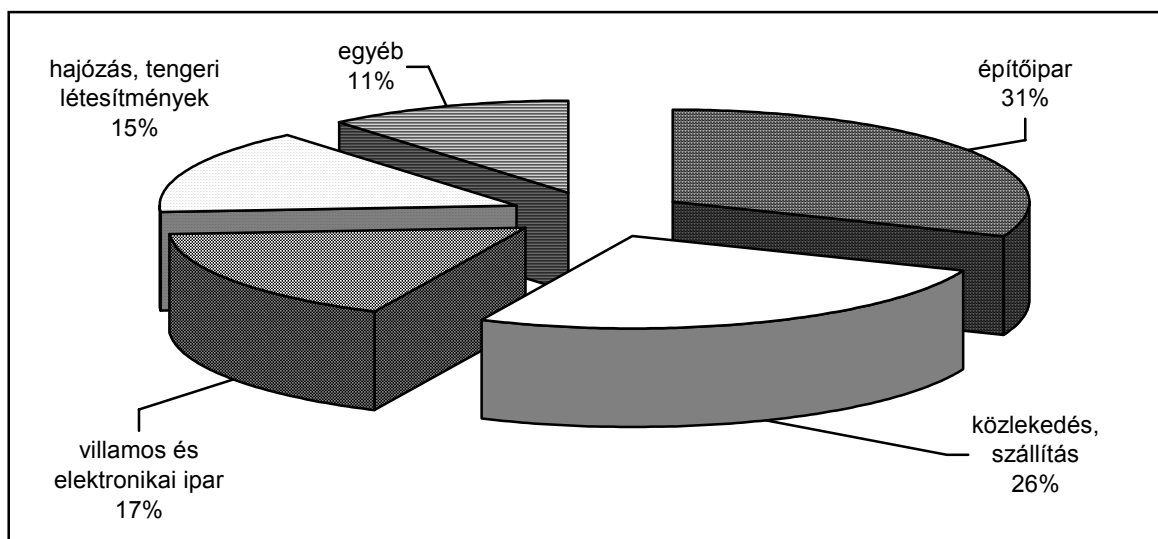


## Kompozitok szerkezeti alkalmazásai és tartóssága

*Tárgyszavak: nem szőtt fátyol; mérnöki létesítmény; izoftálsavgyanta; vinilésztergyanta; korrózióállóság; tengervíz; lúg; sav.*

A szállal erősített műnyagszerkezeteket, az ún. kompozitokat kezdetben főként a repülőgépgyártásban használták, de fokozatosan megtalálták helyüket a polgári alkalmazásokban is. A kompozitok általános felhasználási területeit és a felhasználás arányait a világon az 1. ábra mutatja.



1. ábra A kompozitok felhasználásának megoszlása alkalmazási terület szerint

## Nem szőtt szálak fátylak alkalmazása erősítőanyagként

*A járműiparban szívesen használnak üvegszálakból vagy üvegszálakból és szerves szálakból vegyesen készült fátylakat erősítőanyagként. Az ilyen nem szőtt kelmék legnagyobb vásárlója az USA-ban azonban a tetőgyártás.*

Az erősítőfátylak több előnyös tulajdonságot kombinálnak: méretstabilitás, időjárás-állóság, jó akusztikus és esztétikai jellemzők. Ilyen erősítőrétegeket legolcsóbban ún. nedves eljárással lehet készíteni, és ez lehetőséget kínál az üvegszál más, rugalmasabb műszálakkal való kombinációjára is. Az alkalmazott kötőanyag, amely a szálakat rögzíti, ugyancsak az adott felhasználó igényei szerint alakítható, hiszen ennek gyakorlatilag „el kell tűnnie” (fel kell oldódnia) az alkalmazott mátrixgyantában. A tetőpiacon kívül ezeknek ez erősítőfátylaknak mintegy félmilliárd USD-s piacuk van, főként Nyugat-Európában. A felhasználás növekedését az innovációs készség fogja meghatározni.

