

Development of environmentally friendly epoxy resin composites

Környezetbarát epoxigyanta kompozitok fejlesztése

MTA doktori értekezés tézisé

Toldy Andrea

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Polimertechnika Tanszék

2017

1. Bevezetés

Az epoxigyanták olyan térhálós polimerek, amelyek oxirángyűrűt tartalmazó epoxi monomer és általában amin vagy anhidrid típusú térhálósító komponens reakciójával jönnek létre [I]. Nagy szilárdságuknak, szívóosságuknak, kémiai és elektromos ellenállóképességüknek köszönhetően számos iparágban előszeretettel alkalmazzák őket, amióta 1946-ban kereskedelmi forgalomba kerültek [II]. Polimer kompozitok mátrixanyagaként is jelentős a felhasználásuk, főleg olyan nagyobb igénybevétellel járó műszaki alkalmazásokban, ahol a kiemelkedő tulajdonságaik, mint kis zsugorodás a térhálósodás során, kiváló adhézió számos erősítőanyaghoz, valamint a sokoldalú feldolgozhatóságuk, ellensúlyozzák a más térhálós polimerekkel összevetve magasabb árszínvonalukat [III].

A kőolajalapú polimerek és erősítőanyagok megújuló forrásból származókkal történő kiváltására irányuló törekvés a polimer kompozit iparban is megjelent. A fogyatkozó kőolajkészletek növekvő környezettudatossághoz és a megújuló források használatát elősegítő szabályozásokhoz vezettek, amely megmutatkozik a bioalapú polimerek és kompozitok iránti igények gyors növekedésében is. Definíció szerint bioalapú kompozitoknak azokat a kompozitokat nevezzük, amelyeknek legalább egy összetevője biomasszából előállított biológiai termékből származik [IV]. A polimerek között a megújuló epoxigyanták fejlesztését kitüntetett figyelem övezi [V], és bár vannak ezen a területen ígéretes eredmények, a bioepoxigyanta kompozitok tömeges alkalmazásához vezető áttörés még várat magára, főképp a high-tech iparágakban, mint a repülőgépgyártás.

A bioepoxi monomerek közül az epoxidált növényi olajokat többnyire még csak kőolajalapú epoxi monomerekkel együtt alkalmazzák [VI]. Figyelembe véve kisebb üvegesedési hőmérsékletüket, illetve azt, hogy az összetételük nem olyan állandó, mint a szintetikus monomereké, ez a fokozatos helyettesítésre törekvő megközelítés könnyen érthető, különösen a szigorú biztonsági szabványokat alkalmazó területeken, mint például az elektronikai és repüléstechnikai iparban. A szorbitból készült bioepoxi monomer, a szorbit poliglicidil étere (SPE) kereskedelmi forgalomban már kapható termék. A hosszú alifás molekulaláncok miatt az SPE üvegesedési hőmérséklete jóval kisebb, mint a sok területen referenciaként alkalmazott biszfenol-A diglicidil éteréé (DGEBA), így használata a nem szerkezeti kompozit elemekre korlátozódik. Ami a szénhidrát alapú bioepoxi monomereket [VII] illeti, megemlítendő, hogy habár a D-glükóz olcsó, könnyen elérhető, megújuló alapanyag, amely alternatívát jelenthet a kőolajalapúakkal szemben, még nem alkalmazták epoxi monomerek prekursoraként. Új, magas hozzáadott értékkel rendelkező cukoralapú termékek fejlesztése megoldást jelenthet mind a túlkínálat, mind az alacsony árszínvonal problémájára a cukorgyártás területén.

A bioalapú polimer kompozitok egyik legfőbb hiányossága, hasonlóképpen a kőolajalapú kompozitokhoz, az éghetőségük. Az epoxigyanták termikus stabilitása és éghetősége függ az alkalmazott epoxi monomer és térhálósító szerkezetétől, az elért térhálósűrűségtől, valamint a még nem térhálós vagy a már térhálós rendszerhez különböző fizikai, mechanikai és egyéb tulajdonságok elérése céljából hozzáadott adalékoktól is [VIII]. A szigorú biztonsági követelmények teljesítése érdekében az epoxigyanták éghetőségét csökkenteni kell, lehetőleg egyéb fontos jellemzőik, mint a termikus és mechanikai tulajdonságaik szinten tartásával, illetve figyelembe

