

Zárójelentés

Development and Characterization of Epoxy Resin-Based Shape Memory Polymer (SMP) Systems

OTKA NK 83421

Jelenleg a hőre keményedő epoxigyanták (EP) alakmemorizálására szolgáló hőmérséklet (T_g) beállítása a receptura megváltoztatásával történik. Ennek során a térhálósító mibenlétét vagy mennyiségét (sztöchiometrikus vagy attól eltérő) változtatják. Elképzelésünk szerint van azonban egy további, mindeddig még nem vizsgált lehetőség is, mégpedig a gyanta hibridizációja. Ezt a koncepciót követtük amin terhálósítású EP/benzoxazin (BOX) rendszerek kialakítása révén. A vizsgálatok igazolták, hogy BOX hibridizációval az EP T_g -je csökkenthető és BOX beépítése egyidejűleg antiplasztikus hatású is [1]. A másik rendkívül érdekes kérdés az volt, hogy lineáris és térhálós polimereket tartalmazó egymásba hatoló hálószerkezetű rendszerek (szemi IPN) szerkezetük révén hozzá tudnak-e járulni az alakemlékező funkcióhoz. Megjegyzendő, hogy a fizikai és/vagy kémiai térhálós szerkezet megléte az alakvisszanyerés záloga. Ezt sikerült bizonyítani polietilénoxid/terhálós poli(metil-metakrilát) modell anyag segítségével [2]. Ezen szemi IPN szerkezet további funkció ellátására is képes, elő tudja elvileg idézni az „öngyógyulást” is a lineáris (hőre lágyuló) alkotó molekuláinak hőmozgása révén. Ezt ellenőrizendő EP/poli(éter-szulfon) rendszereket hoztunk létre és vizsgáltunk. Noha a szemi IPN fázisszétválás révén esetünkben is felfedezhető volt kb. 25 m% PES tartalom felett [3], a PES T_g -je magasabb, mint a gyantáé, s ezért alakrögzítésre nem alkalmas. Előkísérleteket végeztünk annak tisztázására is, hogy miként alakulnak ki belső feszültségek a térhálósodó EP-ben annak térhálósítási ciklusparamétereit függvényében. Ennek ismerete ugyanis rendkívül fontos a tervezett többrétegű EP-alapú laminátok kialakítása szempontjából. Eredményeink arra utaltak, hogy a terhálósítás körülményeit úgy kell megválasztani, hogy az EP gélesedése minél nagyobb átalakulási foknál (konverzió) következzen be [4].

Magas hőállóságú és üvegesedési hőmérsékletű alakemlékező EP-alapú rendszerek kifejlesztése végett EP/BOX rendszereket állítottunk elő. Célunk az volt, hogy e rendszerek térhálósodási hőmérsékletét csökkentjük és szívósságukat növeljük. Az utóbbi jellemző az alakadás során elérhető nagy deformálhatóság biztosítása. A térhálósítás hőmérsékletét 4,4'-tiodifenol adalékkal sikerült jelentősen csökkenteni [5]. A szívósság növelésére epoxi végcsoportú folyékony nitrilkaucsukot alkalmaztunk. Noha az eredmények az elvárás szerint alakultak [6], nem sikerült olyan EP/BOX hibrideket készítenünk, amelyek az igényeinknek megfelelő nagyfokú deformálhatósággal rendelkeztek volna. Így az EP benzoxazinnal történő módosítását tovább már nem folytattuk.

Az alakemlékező epoxi kompozitok mátrixait kétféle epoxi komponensből és öt különböző aminos terhálósítóból készített összesen tíz féle epoxi-gyantából választottuk ki. A gyanták minden esetben sztöchiometrikus arányú keverékből készültek, és egyenként csak egyféle epoxi komponens és egyféle amin tartalmaztak. Ezzel a módszerrel különböző T_g -jú, és modulusú (üveges, ill. nagyrugalmas állapotban) gyantákat kaptunk eredményül, melyek közül mindig a célnak leginkább megfelelőt tudtuk kiválasztani. A T_g és a modulusok meghatározására, illetve összehasonlítására 3 pontos hajlító elrendezésű dinamikus mechanikai analízist (DMA) alkalmaztunk.