## **Szállal erősített gyanták mérnöki létesítményekben**

*Különösen jól beváltak a szállal erősített hőre keményedő gyanták olyan szabadtéri mérnöki létesítményekben, ahol kihasználható nagy fajlagos szilárdságuk (szilárdság/tömeg hányadosuk) és azt a tény, hogy pl. az acélnál kevésbé érzékenyek a korrózióra. Emiatt kisebbek a szállítási és a karbantartási költségek. Szálerősítésű kompozitokat használnak acél helyett erősített betonokban, betonszerkezetek elő- és utófeszítésére, betonoszlopok utólagos burkolására földrengésvédelem céljából, hídelemek gyártásához, rézsűszilárdításhoz, csővezeték építéséhez, tengerparti kőolaj-kitermelésnél stb. Olyankor is alkalmazzák, amikor fontos az elektromágneses sugárzásra való érzéketlenség.*

A mérnöki szerkezetek korróziója az azok fenntartására kötelezett kormányoknak évente dollármilliárdokba kerül, ezért nagy piaca lenne a tartósabb és kevesebb fenntartást igénylő szerkezeteknek. A szállal erősített gyanták szélesebb körű elterjedésnek azonban gátat szabott a polimermátrix ultraibolya (UI) sugárzással, nedvességgel, hőmérséklettel és lúgos oldatokkal szembeni érzékenysége. A tengervíz nem csak az acélszerkezetek, de a kompozitok számára is erősen korrozív közegnek bizonyult.

Új létesítmények építésekor a teljesen kompozit szerkezet általában drágább, mint a beton+acél szerkezetek, különösen ott, ahol a fajlagos szilárdság és az élettartamra vetített költség nem döntő tényező. A kompozitok térhódítása érdekében minél olcsóbb gyantákat kell használni, de ez az olcsóság nem mehet a minőség (elsősorban a tartósság) rovására. A hőre keményedő gyanták árát az USA-ban az 1. táblázat érzékelteti. *Viszonylagos olcsóságuk miatt az izoftálsav alapú poliésztergyantával (IPE) készített kompozitoknak van a legnagyobb esélye az elterjedésre. Olcsóbbak, de kevésbé ellenállóak, mint a vinilészter (VE) vagy az epoxigyanták (EP).* A továbbiakban az IPE és VE gyanták viszonylagos korrózióállóságát mutatjuk be szakirodalmi adatok alapján.

Szállal erősített szerkezetekben felhasznált hőre keményedő gyanták  
hozzávetőleges ára az USA-ban (2002)

Gyantafajta	Típus	Ár, USD/kg
Poliésztergyanta	általános célra	1,17–1,25
	izoftálsav alapú	1,54–1,76
	biszfénol-A alapú	2,64–3,30
Vinilésztergyanta	korrózióálló	3,23
	hő- és korrózióálló	3,54
Epoxygyanta	általános célra	2,55–2,77
	speciális keverék	2,70–5,96

## A különböző gyanták összetétele

A hőre keményedő poliésztereket általában ftálsav- és maleinsav-anhidridből állítják elő kétértékű alkoholok felhasználásával. Feldolgozáskor a bennük levő kettős kötések aktiváló peroxidokkal és térhálósítják sztírol vagy más olefinjellegű kettős kötést tartalmazó monomer jelenlétében. A ftálsav aromás (addícióra képtelen), a maleinsav pedig telítetlen vegyület, ezért árnyuk változtatásával be lehet állítani a létrejövő polimer reaktivitását. Ha csak ftálsavval képezik a polimert, az nem térhálósodik [ilyen pl. a hőre lágyuló poli(etilén-tereftalát), a PET gyanta]. A ftálsavnak három izomerje van: az orto-, a meta- (vagy izo-) és a para- (vagy tere-)ftálsav. Az IPE kopolimereket maleinsavból, glikolból és izoftálsavból állítják elő 1:2:1 molarányban polikondenzációs reakcióval, majd feloldják 40–50% (m/m) sztírolban. A poliésztergyanták közül a izoftálsavas (IPE) gyantákat tartják a legértékesebbnek, mert ezeknek a legnagyobb a szilárdsága és legjobb a korrózióállósága. Diolként általában 1,2-propilén-glikolt használnak, mert az ezzel képzett poliészterek összeférnek a sztírollal, nem kristályosodnak és viszonylag olcsók. Az ortoftálsavval képzett poliészterekben nincsenek olyan jó lineáris molekulák és a kopolimerekben kevesebb a maleinsav alkotórész, tehát kisebb a reaktivitás, kisebb a térhálósűrűség és gyengébb a hidrolitikus ellenállás. A vinilésztergyantákat biszfénol-A vagy novolak epoxioligomerekből és akrilsavból vagy metakrilsavból állítják elő, és bennük egyesítik az epoxygyanták jó vegyszerállóságát a poliészterek könnyű feldolgozhatóságával.

