoz 30g (20m/m%), majd 50g (33m/m%), majd 70g (41m/m%) lágyító lett keverve) SCHWABENTHAN Polymix 150u típusú hengerszéken 0,5 mm vastagságú lapokat hengereltem, majd a lapok közé egymással párhuzamosan helyeztem el a szénszálakat a húzási iránnyal megegyezően, szintén különböző mennyiségben 0-6 m/m % - ig, majd összeprésem. Az így elkészített próbatestek szakító vizsgálati eredményei is jól látható szilárdsági növekedést mutatnak.

3.4. A SZÉNSZÁL ELHELYEZKEDÉSÉNEK MODELLJE A PUR ILLETVE A PVC MÁTRIXBAN

Az E és σ_{max} a szénszál tartalom függvényében történő változásának a leírásához a 9. ábrán látható egyszerű modellt javasoltam.

A 9. ábra szerint r sugarú, φ sűrűségű n darab szénszálát ágyaztam be a φ_m sűrűségű és az a , b és d kiterjedésű mátrixba.



9. ábra : A szénzál elhelyezkedésének modellje a kompozitban
ahol r a szénzál sugara, a , b , d , a mátrix kiterjedése

4. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

4.1. A szénszál mennyiségének hatása a vizsgált kompozitok mechanikai tulajdonságaira

4.1.1. A PUR mátrixú kompozitok szakító vizsgálati eredményei

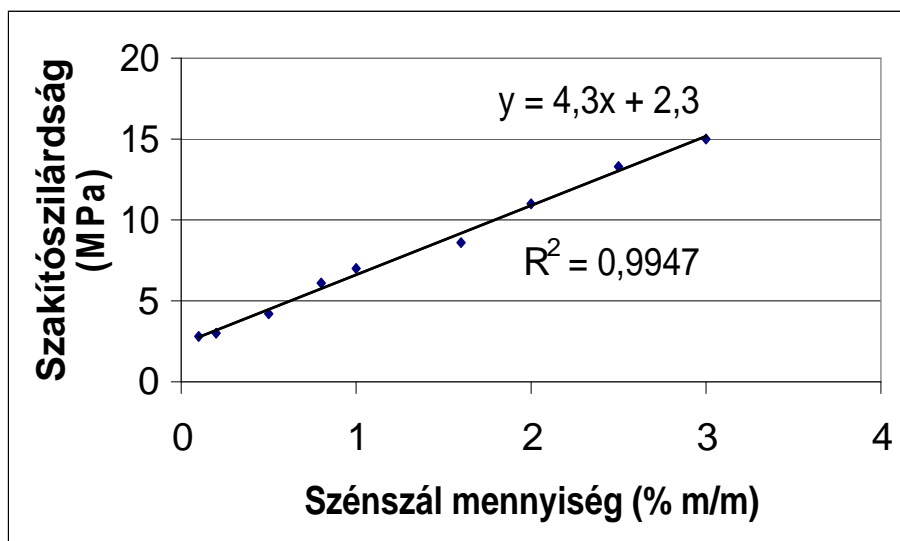
A szakítóvizsgálati eredmények azt mutatták, hogy a poliuretán elasztomert jól lehet erősíteni szénszállal, melyet a 2. táblázat értékei mutatnak.

Az alap poliuretán elasztomer szálerősítés nélküli szakítószilárdsága 0,9 MPa, Young modulusa 1,5 MPa. Ezt az értéket figyelembe véve a szénszál erősítő hatása jelentős.

2.táblázat: A PUR mátrixú kompozit mért szakítószilárdsági értékei

Szénszálmennyiség [% m/m]	Mért szakítószilárdság [MPa]
0	0,9
0,2	2,8
0,4	4,4
1,1	8,8
2	14
2,7	16
3	15

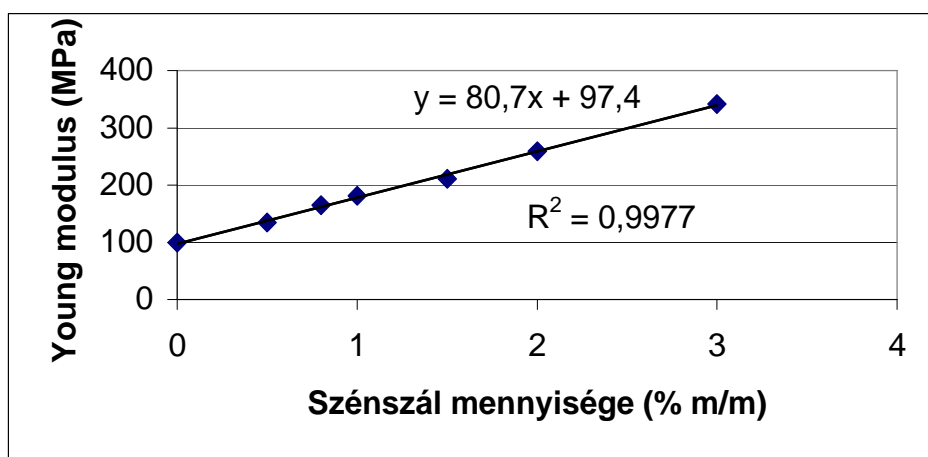
A mért szakítószilárdsági eredményeket a 10. ábra mutatja a szénszál mennyiségének függvényében. Már kis mennyiségű (3%) szénszál bevitel is 10-szeresére növelte a szakítószilárdságot.



10. ábra: A PUR alapú kompozit szakítószilárdságának függése a szénszál mennyiségétől

Az egyenes egyenletét a számítógép Excel programjának segítségével határoztam meg. Az ábrán is jól látható, hogy a szénszál tartalommal lineáris összefüggésben vannak a szilárdsági értékek. Figyelemreméltó tény, hogy már igen kis mennyiségű szénszál is jelentős szakítószilárdság növekedést eredményezett.

A 11. ábra a Young modulus értékeit ábrázolja a szénszál mennyiségének függvényében.



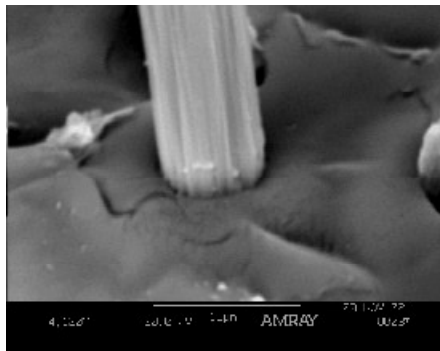
11. ábra: A PUR alapú kompozit Young modulus értékeinek változása a szénszál mennyiségének függvényében

Látható, hogy a szénszál kis mértékű tömegszázalékos arányának növelésével a kompozit Young modulus értékei is nagymértékben nőnek. 3%-os szénszál növelés már

háromszorosára növelte a Young modulust, mely érték azt mutatja, hogy a kompozit szívóssága szignifikánsan nőtt [136].

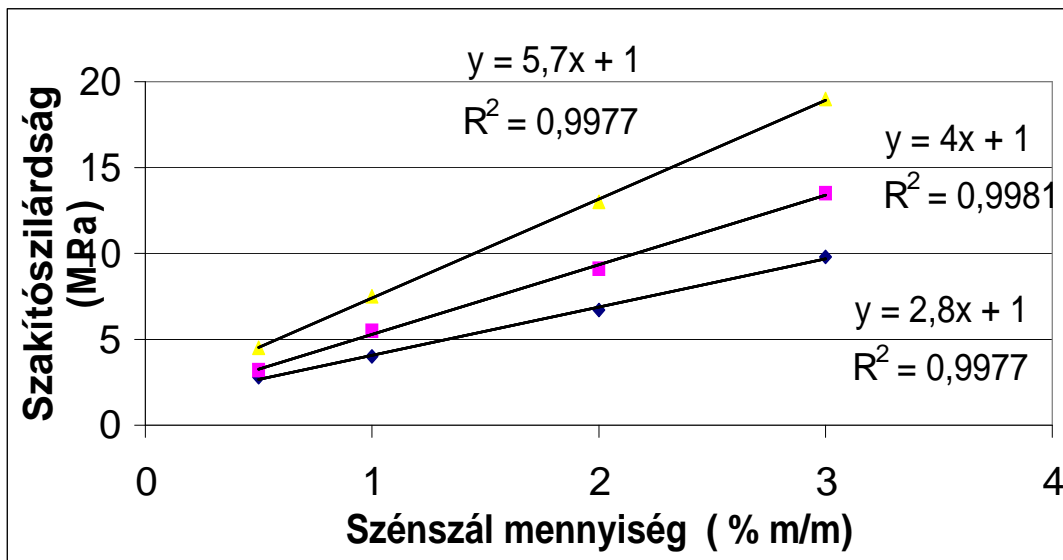
4.1.2. Különböző bevonatú szénszálak hatása a vizsgált PUR mátrixú kompozitok mechanikai tulajdonságaira

A különböző bevonatú szénszálakkal előállított kompozit próbatestek szakítószilárdsági eredményeit összehasonlítva azt tapasztaltam, hogy a különböző bevonatú szénszálak különböző mértékben erősítenek. Az epoxi bevonatú szénszálaknál jobban erősít a poliészter bevonatú, míg a bevonat nélküli szénszálak erősítése az előző kettő erősítési értékeit is felülmúlja, valószínűleg a szál felületi egyenetlensége miatt itt a legjobb a mátrix tapadása a szénszál felületéhez, melyet a 12. ábrán látható elektronmikroszkópos felvétel is mutat. Az ábrán jól kivehető a szénszál hosszirányú barázdáltsága, mely nagyon előnyös a poliuretán mátrix szálfelülethez tapadása során.



12. ábra: Bevonat nélküli szénszál a PUR mátrixú kompozit elszakított felületén

Ahogy az a 13. ábrából kiderül a σ_{\max} értéke minden esetben a szénszál tartalommal lineárisan változik és az erősítés mértéke (az egyenes meredekségére alapozva) a következő sorrendben csökken: nem bevont anyag>polészter bevont>epoxi gyantával bevont szénszál. A bevonat minőségének a megerősítés mértékére történő hatását úgy lehet megmagyarázni, ha két fő dolgot veszünk figyelembe. Egyrészt a megerősítést a mátrix-szénszál kötések



13. ábra: A különféle szénszálalás kompozitok szakítószilárdságának függése a szénszál mennyiségétől

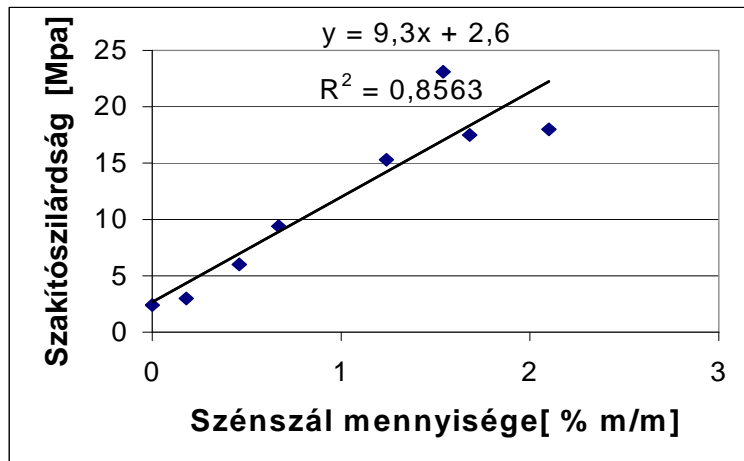
1. kompozit epoxi bevonatú szénszállal (◆)
2. kompozit poliészter bevonatú szénszállal (■)
3. kompozit gyanta nélküli szénszállal (▲)

erőssége határozza meg, másrészt a szénszál felületének az egyenetlensége is befolyásolja. A mátrix és a szénszál felületének a hasonló polaritása valószínűleg erős mátrix-szénszál kötéseket eredményez. Úgy tűnik, hogy a poliészterrel bevont szénszállalnak a PUR mátrix polaritásához hasonló polaritása van, ami azt eredményezi, hogy a mátrix erősebben kötődik a szénszál felületéhez, mint az epoxi gyantával bevont szénszál esetében. Sőt, azt várom, hogy a mátrix és a szénszál felületének a polaritásában lévő különbség a legnagyobb a bevonat nélküli szénszál esetében, vagyis lehetséges, hogy abban az esetben vannak a leggyengébb mátrix-szénszál kötések; de az eredmények a legnagyobb erősítést mutatják. Ezt az ellentmondást úgy lehet megoldani, hogyha a bevonat nélküli szénszál felületének az érdességét figyelembe veszem (a bevont szénszállalnak viszonylag sima a felülete). Másrészt, a bevonat nélküli felületen lévő területek, amelyek a síkból kiállnak lehetséges, hogy nagymértékben megnövelik a mátrixról a szénszál irányába történő igénybevitel átadást.

A további kísérletekhez bevonat nélküli szénszálakat alkalmazok.

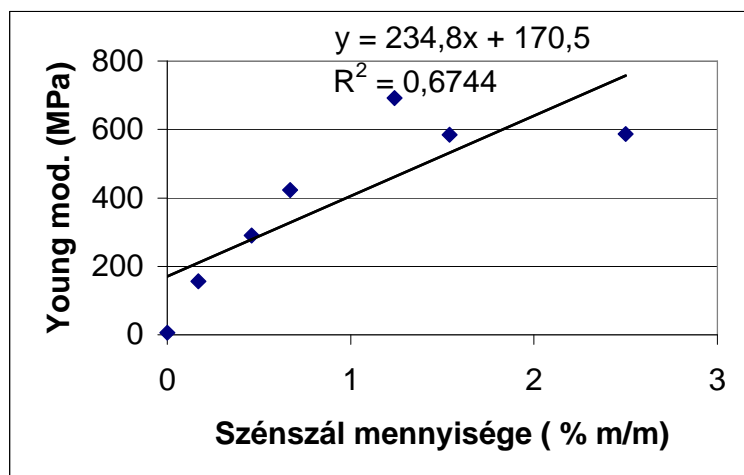
4.1.3. Ipari poliuretán mátrix szénszálerősítése

A Flexane 60 L márkanévű poliuretán mátrix szénszállal történt erősítésekor is hasonlóan kedvező eredményeket kaptam. A mért értékeket a 14. ábra mutatja be.



14. ábra: A Flexane 60 L poliuretán alapú kompozit szakítószilárdságának függése a szénszál mennyiségétől

Látható, hogy ebben az esetben 1-2 % szénszál is többszörösére, akár 5-10-szeresére tudja növelni az alap polimer szakítószilárdságát. A Young modulus értékei is jelentősen nőnek a kompozit szénszál tartalmának növelésével. Ezt az összefüggést a 15. ábra mutatja.



15. ábra: A Flexane 60 L poliuretán alapú kompozit Young modulusának függése a szénszál mennyiségtől

Az ipari poliuretán mátrixként való alkalmazásakor hasonlóan kedvező eredményeket kaptunk, mint a laboratóriumban általunk bekevert poliuretán esetén, kis mennyiségű szénszál is már jól erősíti a mátrixot.