A beszerzett DMA Q800 berendezés nem csak dinamikus vizsgálatokhoz alkalmazható, hanem kvázistatikus üzemmódban többek közt alakemlékező vizsgálatokhoz is. DMA-ban végezhető, hajlító igénybevételű alakemlékező vizsgálatot erősítetlen EP mintán és EP/üvegszövet (GF) kompozitokon

kísérleteztük ki. Egyúttal képet kaptunk arról, hogy az erősítőanyag milyen hatással van az EP mátrix alakemlékező képességére. A vizsgált EP alakrögzítési és visszaalakulási képessége egyaránt 100%. Az alakrögzítési képességet az üvegszövet (rétegszámtól függetlenül) 80%-ra csökkentette, míg a visszaalakulási képességet nem befolyásolta. A visszaalakulási feszültség meghatározásához teljes terhelésű (full constrained) alakemlékező vizsgálatot dolgoztunk ki. Az üvegszövet két nagyságrenddel növelte az EP visszaalakulási feszültségét. Ezen kívül megállapítottuk, hogy a visszaalakulási feszültség megegyezik az alakításkor regisztrált maximális feszültséggel [7].

Az üvegszövet-erősítésnél problémát jelentett, hogy a kompozit deformálhatósága nagymértékben lecsökkent az erősítőanyag miatt (több mint 6%-ról 1,5%-ra). Ez várható volt, azonban ez a csökkent deformálhatóság nem éri el még az üvegszál szakadási nyúlását (~5%) sem, mivel a tönkremenetel a nyomott oldalon megy végbe. Ennek a problémának a felderítésére más erősítőanyagoknak a kompozitok alakemlékező képességére gyakorolt hatását is vizsgáltuk.

Készítettünk szénszövet-, unidirekcionális (UD) szénszál-, üvegszövet- és jutaszövet erősítésű epoxi mátrixú kompozitokat. Vizsgáltuk a szövet alapanyagának illetve struktúrájának hatását a deformálhatóságra, az alakemlékező tulajdonságokra és a visszaalakulási feszültségre [8]. Jelentős eltérést nem tapasztaltunk, azonban felfigyeltünk arra, hogy a visszaalakulási feszültség és az alakítási feszültség aránya összefüggésben van a visszaalakulási képességgel. Ez a jelenség annak tulajdonítható, hogy a kompozitban az alakítás hatására tönkremeneteli folyamatok zajlanak le, amelyek irreverzibilis voltak miatt negatív hatással vannak a visszaalakulási képességre. Az alakemlékező vizsgálat során lezajló tönkremeneteli folyamatok nyomon követésére kísérleteink szerint az akusztikus emisszió tűnik alkalmasnak.

A szöveterősítés miatti deformálhatóság-csökkenést úgy próbáltuk kiküszöbölni, hogy az erősítőanyagot a húzott oldalon helyeztük el. Ennél a kísérletsorozatnál szénszövetet használtunk erősítőanyagként, kihasználva annak negatív hőtágulási koefficiensét, amely az alakemlékezésnél pozitívan befolyásolja mind az alakrögzítési, mind a visszaalakulási képességet. Az aszimmetrikusan erősített kompozitokat akár 5%-os szélső szál-nyúlásig lehetett hajlítani, a visszaalakulási feszültség pedig egy nagyságrenddel volt növelhető az erősítetlen mátrixhoz viszonyítva. Az alakemlékező ciklust ötször megismételve sem változnak az alakemlékező tulajdonságok számottevően [9].

