

KOVÁCS ZSÓFIA¹, POMÁZI ÁKOS¹, HOLLÓSI ERNŐ², TOLDY ANDREA¹

ε-KAPROLAKTÁM ALAPÚ ÉGÉSGÁTLO BEVONAT FEJLESZTÉSE SZÉNSZÁL ERŐSÍTÉSŰ POLIAMID 6 KOMPOZITOKHOZ

DEVELOPMENT OF ε-CAPROLACTAM-BASED FLAME RETARDANT COATING FOR CARBON FIBRE REINFORCED POLYAMIDE 6 COMPOSITES

A korszerű autóiparban a viszonylag egyszerű újrahasznosítás és a gyors ciklusidők miatt egyre gyakrabban alkalmaznak hosszú szállal erősített, hőre lágyuló mátrixú kompozitokat, amelyek egyik fő mátrixa az ε-kaprolaktám anionos gyűrűfelfnyitások polimerizációjával előállítható poliamid 6. Mivel a poliamid 6 könnyen megolvad a lángban, így az égésgátlása elengedhetetlen. Munkánkban ε-kaprolaktám alapú égésgátló bevonatot fejlesztettünk szén-szál erősítésű poliamid 6 kompozitokhoz és vizsgáltuk az égésgátló hatását az üvegesedési átmeneti hőmérsékletre, a kristályos részarányra, a termikus stabilitásra és az éghetőségre.

In the modern automotive industry, relatively easy recycling and fast cycle times have led to the increasing use of long fibre-reinforced thermoplastic matrix composites with polyamide 6, produced by anionic ring-opening polymerisation of caprolactam, as one of the main matrices. In our research, we developed ε-caprolactam-based flame retardant coatings for carbon fibre reinforced polyamide 6 composites, and we investigated the effect of flame retardants on glass transition temperature, crystallinity, thermal stability, and flammability.

1. BEVEZETÉS

Manapság a polimer kompozitok egyre több helyen (autóipar, repülőgépipar, sport) váltják fel a fém alkatrészeket. A hosszú szállal erősített polimer kompozitok nagy előnye a fémekkel szemben, hogy kis sűrűségükhöz képest nagy fajlagos merevségük,

nagy fajlagos szilárdságuk és kiemelkedő korrózióállóságuk van. A fenntartható fejlődés miatt egyre nagyobb figyelmet kell fordítani az alkatrészek újrahasznosítására. A hagyományos, térhálós mátrixú kompozitokból származó hulladékok kezelésének módja jelenleg még leginkább a hulladéklerakás és az égetés. A hulladékok környezetre gyakorolt hatása miatt azonban napjainkban egyre nagyobb igény mutatkozik a könnyebben újrahasznosítható hőre lágyuló mátrixú kompozitok iránt. Hosszú szállal erősített, hőre lágyuló mátrixú kompozitok egyik lehetséges előállítási módja a reaktív feldolgozás, ahol kis viszkozitású monomert vagy oligomert juttatnak az erősítőanyag közé, és a polimerizáció az erősítőanyagok között megy végbe. Ehhez olyan monomerre van szükség, amellyel lehetőség van melléktermék képződése nélkül nagy molekulatömegű polimer előállítására kellően magas konverzióval. Az egyik fő monomer az ε-kaprolaktám (CL), amiből aktivátor és iniciátor jelenlétében anionos gyűrűfelfnyitások polimerizációval poliamid 6 (PA6) állítható elő néhány perc alatt [1].

A poliamidokat nitrogéntartalmuk miatt önköltónak gondolhatnánk, azonban könnyen megolvadnak a lángban, ami miatt csöpögést, gyors tűzterjedést okozhatnak. Emiatt az égésgátlás elengedhetetlen követelmény a poliamidok felhasználása során [2]. A CL anionos gyűrűfelfnyitások polimerizációját a nedvesség mellett az adalékanyagok is gátolhatják. Így számos PA6 égésgátlására használt égésgátló nem alkalmazható a CL polimerizációjánál. A szakirodalomban [3, 4] ígéretes eredményeket értek el a heterociklusos szerkezettel rendelkező, foszfortartalmú hexafenoxi-ciklotrifoszfazén égésgátló alkalmazásával, amely esetén sztérikusan akadályozott a hozzáférés a P atomhoz, és ezért nem zavarja jelentősen az ε-kaprolaktám polimerizációs reakcióját. Továbbá a vörösfoszfór, a magnézium-oxid, valamint a Dechlorane Plus márkanevű, többszörösen halogénezett ciklopentadién-származékkal, valamint ezek együttes alkalmazásával is jelentősen csökkenthető a CL-alapú PA6 éghetősége [5].