4.1.4. Összehasonlítás egyéb szálak erősítő hatásával

Végül az üvegszállal, pamutszállal és lenszállal készített PUR mátrixú kompozitok szakítóvizsgálati eredményeit értékelve és összehasonlítva azt tapasztaltam, hogy ezek közül a lenszál erősített a legjobban, de a szénszál – azonos mennyiségben alkalmazva - 1,5-2-szeresen meghaladta ezeket az értékeket. A mért értékeket a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat: A különböző szállal erősített PUR kompozitok szakítószilárdsága a szálmennyiség függvényében

Kompozit	Szálmennyiség [%m/m]	Mért szakítószilárdság [MPa]
Poliuretán pamut szállal	0,3	0,9
	0,5	1,5
	0,8	2,1
Poliuretán üveg szállal	0,3	1,1
	0,5	2,4
	0,8	3,6
Poliuretán len szállal	0,3	1,26
	0,5	2,7
	0,8	4
Poliuretán szénszállal	0,3	3,5
	0,5	4,5
	0,8	5,5

4.1.5. Vezetőképesség mérése a szénszál erősítésű PUR mátrixú kompozit mintákon

Kis feszültségeken a minták ellenállása nagyobb, mint 10 M Ω (ez a műszer felső méréshatára). Hasonló eredményre vezettek az $U_{eff} = 230V$, 50 Hz váltakozó

feszültségen végzett mérések is. Tehát amikor az erősítő szénzál a minta középsíkjában helyezkedik el, akkor a poliuretán mátrix tökéletesen szigetel.

A feszültséget növelve a mintákon először egyedi átütések figyelhetők meg, ami azt jelenti, hogy ha egy ilyen esemény után a feszültséget nem növeljük tovább, akkor az áramvezetés megszűnik. Tovább növelve a feszültséget a vezetés állandósul, az elektródák között ívképződés figyelhető meg.

A nagyfeszültségű mérésekre laboratóriumi transzformátort használtam, amelynek primer tekercsét egy toroid transzformátorról tápláltam. Az áramvezetés megindulását egy, a nagyfeszültségű körben elhelyezett forgótekerceses árammérőműszerrel detektáltam. Az átütési feszültség értékeit a primer oldalon mért feszültségekből számítottam a transzformátor áttételének ismeretében. A megfelelő térerősség értékek ezekből az adatokból valamint a mintavastagságokból lettek meghatározva.

A mérési adatok szórása elég nagy, ami a szálak inhomogén eloszlására, és a polimerben lévő légbuborékok jelenlétére vezethetők vissza. A mért értékek az 4. táblázatban láthatók:

4. táblázat: Az átütési feszültségek értékei

Minta	Mérés száma	Átütés kezdete Ueff V, (Eeff V/m)	Folyamatos vezetés Ueff V, (Eeff V/m)
1.	1.	1500, (3 x 10 ⁵)	2300, (4,6 x 10 ⁵)
1.	2.	1058, (2,1 x 10 ⁵)	1380, (2,7 x 10 ⁵)
1.	3.	2100, (4,2 x 10 ⁵)	3680, (7,3 x 10 ⁵)
2.	1.	4200, (1,2 x 10 ⁶)	6900, (2,1 x 10 ⁶)
2.	2.	3900, (1,2 x 10 ⁶)	6210, (1,8 x 10 ⁶)
3.	1.	Nem definiált	6900, (1,5 x 10 ⁶)
3.	2.	Nem definiált	9200, (2 x 10 ⁶)

4.1.6. Hajtogató- fárasztó vizsgálatok tapasztalatai

A vizsgálat végrehajtása után az eredmények kiértékelése szabvány által előírt módon történik. A repedés keletkezésével szembeni ellenálló képességet a szabvány hat fokozatba sorolással értékeli. A repedés terjedésével szembeni ellenálló képességet pedig

úgy értékeli, hogy hány 10^3 ciklus szükséges ahhoz, hogy a repedés L_0 mm-ről $L_0 + 2$ mm hosszra növekedjen, $L_0 + 2$ mm-ről $L_0 + 6$ mm-re, és $L_0 + 6$ mm-ről $L_0 + 10$ mm-re növekedjék. A vizsgálatról mérési jegyzőkönyvet kell készíteni, mely tartalmazza a próbatest elkészítési körülményeit, idejét, jelét, a próbatestek számát, a vizsgálat hőmérsékletét, a vizsgálati eredményeket, a szabvány azonosítási jelzetét, a vizsgálat időpontját.

Az előzetesen laboratóriumban elkészített szabványos méretű próbatesteket a fentiekben leírt módon hajtogatásnak vettem alá, majd a gép megállásakor a próbatest középsíkjában megmértem az előszúrt repedés terjedésének hosszát, valamint megvizsgáltam, hogy keletkezett-e újabb repedés, és az mekkora. Tovább folytattam a hajlítgatást mindaddig, míg teljesen végig nem repedt a próbatest. Mérőnagyítón át megvizsgálva a repedések felületét, azt tapasztaltam, hogy a próbatestek mátrix anyagába légbuborékok szorultak az anyag szilárdulása során, és a mátrix korai átrepedését ezek okozták. Mivel a szénszál nélküli és a szénszálás próbatestek is azonos módon és azonos körülmények között készültek, így a mérés relatív volta miatt az eredmények összevethetők. A szénszálak egy esetben sem törtek el. Ezekben a próbatestekben a szénszálak a próbatest vastagságának középsíkjában helyezkedtek el. A mért adatokat a 5. táblázat rögzíti.

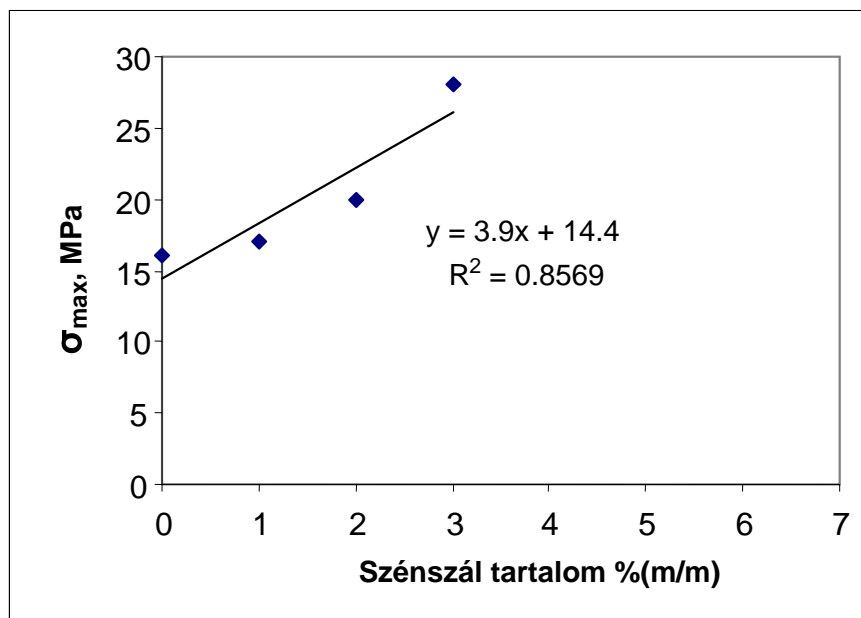
A vizsgálati eredmények biztatóak, mivel a szénszál nélküli elasztomerek a második hajtogatási ciklusban repedtek végig, a 0,15 g szénszál tartalmazó kompozit már a harmadik, illetve a negyedik ciklusban, sőt az egyik már a hatodik ciklusban 39684 hajtogatást bírt ki a teljes végigrepedésig. Azt tapasztaltam, hogy a hajlítgatások során csak a poliuretán mátrix tört el, a szénszálak egyben maradtak, tehát jóval több hajtogatást elviselnek, mint az alapmátrix.

5. táblázat: A próbatestek repedési hosszai és ciklusszámuk

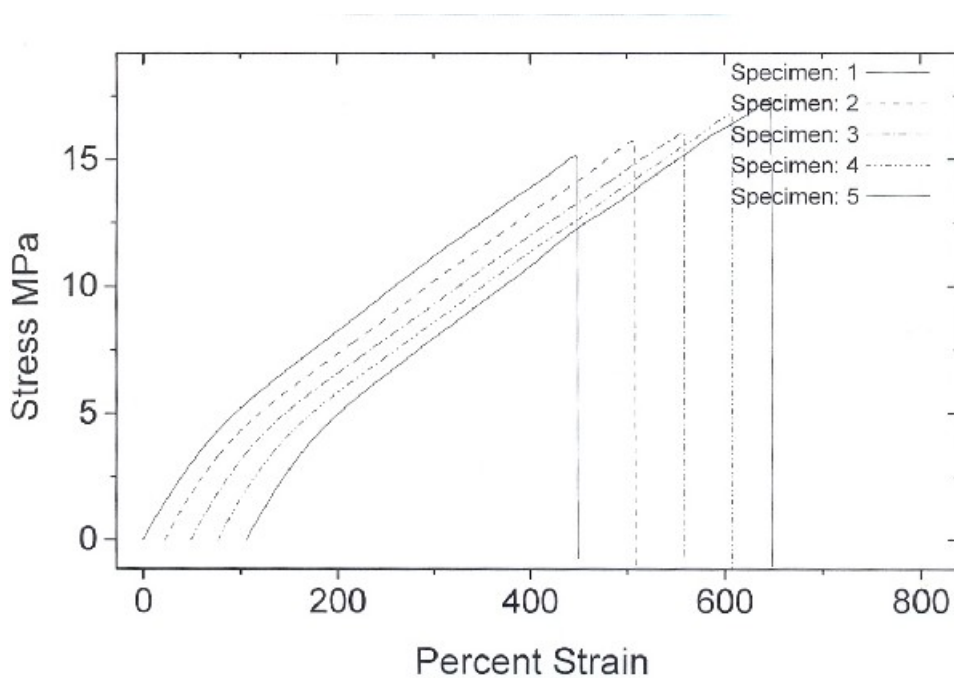
Mátrix minta száma	Szénszál menny. (g)	Szűrt repedés hossz (mm)	Repedés hossza 1000 ciklusnál	Repedés hossza 3000 ciklusnál	Repedés hossza 5000 ciklusnál	Repedés hossza 10000 ciklusnál	Repedés Hossza 20000 ciklusnál	Repedés Hossza 50000 ciklusnál
RI138/2	0	2,01	6,00	átrepedt				
RI139/1	0	2,00	22,20	átrepedt				
RI139/2	0	2,00	5,90	átrepedt				
RI140/1	0	2,00	8,60	átrepedt				
RI140/2	0	2,00	7,12	átrepedt				
RI136/1	0,14	2,04	4,4	átrepedt				
RI136/2	0,15	2,05	2,35	7,85	9,30	átrepedt		
RI137/1	0,15	2,00	5,90	7,25	átrepedt			
RI137/2	0,15	2,00	17,81	átrepedt				
RI138/1	0,15	2,00	2,25	3,00	4,35 2,00	6,20 4,04	7,15 4,35	39684-nél átrepedt
RI141/1	0,36	2,00	7,35	átrepedt				
RI141/2	0,36	2,00	3,65	átrepedt				
RI142/1	0,36	2,00	átrepedt					
RI142/2	0,36	2,00	9,25	átrepedt				
RI143/1	0,36	2,00	3,71	átrepedt				

4.1.7. A PVC mátrixú kompozitok szakító vizsgálati eredményei

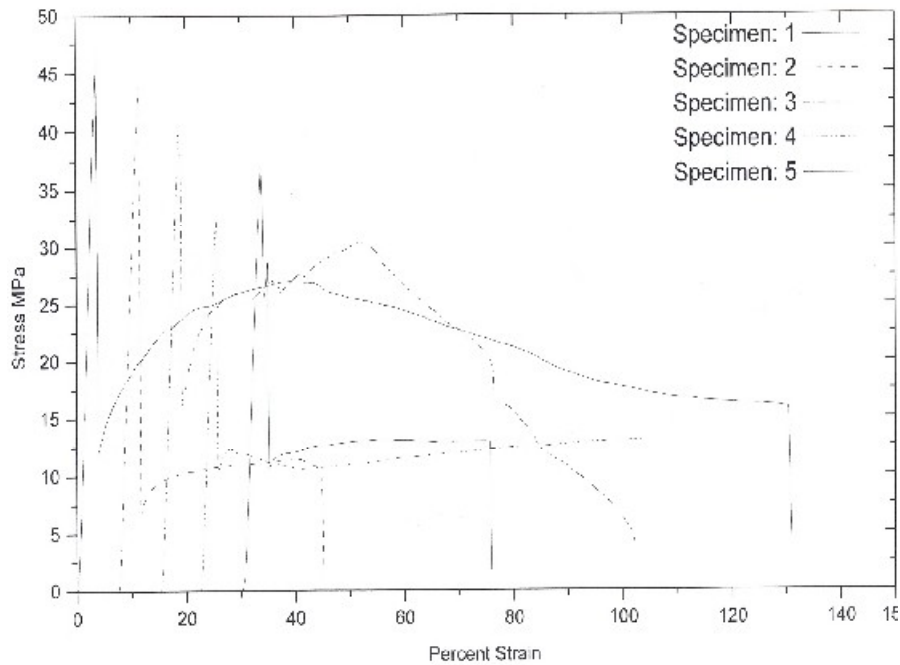
A szakító vizsgálatok során azt tapasztaltam, hogy kis mennyiségű szénszál bevitele is már jól mérhető szilárdsági növekedést eredményez. Ha a szénszálat 0-ról 3 m/m %-ra növeljük a lágy PVC mátrixban, a szakítószilárdság 1,7-szeresére nő a szál nélküli mátrix hoz képest. Ezt mutatja a 16. ábra, melyen a szakítószilárdság növekedését látom a szénszál mennyiségének függvényében a granulátumból préselt lágy PVC mátrixú kompozit esetén.