véve az olyan környezetvédelmi kérdéseket is, mint a környezeti és egészségügyi kockázatok, hulladékkezelés és újrahasznosítás. A halogéntartalmú égésgátlók bár rendkívül hatékonyak, egészségügyi és környezeti kockázataik miatt jelentősen csökkent az elfogadottságuk, továbbá 2006 júliusától számos brómtartalmú égésgátló használatát betiltotta egy európai uniós irányelv [IX]. Figyelembe véve mindezeket a problémákat, jelentős mértékű kutatás irányult a halogéntartalmú égésgátlószer kiváltására halogénmentes adalékokkal, például foszfortartalmú égésgátlókkal. A foszfor, az égésgátló szerkezetétől függően, hathat a gázfázisban, többnyire a bomlás kezdeti szakaszában, valamint a szilárd fázisban [X]. Az additív típusú foszfortartalmú égésgátlók környezeti hatásait nemrég egy összefoglaló tanulmányban publikálták [XI]. A reaktív típusú égésgátlók kémiai kötésekkel beépülnek a polimer szerkezetébe, ezáltal a magas hőmérsékleten történő feldolgozás vagy használat során nem vándorolnak a mátrix felületére, így várhatóan a környezetterhelésük is jóval kisebb. Összehasonlítva az additív módszerrel, kisebb mennyiségű adalék szükséges ugyanolyan égésgátló hatás eléréséhez, ami szintén a toxikus gázok mennyiségének csökkenéséhez vezet. Emellett a többfunkciós reaktív égésgátlók alkalmazása többnyire költséghatékonyan integrálható a gyártási folyamatba is. Bár az epoxigyantákban alkalmazható égésgátlók között még mindig az additív megoldások uralják a piacot, a hátrányaik elősegítik a reaktív megközelítés térnyerését. A reaktív égésgátlók között a 9,10-dihidro-9-oxa-10-foszfafenantrén-10-oxid (DOPO) az egyike a kereskedelmi forgalomban is kapható égésgátlóknak. A DOPO és származékai (epoxi monomerek és térhálósító komponensek egyaránt) hatékonyságát széles körben vizsgálták, de többnyire csak aromás epoxigyantákban. A DOPO-alapú égésgátlók meglehetősen merev vázuk ellenére jelentősen lecsökkentik az epoxigyanták üvegesedési hőmérsékletét a kis funkcionalitásuk miatt. Továbbá kis foszfortartalmuk miatt általában nagy mennyiségre van szükség a megfelelő égésgátló hatás eléréséhez, ami további csökkenéshez vezet az üvegesedési hőmérsékletben, a termikus stabilitásban és a mechanikai tulajdonságokban egyaránt.

Bioepoxigyanták esetén nyilvánvaló lehetőségként merül fel a természetes szálak alkalmazása szálerősítésként [XII], hiszen használatukkal teljes mértékben megújuló forrásból származó kompozitokhoz jutunk. Mindazonáltal, legfőbb hátrányaikkal, mint a korlátozott feldolgozási hőmérsékletet eredményező kisfokú termikus stabilitás és éghetőség, foglalkozni kell. A természetes szálak ún. kanóceffektusa miatt a belőlük készült kompozitok könnyen meggyújthatók, ami miatt a természetes szálakkal erősített biokompozitok égésgátlása meglehetősen nehéz feladat. Az éghetőségük csökkentésére égésgátló kezelésre van szükség, lehetőleg olyan módon, hogy az ne vezessen a szál-mátrix adhézió csökkenéséhez és a biokompozitok mechanikai tulajdonságainak leromlásához.

2. Célkitűzések

A bevezetésben felvetett problémák tükrében a jelen munka célja környezetbarát epoxigyanta kompozitok fejlesztése a következő irányvonalak mentén:

1. Új, bioalapú epoxi monomerek fejlesztése, amelyek megfelelő üvegesedési átmeneti hőmérsékletet, mechanikai és termikus tulajdonságokat biztosítanak ahhoz, hogy a jelenleg alkalmazott kőolajalapú epoxi monomereket kiváltsák.

2. Foszfortartalmú epoxi monomerek és térhálósítók fejlesztése, amelyek környezetbarát, reaktív égésgátlási megoldást kínálnak epoxigyanták és kompozitjaik részére.
3. Részlegesen vagy teljes mértékben bioalapú epoxigyanta rendszerek fejlesztése és jellemzése, amelyek megfelelő üvegesedési hőmérsékletet, mechanikai és termikus tulajdonságokat biztosítanak ahhoz, hogy a jelenleg alkalmazott kőolajalapú epoxigyanta rendszereket kiváltsák.
4. Szénszállal és természetes szállal erősített kompozitok fejlesztése és jellemzése részlegesen vagy teljes mértékben bioalapú epoxigyanta rendszerekből, amelyek megfelelő üvegesedési hőmérsékletet, mechanikai és termikus tulajdonságokat biztosítanak ahhoz, hogy a jelenleg alkalmazott kőolajalapú epoxigyanta kompozitokat kiváltsák.
5. Környezetbarát égésgátlási megoldások kidolgozása kőolajalapú és bioalapú epoxigyantákhoz additív és reaktív foszfortartalmú égésgátlók felhasználásával.
6. Környezetbarát égésgátlási megoldások kidolgozása szénszállal és természetes szállal erősített kompozitok égésgátlására, beleértve a természetes szálak égésgátlását is.
7. A fejlesztett rendszerek használhatóságának vizsgálata ipari alkalmazásokban, különös tekintettel a nem szerkezeti és szerkezeti repüléstechnikai alkalmazásokra.