¹ Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék, 1111 Budapest, Műegyetem rakpart 3.

² PEMÜ Műanyagipari Zrt., 2083 Solymár, Terstyánszky Ödön utca 89.

Kompozitok égésgátlásánál problémát okozhat az is, hogy az erősítőanyagok kiszűrhetik a szilárd szemcsés égésgátlókat. Emellett a nagy mennyiségű égésgátló adalék leronthatja a kompozit mechanikai tulajdonságait [6, 7]. Ezekre megoldást jelenthet egy égésgátló bevonat létrehozása a kompozit felületén. A bevonatok előállításának az egyik módszere a szórás, azonban a szórás során nagy mennyiségű egészségre káros illékony szerves vegyület (VOC) juthat a levegőbe. A VOC csökkentése miatt hatékony megoldás lehet a bevonatok zárt szerszámban történő létrehozása (IMC) [8, 9].

Kutatásunk fő célja olyan égésgátló rendszer előállítása, amely nem akadályozza az ε-kaprolaktám anionos gyűrűfelfnyitások polimerizációját, valamint hatékonyan csökkenti a PA6 éghetőségét. Munkánk során vizsgáltuk az égésgátlók hatását az üvegesedési átmeneti hőmérsékletre, a kristályos részarányra, a termikus stabilitásra, valamint az éghetőségre. A legjobban teljesítő összetételeket szerszámban történő bevonatolással vittük fel szén-szál erősítésű PA6 kompozitok felületére.

2. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

2.1. FELHASZNÁLT ANYAGOK

A poliamid 6 mintákat ε-kaprolaktám monomer anionos gyűrűfelfnyitások polimerizációjával hoztuk létre iniciátor és aktivátor jelenlétében. Monomerként AP-NYLON ε-kaprolaktámot (CL, L. Brüggemann GmbH & Co. KG, Németország) használtunk, aktivátorként pedig Brüggolen C20P márkanevű hexametilén-1,6-dikarbamoil-kaprolaktámot (C20, L. Brüggemann GmbH & Co. KG), illetve iniciátorként nátrium-dikaprolaktám-bisz-(2-metoxietoxo)-aluminátot, márkanevén Dilactamate (DL, Katchem, Csehország), alkalmaztunk. Az anionos gyűrűfelfnyitások polimerizáció nedvességre való érzékenysége miatt az alapanyagokat a felhasználásig 40 °C-on, vákuumban tároltuk. Égésgátlónak Exolit RP 607 típusú vörösfoszfór (RP, Clariant, Ltd., Svájc) használtunk, amelynek foszfortartalma >95%, valamint magnézium-oxidot (MgO, Sigma-Aldric) és két különböző expandálható grafitot (EGES100 és EGES350, Graphit Kropfmühl, Németország) alkalmaztunk. A két expandálható grafit közötti különbség a szemcseméretükben és az expanzió mértékében van: az EGES100 típusnál a szemcsék méretének 75%-a kisebb mint 150 μm, az expanzió során bekövetkező térfogatváltozás pedig 100 cm³/g, míg az ES350 típus esetében a szemcsék méretének 80%-a nagyobb mint 300 μm, az expanzió mértéke pedig 350 cm³/g. Az égésgátlókat a felhasználás előtt 4 órán keresztül 80 °C-on szárítottuk. A kompozit erősítőanyagként PX35FBUD030 típusú unidirekcionális szén-szálat (CF, Zoltek Zrt., Magyarország) használtunk.