16. ábra: A szénszál mennyiségének hatása a granulátumból préselt lágy PVC mátrixú kompozit szakítószilárdságára



17. ábra: Natúr lágy PVC mátrix szakító diagramja



18. ábra: 3 m/m % szénszállal erősített lágy PVC mátrixú kompozit szakító diagramja

A 17. ábrán a 63% lágyító tartalmú lágy PVC mátrix szakító diagramja látható, mely jellegzetesen elasztomer jellegű tulajdonságokat mutat, szakadási nyúlása 440%, szakítószilárdsága 16 MPa. A 18. ábrán a 3 % szénszállal erősített lágy PVC kompozit szakító diagramja figyelhető meg, mely szignifikáns eltérést mutat az alap mátrix szakító diagramjához képest. A kompozit a maximális feszültség eléréséig csak csekély mértékben nyúlik, jóval nagyobb feszültség értéket visel el, majd a szénszálak fokozatos tördelődésével a nyúlás fokozódik, de csak 130 %-ig. A 18. ábra szerint a feszültség-nyúlás görbék kezdeti emelkedése, valamint a PVC-szénszál kompozit Young modulusza jelentősen nagyobb, mint a PVC mátrix esetében mértek. Valamint a PVC-szénszál kompozit σ_{\max} értéke is 2-3-szor nagyobb, mint a PVC-é, ami bizonyítja az erősítő hatást. A tiszta PVC feszültség - nyúlás görbéje nem mutat folyáshatár pontot, csak egy monoton szakasza van, míg a PVC-szénszál görbe különböző szakaszokat mutat: rugalmas, folyási, lágy anyagokra jellemző, kemény anyagokra jellemző nyúlási szakasz. A görbék intenzíven emelkedő első szakasza jellemző a kemény, merev anyagokra, mint amilyen a szénszál, ami azt jelenti, hogy az adhéziós kölcsönhatás a szénszál és a mátrix között megfelelő. A görbék éles maximumai a szénszál elszakadásával és/vagy a mátrixban való részleges csúszásával magyarázhatók. A drasztikus feszültség esés után a görbék a kemény szegmensre jellemző feszültség - nyúlás karakterisztikát mutatják. A görbék utolsó szakasza a kemény PVC folyás utáni feszültség - nyúlás görbéihez hasonlít. A tiszta PVC, valamint a PVC-szénszál kompozit szakadási

feszültsége nem különbözik jelentősen, illetve a PVC szakadási nyúlása míg 500 %, addig a PVC-szénszál kompozitnak 100 %.) Összehasonlítva egy nagyságrendbeli különbséget találtam az alapvető nyúlás esetében a PUR mátrix és PUR-szénszál kompozit között.

A lágy PVC receptúrák közül olyat választottam, mely átlátszó mátrixot eredményez, hogy láthassam a szénszálak elhelyezkedését.

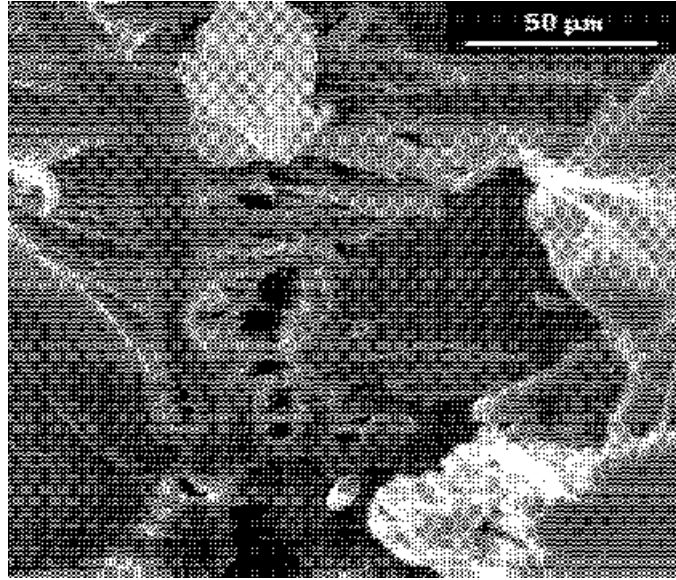
A 19. ábra egy szál-elhelyezkedési példát mutat, melyen láthatjuk a szálak párhuzamos elrendezését, viszont az egyenletes adagolás a kézi módon nem biztosított, melyet a későbbiekben gépi adagolással ki kell küszöbölni.



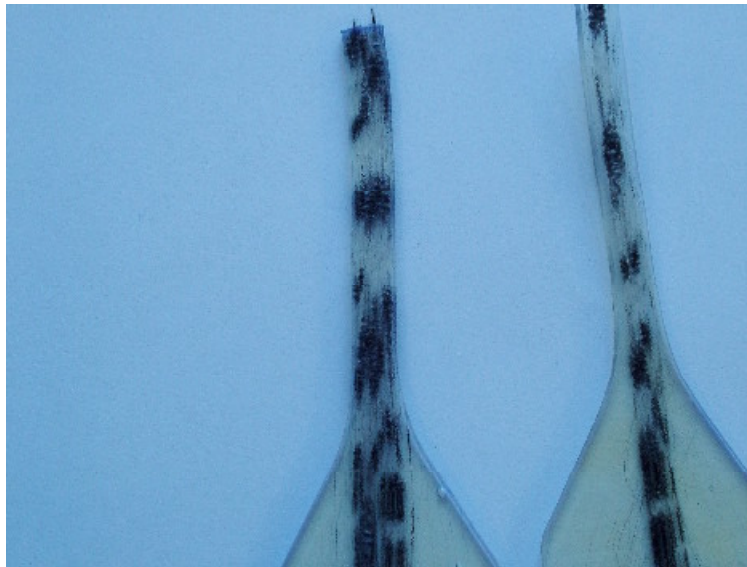
19. ábra: Szénszállal erősített lágy PVC kompozit fénymikroszkópos képe

A felületi kölcsönhatás a szénszál és a PVC mátrix között megfelelő kell legyen, fontos, hogy a mátrix jól tapadjon a szénszálhoz, mert csak így tudja az igénybevételt átvenni a szál, így erősít valójában. A jó tapadást bizonyítja a 20. ábrán látható elektronmikroszkópos felvétel, mely azt mutatja, hogy szakításkor a szénszál a rátapadt alapanyagot magával tépte.

A megfelelő tapadást szemlélteti a 21. ábra is, melyen egy elszakított próbatest fényképe látható. A húzás során, ahogy nyúlt az alapanyag, úgy szakadtak el a hozzátapadt szénszálak egymás után egyre több helyen.



20. ábra: A PVC mátrixú kompozit elszakított felülete elektronmikroszkópos képen



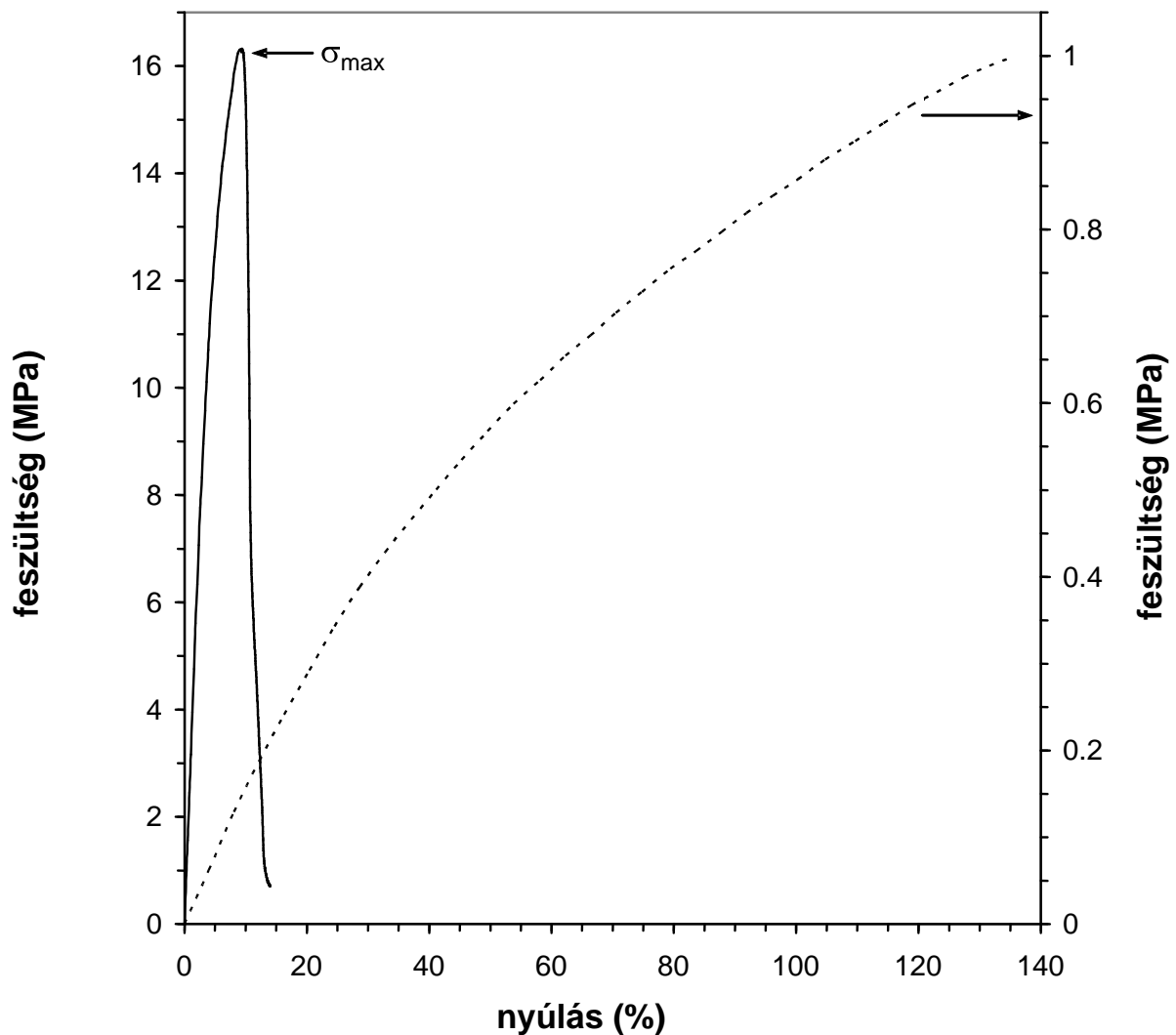
21. ábra: Az elszakított PVC-szén-szál kompozit próbatest fényképe

A képen látható több szakaszban elszakadt szálak tönkremeneteli mechanizmusa a jó tapadás következtében történt ily módon, és nem a mátrix anyagból való kihúzóással.

4.1.8. A PUR mátrixú kompozitok húzó igénybevételének hatására történő viselkedés modellezése

Modell analízist végeztem, hogy megvizsgáljam, melyek azok a modellek, amelyek leginkább tükrözik a poliuretán (PUR) mátrix illetve a szénszállal (CF) erősített kompozit viselkedését húzó igénybevétel hatására.

A PUR-szénszál kompozit alacsony szénszál tartalomnál is a PUR mátrix anyaghoz képest jobb mechanikai tulajdonságokat mutatott. Ezt a következtetést a feszültség-nyúlás görbékből vontam le. Összehasonlításként egy ábrában tüntettem fel a natur PUR mátrix és a PUR-szénszál kompozit szakító diagramját.



22. ábra: A PUR –szénszál kompozit (–) és a PUR mátrix (---) szakító diagramja

Ahogy a 22. ábra mutatja, a feszültség-nyúlás görbe kezdeti meredeksége, vagyis a PUR-szénszál kompozitok Young modulusa jóval nagyobb, mint a PUR mátrixé. Másrészt, a megerősítés eredményeképpen a PUR-szénszál kompozit maximális feszültség értéke (σ_{\max})

szintén nagyobb, mint a PUR mátrixé. Meg kell azonban jegyezni, hogy PUR-szénszál kompozit a szokványostól eltérő feszültség-nyúlás görbéket ír le. Ahogy a 22. ábrán látható, a PUR-szénszál kompozit feszültség-nyúlás görbéje egy viszonylag éles maximumot ad, és hasonló eredményt figyelhettem meg a többi PUR-szénszál kompozit esetében is. Figyelembe véve a PUR és a PUR-szénszál törésénél bekövetkező nyúlás értékeket (előbbi 140%, utóbbi 2%) és, hogy a PUR-szénszál kompozitra vonatkozó maximális feszültség a kb. 10 %-os nyúlásnál fordul elő, a következőket lehet levonni:

- mivel jelentős a megerősítés a szénszál és a PUR mátrix adhéziója/kötődése megfelelő,
- a feszültség-nyúlás görbe éles maximuma a szénszál szálak szakadásának és/vagy azok a mátrixban bekövetkező részleges csúszásának az eredménye.

A feszültség-nyúlás függése a Poynting-Thomson (1. egyenlet) és/vagy a Maxwell modell (2. egyenlet) használatával megoldható és így a szilárd polimer anyagok viszkoelasztikus tulajdonságai leírhatók.

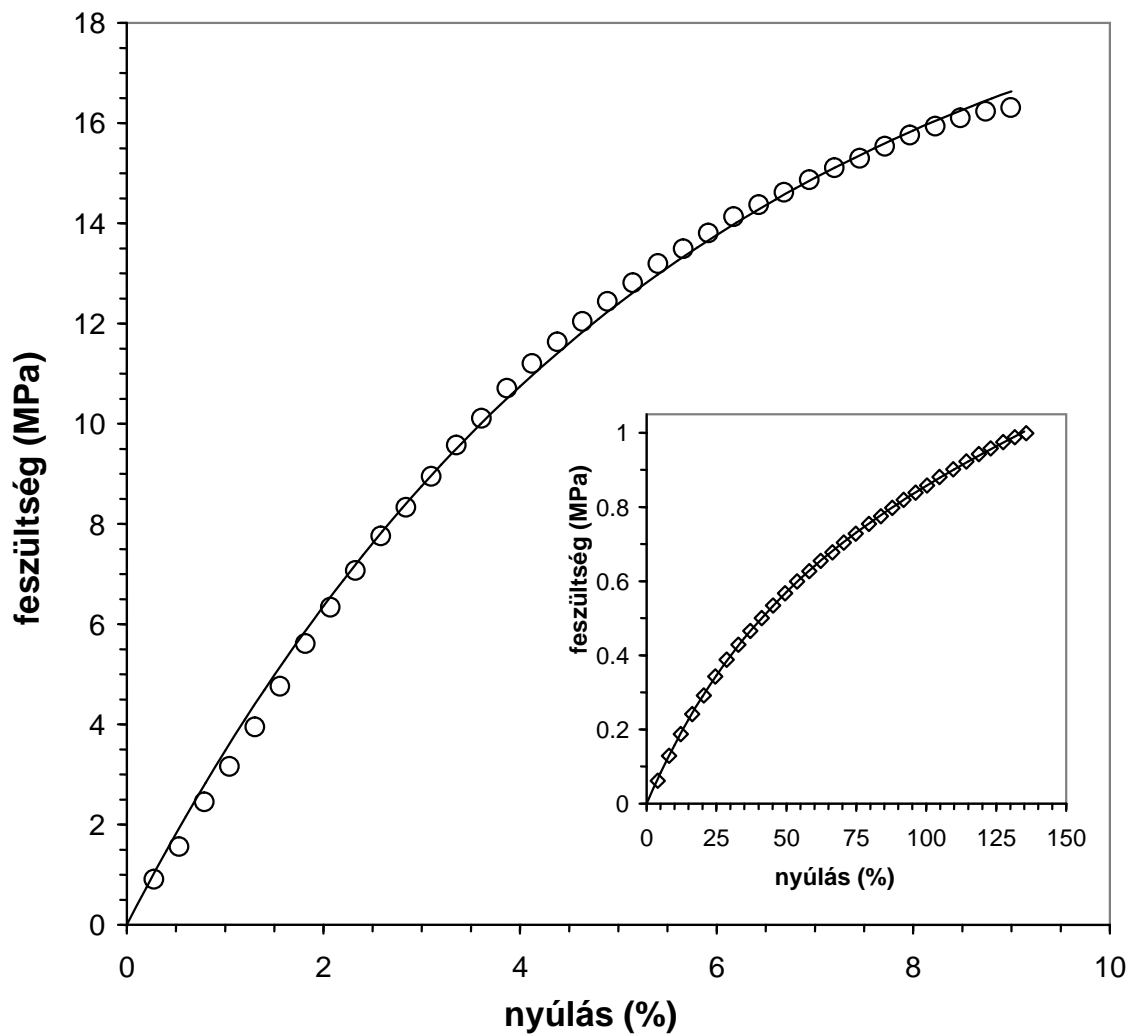
$$\sigma = a_1[\varepsilon + a_2(1 - e^{-a_3\varepsilon})] \quad (1)$$

$$\sigma = b_1(1 - e^{-b_2\varepsilon}) \quad (2)$$

ahol: σ a feszültség, a_1 , a_2 , a_3 , b_1 és b_2 olyan paraméterek, amelyek tartalmazzák a Hooke-féle rugók Young modulusát és a modellben lévő viszkóz folyadék viszkozitás koefficiensét; ε a deformáció.