3. Új tudományos eredmények

A kísérleti munka új tudományos eredményeit, csoportosítva új, bioalapú epoxigyanták és kompozitjaik, valamint a környezetbarát égésgátlás terén elért eredményekre, a következőkben ismertetem:

ÚJ BIOALAPÚ EPOXIGYANTÁK ÉS KOMPOZITOK

1. tézis: Epoxidált szójaolaj szinergikus társítása alifás epoxigyantákkal [1,2]

Kimutattam, hogy szemben az aromás biszfenol A diglicidil éterrel (DGEBA), az alifás glicerín triglicidil éter és pentaeritrit tetraglicidil éter esetében az epoxidált szójaolajjal (ESO) történő társítás szinergikus hatással volt az üvegesedési hőmérsékletre és a tárolási rugalmassági moduluszra metil-tetrahidroftálsav-anhidrid térhálósító alkalmazásakor. Mivel az alifás gyanták alacsonyabb hőmérsékleten térhálósodnak, mint az ESO, ezért a már térhálós alifás részek nyomást gyakorolnak még nem térhálós ESO-ra, így a már térhálós ESO-ban magasabb hőmérsékleten indulnak be a szegmensmozgások, ami magasabb üvegesedési hőmérséklethez vezet az ESO-alifás gyanta blendekben. Megállapítottam, hogy a 25% ESO-tartalmú alifás epoxigyanta blendekből készült, jutaszállal erősített kompozitok mechanikai tulajdonságai megközelítik a referencia DGEBA kompozitok eredményeit, így az olyan alkalmazásokban, ahol blendek DGEBA-énál alacsonyabb, de ESO-nál és az alifás gyantáknál már magasabb üvegesedési hőmérséklete megfelelő, a DGEBA kiváltható 25% ESO-tartalmú alifás epoxigyanta blendekkel jutaerősítésű kompozitokban.

2. tézis: Cukoralapú epoxi monomerek [3,4]

Glükopiranozid alapú bi-, tri- és tetrafunkciós, valamint glükofuranozid alapú trifunkciós bioepoxi monomereket állítottunk elő olcsó, megújuló forrásból származó, könnyen elérhető kiindulási anyagból, D-glükózból. Modell aromás amin típusú térhálósítóval, 4,4'-diamino-difenil-metánnal végzett pásztázó kalorimetriai (DSC) térhálósítási kísérletek alapján megállapítottam, hogy a szintetizált vegyületek epoxi monomerként alkalmazhatók. A meghatározott térhálóssági fok, üvegesedési átmeneti hőmérséklet és termikus stabilitás alapján legígéretesebbnek bizonyuló trifunkciós glükopiranozid- és glükofuranozid alapú monomereket a high-tech iparágakban széles körben alkalmazott metil-tetrahidroftálsav-anhidriddel, illetve dietil-metil-benzol-diaminnal térhálósítottuk és átfogóan jellemeztük. A térhálósítási körülmények szisztematikus változtatásával meghatároztuk a lehető legnagyobb térhálóssági fok eléréséhez szükséges hőkezelési ciklust. A trifunkciós bioepoxi monomerek a nagyobb funkcionalitásuknak köszönhetően nagyobb üvegesedési átmeneti hőmérsékletet biztosítanak, mint a referencia biszfenol A diglicidil éter (DGEBA) metil-tetrahidroftálsav-anhidrid vagy dietil-metil-benzol-diamin térhálósító alkalmazása esetén egyaránt. Szakító és hajlítószilárdságuk kisebbnek adódott, mint a DGEBA referenciáé, míg modulusz értékeik hasonlóak voltak. Megállapítottam, hogy az olyan alkalmazásokban, ahol a nem a szakító, hanem a hajlító igénybevétel a meghatározó, valamint kiemelkedő üvegesedési hőmérsékletre van szükség, a kifejlesztett megújuló forrásból származó cukoralapú rendszerek előnyös alternatívát jelentenek.