Szén nanocső alkalmazásával is az EP deformálhatóságát kívántuk megőrizni némi erősítés mellett, azonban, annak ellenére, hogy a legkorszerűbb hengersizékes mesterkeverék-előállítást alkalmaztuk, nem sikerült erősítő hatást elérnünk [10]. Emiatt a nanoadalékokat a továbbiakban nem erősítő funkcióban alkalmaztuk, hanem elektrosztatikus szálképzéssel készült nanoszálak impregnálását javító adalékként (lásd később).

Napjainkban egyre nagyobb figyelmet kapnak a természetes alapon előállítható polimerek fejlesztése. A természetes alapon előállított EP-alapú alakemlékező polimer kompozitokra egyáltalán nincs példa a szakirodalomban. Anhidriddel térhálósított epoxidált lenolajból és különböző len alapanyagú erősítőstruktúrákból (UD, sávolykötésű, nemszött kelme) készítettünk kompozitokat. Az alakemlékező tulajdonságok terén nem tapasztaltunk újdonasgot, viszont a természetes alapú epoxi és a természetes erősítőanyagokkal erősített kompozitjaik dinamikus mechanikai analízisének több érdekes jelenségre is fény derült [11]. A mátrix üveges átmenete jóval elnyújtottabb a korábban tapasztalt szintetikus alapanyagokból előállított epoxikhoz képest. Ez a természetes alapanyag molekuláris összetettségéből adódhat. A természetes alapú anyagok mindig változatosabb, nehezen

definiálható összetevőkből állnak. Ez az összetettség általában negatívum a mérnöki gyakorlatban, azonban az alakemlékezésnél ez a jelenség arra enged következtetni, hogy a természetes alapú epoxi mátrix önmagában több alakra is emlékezni képes rendszer. Ennek felderítésére további kutatás javasolt. A kompozitokat tekintve az alábbi megállapításokra jutottunk. A lenszövetek, noha préselés előtt ki lettek szárítva, a mátrix üvegesedési hőmérsékletét 10-15°C-kal csökkentették. Ebből arra lehet következtetni, hogy a természetes erősítőanyagon található hidroxilcsoportok és/vagy a még jelenlévő víz molekulák elreagálnak az anhidriddel, így az EP és anhidrid közt lévő sztöchiometriai egyensúly eltolódik. Ez a jelenség két alakra emlékezni képes kompozitok egy lépésben történő kialakítására nyújt lehetőséget.

Két vagy több alakot memorizálni képes réteges felépítésű gyantarendszerek kifejlesztésénél a már létező módszerből indultunk ki [12]. Az első réteget legalább a gélesedésig részlegesen ki kell térhálósítani, mielőtt a második réteget ráöntենék, de a térhálósságnak nem szabad túl magasnak sem lennie, a legjobb, ha 80% alatt maradunk. Ezen a területen nem értünk el különösebb újdonságot, ezért nem publikáltuk azokat. A rétegjellemzők vizsgálatát megnehezítette, hogy a különböző anyagi jellemzőjű rétegek vetemedést okoznak. Ez a hajlítós alakemlékező vizsgálat megbízhatóságát rontotta.

Különböző módon térhálósodó gyanták (pl. EP- és vinilészter gyanta) társításával egymásba hatoló hálószerkezetű (interpenetrating network, IPN) hibrid rendszerek készíthetők. Az IPN gyantáknak akár több, jól elkülönülő üvegesedési hőmérséklete is lehet, így ezeket több alakra emlékező polimereknek is lehet tekinteni. Hibridgyanták mikroszerkezetének vizsgálatára alkalmazható, igazoltan megbízható módszert még nem dolgoztak ki. Így mielőtt IPN szerkezetek alakemlékező képességét vizsgálnánk, egy ilyen módszer kifejlesztésével foglalkoztunk. Fizikailag maratott vinilészter gyanták felületét vizsgáltuk atomerő mikroszkóppal. Három különböző fizikai maratási módszert (argon-ion bombázás, lézeres maratás, plazmakezelés) próbáltunk optimalizálni, majd azokat összehasonlítani. Ezek közül az argon-ion bombázás bizonyult a legeredményesebbnek [13].