2.2. MINTAKÉSZÍTÉS

2.2.1. ε-kaprolaktám alapú PA6 bevonat előállítása

A referencia és égésgátló bevonatokat először önmagukban vizsgáltuk. A referencia ε-kaprolaktám alapú PA6 előállításához 87% CL-t, 3% C20-at és 10% DL-t használtunk. Az égésgátló mintáknál 10% égésgátlót adtunk a kaprolaktám rendszerhez. A termoplasztikus gyantainjektálás (T-RTM) modellezéséhez egy

alumínium szerszámot alkalmaztunk, amit 150 °C-os szárítószekrényben előmelegítettünk. A kimért monomert és az aktivátort, valamint égésgátló minták esetén az égésgátlót MR Hei-TEC típusú (Heidolph, Németország) fűthető mágneses keverővel kevertük össze és olvasztottuk fel 120 °C-on. Az iniciátor hozzáadását követően szabványos égésvizsgálatoknak megfelelő próbatesteket állítottunk elő (tömegcsökkenésen alapuló kalorimetriás méréshez 100x100x4 mm-es, UL-94-es vizsgálatokhoz és oxigénindex méréshez pedig 120x15x4 mm-es próbatestek).

2.2.2. Szén-szállal erősített ε-kaprolaktám alapú PA6 kompozit előállítása

A kompozitok előállításához 100x100x2 mm formaüregű szerszámot használtunk. A szerszámba öt réteg unidirekcionális CF erősítőanyagot helyeztünk [0]₅ rétegrendben. Az erősítőanyagot tartalmazó zárt szerszámot 150 °C-os szárítószekrényben melegítettük elő. Az ε-kaprolaktám alapú PA6 mátrix előállításához 87% CL-t, 3% C20-at és 10% DL-t használtunk. Az ε-kaprolaktámot és az aktivátort 120 °C-on olvasztottuk meg, és MR Hei-TEC típusú (Heidolph, Németország) mágneses keverővel kevertük össze. Az iniciátor hozzáadását követően a megfelelő nyomás biztosításának érdekében egy Hamilton fecskendővel (1025 TLL 25ml SYR) juttattuk az olvadátkot a zárt szerszámba, majd 15 perc után eltávolítottuk a szerszámot a szárítószekrényből.

2.2.3. Szén-szállal erősített ε-kaprolaktám alapú PA6 kompozit előállítása

A szerszámban történő bevonatolás modellezéséhez 100x100x2,5 mm formaüregű alumínium szerszámot használtunk. A szerszámban előzetesen elhelyeztük a bevonatolandó kompozitot, majd a szerszám zárását követően a szerszámot 150 °C-os szárítószekrényben előmelegítettük. A 0,5 mm-es bevonat előállításához az ε-kaprolaktámot aktivátor és égésgátló/égésgátlók jelenlétében 120 °C-on megolvasztottuk MR Hei-TEC típusú (Heidolph, Németország) fűthető mágneses keverővel, majd az iniciátor hozzáadása után az olvadt ε-kaprolaktám rendszert Hamilton fecskendő segítségével a zárt szerszámba juttattuk és 15 perc után eltávolítottuk a szerszámot a szárítószekrényből.

2.3. FELHASZNÁLT ANYAGOK

A differenciál pásztázó kalorimetrikus méréshez (DSC) TA Instruments Q2000 típusú (New Castle, DE, USA) berendezést használtunk. A 2-5 mg tömegű mintákat 50 ml/perc térfogatáramú N₂ atmoszférában vizsgáltuk. A fűtés-hűtés-fűtés ciklusú méréseket 25-250 °C közötti hőmérséklettartományban vizsgáltuk 10 °C/perc fűtési és hűtési sebességgel.

A minták termikus stabilitását TA Instruments Q500 típusú (New Castle, DE, USA) termogravimetriás mérőberendezéssel (TGA) mértük. A vizsgálatokhoz 2-5 mg-os mintákat használtunk 30 ml/perc térfogatáramú N₂ atmoszférában 20 °C/perc fűtési sebességgel 30-600 °C között.

Az oxigénindex (LOI) méréséhez az ISO 4589-1 és az ISO 4589-2 (2000) szabványokat használtuk. Az oxigénindexen azt a minimális oxigén térfogatszázalék értéket értjük, amely esetén a minta még ég. Ehhez nitrogén és oxigén gáz megfelelő arányú keveréke szükséges.