## Izoftálsavas poliészter- és vinilésztergyantával készült kompozitok korrózióállósága

A szakirodalomban található ugyan szállal erősített gyanták korrózióállóságára vonatkozó adatok, de kevés publikációban hasonlítják össze az izoftálsavas poliésztereket más gyantákkal.

*Az üvegszál-erősítésű kompozitok korrozív környezetben mutatott hosszú távú szilárdsága szempontjából a leggyengébb láncszem legtöbbször a mátrix.* A polgári, főként az infrastrukturális alkalmazásokban a gyanta általában mindhárom fő öregítő tényező hatásának ki van téve:

- az ultraibolya (UI) sugárzásnak (fotoiniciált oxidáció),
- hidrotermális hatásoknak (vagyis a víz és hő együttes hatásának, amely hidrolízist okoz),
- agresszív vegyszereknek, amelyek közül ki kell emelni a hidrolízist gyorsító alkalikus vegyületeket és a tengervizet.

A kísérleti eredmények összehasonlításakor a következő tényezőket érdemes figyelembe venni:

- az alkalmazott vizsgálati közeg,
- a használt mintatest,
- az öregedés követéséhez használt fizikai mennyiség (általában valamilyen szilárdsági érték, pl. szakító-, hajlító-, interlamináris nyíró- vagy ún. „hordószilárdság” tekercselt testek esetében).
- a vizsgált gyanta típusa.

Egy vizsgálat sorozatban lúgálló üvegszálból szálítatásos profilhúzással (pultrudálással) készített betonerősítő elemeket hasonlítottak össze (2. táblázat). Vizsgálták a *mátrixgyanta* (egy nem azonosított poliésztergyanta és egy vinilésztergyanta), a *kémhatás* [pH = 12, a betonból kioldódó  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  által okozott erős lúgosság és pH = 3 ezredmólos HCl oldat], a *tengervíz és a hőmérséklet* (25 és 60 °C) hatását. A legtöbb vizsgálatot magán az erősítőelemen végezték, de a legutolsó esetben 8x16x8 inch (203x406x203 mm) méretű betonba ágyazott erősítőelemekkel is végeztek méréseket. Itt hajlítószilárdságot mértek, de kiszámították az eközben fellépő (nyújtó) szakítószilárdságcsökkenést is, és ezt tüntették fel a táblázatban. *A legnagyobb szilárdságcsökkenést az erősen alkalikus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oldat okozta 60 °C-on.* A 10 mm-es poliészterrúd szilárdsága valamivel jobban károsodott, mint a vinilészteré. A modulus jóval kisebb mértékben (<5%-kal) romlott. Az izopoliészter a betonba ágyazva is valamivel gyengébben szerepelt, mint a vinilészter, de nem sokkal (34% szilárdságcsökkenés a 28%-kal szemben). A vinilészter jobb szereplését a kisebb diffúziós sebességnek tulajdonították. Érdekes összevetni a nem lúgálló üvegszállal készített mintákkal kapott adatokat (3. táblázat) az előbbiekkal. Amint várható volt, a lúgálló üveggel készült minták csak a 12-es pH-jú oldatokban viselkedtek jobban, a savas és sós oldatokban nem.

2. táblázat

A mátrixgyanta és különböző tényezők hatása a beton erősítésére használt pultrudált profilok szilárdságára

[A minták készítéséhez *lúgálló üveget* használtak. Ahol több szakítószilárdsági eredmény szerepel / jellel elválasztva, ott az értékek a különböző kiindulási feltételeknek vagy mintaméretnek felelnek meg.]