Az 1. és 2. egyenleteket illesztettem a kísérleti feszültség-nyúlás görbékhez, úgy, hogy a_1 , a_2 , a_3 , b_1 és b_2 paramétereket állítható paraméterekként kezeltem. Azt találtam, hogy a mátrix a Poynting-Thomson modellnek megfelelően viselkedik, míg a PUR-szénszál feszültség-nyúlás görbéi jobban értékelhetők a Maxwell modellel és ilyen illesztések láthatók a 23. ábrán példaként.

A szénszál tartalom függvényében olyan mechanikai tulajdonságokat vizsgáltam meg alaposan, mint a PUR-szénszál kompozit Young modulusa (E_{comp}) és σ_{max} értéke.



23. ábra: Számított értékek illesztése

A szénzál tömegét (W_{cf}) a 3. egyenlettel fejeztem ki.

$$W_{CF} = nr^2\pi\rho_{CF}/[nr^2\pi\rho_{CF} + (ab - nr^2\pi)\rho_m] \quad (3)$$

Feltéve, hogy a mátrix teljes mértékben kötődik a szénzál-hoz, a kis mértékű nyúlásnál (ϵ) lévő feszültséget (σ) kiszámolhatom a 4. egyenlet használatával.

$$\sigma = [nr^2\pi(E_{CF}-E_m)/(ab) + E_m]\epsilon \quad (4)$$

ahol E_{CF} és E_m egyenként a szénzál és mátrix Young modulusa.

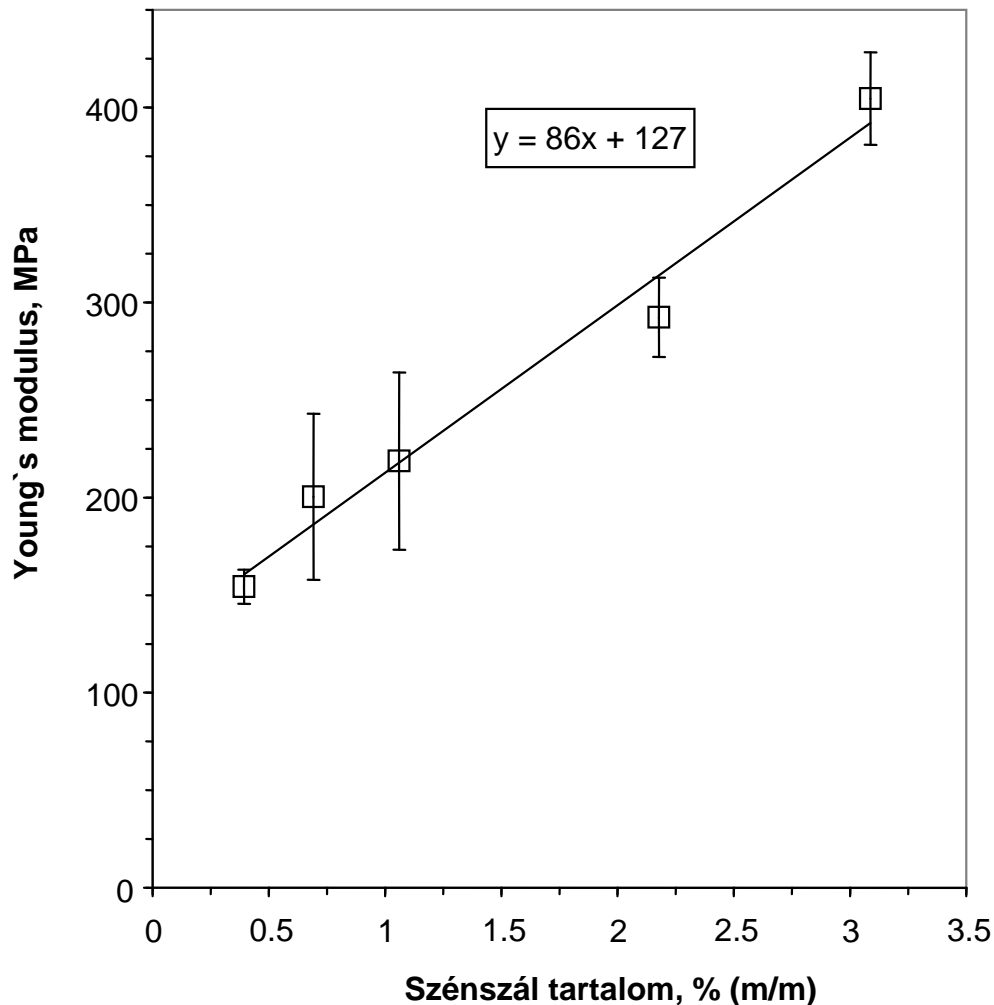
A 3. egyenletet behelyettesítve, a 4-be, az 5 egyenleteket kapom:

$$E_{comp} = w_{CF}\rho_m(E_{CF}-E_m)/[\rho_{CF}-w_{CF}(\rho_{CF}-\rho_m)] + E_m \quad (5)$$

Ha a $\varphi_{CF} \gg w_{CF}(\varphi_{CF}-\varphi_m)$ feltétel teljesül, vagyis szénzál tartalomnál az 5. egyenlet a 6. egyenletté egyszerűsödik akkor:

$$E_{comp} = w_{CF}(E_{CF}-E_m)\rho_m/\rho_{CF} + E_m \quad (6)$$

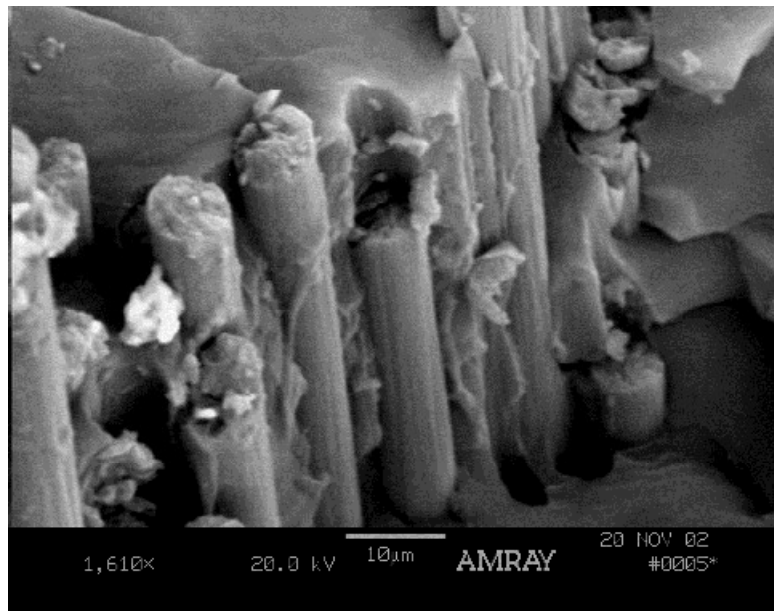
A 6. egyenlet szerint a kompozit Young modulusa várhatóan lineárisan fog függeni a szénzál tartalomtól. A 24. ábra mutatja a Young modulus változását a szénzál tartalom függvényében.



24. ábra: PUR mátrixú kompozit Young modulusának függése a szénzál tartalomtól

Valójában, ahogy az a 24. ábráról is kiderül, a Young modulus lineáris függésben van a szénszál tartalommal.

Azonban, az illesztett egyenes meredeksége kisebb, mint amit a 6-os egyenlet alapján vártam, vagyis a $E_{CF}=39$ GPa, $E_m=1.5$ MPa, $\varphi=1.12$ g/cm³ és $\varphi_{CF}=1.78$ g/cm³ értékek figyelembevételével egy 25 GPA meredekséget várnám a 8.6 GPA értékre vonatkozóan (a 17. ábra meredekségéből meghatározott). Másrészt, a tengelymetszetnek E_m -et kellene reflektálnia, de az extrapolált érték sokkal nagyobb, mint a 6. egyenletből megbecsült érték. Habár, feltétlenül emlékezni kell, hogy a 6. egyenlet szigorúan csak azokban az esetekben érvényesek, amikor nincs szénszál szakadás és csúszás. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy habár jelentős erősítést elég nagy valószínűséggel el lehet érni a mátrixnak a szénszál felületéhez történő megfelelő kötésével; a szénszál-nak a részleges a mátrixban bekövetkező csúszása és/vagy feltehetően a szénszál szakadása eltérést okoz a megbecsült elméleti értékekhez képest. Annak megerősítéséhez, hogy a mátrix kapcsolódik a szénszál felületéhez a szakadás utáni felületet SEM-el (scanning electron microscope) vizsgáltuk (25. ábra).



25. ábra: Az elszakított PUR mátrixú kompozit töretfelülete elektronmikroszkópi képen

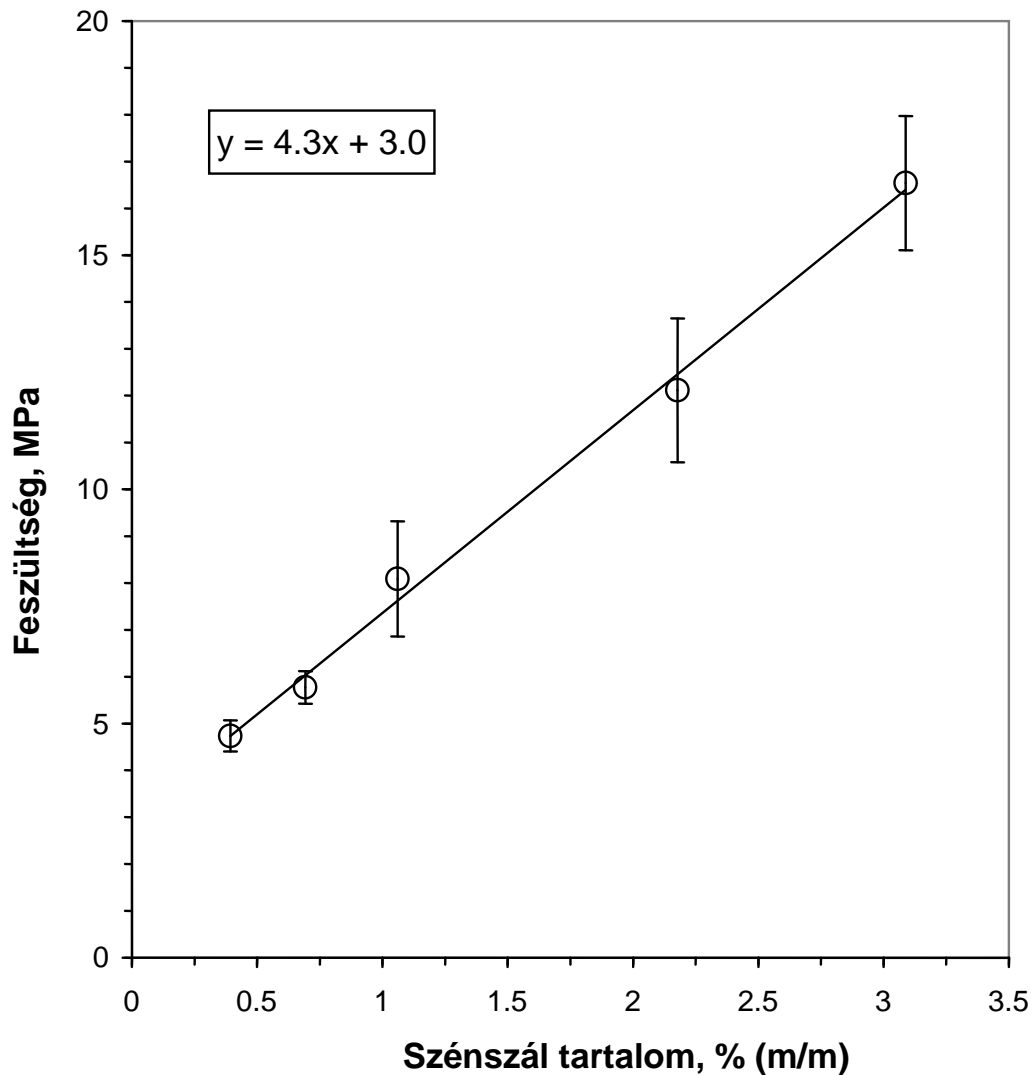
Ahogy a 25. ábrán látható, a szénszál felületét a mátrix teljesen befedi és semmilyen szignifikáns szál kihúzást nem lehet tapasztalni, amely a mátrix szálhoz történő erős kötődését igazolja.

A 6. egyenlethez hasonlóan, σ_{\max} a szénszál tartalom függvényében történő változását leíró egyenlet (7. egyenlet) szintén értelmezhető:

$$\sigma_{\max, \text{comp}} = W_{\text{CF}}(\sigma_{\max, \text{CF}} - \sigma_{\max, \text{m}})\rho_{\text{m}}/\rho_{\text{CF}} + \sigma_{\max, \text{m}} \quad (7)$$

ahol: $\sigma_{\max, \text{comp}}$, $\sigma_{\max, \text{CF}}$, $\sigma_{\max, \text{m}}$ a kompozit, a CF és a mátrix maximális feszültsége.

A 26. ábrán a $\sigma_{\max, \text{comp}}$ értékeket ábrázoltuk a szénszál tartalom függvényében.



26. ábra: A maximális feszültség függése a szénszáltartalomtól

Ahogy azt várni lehetett, a $\sigma_{\max, \text{comp}}$ a szénszál tartalom függvényében lineárisan változik. A 7. egyenlet által megbecsült, elméleti $\sigma_{\max, \text{comp}}$ -szénszál tartalom görbe ($\sigma_{\max, \text{CF}}=412\text{MPa}$, $\sigma_{\max, \text{m}}=0.9\text{MPa}$) közel van a kísérletihez.