Az **UL-94-es** vizsgálatokat az ISO 9772 és az ISO 9773 szabványok szerint végeztük. A vizsgálat során vízszintes és függőleges elrendezésben történik a mérés. Vízszintes elrendezésnél meghatározható a lángterjedési sebesség. A minták besorolása lehet: HB, V-2, V-1, V-0, ahol a V-0 jelenti a legjobb, önkioltó besorolást.

A minták komplex égési jellemzőinek meghatározásához **tömegcsökkenésen alapuló kónikus kalorimetriát (MLC)** (Fire Testing Technology Ltd., East Grinstead, UK) alkalmaztunk. A mérés során 50 kW/m² hőfluxusú hősugárzásnak vetettük alá a 100x100 mm felületű mintákat. A próbatestek felületének begyulladását egy szikráztató egység segíti. A mérés során meghatároztuk a minták begyulladás idejét (TTI – time to ignition), a teljes (THR – total heat release) és a maximális hőkibocsátás értékét (pHRR – peak heat release rate), az addig eltelt időt (time to pHRR), a teljes égési időt, valamint a maradék tömeget.

3. EREDMÉNYEK

Kutatásunk első részében a bevonatokat önmagukban vizsgáltuk. Munkánk során 10% égésgátlót tartalmazó mintákat vizsgáltunk, ahol az égésgátlókat egyedüli adalékként alkalmazva és vegyes összetételben is teszteltük. Meghatároztuk az égésgátlók hatását a PA6 üvegesedési átmeneti hőmérsékletére (T_g), a kristályos részarányra, a termikus stabilitásra és az éghetőségre. Az éghetőség szempontjából legjobban teljesítő összetételeket szénszállal erősített PA6 kompozitok felületére vittük fel égésgátló bevonatként.

3.1. ÉGÉSGÁTLÓ BEVONATOK

3.1.1. Üvegesedési átmeneti hőmérséklet és kristályos részarány vizsgálata

Az égésgátlók üvegesedési átmeneti hőmérsékletre, valamint kristályos részarányra gyakorolt hatását differenciális pásztázó kalorimetriával vizsgáltuk. A kapott eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat: Referencia és égésgátlott PA6 minták DSC eredményei

Minta	T _g [°C]	ΔH _{m1} [J/g]	ΔH _c [J/g]	X _c [%]
PA6	49	78,6	45,9	42
PA6/10%RP	51	59,4	32,9	35
PA6/10%MgO	44	73,2	42,6	43
PA6/10%EGES100	46	66,7	32,9	39
PA6/10%EGES350	45	104,2	29,3	62

(T_g: üvegesedési átmeneti hőmérséklet, ΔH_{m1}: az első, illetve a második felfűtéshez tartozó kristályolvadási entalpia, ΔH_c: kristályosodási entalpia, X_c: kristályos részarány)

A kristályos részarányt az első felfűtési görbe kristályolvadási entalpiájából (ΔH_{m1}) határoztuk meg az (1) összefüggéssel:

$$X_c = \frac{\Delta H_{m1}}{\Delta H_{100\%}(1-\alpha)} \cdot 100 \quad (1)$$

ahol α a minta töltőanyag tartalma, ΔH_{100%} az elméletben 100%-ban kristályos minta kristályolvadáshoz tartozó entalpiaváltozás, amelynek értéke PA6 esetén 188 J/g.

A DSC mérések alapján az égésgátlók nem befolyásolták jelentősen az üvegesedési átmeneti hőmérsékletet, a legtöbb esetben 45-50 °C közé esett az értéke. A PA6-ban maradt monomer hatására a kristályos részarány értéke tág határok között mozog.

3.1.2. Termikus stabilitás vizsgálata

A minták termikus stabilitását a 2. táblázat mutatja be.