3. tézis: Cukoralapú bioepoxi kompozitok [5]

Glükofuranozid vázú trifunkciós bioepoxi monomer (GFTE) felhasználásával jutaszállal és szénszállal erősített kompozitokat készítettünk és vizsgáltunk. Megállapítottam, hogy a magas üvegesedési átmeneti hőmérsékletet biztosító dietil-metil-benzol-diamin térhálósító használatával jutaszál esetén hasonló, míg szénszál esetén jobb mechanikai tulajdonságokkal rendelkeztek a glükózalapú kompozitok, mint a repüléstechnikában referenciaként alkalmazott kőolajalapú biszfenol A diglicidil éter (DGEBA) mátrixú kompozitok. Az eredmények alapján kijelenthető, hogy mind jutaszál, mind szénszál erősítés esetén az új glükózalapú epoxi monomer megújuló alternatívát jelenthet a DGEBA mellett, akár magas hőmérsékleten történő alkalmazásokban is 160° C-ig. Először alkalmaztam a poláris topológiai felület módszerét polimer monomerek, így a DGEBA és a GFTE polaritásának számszerű jellemzésére. Megállapítottam, hogy poláris maganyagot tartalmazó jutaszállal erősített szendvicskompozit szerkezet esetén a GFTE nagyobb polaritása a maganyag jobb átitatódásához, és így nagyobb hajlítószilárdsághoz és hajlító rugalmassági moduluszhoz vezetett, mint a kevésbé poláris DGEBA esetén.

4. tézis: Jutaszál lúgos kezelése [2,6]

Szisztematikus vizsgálatsorozat alapján megállapítottam, hogy lúgos kezelés hatására a jutaszövet sávszakítása során az elemi szálak szakításához szükséges maximális erő többnyire csökkent vagy csak a szóráshatáron belül növekedett, ezért a jutaszálak kompozitkészítés előtt általánosan alkalmazott lúgos kezelése elhagyható. Bár a lignin és a hemicellulóz részleges kioldása következtében kialakuló egyenetlenebb és nagyobb felület miatt az adhézió jobb a kezelt szálakkal erősített kompozitokban, és így nagyobb az üvegesedési átmeneti hőmérséklet; a szálak kisebb

szakítószilárdsága és a lúgos kezelés után maradó alkáliion-tartalom következtében alacsonyabb hőmérsékleten degradálódó cellulóz frakció miatt összességében előnytelenebb a kezelt jutaszálak alkalmazása, mint a kezeletleneké.

KÖRNYEZETBARÁT ÉGÉSGÁTLÁSI MEGOLDÁSOK

5. tézis: Égésgátlók együttes gáz- és szilárd fázisú hatása epoxigyantákban [7,8,9,10,11]

Kimutattam, hogy az együttes gáz- és szilárd fázisú égésgátlási mechanizmus meglehetősen kulcsfontosságú tényező az epoxigyanták hatékony égésgátlásában foszfortartalmú égésgátlószerek alkalmazása esetén. Gáz- és szilárd fázisban érvényesülő komplex hatásmechanizmust saját fejlesztésű reaktív égésgátlószert (*N,N',N''*-trisz(2-aminoetil)-foszforsavtriamid), valamint két additív égésgátlószert (a gázfázisban gyökfogóként ható rezorcin-bisz(difenil-foszfát) (RDP) és a szilárd fázisban ható ammónium-polifoszfát (APP) felhabosodó égésgátló) együttes alkalmazásával egyaránt sikerült elérni. Az égésgátlás vonatkozásában szinergikus hatást mutattam ki a szervetlen APP és a szerves foszfortartalmú RDP együttes alkalmazásakor mind alifás, mind cikloalifás biepoxygyantákban és szénszállal erősített kompozitjaikban. Szorbit poliglicidil éter bioepoxygyantában csak RDP-t vagy APP-t alkalmazva az oxigénindex (LOI) nőtt, de az UL-94 szabvány szerinti besorolás HB maradt. Azonos mennyiségű foszfor bevitele a két adalék együttes alkalmazásával önkioltó, V-0 UL-94 szerinti besorolást, 34 V/V%-os LOI-t és a maximális hőkibocsátás kb. 60%-os csökkenését eredményezte. A feltételezett együttes szilárd- és gázfázisú hatásmechanizmust termogravimetriai analízissel, lézerpirolízis során fejlődő gázok Fourier-transzformációs infravörös spektrometriai és a habos maradék totálreflexiós infravörös spektrometriai elemzésével, valamint az égetés utáni habok mechanikai vizsgálatával igazoltuk.

6. tézis: Cianátészterek alkalmazása égésgátló epoxigyantákban mint többfunkciós reaktív adalékok [12,13]

Kimutattam, hogy a cianátészterek többfunkciós reaktív adalékként használhatók epoxigyantákban, ahol egyszerre betöltik a térhálósító szerepét, ellensúlyozzák az égésgátlók üvegesedési átmeneti hőmérsékletet csökkentő hatását, valamint javítják a termikus stabilitást és a mechanikai tulajdonságokat. A biszfenol-A diglicidil éteréből (DGEBA), egy novolak típusú cianátészterből és a reaktív DGEBA – 9,10-dihidro-9-oxa-10-foszfafenantrén-10-oxid (DOPO) adduktjából felépülő hibrid rendszerben 2% foszfortartalomnál 30%, míg 3% foszfortartalomnál 40% cianátészterre volt szükség a DOPO üvegesedési átmeneti hőmérsékletet csökkentő hatásának ellensúlyozására. Minden égésgátló hibrid rendszer esetében intenzív felhabosodást tapasztaltunk, a minták UL-94 szerinti V-0 besorolással rendelkeztek, oxigénindexük elérte a 45 V/V%-ot, a hőkibocsátásuk maximuma pedig 75%-kal, illetve szénszállal erősített kompozitok esetében 90%-kal csökkent.