Közeg/minta	Próbatest	Időtartam hónap	Szakítószilárdság csökkenése, %	
			izopoliészter	vinilészter
Víz (25 °C)	10/20 mm	6	7/6	6/6
pH=12, (25 °C)	10/20 mm	6	21/13	13/10
pH=12, (60 °C)	10/20 mm	6	28/17	23/14
pH=3 (25 °C)	10/20 mm	6	12/10	13/7
Tengervíz (25 °C)	10/20 mm	6	17/7	15/6
Jégmentesítő só*	10/20 mm	6	26/9	25/8
Jégmentesítő só*	10 mm**	12/24	26/9	25/8

\* NaCl + MgCl<sub>2</sub> 2:1 molarányban, 7% (m/m);

\*\* a pultrudált profilok betonba voltak ágyazva

3. táblázat

A mátrixgyanta és különböző tényezők hatása a beton erősítésére használt pultrudált profilok szilárdságára

[A minták készítéséhez „normál” (nem különlegesen lúgálló) üveget használtak. Ahol több szakítószilárdsági eredmény szerepel / jellel elválasztva, ott az értékek a különböző kiindulási feltételeknek vagy mintaméretnek felelnek meg.]

Közeg/minta	Próbatest	Időtartam hónap	Szakítószilárdság csökkenése, %	
			izopoliészter	vinilészter
Víz (25 °C)	10/20 mm	6	6/5	3/4
pH=12, (25 °C)	10/20 mm	6	25/19	13/11
pH=12, (60 °C)	10/20 mm	6	29/20	20/12
pH=3 (25 °C)	10/20 mm	6	7/6	4/4
Tengervíz (25 °C)	10/20 mm	6	11/8	6/5
Jégmentesítő só*	10/20 mm	6	29/11	24/8
Jégmentesítő só*	10 mm**	12/24	10/13	8/11

\* NaCl + MgCl<sub>2</sub> 2:1 molarányban, 7% (m/m);

\*\* a pultrudált profilok betonba voltak ágyazva.

Más vizsgálatokban, ahol nem csak egyféle izopoliésztert alkalmaztak, a vinilészter nem minden esetben bizonyult jobbnak pH = 13 (tized mólós) lúgoldatokban sem. Az USA hadserege pulturált rudak esetében azt a követelményt állította, hogy az anyag vízfelvétele nem érheti el az 5%-ot és a hajlítómódulus nem csökkenhet 10%-nál jobban. *A diffúziós vizsgálatok azt mutatták, hogy egy 3 mm vastagságú elemnek szobahőmérsékleten mintegy 15 évre lenne szüksége a telítési víztartalom eléréséhez.* A telítés elérése után viszont a szilárdság akár 60%-kal is csökkenhet. Ezt különösen a magasabb hőmérsékleten végzett (gyorsított) telítési vizsgálatokkal lehet kísérletileg követni. Érdekes módon viszont *a fagyasztási-felengedési ciklusok (amelyek során gyorsított vizsgálatokban 20–30 évi hatást szimuláltak) alig voltak hatással a kompozitok szakítószilárdságára.*

Egy másik vizsgálatban ortoftálsavésztereket, izoftálsavésztereket, vinilésztert és epoxigyantát hasonlítottak össze kompozitmintákban 20 és 50 °C-on, desztillált víz és tengervíz korróziós közeget, valamint 1,5 és 3,5 év degradációs időt használva. *A desztillált víz diffúziója gyorsabb volt, mint a tengervízé (az utóbbiban jelenlevő ionok vízakтивitást csökkentő hatása lassítja a diffúziót), és degradáló hatása is erősebb.* A poliészterekben kismértékű hidrolízis (tömegvesztés) lépett fel, a vinilészterben nem volt tömegváltozás, az epoxialapú kompozitokban pedig maradt egy kevés irreverzibilis tömegnövekedés. A poliészterkompozitok nyírómódulusa 1,5 éves 50 °C-os tengervizes korrózió hatására mintegy 50%-kal csökkent, a vinilészter és epoxikompozitoké hasonló körülmények között csak mintegy 20%-kal. A nyírószilárdságban már volt különbség a poliészterek között: az ortoftálsav alapúak szilárdsága 40%-kal, az izoftálsav alapúaké 35%-kal, a vinilészter és az epoxigyantaké 25%-kal csökkent. Az utóbbi két gyantánál kiszáritás után a szilárdsági érték majdnem teljesen helyreállt, a poliésztereknél viszont maradandó károsodás lépett fel.