2. táblázat: Referencia és égésgátlott PA6 minták TGA eredményei

Minta	T _{5%} [°C]	T _{50%} [°C]	d _{TGmax} [%/°C]	T _{dTGmax} [°C]	Maradék tömeg 600 °C-on [%]
PA6	104	324	0,8	139	3,4
PA6/10%RP	332	439	1,5	432	35
PA6/10%MgO	155	391	1,2	412	16,3
PA6/10%EGES100	243	446	1,0	437	38,6
PA6/10%EGES350	152	435	1,0	439	27,1

(T_{5%}: 5%-os tömegcsökkenéshez tartozó hőmérséklet, T_{50%}: 50%-os tömegcsökkenéshez tartozó hőmérséklet, d_{TGmax}: maximális bomlási sebesség, T_{dTGmax}: maximális bomlási sebességhez tartozó hőmérséklet)

Az 5%-os és az 50%-os tömegcsökkenéshez tartozó hőmérséklet is megnőtt az égésgátlók hatására a referenciához képest. A termikus stabilitás javulását jelzi, hogy az MgO-t tartalmazó minta kivételével az 50%-os tömegcsökkenéshez tartozó hőmérséklet 400 °C felett volt. A maximális bomlási sebességhez tartozó hőmérséklet is 400 °C felett volt az égésgátlók hatására. A visszamaradó anyaghányad megnövekedése szintén a hőstabilitás javulását vetíti előre, a referenciához képest jelentős növekedés figyelhető meg.

3.1.3. Éghetőség vizsgálata

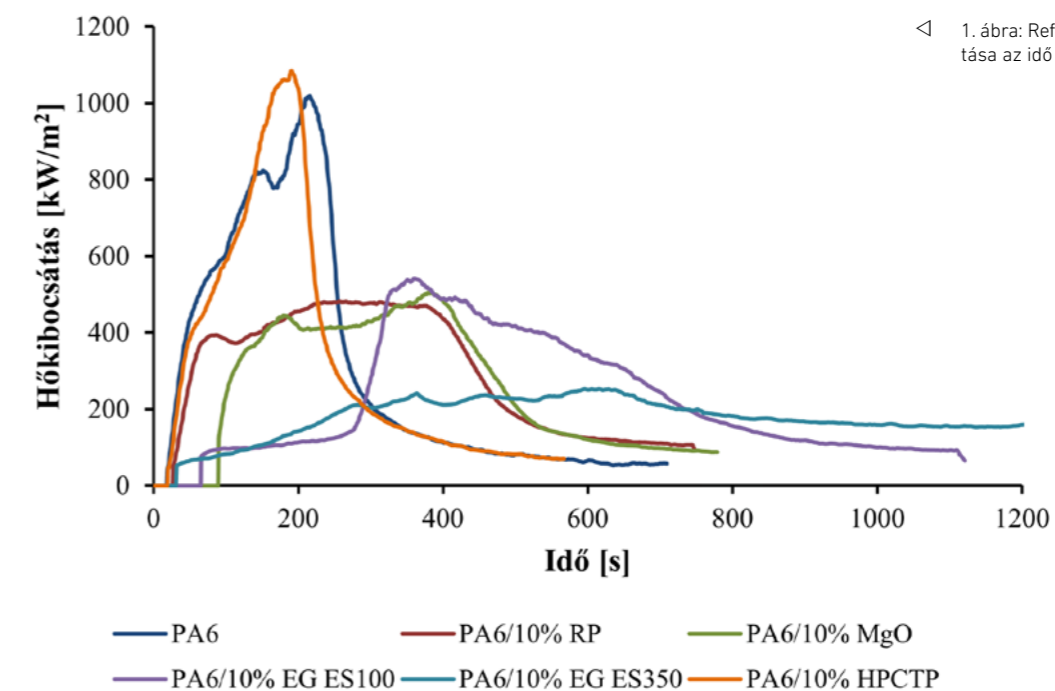
Az égésgátlott bevonatok éghetőségét oxigénindex és UL-94-es vizsgálattal, valamint tömegcsökkenésen alapuló kónikus kalorimetriával vizsgáltuk. Az eredményeket a 3. táblázatban foglaltuk össze. A minták hőkibocsátását az idő függvényében az 1. ábra mutatja be.