7. tézis: Szénszállal erősített epoxigyanta kompozit égésgátló bevonattal [14]

Kimutattam, hogy szénszállal erősített epoxigyanta kompozitok esetén az éghetőség hatékonyan csökkenthető a mechanikai tulajdonságok szinten tartása mellett egy teherhordó kompozit magból és felhabosodó epoxigyanta bevonatból álló többrétegű kompozit létrehozásával.

Megállapítottam, hogy a poláris égésgátló külön rétegben történő alkalmazásával elkerülhető a szál-mátrix adhézió csökkenése a kompozitban, és így a mechanikai tulajdonságok romlása; megakadályozható egy esetleges tűzeset utáni maradó mechanikai tulajdonságok katasztrofális leromlása a habosodás okozta delamináció miatt; valamint biztosítható a korlátlan habosodás a kompozit felületén szilárd fázisú égésgátlás során. Ez a többrétegű szerkezeti megközelítés szinergikusnak bizonyult az égetőségi tulajdonságok vonatkozásában: a szénszállal erősített biszfenol-A diglicidil étere magból és pentaeritrit tetraglicidil éter - *N,N',N''*-trisz(2-aminoetil)-foszforsavtriamid felhabosodó rétegből álló kompozit szabványos tömegcsökkenésen alapuló kalorimetriai vizsgálat során nem gyulladt be. A begyulladás teljes hiánya az égésgátló bevonat együttes gáz- és (szálerősítés által nem akadályozott) szilárd fázisú hatásával, valamint a szénszálerősítés hőelvezető hatásával magyarázható.

8. tézis: Természetes szálak kombinált szálkezelése [15]

Összevetve a termotex eljárás (adszorbeált víz eltávolítása a kapillárisokból, majd a mikro/nanopórusok megtöltése foszforsavval) és az amin típusú szilánokkal végrehajtott szol-gél kezelést követő termotex eljárás hatását kender szálak éghetőségére, megállapítottam a foszfor és a szilícium együttes alkalmazásának szinergikus hatását. Az együttes szálkezelés a gyulladási időt 3 s-ról 15 s-ra növelte, a hőbocsátás maximumát 68 kW/m^2 -ről 9 kW/m^2 -re csökkentette, és egybefüggő szenes réteg kialakulását eredményezte, szemben a kezeletlen, illetve termotex eljárással kezelt szövetnél tapasztalt könnyű hamuval. Továbbá a szol-gél eljárás részlegesen megvédte a cellulóz szerkezetet a savas hidrolízistől, ezért az önmagában alkalmazott termotex eljáráshoz képest 30°C -kal nőtt a kezdeti bomlási hőmérséklet és 20%-kal lecsökkent a bomlási sebesség. Mindezen eredmények alapján az együttes kezelés nemcsak az éghetőséget, de a kisfokú hőstabilitást és természetes szálak különböző vegyszerekkel szembeni érzékenységét is előnyösen befolyásolta.

9. tézis: Természetes szállal erősített epoxigyanta kompozitok: a mátrix és a természetes szálak együttes égésgátlása [15]

Kimutattam, hogy a természetes szállal erősített epoxigyanta kompozitok hatékony égésgátlásához a szálát és a mátrixot egyaránt égésgátolni kell. Szinergikus hatásokat mutattam ki mind az égésgátlás, mind a mechanikai tulajdonságok vonatkozásában, amikor az epoxigyanta mátrix és a természetes szálerősítés egyaránt tartalmazott foszfort. Kenderszövettel erősített pentaeritrit tetraglicidil éter alapú kompozitokban, amikor a térhálósítót *N,N',N''*-trisz(2-aminoetil)-foszforsavtriamiddal helyettesítettük, a kenderszövetet pedig szol-gél eljárással és azt követően termotex eljárással kezeltük, önkioltó, UL-94 szabvány szerinti V-0 fokozatot értünk el. Továbbá az égésgátolt mátrix gyengébb mechanikai teljesítménye és a felületkezelt szövet kisebb szilárdsága ellenére a kétszeresen égésgátolt kompozit mechanikai tulajdonságai majdnem minden esetben elérték a referencia kompozitok szintjét. Ezek az eredmények egyrészt az égésgátolt mátrix és a kezelt szövet közötti megnövekedett szál-mátrix adhézióval, másrészt a szövet könnyebb nedvesíthetőségével magyarázhatóak a polárisabb foszfortartalmú mátrix esetén.