A részben kristályos polimerek kristályos/amorf átmenetének kiaknázására alakemlékező EP rendszerekben is van lehetőség, pl. polimerszálak térhálós mátrixba ágyazásával. A szakirodalomban egyetlen példa van ilyen próbálkozásra: polikaprolaktonból (PCL) elektrosztatikus szálképzéssel előállított szálpaplan EP-be ágyazásával két alakra emlékező polimer rendszer hozható létre. Ezt a módszert többféleképpen módosítottuk. Egyrészt a nanoszálképzés során grafént juttattunk a szálak belsejébe és felületére. A szálak közt elhelyezkedő grafén távtartóként funkcionál, és az impregnálást segíti azzal, hogy a vákuummal segített gyantainfúziós technika alkalmazásakor a szálakat összeszorító mechanikai terhelés ellenére a gyanta a szálak közé tud jutni. A jobb impregnálás azonban nem javít, sőt ront a rendszer alakemlékező képességein. A másik megközelítés az volt, hogy a nanoszálképzést kihagytuk azzal, hogy a PCL-t közvetlenül az epoxiban oldottuk az olvadási hőmérséklet felett, és a térhálósítót is hozzákeverve, de utána alacsonyabb hőmérsékleten hagytuk kitérhálósodni az epoxit. Ezáltal olyan rendszert hoztunk létre, ahol az EP és a PCL is külön-külön folytonos fázist alkot (szemi IPN – lásd fentebb). A fázisok jellemző méreteit ugyan nem sikerült meghatározni, de az alakemlékező tulajdonságokat egyértelműen javítottuk ezzel a módszerrel [14].

A már korábban említett természetes erősítőanyaggal bevihető víz sztöchiometriai eltolódást okozva anhidrides rendszerben lehetőséget nyújt egy lépésben történő több alakra emlékező epoxi kompozit előállítására. Ebben a kísérletsorozatban lenszövetet és epoxidált lenolaj alapú epoxit alkalmaztunk.

A lencsövetet különböző páratartalmak mellett kondicionáltuk. A néhány tömegszázalékos víztartalomra nedvesített szöveteket epoxiba ágyasztuk. Megállapítottuk, hogy az alkalmazott rendszer esetén a kompozit tömegéhez viszonyítva maximum 0,8 m% víz bevitele lehetséges anélkül, hogy nedvesítési problémákat okozzon. Ezután egy nedvesített és egy kiszáritott szövetet lamináltunk egymásra. Az így előállított kompozit eltérő rétegeiből vett mintán mért DSC vizsgálat azt mutatja, hogy azok T_g -i eltérések, azonban ez a mindkét réteget tartalmazó minta DMA vizsgálata nem támasztja alá. A DMA vizsgálatból annyi állapítható meg, hogy az üveges átmenet hőmérséklettartománya kiszélesedett. Tehát nincs két jól definiált üveges átalakulási hőmérséklete ennek a mintának, hanem egy széles T_g hőmérséklettartománya van. Ez arra utalhat, hogy alkalmas programozás révén kettőnél több alakra emlékező rendszerrel van dolgunk. További kutatás tárgyát képezi ennek igazolása, vagy cáfolása.

A projekt keretében szerzett ismereteinket - a technika állásába beágyazva - egy könyvfejezetben [15] és egy átfogó cikkben [16] is közzétettük.