Az égésgátló nélküli PA6 oxigénindexe 21% volt és HB minősítést ért el az UL-94-es vizsgálaton. Az égésgátlókkal (kivéve 10% MgO) megnövelhető az LOI értéke akár 5 tétfogat%-kal (PA6/10%RP minta). Az UL-94-es vizsgálatnál egyedül a PA6/10%EGES350 mintával értünk el V-1-es minősítést. Az MLC vizsgálatoknál a referencia minta gyulladt be a leggyorsabban (19 s). Az égésgátlók hozzáadásával a begyulladás ideje eltolható akár 71 s-mal. A pHRR értéke az egyik legjelentősebb paraméter a polimerek éghetőségének vizsgálata során. Az égésgátlók a referenciához képest lecsökkentették a pHRR értékét. Legalacsonyabb pHRR-t 10% EGES350-nel értünk el. Az expandálható grafit egy szilárd fázisban ható égésgátló, így az égés során elszéneseedett védőréteget hoz létre a minta felületén. Ezáltal az égés után visszamaradt tömeg is megnő (32,5%). Az égésgátlók hatására a begyulladás ideje mellett a maximális hőkibocsátás ideje is eltolódott.

3. táblázat: Referencia és égésgátlott PA6 bevonatok LOI, UL-94-es és MLC vizsgálati eredményei

Minta	LOI [%]	UL-94	TTI [s]	pHRR [kW/m ²]	pHRR ideje [s]	THR [MJ/m ²]	Maradék tömeg [%]	FRI [-]
PA6	21	HB	19	1019	218	213	1,5	-
PA6/10%RP	26	HB	27	481	266	219	3,9	2,9
PA6/10%MgO	21	HB	90	504	383	196	10,6	10,4
PA6/10%EGES100	25	HB	66	541	360	244	6,6	5,7
PA6/10%EGES350	25	V-1	33	253	596	232	32,5	6,4

(LOI: oxigénindex (limiting oxygen index), TTI: begyulladásához szükséges idő (time to ignition), pHRR: maximális hőkibocsátás (peak heat release rate), THR: teljes kibocsátott hőmennyiség (total heat release), FRI: éghetőségi paraméter (flame retardancy index). Átlagos szórás: TTI: ±3 s, pHRR: ±30 kW/m², pHRR ideje: ±5 s, maradék tömege: ±2%)



1. ábra: Referencia és égésgátlott PA6 hőkibocsátása az idő függvényében

Az éghetőségi paramétert (Flame Retardancy Index – FRI) a következő képlet segítségével számoltuk ki:

$$FRI = \frac{\left(\frac{THR \cdot pHRR}{TTI}\right)_{referencia}}{\left(\frac{THR \cdot pHRR}{TTI}\right)_{módosított}} \quad (2)$$

ahol THR [MJ/m²] a teljes kibocsátott hőmennyiség (total heat release), pHRR [kW/m²] a maximális hőkibocsátás (peak heat release rate), TTI [s] a begyulladásához szükséges idő (time to ignition). Az éghetőségi paraméter (FRI) egy, a szakirodalomban széles körben használt dimenziótlans viszonyszám, amely lehetővé teszi az égésgátlott és referencia polimerek összehasonlítását. Az FRI kiszámításával az égésgátlott polimereket a következő módon jellemezhetjük: ha az FRI < 1, akkor az égésgátló hatása gyenge; ha 1 < FRI < 10, akkor az égésgátló hatása jó; ha 10 < FRI, akkor az égésgátló hatása kiváló [10]. Az FRI értékek alapján a PA6/10%MgO mintánál az égésgátló hatása kiváló, azonban a többi mintánál is az égésgátlók jó hatást értek el.

3.2. VEGYES ÖSSZETÉTELŰ ÉGÉSGÁTLÓ BEVONATOK

3.2.1. Üvegesedési átmeneti hőmérséklet és kristályos részarány vizsgálata

A vegyes összetételű minták DSC vizsgálatának eredményeit a 4. táblázatban foglaltuk össze.