4. Rövid összefoglalás

Magas üvegesedési átmeneti hőmérséklettel rendelkező új trifunkciós bioepoxi monomereket állítottunk elő megújuló forrásból származó, könnyen elérhető kiindulási anyagból, D-glükózból. Megállapítottam, hogy a szénszálerősítésű bioepoxi kompozitok jobb mechanikai tulajdonságokkal rendelkeztek, mint kőolajalapúak, így alternatívát jelentenek ez utóbbiak mellett. Kimutattam, hogy az együttes gáz- és szilárd fázisú égésgátlási mechanizmus kulcsfontosságú az epoxigyanták hatékony égésgátlásában foszfortartalmú égésgátlók esetén. Gáz- és szilárd fázisban érvényesülő komplex hatásmechanizmust saját fejlesztésű reaktív égésgátlószer, valamint két additív égésgátló együttes alkalmazásával egyaránt sikerült elérni. Kimutattam, hogy a cianátészterek többfunkciós reaktív adalékként használhatók epoxigyantákban, ahol egyszerre betöltik a térhálósító szerepét, ellensúlyozzák az égésgátlók üvegesedési hőmérsékletet csökkentő hatását, valamint javítják a termikus stabilitást és a mechanikai tulajdonságokat. Kimutattam, hogy égésgátolt szénszállal erősített epoxigyanta kompozitokban az éghetőség hatékonyan csökkenthető a mechanikai tulajdonságok szinten tartása mellett egy teherhordó kompozit magból és felhabosodó epoxigyanta bevonatból álló többrétegű kompozit létrehozásával. Megállapítottam a foszfor és a szilícium együttes alkalmazásának szinergikus hatását a természetes szálak éghetőségére. Kimutattam, hogy a természetes szállal erősített epoxigyanta kompozitok hatékony égésgátlásához a szálát és a mátrixot egyaránt égésgátolni kell. Szinergikus hatásokat mutattam ki az égésgátlás és a mechanikai tulajdonságok vonatkozásában, amikor a mátrix és a természetes szálerősítés egyaránt tartalmazott foszfort.

5. Az eredmények hasznosítása

Az elvégzett munka során az eredmények ipari hasznosulását kiemelkedő fontosságúnak tekintettük mind az új polimer komponensek, mind a vizsgált új kompozitok tekintetében.

A foszfortartalmú égésgátlók iránti folyamatosan növekvő igények miatt az előállításukra irányuló új, hatékonyabb módszerek szintén nagy ipari jelentőséggel bírnak. A szerző és munkatársai által kidolgozott egyszerű, költséghatékony és környezetbarát eljárást aminfunkciós foszforsavtriamidok előállítására a 2007-ben benyújtott magyar szabadalom után 2009-ben PCT-szabadalommal védtük le [16]. A foszfortartalmú amin típusú térhálósítók szintézisét optimáltuk és számítógéppel folyamatarányított reaktorban in-line infravörös nyomonkövetés mellett méretnöveltük. A szabadalmaztatott eljárással előállított aminok közül, az *N,N',N''*-trisz(2-aminoetil)-foszforsavtriamid (TEDAP) nemcsak égésgátlóként és epoxigyantákban térhálósítóként alkalmazható [8], hanem pH-reverzibilis szupramolekuláris hidrogélek [XIII], illetve arany nano- és mikrokristályok előállítására és stabilizálására [XIV] is felhasználható.

Mivel az irodalom alapján [XV,XVI] nem triviális, hogy a szabadalmaztatott eljárás során a reakció egy tercier foszforsavészter és egy diamin, TEDAP esetében trietilfoszfát és etiléndiamin között végbemegy, ezért a TEDAP molekuláris geometriáját és infravörös rezgési hullámszámait kvantummechanikai (Density Functional Theory (DFT) – sűrűségfunkcionál elmélet) számításokkal modelleztük [17]. A számított hullámszám-értékek összhangban voltak a kísérletileg mért értékekkel.

Kifejlesztettünk egy matematikai modellt a referencia és az égésgátolt epoxigyanták állandó hőáram hatására bekövetkező degradációjának leírására. Az alkalmazott modell leírja a véges vastagságú polimer rétegben bekövetkező hő- és tömegváltozásokat, illetve megjósolja az egész rendszer hőmérséklet- és nyomásprofilját. Kiemelendő, hogy a modell fontos paramétere a visszasugárzott égéshő mennyisége, amelytől a korábbi, irodalomban ismert bomlási modellekben gyakran eltekintettek [18]. A számítógépes szimulációkkal meghatározott begyulladásidők és kritikus hőmérsékletek összhangban voltak a tömegcsökkenésen alapuló kalorimetriai mérések során meghatározott kísérleti eredményekkel.