4.1.9. A PVC mátrixú kompozitok húzó igénybevételének hatására történő viselkedés modellezése

A PVC- szénszál kompozit mechanikai tulajdonságait, tehát a szakítószilárdságot (σ_{max}) és a Young moduluszt (E) a szénszál tartalom függvényében szintén megvizsgáltam. A σ_{max} és az E, szénszál tartalom függvényében mért változását a 8. egyenlet szemlélteti.

Az 8. egyenletben n a szénszálak számát, r a szálak sugarát, ρ_{CF} pedig a szál sűrűségét, ρ_M a mátrix sűrűségét adja meg. Az a, b, d...a modell méretei.

A szénszál tömegtörtjét (w_{CF}) a 10. egyenlet szerint fejeztem ki.

$$w_{CF} = \frac{nr^2 \pi \rho_{CF}}{nr^2 \pi \rho_{CF} + (ab - nr^2 \pi) \rho_m} \quad (8)$$

Abból a célból, hogy megállapítsam azt, hogy a mátrix tökéletesen tapad a szénszálhoz a kompozit szakítószilárdságát ($\sigma_{max, comp}$) a 9. egyenlet szerint számítottam ki.

$$\sigma_{max, comp} = \frac{nr^2 \pi (\sigma_{max, CF} - \sigma_{max, m})}{ab} + \sigma_{max, m} \quad (9)$$

Ahol: $\sigma_{max, CF}$ és $\sigma_{max, m}$ a maximális feszültség értéke a szénszál-ra illetve a mátrixra!

Az 8. és 9. egyenletből fejeztem ki a 10.-et:

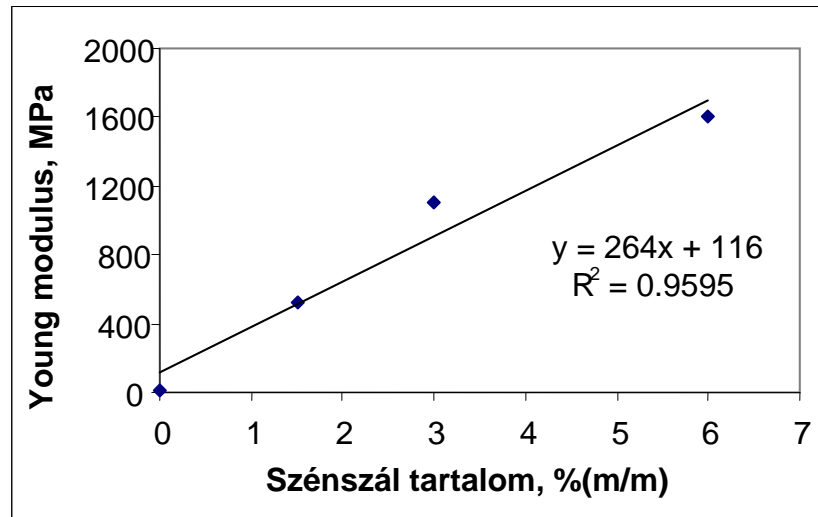
$$\sigma_{max, comp} = w_{CF} \rho_m (\sigma_{max, CF} - \sigma_{max, m}) / [\rho_{CF} - w_{CF} (\rho_{CF} - \rho_m)] + \sigma_{max, m} \quad (10)$$

Ha alacsony szénszál tartalomnál a $\rho_{CF} \gg w_{CF} (\rho_{CF} - \rho_M)$ teljesül, akkor 10. egyenlet a 11.-re egyszerűsödik:

$$\sigma_{max, comp} = w_{CF} (\sigma_{max, CF} - \sigma_{max, m}) \rho_m / \rho_{CF} + \sigma_{max, m} \quad (11)$$

A 11. egyenlet szerint a kompozit σ_{max} -a lineárisan változik a szénszál tartalommal.

A kompozit rugalmassági modulusa is jelentősen növekedett. A szénszál 0 – ról 3%-ra való növelésével az eredetileg elég rugalmatlan alap PVC Young modulus értéke a 15-szörösére nőtt, melyet a 27. ábra mutat be.



27. ábra: A szénszállal erősített lágy PVC kompozit Young modulusai a szálmennyiség függvényében

Hasonlóan a 11. egyenlethez az 12. egyenlet szerint a szénszál tartalommal az E_{comp} értéke is változik

$$E_{\text{comp}} = w_{\text{CF}}(E_{\text{CF}} - E_{\text{m}})\rho_{\text{m}}/\rho_{\text{CF}} + E_{\text{m}} \quad (12)$$

Ahol: E a Young modulusz a kompozitra, a szénszálra és a mátrixra!

4.2. A szénszál mennyiségének hatása a kompozitok keménységére

Megmértem azt is, hogy mennyiben változik meg a PUR mátrixú kompozit keménysége a szénszál mennyiségének növelésével. A 6. táblázatban összefoglaltam a mérési eredményeket.

6. táblázat: A szénszál mennyiségének függvényében a PUR mátrixú kompozit keménysége

Szénszál mennyisége (m%)	PUR mátrixú kompozit keménysége (Shore A)
0	38
1,3	45
1,4	49
2,9	52
3,0	53

Azt tapasztaltam, hogy a szénszál bevitele növeli a kompozit keménységét is, amely eredmények a várakozásnak megfelelően alakultak.

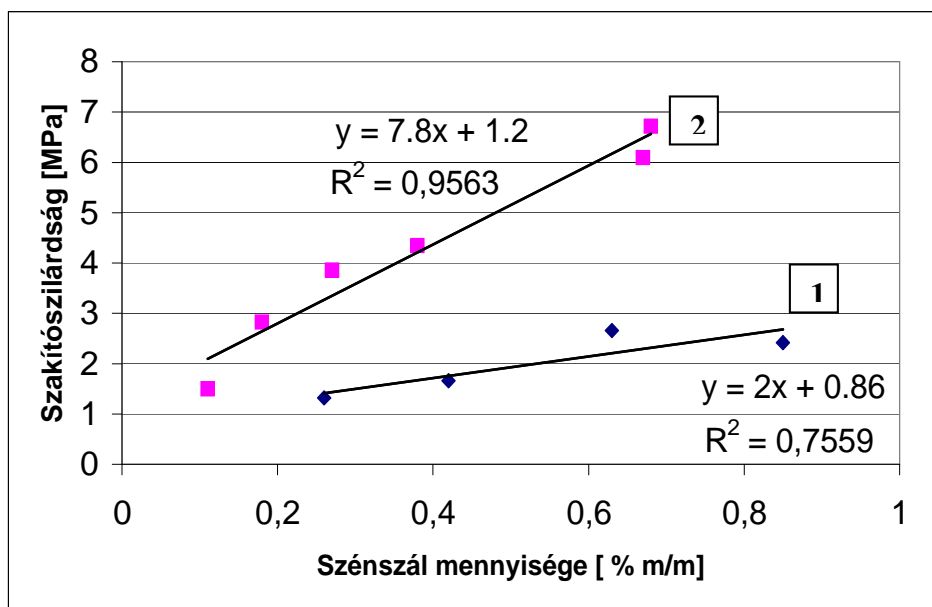
A gyúrókamrában készített PVC mátrixú kompozitok keménysége a begyúrt szénszál mennyiségével arányosan nő, melyet a 7. táblázat mutat.

7. táblázat: Szénszálas lágú PVC kompozitok Shore A keménységei

Szénszál mennyisége a PVC mátrixú kompozitban (%)	Shore A keménység
0	77
3	87
6	89
12	93

4.3. A szénszál elrendezésének hatása a vizsgált PUR és PVC mátrixú kompozitok mechanikai tulajdonságaira

A szálelrendezés hatását vizsgálva azt tapasztaltam, hogy az egyenletesen szétterített szálelrendezésű PUR mátrixú kompozitok szakítószilárdsági eredményei jóval nagyobbak (2,5-szeresek) a pásmákban sodort elhelyezésű kompozitok szakítószilárdsági értékeinél. Ennek az az oka, hogy a próbatestek készítésekor a folyékony elasztomer a szétterített szálak közé jobban be tud folyni, jobb kötődést biztosítva az erősítő szálakkal, és így jobban biztosítva a terhelés átadását az ágyazó anyagról az ágyazott anyagra. Az eredményeket a 28. ábra mutatja.



28. ábra: A szénszál elrendezésének hatása a poliuretán alapú kompozit szakítószilárdságára

1 – a szálak pászmában elhelyezve a PUR mátrixban

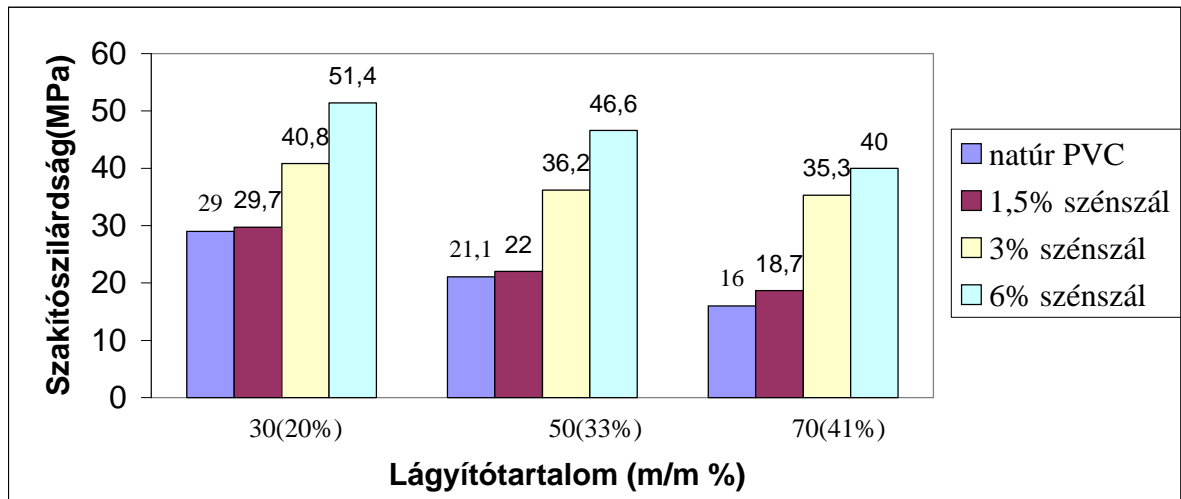
2 – a szálak szétterítve egyenletesen a PUR mátrixban

Az 1. függvény a pászmában elhelyezett szálak kompozit, a 2. a szétterített szálak elrendezésű kompozit.

A keresztirányban elhelyezett szénszálakkal készített PUR és PVC mátrixú kompozitok szakító vizsgálati eredményei azt mutatták mindkét esetben, hogy a keresztirányban elhelyezett szénszálak nem javítják, sőt, rontják a mátrix szilárdsági jellemzőit.

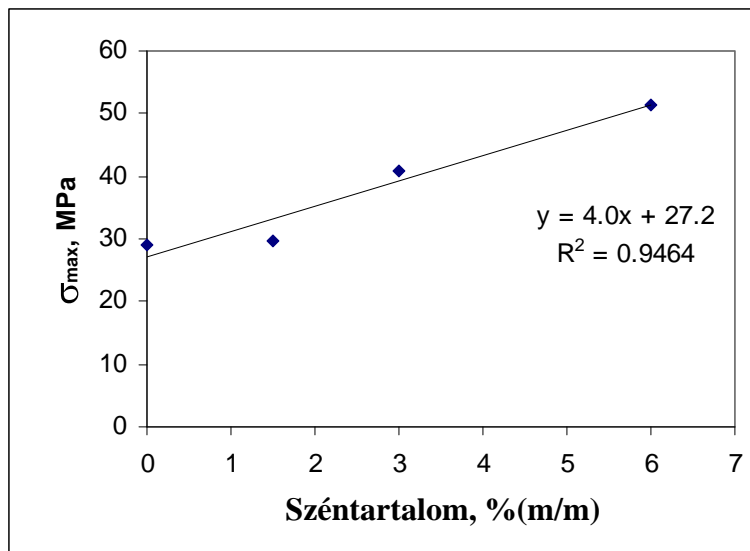
4.4. Hengerszéken préselt lapok közé orientáltan helyezett szénszálak hatása a szilárdsági tulajdonságokra

A hengerszéken készített PVC lapok közé préselt szénszálakkal előállított kompozitok szakítóvizsgálati eredményei is nagyon kedvezőek. Már igen kis, 3 m/m %-os szénszál bevitel is jelentős szakítószilárdság növekedést eredményez, 29 MPa-ról 40,8 MPa-ra nő, ami 1,4-szerese az alap polimernek a 20%-os lágyító tartalmú PVC esetén. Figyelemre méltó, hogy a 33% és 41% lágyítót tartalmazó PVC-k esetén már 2, 2,5-szörös növekedést is elértem, melyet a 29. ábra mutat.

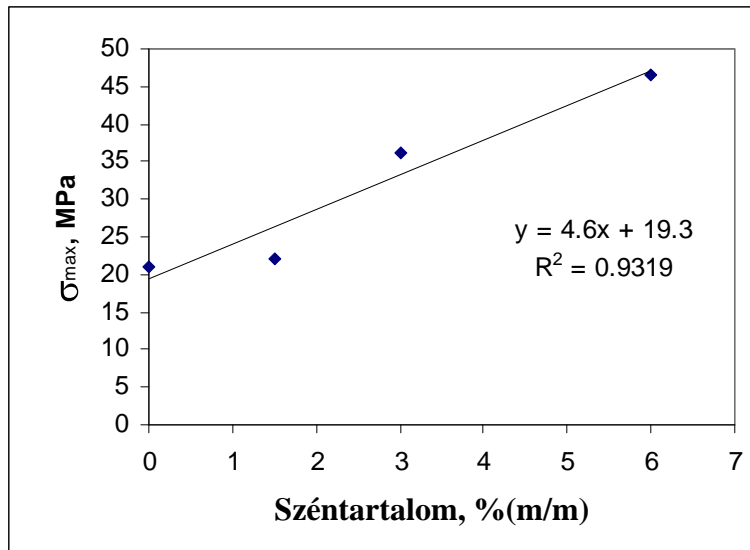


29. ábra: Különböző lágyító tartalmú PVC-ben a szénzál mennyiségének hatása a szakítószilárdságra

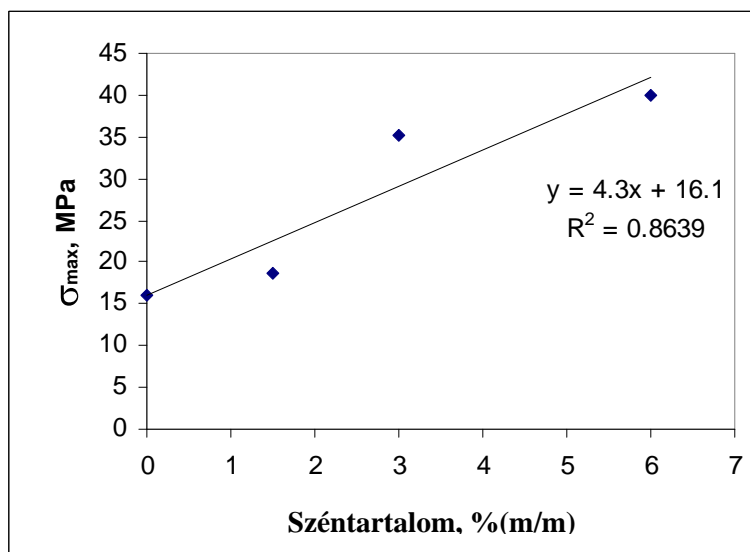
Ha egyenként ábrázolom a különböző lágyságú PVC-re gyakorolt hatását a szénzál mennyiségnek, akkor 30. a-b-c ábrákat kapom.