4. táblázat: Referencia és vegyes összetételű égésgátlott PA6 minták DSC eredményei

Minta	T _g [°C]	ΔH _{m1} [J/g]	ΔH _c [J/g]	X _c [%]
PA6	49	78,6	45,9	42
PA6/5%RP/5%MgO	49	103,6	37,1	61
PA6/5%RP/5%EGES100	50	80,7	35,6	48
PA6/5%RP/5%EGES350	47	80,1	50,2	47
PA6/5%MgO/5%EGES100	46	95,0	46,3	56
PA6/5%MgO/5%EGES350	49	127,9	26,9	76

(T_g: üvegesedési átmeneti hőmérséklet, ΔH_{m1}: az első, illetve a második felfűtéshez tartozó kristályolvadási entalpia, ΔH_c: kristályosodási entalpia, X_c: kristályos részarány)

5. táblázat: Referencia és vegyes összetételű égésgátló PA6 minták TGA eredményei

Minta	T _{-5%} [°C]	T _{-50%} [°C]	d _{TGmax} [%/°C]	T _{dTGmax} [°C]	Maradék tömeg 600 °C-on [%]
PA6	104	324	0,8	139	3,4
PA6/5%RP/5%MgO	123	383	0,9	435	7,4
PA6/5%RP/5%EGES100	120	407	1,0	436	9,1
PA6/5%RP/5%EGES350	214	425	1,0	442	11,4
PA6/5%MgO/5%EGES100	192	354	1,2	341	6,2
PA6/5%MgO/5%EGES350	111	354	0,7	370	15,4

(T_{-5%}: 5%-os tömegcsökkenéshez tartozó hőmérséklet, T_{-50%}: 50%-os tömegcsökkenéshez tartozó hőmérséklet, d_{TGmax}: maximális bomlási sebesség, T_{dTGmax}: maximális bomlási sebességhez tartozó hőmérséklet)

Az üvegesedési átmeneti hőmérséklet értéke 46-50 °C közé esett minden mintánál. Ezek alapján megállapítható, hogy az égésgátlók nem befolyásolták jelentősen a T_g értékét. A kristályos részarány értéke azonban tág határok között mozog, ami szintén a rendszerben maradt kaprolaktámmal magyarázható.

3.2.2. Termikus stabilitás vizsgálata

A referencia és vegyes összetételű égésgátló PA6 minták termikus stabilitását az 5. táblázat tartalmazza.

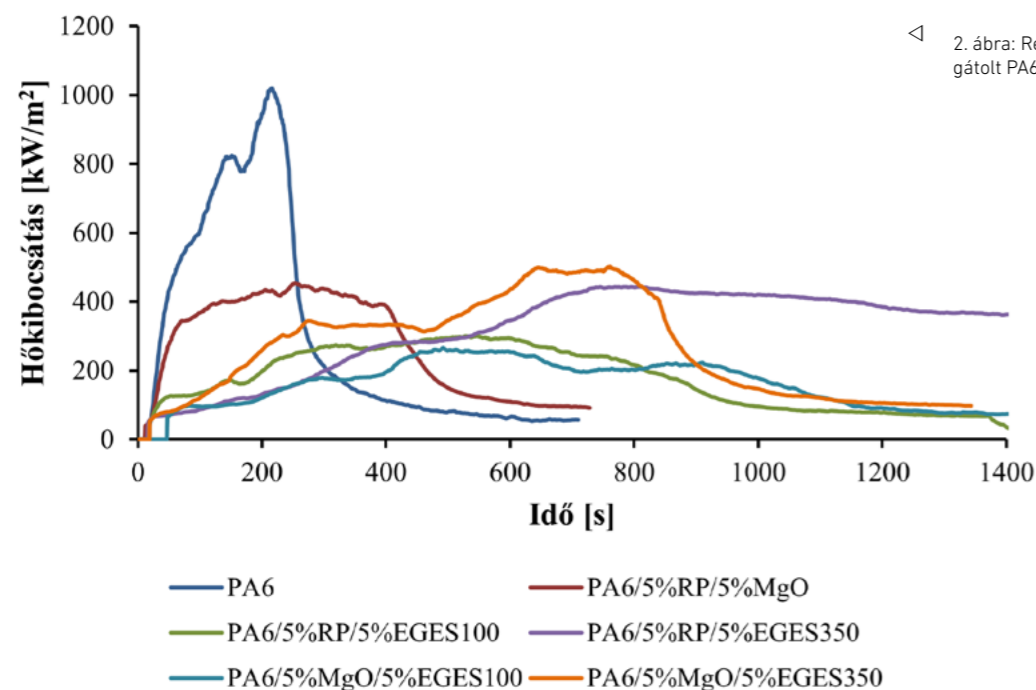
Az égésgátlók hatására az 5%-hoz és az 50%-os tömegcsökkenéshez tartozó hőmérséklet és a maximális bomlási sebességhez tartozó hőmérsékletek megnöttek a referenciához képest. Hőstabilitás szempontjából kiemelkedően teljesítettek a vörös foszfort és expandálható grafitot tartalmazó minták, mivel az 50%-os tömegcsökkenéshez tartozó hőmérséklet és a maximális bomlási sebességhez tartozó hőmérséklet is 400 °C felett volt. Az 5% RP és 5% EGES100, valamint 5% EG ES350 jelű mintáknál megfigyelhető, hogy a nagyszemcsés grafitnál (EG ES350) nagyobb volt a maradék tömeg. Ez azzal magyarázható, hogy a nagyszemcsés grafit expanziója 350 cm³/g, míg a kisszemcsés (EG ES100) grafité 100 cm³/g. Hasonló tendencia