A kutatás során elért eredmények nagyban hozzájárultak ahhoz, hogy a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemen működő kutatócsoportommal két repüléstechnikai EU7-es pályázatot is megnyerjünk és sikeresen végrehajtsunk a Clean Sky keretprogramon belül:

- 2010 - 2012 Gyanták, laminátok és ipari nanorészecskék – elvek és felhasználás. Ipari megvalósítás projekt (nyilvántartási szám: 270599), ipari partner: Airbus Defence and Space, Spanyolország
- 2012 - 2014 Innovatív természetes alapú gyanták fejlesztése repüléstechnikai alkalmazásokhoz projekt (nyilvántartási szám: 298090), ipari partner: Dassault Aviation, Franciaország

Ez utóbbi projekt során a jutaszállal erősített, metil-tetrahydroftálsav-anhidriddel (AR917) térhálósított glükofuranozid alapú háromfunkciós bioepoxi (GFTE) gyantából polimetilmetakrilimid hab felhasználásával készült szendvicskompozit szerkezetekből [5] a Dassault Aviation beltéri tárolóelemeket gyártott Falcon típusú üzleti repülőgépek részére.

A kutatómunkába számos gépészmérnök és vegyészmérnök BSc- és MSc-hallgatót vontam be, továbbá a témavezetésemmel egy gépészmérnök (Niedermann Péter) és egy vegyészmérnök (Szolnoki Beáta) PhD-hallgató dogozott ezen a témán, akik sikeresen megvédték a doktori disszertációjukat.

6. A tézispontokhoz kötődő saját tudományos közlemények

- [1] Niedermann P, Szebényi G, Toldy A. Effect of Epoxidized Soybean Oil on Curing, Rheological, Mechanical and Thermal Properties of Aromatic and Aliphatic Epoxy Resins. *Journal of Polymers and the Environment* 2014;22:525–36. <http://doi.org/10.1007/s10924-014-0673-8>.
- [2] Niedermann P, Szebényi G, Toldy A. Effect of epoxidized soybean oil on mechanical properties of woven jute fabric reinforced aromatic and aliphatic epoxy resin composites. *Polymer Composites* 2015. <http://doi.org/10.1002/pc.23650>.
- [3] Rapi Z, Szolnoki B, Bakó P, Niedermann P, Toldy A, Bodzay B, Keglevich G, Marosi G. Synthesis and characterization of biobased epoxy monomers derived from d-glucose. *European Polymer Journal* 2015;67:375–82. <http://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.09.025>.
- [4] Niedermann P, Szebényi G, Toldy A. Novel high glass temperature sugar-based epoxy resins: Characterization and comparison to mineral oil-based aliphatic and aromatic resins. *Express Polymer Letters* 2014;9:85–94. <http://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.10>.

- [5] Niedermann P, Szebényi G, Toldy A. Characterization of high glass transition temperature sugar-based epoxy resin composites with jute and carbon fibre reinforcement. *Composites Science and Technology* 2015;117:62–8. <http://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.06.001>.
- [6] Niedermann P, Toldy A. Juta erősítés alkáli kezelésének hatása epoxigyanta kompozitok mechanikai tulajdonságaira. *Műanyag és Gumi* 2014;51(3):109-111. http://www.muanyagegumi.hu/images/stories/pdf/2014/M518_2014.pdf
- [7] Szolnoki B, Toldy A, Konrád P, Szebényi G, Marosi G. Comparison of additive and reactive phosphorus-based flame retardants in epoxy resins. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* 2013;57:85. <http://doi.org/10.3311/ppch.2175>.
- [8] Toldy A, Szolnoki B, Csontos I, Marosi G. Green synthesis and characterization of phosphorus flame retardant crosslinking agents for epoxy resins. *Journal of Applied Polymer Science* 2013;131:40105. <http://doi.org/10.1002/app.40105>.
- [9] Szolnoki B, Bocz K, Marosi G, Toldy A. Flame Retardancy of Sorbitol Based Bioepoxy via Combined Solid and Gas Phase Action. *Polymers* 2016;8:322. <http://doi.org/10.3390/polym8090322>.
- [10] Toldy A, Niedermann P, Pomázi Á, Marosi Gy, Szolnoki B. Flame retardancy of carbon fibre reinforced sorbitol based bioepoxy composites with phosphorus-containing additives. *Materials* 2017;10:467. <http://dx.doi.org/10.3390/ma10050467>
- [11] Toldy A, Niedermann P, Rapi Zs, Szolnoki B. Flame retardancy of glucufuranoside based bioepoxy and composites made thereof. *Polymer Degradation and Stability* 2017;142:62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.05.024>
- [12] Toldy A, Szlancsik Á, Szolnoki B. Reactive flame retardancy of cyanate ester/epoxy resin blends and their carbon fibre reinforced composites. *Polymer Degradation and Stability* 2016;128:29–38. <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.015>.
- [13] Toldy A, Niedermann P, Szebényi G, Szolnoki B. Mechanical properties of reactively flame retarded cyanate ester/epoxy resin blends and their carbon fibre reinforced composites. *Express Polymer Letters* 2016;10:1016-1025. <http://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2016.94>
- [14] Toldy A, Szolnoki B, Marosi G. Flame retardancy of fibre-reinforced epoxy resin composites for aerospace applications. *Polymer Degradation and Stability* 2011;96:371–6. <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.021>.
- [15] Szolnoki B, Bocz K, Solti PL, Bodzay B, Zimonyi E, Toldy A, Morlin B, Bujnowicz K, Wladyka-Przybylak M, Marosi G. Development of natural fibre reinforced flame retarded epoxy resin composites. *Polymer Degradation and Stability* 2015;119:68–76. <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.028>.
- [16] Toldy A, Anna P, Marosi G. Process for the preparation of amine functional phosphoric amides and their use as flame retardant and curing agent for epoxy resins. Hungarian Patent: P0700792; 2007, PCT patent: WO2009/077796, 2009
- [17] Unsalan O, Szolnoki B, Toldy A, Marosi G. FT-IR spectral, DFT studies and detailed vibrational assignment on N,N',N''-tris(2-aminoethyl)-phosphoric acid triamide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2012;98:110–5. <http://doi.org/10.1016/j.saa.2012.08.050>.