30.a: A szénzál tartalom hatása a 20% lágyító tartalmú kompozit szakítószilárdságára



30. b ábra: A szénzál tartalom hatása a 33% lágýtót tartalmazó kompozit szakítószilárdságára



30. c ábra: A szénzál tartalom hatása a 41% lágýtót tartalmazó kompozit szakítószilárdságára

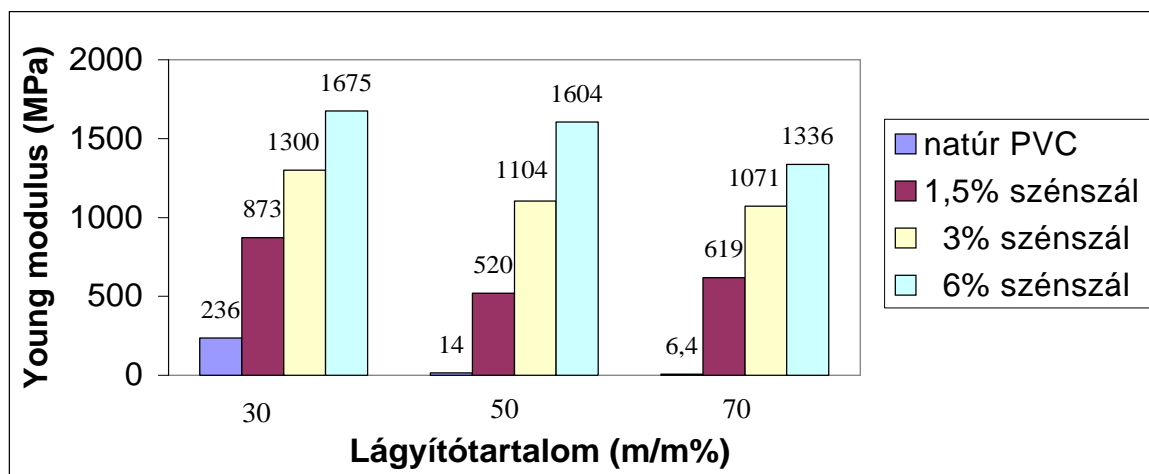
A 30. a-b-c ábrákból kitűnik, hogy az illesztett egyenesek meredeksége közelíti a 4. egyenletben leírtakat, figyelembe véve a következő értékeket: $\sigma_{max,CF} = 412$ MPa, $\rho_m = 1.4$ g/cm³ and $\rho_{CF} = 1.78$ g/cm³.

Az 8. táblázat szemlélteti a várt meredekség értékeket, illetve a 30. a-b-c ábrából meghatározottakat a különböző PVC-szénzál kompozitokra.

8. táblázat: A különböző lágyítótartalmú PVC mátrixú kompozitok számított és illesztett meredekség értékei

Lágyító tartalom (m/m)	Elméleti értékek (MPa)	Illesztett értékek (MPa)
62 %, melegen préselt	311	390
30 %, hengerszéken préselt	301	402
50 %, hengerszéken préselt	307	461
70 %, hengerszéken préselt	311	433

Még látványosabb a kompozit rugalmasságának növekedése a natur PVC-khez képest. 6 %-os szénzál bevétel a 20 % lágyítótartalmú PVC Young modulusát 70-szeresére növeli, a 33 % lágyító tartalmú PVC-nél 115-szörösére, míg a 41 % lágyító tartalmú PVC esetén 208-szorosára nő a Young modulus értéke, melyet a 31. ábra mutat.



31. ábra: Young modulus értékek a szénzál tartalom és a lágyító tartalom függvényében a PVC mátrixú kompozitokesetén

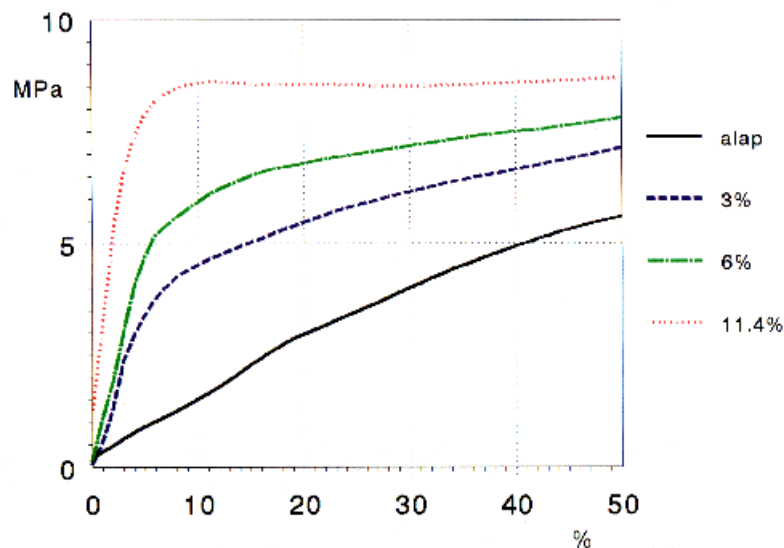
A 30 tömegrész lágyító a PVC mátrix 20%-a, az 50 tömegrész lágyító a PVC mátrix 33%-a, a 70 tömegrész lágyító pedig a 41%-a a PVC mátrixnak.

4.5. Gyúrókamrában begyúrt szénzálás PVC mátrixú kompozitok

A gyúrókamrában készített kompozitok szakító diagramjait összehasonlítva látható, hogy a szakítószilárdságot nem növelte a begyúrt szénzál. Ez az eredmény nem meglepő, mert a

szénszálak közvetlen kapcsolatban nincsenek, és ha a szénzál nagy deformáció alkalmával elválna a PVC mátrixtól, nagy deformációnál tulajdonképpen a PVC mátrix folyáshatárát mérjük. Ennek megfelelően, mivel a tényleges keresztmetszet a szénzál jelenléte miatt csökken, a folyáshatár, illetve a szakítószilárdság csökkenése várható.

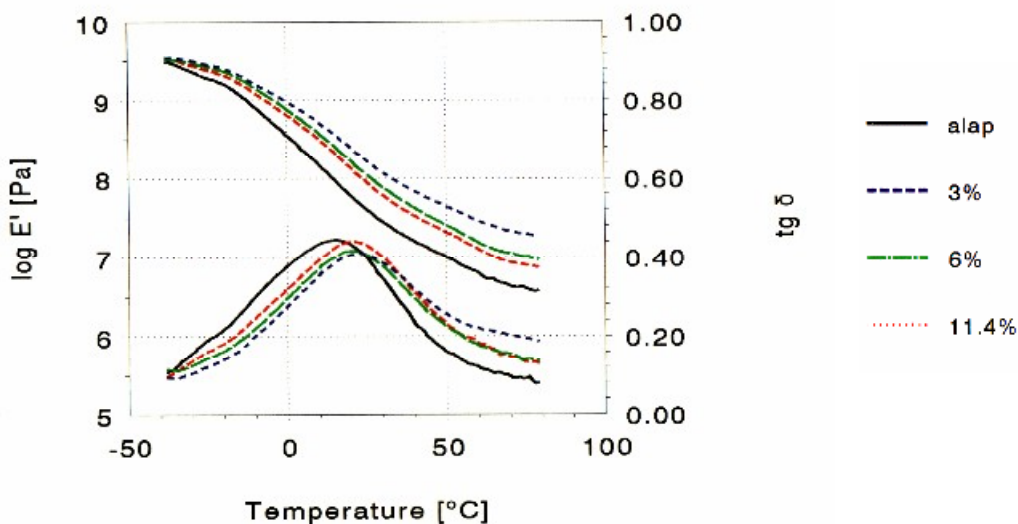
Kis deformációknál (5 %-os nyúlásig) azonban jelentős rugalmassági növekedés tapasztalható, melyet a 32. ábra is szemléltet. A 32. ábrán a négy különböző szénzál mennyiségű kompozit szakító diagramjának első, meredek része látható, mely ezt a jelentős rugalmassági növekedést szemléletesen mutatja. Ahogy növeltük a szénzál tartalmat, úgy lett egyre meredekebb a rugalmas szakasz. Megfordítva az értékelést, 5 MPa feszültség a szénzál nélküli PVC-nél 40%-os deformációt okoz, 6% szénzál esetében a deformáció mindössze 5%, 12% szénzálnál pedig kb. 2%.



32. ábra: Gyúrókamrában begyúrt szénzálás PVC mátrixú kompozitok szakító diagramjai

4.6. A PVC mátrixú kompozitok DMA eredményei

A DMA vizsgálat is egyértelműen mutatja, hogy a kompozitok rugalmassági modulusa nő a szénzál bevitelével az alap polimerhez képest, melyet a 33. ábrán láthatunk.



33. ábra: A PVC mátrixú kompozit DMA vizsgálatának mechanikai veszteségi tényezői

Az üvegesedési hőmérsékletet (T_g) a mechanikai veszteségi tényező ($\text{tg } \delta$) maximumokhoz tartozó hőmérsékletek alapján határoztam meg. Mivel a szénszál a molekuláris mozgások szempontjából inaktív töltőanyagként tekinthető, azt vártam, hogy a rugalmassági modulus növekedését nem kíséri az üvegesedési hőmérséklet emelkedése. Méréseink kis mértékű T_g növekedést mutatnak, ami alapján feltételezhető, hogy a szénszálon az alap polimerrel kölcsönhatásba lépő felületkezelő anyag van. Az üvegesedési hőmérséklet értékeket a 9. táblázat tartalmazza.

Műszaki szempontból megállapíthatom, hogy a rugalmassági modulus jelentős változását csak csekély mértékű üvegesedési hőmérséklet növekedés kíséri, ami azt jelenti, hogy a szénszállal módosított nagyobb modulusú anyag alacsony hőmérsékleten nem fog jobban elridegedni, mint a szénszál nélküli.

9. táblázat: A kompozitok üvegesedési hőmérsékletei

Szénszál mennyiség (%)	Üvegesedési hőmérséklet (°C)
0	14,74
3	19,94
6	20,14
12	23,34

V. ÖSSZEFOGLALÁS

Előállítottam ipari alapanyagokból, poliéter-poliolból és toluilén-diizocianátból laboratóriumi körülmények között öntött poliuretán elasztomert. Folytonos szénszálerősítéssel különböző kompozitokat készítettem belőlük abból a célból, hogy ipari felhasználási területre egy új típusú, nagyobb szilárdságú, ugyanakkor rugalmas és jó kopásálló felületű szerkezeti anyagot hozzak létre.

Kis szénszál mennyiségeket – 0,1 tömeg %-tól 3 tömeg %-ig – ágyaztam be a poliuretán elasztomerekbe, a próbatestek teljes hosszában végigvezetve. Megvizsgáltam, hogy a különböző szénszáltartalmú kompozitok mechanikai tulajdonságai hogyan változtak. Szakító vizsgálatokat, fárasztó vizsgálatokat és keménység méréseket végezve megállapítottam, hogy már kis mennyiségű folytonos szénszál is jelentős mértékben erősíti a kompozitokat. Bebizonyítottam, hogy a szénszál jól tapad a poliuretán elasztomerhez, ami azért bír nagy jelentőséggel, mert az ágyazó anyag jó tapadása az erősítő anyaghoz biztosítja azt, hogy a kompozitot alkotó mátrix és az erősítő szál együtt dolgozzon, azaz a terhelést, az igénybevételt át tudja adni a mátrix az erősítő szálnak.

Megállapítottam, hogy ha a poliuretán elasztomerbe különböző bevonatú, illetve bevonat nélküli szénszálakat ágyazunk be, akkor a bevonat nélküli szénszálak erősítenek a legjobban, mivel a bevonat nélküli szénszál felületi egyenetlenségeit, bordázottságát nem fedi el a bevonat, így a nagyobb felületen jobban meg tud tapadni a poliuretán, melyet az elektronmikroszkópos felvételek is bizonyítanak.

Megállapítottam, hogy a szénszálak mátrixban való elhelyezkedésének szignifikáns hatása van a szilárdsági értékekre vonatkozóan. Először a szénszálakat vékony pászmába sodorva helyeztem el a poliuretán mátrixba. A pászmák számát növelve növeltem a szénszálak mennyiségét a próbatestekben. Majd az előzőekben vizsgált mennyiségű szénszálakat a próbatest teljes szélességében egyenletesen szétterítve készítettem el a kompozit próbatesteket. A szakítószilárdsági eredmények azt mutatták, hogy az egyenletesen szétterített szálelrendezésű kompozitok szakítószilárdsági eredményei jelentősen nagyobbak, mint a pászmában sodort elhelyezésű kompozitoké. Ennek az az oka, hogy a próbatestek készítésekor a még folyékony elasztomer a szétterített szálak közé jobban be tud folyni, jobb kötődést biztosítva az erősítő szálakkal, és így jobban biztosítva a terhelés átadását az ágyazó anyagról az ágyazott anyagra.

Matematikai modellt ültettem az anyagok viselkedését jellemző húzó igénybevételi görbékre. Megállapítottam, hogy a poliuretán mátrix a Poynting-Thomson modellnek megfelelően viselkedik (1. egyenlet), míg a poliuretán-szénszál kompozit feszültség-nyúlás görbéi jobban értékelhetők a Maxwell modellel (2. egyenlet).

$$\sigma = a_1[\varepsilon + a_2(1 - e^{-a_3\varepsilon})] \quad (1)$$

$$\sigma = b_1(1 - e^{-b_2\varepsilon}) \quad (2)$$

Ahol a σ a szakítószilárdság, ε a százalékos nyúlás.

Az a_1, a_2, a_3, b_1, b_2 , olyan paraméterek, amelyek tartalmazzák a modellben lévő Hooke-féle rugók Young modulusát és a viszkóz folyadék viszkozitás koefficiensét. Ezeket állítható paraméterekként kezeltem.

Összehasonlítottam a szénszál erősítő hatását más szálak erősítő hatásával is. Üveg szál, pamut szál és len szálát ágyaztam be hasonló mennyiségben, mint azt a szénszálak alkalmazásánál is tettem. Ezen kompozitok szakítóvizsgálati eredményeit összehasonlítva azt tapasztaltam, hogy az üveg szálnál és a pamut szálnál is jobban erősít a len szál, de a szénszál erősítése még a len szálénál is jobb, 1,5-2-szerese.