## **Vizes és nem vizes, savas és bázikus közegek hatása**

A vízfelvételi vizsgálatokból kiderült, hogy míg a poliészterekben infravörös spektroszkópiával igazolható a hidrolízist követő anyagkioldódás, addig a vinilészterekben inkább fizikai folyamatok mennek végbe, mert a vinilészterekben levő észtercsoport szterikusán gátolt, és nem olyan jól hozzáférhető a hidrolitikus támadásra, mint a hagyományos poliészterekben levő észtercsoportok. A gyorsított hidrolitikus vizsgálatoknál azt is figyelembe kell venni, hogy nem szabad olyan bemelegítési hőmérsékletet alkalmazni, amely meghaladja a gyanta üvegesedési hőmérsékletét, hiszen ott alapvetően megváltoznak mind a diffúziós, mind a kémiai reakcióviszonyok. A jelenséget tovább bonyolítja,

hogy a bediffundáló víz hatására (amely lágyítóként viselkedik) megváltozik az üvegesedési hőmérséklet értéke is.

*A poliészter- és a vinilésztergyanták összehasonlításakor általában a poliészterek mutatnak erősebb degradációt, de a két anyag közti különbség függ az aktuálisan választott mátrixgyantától (amit a szerzők nem mindig közölnek), az üvegszáltól, a tapadásközvetítőtől, a feldolgozás módjától stb.* Egyes esetekben a vinilésztereknél 14%-os, a poliészternél akár 85%-os szilárdságcsökkenést is kimutattak azonos feltételek mellett – más esetekben viszont jóval kisebb az eltérés. Azt is látni kell azonban, hogy pl. szerves oldószerek degradáló hatását tekintve a sorrend akár meg is fordulhat. Ez néha szervesetlen közegekben is előfordulhat. Egy vizsgálatban pl. különböző poliészter-, vinilészter- és epoxigyanta-mátrixú kompozitok rétegek közötti (interlamináris) nyírószilárdságának csökkenését mérték 15, 25 és 35%-os kénsavban 5 hónapos áztatás után. Ez a jellemző leginkább a gyantától, illetve a gyanta/szál kölcsönhatás erősségétől függ. Itt az izoftálsavas poliészterek jobb eredményt adtak, mint az epoxi- és a vinilésztergyanták.

## **A bevonatok hatása**

A korróziót az is befolyásolja, hogy a valós alkalmazásokban a kompozittömb mellett felületi védőrétegeket is alkalmaznak, amelyek diffúziós gátlóréteggként szolgálnak, de erősítést nem tartalmaznak. Ezek ugyancsak lehetnek poliészter-, vinilészter- vagy epoxigyanta-alapúak, és ozmotikus hatásra leválhatnak vagy felpúposodhatnak („pörsenések” a kompozit hajótestek felszínén). A védőréteg fizikai sérülése az egész szerkezet élettartamát nem befolyásolja lényegesen, mert a sebességet a diffúziós és korróziós folyamatok határozzák meg.

## **Az erősítőanyag hatása**

Ismét egy másik vizsgálatban vinilésztergyanta mátrixot és *üveg-, aramid- és szénszálakat alkalmazva vizsgálták 40 °C-os NaOH korróziós hatását 120 napos áztatás után.* Az üvegszálalás gyantához (amely nem túlságosan lúgálló) 1,0 mólos, a másik két erősítőszálalás gyantához 2,0 mólos NaOH oldatot használtak. *Az üvegszálalás kompozitok szakítószilárdsága 71%-kal csökkent, az aramid- és szénszálalás gyantáké gyakorlatilag nem változott a nagyobb koncentráció ellenére sem.* Az üvegszálalásban kimutatható volt az  $\text{Na}^+$  ionok diffúziója az erősítőszálba. Mindez arra utal, hogy egy-egy adott alkalmazáshoz gondosan meg kell választani mind a mátrixgyantát, mind az alkalmazott erősítőanyagot.

*Összefoglalva elmondható, hogy erősen lúgos közegekben és jégolvasztó sókeverék hatására az IPE gyanták általában gyengébb stabilitást mutat-*

*nak, mint a VE gyanták. Víz, tengervíz, fagyás vagy savas közegek esetében a különbségek kisebbek.*

**Dr. Bánhegyi György**

While the transportation market has the most significant potential for new composite material... = *Plastics Engineering Europe*, 2003. október, p. 31.

Dagher, H. J.; Iqbal, A.; Bogner, B.: Durability of isophthalic polyester composites used in civil engineering applications. = *Polymers and Polymer Composites*, 12. k. 3. sz. 2004. p. 169–182.