[18] Farkas E, Meszena ZG, Toldy A, Matkó S, Marosfői BB, Marosi G. Modelling of transport processes in a developing char. *Polymer Degradation and Stability* 2008;93:1205–13. <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.02.010>.

7. A téziszűzetben hivatkozott válogatott független szakirodalom

[I] May CA. Epoxy resins. New York: Dekker; 1988.

[II] Bruins PF. Epoxy resin technology. New York: Interscience; 1968.

[III] Ellis B. Chemistry and Technology of Epoxy Resins, London: Blackie, Academic and Professional; 1993.

[IV] Mohanty AK, Misra M, Drzal LT, Selke SE, Harte BR, Hinrichsen G. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites: An Introduction. In: Mohanty AK, Misra M, Drzal LT, editors. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites, Boca Raton: Taylor&Francis Group; 2009, 1-36.

[V] Auvergne R, Caillol S, David G, Boutevin B, Pascault J-P. Biobased Thermosetting Epoxy: Present and Future. *Chemical Reviews* 2014;114:1082–115. <http://doi.org/10.1021/cr3001274>.

[VI] Wang R, Schuman TP. Vegetable oil-derived epoxy monomers and polymer blends: A comparative study with review. *Express Polymer Letters* 2013;7:272–92. <http://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.25>.

[VII] Feng X, East AJ, Hammond WB, Zhang Y, Jaffe M. Overview of advances in sugar-based polymers. *Polymers for Advanced Technologies* 2010;22:139–50. <http://doi.org/10.1002/pat.1859>.

[VIII] Boyle MA, Martin CJ, Neuner JD. Epoxy resins. In: Miracle DB, Donaldson SL, editors. ASM Handbook Volume 21: Composites. Materials Park: ASM International; 2001.

[IX] Directive 2002/95/EC on Restriction of certain hazardous Substances in Electric and Electronic Equipment. Official Journal of the European Union 2003;37:19-23. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32002L0095:EN:HTML>

[X] Schartel B. Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development? *Materials* 2010;3:4710–45. <http://doi.org/10.3390/ma3104710>.

[XI] van der Veen I, de Boer J. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere* 2012;88:1119–53. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.067>.

[XII] Faruk O, Bledzki AK, Fink H-P, Sain M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science* 2012;37:1552–96. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>.

[XIII] Zhang L, Choi EJ, Kim MH, Lee GM, Suh H, Kim I. pH-reversible supramolecular hydrogels based on aminoalkyl phosphoamide compounds. *Supramolecular Chemistry* 2012;24:189–96. <http://doi.org/10.1080/10610278.2011.638382>.

[XIV] Zhang L, Zheng S, Kim KH, Kim I. Simple and environmentally friendly preparation and stabilization of gold nano- and microcrystals using N,N',N''-tris(2-aminoethyl)phosphoric triamide. *Current Applied Physics* 2012;12:104-111. <http://doi.org/10.1016/j.cap.2012.02.030>.

[XV] Mauerer O. New reactive, halogen-free flame retardant system for epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability* 2005;88:70-73. <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.027>

[XVI] Michaelis A. Ueber die organischen Verbindungen des Phosphors mit dem Stickstoff. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 1903;326:129–258. <http://doi.org/10.1002/jlac.19033260107>.