A szénszál erősítésű poliuretán kompozit elektromos vezetőképességét is megvizsgáltam a szénszálak hosszára merőleges keresztmetszetben. Ez a mérés azért is érdekes, mert a poliuretán elasztomer jó szigetelő, a szénszál pedig jó vezetőképességű anyag. Azt tapasztaltam, hogy a szénszálak felett lévő 1 mm vastag poliuretán elasztomer réteg kis feszültségeket alkalmazva, illetve 230 V váltakozó feszültségen tökéletesen szigetel. Nagyfeszültséget alkalmazva egyedi átütések voltak tapasztalhatók, illetve az áramvezetés megindulása 1058 V U_{eff} -től észlelhető.

Összehasonlítás céljából különböző lágyító tartalmú poli-(vinilklorid) (PVC) mátrixba ágyaztam bevonat nélküli szénszálakat. A szénszálakat orientáltan hosszirányban, keresztirányban, helyeztem el, illetve gyúrókamrában begyúrva a mátrixba.

Vizsgáltam az így előállított kompozitokat szakító vizsgálatokkal, keménység méréssel, dinamikus mechanikai analízis (DMA) vizsgálatokkal. Megállapítottam, hogy a szénszál jól tapad a PVC mátrixhoz is. A hosszú szénszálak jelentős mértékben erősítenek. Rövid szénszálak gyúrókamrás bedolgozása kis deformációknál előnyös.

A lágy PVC mechanikai tulajdonságainak, mint a σ_{max} -nak és a Young modulusnak szignifikáns javítását valósítottam meg folytonos szénszál használatával. A PVC-szénszál kompozitok esetén a szénszál tartalom növelésével lineárisan változik a σ_{max} és a Young modulus,

$$\sigma_{\max, \text{comp}} = w_{\text{CF}}(\sigma_{\max, \text{CF}} - \sigma_{\max, \text{m}})\rho_{\text{m}}/\rho_{\text{CF}} + \sigma_{\max, \text{m}} \quad (3)$$

$$E_{\text{comp}} = w_{\text{CF}}(E_{\text{CF}} - E_{\text{m}})\rho_{\text{m}}/\rho_{\text{CF}} + E_{\text{m}} \quad (4)$$

ami lehetővé teszi meghatározott mechanikai jellemzőkkel bíró PVC-szénszál kompozitok tervezhető szintézisét. A szénszál és a PVC mátrix közötti adhézió megfelelő. Véletlenszerűen elhelyezett rövid szénszálat tartalmazó PVC-szénszál kompozitokat is vizsgáltam. A mátrix szénszál tartalmának növelésével a Young modulusz és a keménység egyértelmű növekedését figyeltem meg, míg a σ_{\max} nem változott. Jelentős keménység növekedés mellett csak kis mértékű üvegesedési hőmérséklet növekedést mértem.

A jövőben elsősorban műszaki műanyag alkalmazási területre tervezhetőek ezek a kompozitok (pl. ékszíjhajtások gyártása területén). Olyan területen, ahol a kopásálló felület mellett a fárasztó igénybevételnek is jól ellenálló anyagra van szükség. Ezek a kompozitok várhatóan minden szempontból megfelelnek az ipari elvárásoknak.

VI. SUMMARY

Moulded polyurethane composites were synthesized under laboratory conditions from industrial basic materials such as polyether polyols and toluene diisocyanate. I prepared different composites with continuous carbon fibers to improve a new type, flexible structural material for industrial application with high strength and high wear resistance. Low amount of carbon fibers (from 0,1 w/w% to 3 w/w%) was encased in elastomer specimens in their total length. The mechanical properties of the composites with various amount of carbon fibers were determined. According to the tensile, fatiguing and hardness tests, reinforced composites possess better mechanical properties than the native ones. I have proved that carbon fibers stick to the PUR matrix very well. It is very excellent, because the matrix and the carbon fibers collaborate with each other, so the matrix can be handed over the load to the fibers.

I have established that the native carbon fibers in the matrix reinforced the composites better than the covered fibers. According to the electron microscope investigation (SEM) the rough surface of native carbon fiber adheres to the PUR matrix better than the covered ones. The arrangement of the carbon fibers affects the value of strength of composites significantly. Firstly, I put the carbon fibers in staple into the matrix, than I increased the amount of the carbon fibers in the specimens. In the second examination I put them in the total length of the specimens uniformly. Based on the tensile test the arrangement of fibers in the total length of the composites has insured better reinforced products than fibers in staples. The reason for better results is that the matrix can flow among the fibers better than in the other case, so the linkage is stronger between the fiber and matrices and the load transmission is better.

The polyurethane matrix is suitable for the Poynting-Thomson model (see equation 1.), but stress-strain curves of the carbon fiber reinforced polyurethane composite can be appreciated by the Maxwell one (see equation 1.).

$$\sigma = a_1[\varepsilon + a_2(1 - e^{-a_3\varepsilon})] \quad (1)$$

$$\sigma = b_1(1 - e^{-b_2\varepsilon}) \quad (2)$$

where, σ : tensile strength, ε : elongation per unit length.

a_1, a_2, a_3, b_1, b_2 are parameters which contain the Young's modulus of Hook's springs of the model and the viscous coefficient of viscous liquid. They were controllable parameters.

Reinforcing effect of carbon fiber was compared with other fibers. Glass fiber, thread of cotton, and flax were embed in polymer matrices in similar quantity. Results of tensile tests

proved that flax reinforced the polymer better than glass fiber or thread of cotton but less than carbon fiber. The electric conductivity of carbon fiber reinforced polyurethane composites was also determined in perpendicularly cross-section of carbon fibers length. Polyurethane composites possess insulating properties at low or 230 V voltage but carbon fibers possess conducting properties. At high voltage composite showed little flash-overs and U_{eff} was 1058 V at starting of conduction.

Native carbon fibers were embedded into PVC matrices with different softener content. Carbon fibers were put into the matrices longitudinally, in cross direction and working into the matrix. According to tensile test, DMA analysis and hardness, the test carbon fibers adhere to the PVC matrix very well, too. The long carbon fibers reinforced the PVC matrix measurably and I synthesized new composites. Based on the stress-strain curves, application of sort carbon fibers is advantageous at low deformation.

Effective improvement of mechanical properties, e.g., tensile strength and Young's modulus of soft PVC was carried out by using continuous carbon fibers. By the increase of the carbon fiber content of PVC - based composites the tensile strength and Young's modulus increase linearly.

$$\sigma_{\text{max,comp}} = w_{\text{CF}}(\sigma_{\text{max,CF}} - \sigma_{\text{max,m}})\rho_{\text{m}}/\rho_{\text{CF}} + \sigma_{\text{max,m}} \quad (3)$$

$$E_{\text{comp}} = w_{\text{CF}}(E_{\text{CF}} - E_{\text{m}})\rho_{\text{m}}/\rho_{\text{CF}} + E_{\text{m}} \quad (4)$$

where: σ : tensile strength, w : weight, ρ : density, E : Young's modulus.

I could synthesize carbon fiber reinforced PVC composites with well-defined properties. The adhesion between the matrix and fibers were suitable. PVC-randomly placed sort carbon fiber composites were also investigated. Increasing of the carbon fiber content in the PVC matrix the Young's modulus and hardness also increase, but the tensile strength did not change. By a significant increase of hardness the glass temperature increased less.

In the future, carbon fiber reinforced composites can be used as technical plastics (constructional engineering). Composites are also resisted for fatiguing stress and abrasion, and they will meet the requirements of industry.

VII. IRODALOMJEGYZÉK:

1. O. Vasseur, *Műanyag és Gumi*, 7, 282, **2005**.
2. Pukánszky B., *Magyar Tudomány*, 7, 897-902, **2002**.
3. Szabó F. , *Műanyagipari szemle*, 2, **2005**.
4. Pukánszky B., Görög S., *Magyar Tudomány* ,12. 1570-1575, **2002**.
5. Alexandre M., Dukovics P., (*Materials. Sci, Eng. Reports* 28, 1-63, **2000**.
6. Farkas F. A., *Vegyipar* (1) 54-59, **2002**.
7. Gulyás J., Rosenberger , Földes E. Pukánszky B., *Polym. Composites* 21, 387-395; **2000**.
8. Molnár Sz.; Pukánszky B.; Hammer C. O.; Maurer F. H. J., *Polymer* 41, 1529-1539, **2000**.
9. Vörös G., Pukánszky B., *Composites* 32A, 343-352; **2001**.
10. Meiszel L.,*Műanyag és Gumi* , 41 (8): 330-335. **2004**.
11. FG. Torres, OH. Arroyo, C. Gomez, *Journal of Thermoplastic Composite materials* 20 (2): 207-223 mar **2007**.
12. PNB. Reis, JAM. Ferreira, FV. Antunes, JDM. Costa, *Composites Part A –Applied Science and Manufacturing* 38 (6): 1612-1620 **2007**.
13. G.Romhányi, J. Karger-Kocsis, T. Czigány, *Makromolekular Materials Engineering*, 288, 699-707, **2003**.
14. O.L.S. Alsina, LH. de Carvalho, FG. Ramos, JRM. d’Almeida, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 46 (5): 515-520 **2007**.
15. PJ. Vasoya, NM: Mehta, PH. Parsania, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* , 46 (6): 621-628 **2007**.
16. F. Corrales, F. Vilaseca, M. Llop, J.Girones, JA. Mendez, P. Mutje, *Journal of Hazardous Materials* 144 (3): 730-735 Sp Iss SI,jun 18 **2007**.
17. N. Arumugam, K. Tamare Selvy, K. Venkata Rao, P. Rajalingam, *Journal of Applied Polymer Science*37 (9): 2645-2659 mar 9 **2003**.
18. CI. Thomson, RM. Lowe, AJ. Ragauskas, *Carbohydrate Polymers* 69 (4): 799-804 jul 2 **2007**.
19. F. Tomczak, THD. Sydensticker, KG. Satyanarayana, *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* 38 (7): 1710-1721 **2007**.
20. KG. Satyanarayana, JL. Guilmaraes, F. Wypych, *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* 38 (7): 1694-1709 **2007**.

21. M. A. Nassar, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 46 (5): 441-446, **2007**.
22. S. Panthapulakkal, M.Sain, *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* 38 (6): 1445-1454 **2007**.
23. V. Hristov, J. Vlachopoulos, *Macromolecular Materials and Engineering*, 292 (5): 608-619 may **2007**.
24. Y. Lei, QL. Wu, F. Yao, YJ.Xu, *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* 38 (7): 1664-1674 **2007**.
25. Y. Lei, QL. Wu, F. Yao, YJ.Xu, *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* 38 (7): 1664-1674 **2007**.
26. YH. Han, SO. Han, D. Cho, HI. Kim, *Composite Interfaces* 14 (5-6): 559-578, **2007**.
27. M. Zampaloni, F. Pourboghrat, SA. Jankovich, BN. Rodgers, J. Moore, LT. Drzal, AK. Mohanty, M. Misra, *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* 38 (6): 1569-1580 **2007**.
28. R. Cruz-Silva, J. Romero-Garcia, S. Vazquez-Rodriguez, JL. Angulo-Sanchez, *Journal of Applied Polymer Science* 105 (4): 2387-2395 aug 15 **2007**.
29. C. S. Karthikeyan, S. Sankaran , Kishore, *Polymers for Advanced Technologies*, 18 (3), 254-256 mar **2007**.
30. A. Salomi, A. Greco, F. Felling, O. Manni, A. Maffezzoli, *Advanced in Polymer Technology*, 26 (1): 21-32 spr **2007**.
31. KS. Kumar, N. Bhatnagar, AK. Ghosh, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 26 (3): 239-249 **2007**.
32. ZY. Guo, XQ. Peng, B. Moran, *International Journal of Solids and Structures*, 44 (6): 1949-1969 mar 15 **2007**.
33. J. L. Thomason, *Polymer Composites*, 28 (3): 344-354 jun **2007**.
34. J. L. Thomason, *Polymer Composites*, 28 (3): 331-343 jun **2007**.
35. H. Salehi-Mobarakeh, S. Nakata, A. Ait-Kadi, J. Brisson, *Polymer Composites*, 28 (3): 278-286- jun **2007**.
36. N. Yang, H. Nayeb-Hashemi, *Journal of Composite Materials*, 41 (5): 559-574 mar **2007**.
37. A. Shojaei, H. Yousefian, S. Saharkhiz, *Journal of Applied Polymer Science* 104 (1): 1-8 apr 5 **2007**.
38. B. Hausnerova, N. Honkova, A. Lengalova, T. Kitano, P. Saha, *Polymer Science Series A* 48 (9): 951-960 sep **2006**.

39. GG. Portnov, VL. Kulakov, AK. Arnautov, *Mechanics of Composite Materials* 43 (1): 29-40 jan-feb **2007**.
40. Wang YU-guo, Wu Guang-shun, *New Carbon Materials*, 22, (1), 88-91 mar **2007**.
41. Mosallam A. *Journal of Composites for Construction*, 11 (2): 236-249 mar-apr **2007**.
42. EM. Wouterson, FYC. Boey, X. HU, SC. Wong, *Polymer* 48 (11): 3183-3191 may 21 **2007**.
43. N. Dilsiz, JP. Wightman, *Colloids and Surfaces A- Physicochemical and Engineering Aspects*, 164 (2-3): 325-336 may 15 **2000**.
44. EM. Bezerra, AC. Ancelotti, LC. Pardini, JAFF. Rocco, K. Iha, CHC. Ribeiro, *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing* 464 (1-2): 177-185 aug 25 **2007**.
45. Y. Lei, QL. Wu, F. Yao, YJ.Xu, *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* 38 (7): 1664-1674 **2007**.
46. K. J. Lee, H. Z. Cheng, W. S. Jou, G. J. Chen, C. W. Liang, *Materials Chemistry and Physics* , 102 (2-3): 187-194 apr15 **2007**.
47. K. Ogi, T. Nishikawa, Y. Okano, I. Taketa, *Advanced Composite Materials*, 16 (2): 181-194 **2007**.
48. Li J, Cheng XH: *Tribology Letters*, 25 (3): 207-214 MAR **2007**.
49. PF. Silva, NJ. Ereckson, GD. Chen, *Aci Structural Journal* 104 (2): 207-217 mar-apr **2007**.
50. T. Aoki, Y. Yamane, T. Ogasawara, T. Ogawa, S. Sugimoto, T. Ishikawa, *Carbon*, 45, (2): 459-467 febr **2007**.
51. MX. Xu, WG. Liu, ZX. Gao, LP. Fang, KD: Jao, *Journal of Applied Polymer Science* 60 (10): 1595-1599 jun 6 **1996**.
52. SF. Huang, DY. Xu, C. Jun, RH. Xu, LC. Lu, C. Xin, *Journal of Composite Materials* 41 (1): 125-131 jan **2007**.
53. AM. Abrao, PE. Faria, JCC. Rubio, P. Reis, JP, Davim, *Journal of Materials Processing Technology*, 186 (1-3): 1-7 maj7 **2007**.
54. Shavit-Hadar L. Rein DM. Khalfin R. Terry A.E. Heunen G.W.J.C. Cohen Y., *Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 45, (13), 1535-1541 jul 1 **2007**.
55. Sreeja T.D. Kutty S.K.N., *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 41 (1), 77-89. **2002**.
56. Suhara F., Kutty S.K.N., Nando G.B., *Polymer Degradation and Stability*, 61 (1), 9-13. **1998**.