Irodalom:

- 1 S. Grishchuk, Z. Mbhele, S. Schmitt, J. Karger-Kocsis: Structure, thermal and fracture mechanical properties of benzoxazine-modified amine-cured DGEBA epoxy resins. *Exp. Polym. Letters.*, **5** (2011), 273-282
- 2 D. Ratna, J. Karger-Kocsis: Shape memory polymer system of semi-interpenetrating network structure composed of crosslinked poly (methyl methacrylate) and poly (ethylene oxide). *Polymer*, **52** (2011), 1063-1070
- 3 S. Grishchuk, O. Gryshchuk, M. Weber, J. Karger-Kocsis: Structure and toughness of polyethersulfone (PESU)-modified anhydride-cured tetrafunctional epoxy resin: Effect of PESU molecular mass. *J. Appl. Polym. Sci.*, **123** (2012), 1193-1200
- 4 M. Harsch, J. Karger-Kocsis, F. Herzog, M. Fejős: Effect of cure regime on internal strain and stress development in a filled epoxy resin assessed by fiber Bragg-grating optical strain and normal force measurements. *J. Reinf. Plast. Compos.*, **30** (2011), 1417-1427
- 5 W. S. Chow, S. Grishchuk, T. Burkhart, J. Karger-Kocsis: Gelling and curing behaviors of benzoxazine/epoxy formulations containing 4,4'-thidiphenol accelerator. *Thermochim. Acta*, **543** (2012), 172-177.
- 6 S. Grishchuk, L. Sorochynska, O. C. Vorster, J. Karger-Kocsis: Structure, thermal, and mechanical properties of DDM-hardened epoxy/benzoxazine hybrids: Effects of epoxy resin functionality and ETBN toughening. *J. Appl. Polym. Sci.*, **127** (2013), 5082-5093.
- 7 M. Fejős, G. Romhány, J. Karger-Kocsis: Shape memory characteristics of woven glass fibre fabric reinforced epoxy composite in flexure. *J. Reinf. Plast. Comp.*, **31** (2012), 1532-1537.
- 8 M. Fejős, J. Karger-Kocsis: Epoxy Based Shape Memory Polymer Composites with Different Textile Reinforcements. In: Abstracts of 4th International Conference on Smart Materials, Structures and Systems. Montecatini Terme, Olaszország, 2012.06.10-2012.06.14. Faenza: p. 68. Paper A-15:P80.

- 9 M. Fejős, J. Karger-Kocsis: Shape-memory performance of asymmetrically reinforced epoxy/carbon fibre fabric composites in flexure. *Expr. Polym. Letters*, 7 (2013), 528-534.
- 10 Király Miklós: Több alakra emlékező, epoxi alapú, szövet és nanoadalék erősítésű kompozitok kifejlesztése. Szakdolgozat, BME-GPK 2012.
- 11 M. Fejős, J. Karger-Kocsis, S. Grishchuk: Effects of fibre content and textile structure on dynamic-mechanical and shape-memory properties of ELO/flax biocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **32** (2013), 1879-1886.
- 12 Xie T., Xiao X., Cheng Y-T.: Revealing triple-shape memory effect by polymer bilayers. *Macromolecular Rapid Communications*, **30** (2009), 1823-1827.
- 13 S. Grishchuk, A. Bonyár, J. Elsässer, A. Wolynski, J. Karger-Kocsis and B. Wetzel: Toward reliable morphology assessment of thermosets *via* physical etching: Vinyl ester resin as example. *Expr. Polym. Letters*, 7 (2013), 407-415.
- 14 M. Fejős, K. Molnár, J. Karger-Kocsis: Epoxy/polycaprolactone systems with triple-shape memory effect: Electrospun nanoweb with and without graphene versus co-continuous morphology. *Materials*, **6** (2013), 4489-4504.
- 15 J. Karger-Kocsis, S. Kéki: Shape Memory Epoxy Resins and Composites in "Multi-Functionality of Polymer Composites" (Eds.: K. Friedrich and U. Breuer), Elsevier, Oxford, 2014, nyomtatásban
- 16 J. Karger-Kocsis, S. Kéki: Biodegradable polyester-based shape memory polymers: Concepts of (supra)molecular architecturing, *Expr. Polym. Letters*, 8 (2014)... nyomtatásban.