57. Morales-Rodriquez A. Moevus M. Reynaud P., Fantozzi G., *Journal of the European Ceramic Society* 27 (11), 3301-3305, **2007**.
58. Lehoczki L. *Műanyagipari Szemle* (5), **2004**.
59. Pál K. –né , . *Műanyagipari Szemle*, (1), **2006**.
60. Rácz Ilona, *Műanyag és Gumi*, (12) 511-515, **2006**.
61. C. Houphouet-Boigny, CJG. Plummer, MD. Wakeman, JAE. Manson, *Polymer Engineering and Science*, 47 (7): 1122-1132 jul **2007**.
62. K. Kalaitzidou, H. Fukushima, LT. Drzal, *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, 38 (7): 1675-1682 **2007**.
63. J.Cho, JY. Chen, IM. Daniel, *Scripta Materiala*, 56 (8): 685-688 apr **2007**.
64. Y. Yang, CX. Lu, XL: Su, GP. Wu, XK. Wang, *Materials Letters*, 61 (17): 3601-3604 jul **2007**.
65. Y. Yang, CX. Lu, XL: Su, XK. Wang, *Journal of Materials Science* 42 (15): 6347-6352 aug **2007**.
66. XL. Chen, CZ. Li, W. Chao, HL. Du, JS. Burnell-Gray, *Journal of Applied Polymer Science* 105 (3): 1490-1495 aug 5 **2007**.
67. G. Cheng, P. Andre, AV. Firth, PK. Khanna, WZ. Zhou, IDW. Samuel, DJ. Cole-Hamilton, *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metalorganic and Nano-Metal Chemistry*, 37 (5): 309-313 **2007**.
68. JH. He, CZ. Li, *Journal of Nanoparticle Research*, 9 (5): 931-937 oct **2007**.
69. XS. Huang, A. Netravali, *Composites Science and Technology*, 67 (10): 2005-2014 aug **2007**.
70. SW. Lee, HJ. Choi, Y. Kim, DH. Bae, *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 449: 782-785 25 **2007**.
71. S. Tsantzalis, P. Karapappas, A. Vavouliotis, P. Tsotra, V. Kostopoulos, A. Paipetis, K. Friedrich, *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* 38 (4):1076-1081. **2007**.
72. S. Tsantzalis, P. Karapappas, A. Vavouliotis, P. Tsotra, V. Kostopoulos, T. Tanimoto, K. Friedrich, *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing* 38 (4): 1159-1162 **2007**.

73. G.Yamamoto, K Yokomizo, M. Omori, Y. Sato, B. Jeyadevan, K. Motomiya, T. Hashida, T. Takahashi, A. Okubo, K. Tohji, *Nanotechnology* 18 (14): Art. No. 145614 apr 11 **2007**.
74. A. Selmi, C. Friebel, I. Doghri, H. Hassis, *Composites Science and Technology*, 67 (10): 2071-2084 aug **2007**.
75. PG: Whitten, AA. Gestos, GM. Spinks, KJ. Gilmore, GG. Wallace, *Journal of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials* 82B (1): 37-43 jul **2007**.
76. Bekyarova, E.; Thostenson, E. T.; Kim, H.; Gao, J.; Tang, J.; Hahn, H.T.; Chou, T. W.; Iskis, M. E.; Haddon, R. C. *Langmuir*, 23 (7): 3970-3974 MAR 27 **2007**.
77. L. Buzási, *Műanyag és Gumi*, 1, 12-19, **2005**.
78. Borda J. Poliuretánok kémiája és előáll. *KLTE, Alk. Kémiai Tsz.* Debrecen, **1994**.
79. Borda J.; *Műanyagok gyártása és feldolgozása*, Debrecen, **2001**.36.
80. Zsuga M.; *Műanyagok*, Debreceni Egyetem, **2003**. 33-36.
81. Cseh R., Dudás Zs., *TDK Konferencia, Veszprém*, **1999**.
82. Kolbert A., Dr. Lázár A., Kamal I., *Műanyag és Gumi* , 10., **1999**.
83. Tóth P. *Műanyag és Gumi*, 95-98, 38 (3), **2001**.
84. XY Gong, *Polymers for Advanced Technologies* 7 (2): 141-145, **1996**.
85. L. Ibarra, C. Chamorro, *Journal of Applied Polymer Science*, 37, 1197-1208, **1989**.
86. L. Ibarra, A. Macias, E. Palma, *Polymer International*, 40 (3), 169-178, **1996**.
87. R.A. Correa, R.C. R. Nunes, W.Z. Franco, *Polymer Composites*, 19 (2): 152-155, **1998**.
88. L. Ibarra, C. Chamorro, *Polymer Composites*, 9 (3), 198, **1988**.
89. L. Ibarra, C. Chamorro, *Angew. Macromol. Chem.*, 160, 29, **1988**.
90. F. Suhara, S.K.N. Kutty, *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 37(2),241-252,**1998**.
91. R.A. Correa, R.C. R. Nunes, V. L. Lourenco, *Polym. Degradation and Stability*, 52, 245- 251, **1996**.
92. Borda J. , Tesléry B., Zsuga M., *Műanyag és Gumi*, 1, 28-30, **1999**.
93. S.K.N. Kutty, P.P. De, G.B. Nando, *Plastics. Rubber and Composites Processing and Applications*, 15 (1), 23-29, **1991**.
94. L.Xin, G. Xu, P. Hofstra, R. C. Bajcar, *Journal Polymer Science Part B: Polymer Physics* 36, 2259, **1998**.
95. P. Chou, .D. Ding, *Journal Thermoplastic Composites Materials*, 13, 207, **2000**.
96. Gong X. Y. *Polymers Adv. Techn.* **1996**, 7 (2), 141
97. Correa, R. A.; Nunes, R. C. R.; Franco, W. Z. *Polym. Composites* **1998**, 19 (2), 152.
98. R.A. Correa, R.C.R. Nunes, W.Z. F. Filho, *Polymer. Test.* 15, 467-475, **1996**.

99. J.E.O.Connor, *Rubber Chemistry and Thecnology*, 50 (5), 945-958, **1977**.
100. M.S. Sánchez-Adsuar, A. Linares-Solano, D. Cazorla-Amorós, L. Ibarra-Rudea, *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 2676-2683, **2003**.
101. V. Barron, M. Buggy, A. Mas, F. Schue, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 5, 361-366, **2000**.
102. V. Barron, PhD thesis, *University of Limerick*, **1998**.
103. V. Barron, *SIRIM Press*, 6, 290, **1998**.
104. Koenczoel L, Hiltner A, Baer E, *Polymer Composites* 8,(2) 109-114, **1987**.
105. Nguyen PX, Moet A, *Polymer Composites* 8,(5) 298-307, **1987**.
106. Yuan J, Hiltner A, Baer E, *Polymer Composites* 7,(1) 26-35, **1986**.
107. Termonia Y, *Journal of Materials Science* 27,(18) 4878-4882, **1992**.
108. Parsons M, Toyoda P, *Journal of Vinyl & Additive Technology* 8,(3) 202-208, **2002**.
109. Wang GuoQuan, Zeng Peng, *Polymer Engineering and Science*, 37,(1) 96-100, **1997**.
110. H. Djidjelli, A. Boukerrou, R. Founas, A. Rabouhi, M. Kaci, J. Farenc, JJ. Martinez-Vega, D. Benachour, *Journal of Applied Polymer Science*, 103 (6): 3630- 3636 mar 15 **2007**.
111. Kamel, S. *Polym. for Advanced Techn.* **2004**, 15 (10), 612.
112. Grossman, R. F. *J. of Vinyl & Additive Techn.* **2006**, 12 (3), 124.
113. Leblanc, J. L.; Furtado, C. R. G.; Leite, M. C. A. M.; Visconte, L. L. Y.; de Souza, A. M. F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 106 (6), 96
114. Orlet M. W., Bakis C. E., *Rubber Chemistry and Technology*, 71(5), 1042-1058, **1998**.
115. C. W. Gabrys, C. E. Bakis, *Journal Reinf. Plast. Compos.*, 16, 448, **1997**.
116. J. Hannibal, B. P. Gupta, J. A. Avila, C. H. Parr, *Journal Amer. Helicopter Soc.* 30, 21 **1985**.
117. R. J. Philpot, D. K. Buckmiller, R. T. Barber, *SAMPE J.*, 25, 9, **1989**.
118. J. Karger-Kocsis, T. Czigány, J. Mayer, *Plastics Rubber and Composites*, 25, 109-114, **1996**.
119. T. Czigány, J. Karger-Kocsis, *Polymers and Polymer Composites*, 9, 491-497, **2001**.
120. J. Karger-Kocsis, T. Czigány, J. Gaál, *Advanced Composites Letters*, 5, 71-75, **1996**.
121. Q. Yuan, T. Czigány, L. Ye, *Advanced Composites Letters*, 9, 355-360, **2000**.
122. R. Pan, D. Watt, *Polymer Composites*, 17 (3), 486-491, **1996**.
123. R. Pan, D. Watt, *Polymer Composites*, 17 (6), 780-785, **1996**.

124. R. Pan, D. Watt, *Plastics. Rubber and Composites Processing and Applications*, 25 (1), 29-36, **1996**.
125. J. L. Stanford, *American Institute of Chemical Engineers*, 84, (260), 74-86, **1988**.
126. C. H. Chen, C.C.M. Ma, *Journal of Applied Polymer Science*, 46, 937-947, **1992**.
127. J. Borda, I. Bodnár, I. Ráthy, M. Zsuga, *Polymers for Advanced Technology*, 14, 1-7. **2003**.
128. J. Borda, I. Bodnár, S. Kéki, L. SIPOS, M. Zsuga, *J. Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 38, 2925-2933, **2000**.
129. Műanyagok. Húzási jellemzők meghatározása, MSZ 527-1 Magyar szabvány, **1993**.
130. Műanyagok. Húzási jellemzők meghatározása, MSZ ISO 527-3, Magyar szabvány, **1996**.
131. Műanyagok vizsgálata, *egyetemi jegyzet, KLTE, Alkalmazott Kémiai Tsz.* **1997**.
132. Dr. Kovács Lajos: Műanyag zsebkönyv, Műszaki Könyvkiadó Budapest, **1979**.
133. Gumi hajlítással szembeni ellenálló képességének vizsgálata MSZ 13571:**1980**.
134. Műanyagok és gumik Shore-keménységének meghatározása MSZ ISO 868 Magyar szabvány **1991**.
135. Dessewffy Olivér- Koppel László: Gumik és műanyagok vizsg. Műszaki Könyvkiadó Budapest, **1976**.
136. Borda, J.; Kéki, S.; Ráthy, I.; Bodnár, I.; Zsuga, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 103 (1), 287.

VIII. MELLÉKLET

Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények

1. Jenő Borda, Ildikó Bodnár, **Istvánné Ráthy**, Miklós Zsuga:
Synthesis and investigation of the mechnaical propertis of the polylactic acid-toluene diisocyanate – polethylene glycol/polypropylene glycol copolymers
Polymers for Advanced Technology, 14, 1-7. 2003.
2. Jenő Borda, Sándor Kéki, **Istvánné Ráthy**, Ildikó Bodnár, Miklós Zsuga:
Novel polyurethane elastomer-continous carbon fiber composites: preparation and characterization
Journal of Applied Polimer Science, 103 (1),287-292, 2007.
3. **Ráthy Istvánné**-Dr.Borda Jenő –Dr.Horváth Róbert-Dr.Zsuga Miklós :
Szénszálerősítéses poliuretán kompozitok előállítás és mechanikai tulajdonságainak vizsgálata
Tudományos közlemények Debrecen, p.273-285, 2000.
4. Tiba Zsolt- **Ráthy Istvánné**:
Egyedi fűrésztógép tervezése kompozit anyagok vizsgálatához
Gép, /2. P32-35/2004.
5. Kéki Sándor, Ráthy Istvánné, Borda Jenő, Deák György, Kuki Ákos, Zsuga Miklós:
Preparation and characterization of poly(vinyl chloride)- continous carbon fiber Composites
Közlésre előkészítve

Az értekezés témájához kapcsolódó konferencia-részvételek

1. **Ráthy Istvánné**-Budai Zoltán-Borda Jenő-Deák György-Kéki Sándor-Horváth Róbert-Zsuga Miklós :
Szénszálerősítéses poliuretán kompozitok előállítás és mechanikai tulajdonságainak vizsgálata
VI. Vegyészkonferencia , Kolozsvár 2000.nov. 17-19.
2. Budai Zoltán-**Ráthy Istvánné**-Borda Jenő-Deák György-Kéki Sándor-Horváth Róbert-Zsuga Miklós :
Szénszállal erősített polipropilén kompozitok fizikai vizsgálata
VI. Vegyészkonferencia , Kolozsvár 2000.nov.17-19.
3. **Ráthy Istvánné**-Borda Jenő-Horváth Róbert- Zsuga Miklós
Szálerősített kompozitok előállítás és vizsgálata
VII. Vegyészkonferencia, Félixfürdő, 2001.nov. 16-18
4. György Deák, Zoltán Budai, Sándor Kéki, **Ráthy Istvánné**, Róbert Horváth, Miklós Zsuga:
Polypropylene composites
Studia Universitas „ Vasile Goldis ” Arad, 2001/11 (p.24-30.)
5. **Ráthy Istvánné**-Borda Jenő- Bodnár Ildikó- Horváth Róbert-Zsuga Miklós :
Új típusú kompozitok előállítás
XIII. Műanyagok műszaki alkalmazása és feldolgozás-technológiája c. konferencia,
Mechanoplast 2002. Gyula, 2002.03.12-14.
6. **Ráthy Istvánné**, Borda Jenő, Bodnár Ildikó, Horváth Róbert, Zsuga Miklós,
Erősített műanyagok előállítás és vizsgálata ,
„FUTURE AVIATION TESHNOLOGIES” 1-st INTERNATIONAL SYMPOSIUM
Szolnok, 2002.apr. 12-14. Repüléstudományi Közlemények 2002. , 155-156.old.

7. **Ráthy Istvánné**, Borda Jenő, Bodnár Ildikó, Zsuga Miklós:
Moulded polyurethane based composites
6. International Scientific-Technical Conference for PhD Students
Presov- Herlany 2-4. 5. 2005.

8. **Ráthy Istvánné**, Marossy Kálmán, Borda Jenő, Zsuga Miklós,
Szénszálak viselkedésének vizsgálata lágyított PVC-ben,
XI. Nemzetközi Vegyészkonferencia , Kolozsvár 2005. Nov.11-13.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.daneprairie.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.