figyelhető meg a MgO-t és expandálható grafitot tartalmazó mintáknál. Legnagyobb maradék tömege (15,4%) az 5% MgO és 5% EGES350 összetételű mintának volt.

3.2.3. Éghetőség vizsgálata

A referencia és vegyes összetételű égésgátló bevonatok éghetőségét LOI, UL-94-es és MLC vizsgálatokkal elemeztük. Az eredményeket a 6. táblázatban foglaltuk össze és a 2. ábrán mutatjuk be.

A vegyes összetételű égésgátlók minden esetben megnövelték az oxigénindex értékét. PA6/5%RP/5%EGES100 mintánál a LOI értéke akár 26% is lehet. UL-94-es vizsgálatnál egyedül a PA6/5%RP/5%EGES100 minta ért el V-0-s, önkioltó minősítést. Az MLC vizsgálatnál a vegyes összetételű égésgátlók nem növelték meg jelentősen a begyulladás idejét, azonban a pHRR ideje akár 590 s-mal késleltethető. A nagyszemcsés EG ES350 grafitot tartalmazó mintáknál a hőkibocsátás maximumáig eltelt idő közel négyszeresére nőtt a referenciához képest, amit az expandálható grafit intenzív habosodásával lehet magyarázni. Ezen minták belehabosodtak a kaloriméterbe, így a hőkibocsátás görbéknek nem teljes a lecsengése. Emiatt a THR értéke a nagyszemcsés expandálható grafitot is tartalmazó minták esetében



6. táblázat: Referencia és vegyes összetételű égésgátló PA6 bevonatok UL-94-es, LOI és MLC vizsgálatának eredményei

Minta	LOI [%]	UL-94 [-]	TTI [s]	pHRR [kW/m ²]	pHRR ideje [s]	THR [MJ/m ²]	Maradék tömeg [%]	FRI [-]
PA6	21	HB	19	1019	218	213	1,5	-
PA6/5%RP/5%MgO	25	V-2	12	454	253	197	7,6	1,5
PA6/5%RP/5%EGES100	26	V-0	18	301	547	243	10,9	2,8
PA6/5%RP/5%EGES350	25	V-1	16	445	808	420	20,8	1
PA6/5%MgO/5%EGES100	24	HB	47	265	492	219	7,7	9,3
PA6/5%MgO/5%EGES350	24	HB	19	502	761	349	7	1,2

(TTI: begyulladásához szükséges idő (time to ignition), pHRR: maximális hőkibocsátás (peak heat release), THR: teljes kibocsátott hőmennyiség (total heat release). Átlagos szórás: TTI: ±3 s, pHRR: ±30 kW/m², pHRR ideje: ±5 s, maradék tömege: ±2%)

7. táblázat: Referencia és égésgátló bevonattal ellátott PA6 kompozitok MLC eredményei

Minta	TTI [s]	pHRR [kW/m ²]	pHRR ideje [s]	THR [MJ/m ²]	Maradék tömeg [%]
PA6/CF	17	347	164	95	32,5
PA6/CF/10%EGES350	18	398	83	65	43,1
PA6/CF/5%RP/5%EGES100	24	274	62	60	44,2
PA6/CF/5%RP/5%EGES350	6	287	62	61	43,7
PA6/CF/5%MgO/5%EGES100	21	252	65	68	40,7

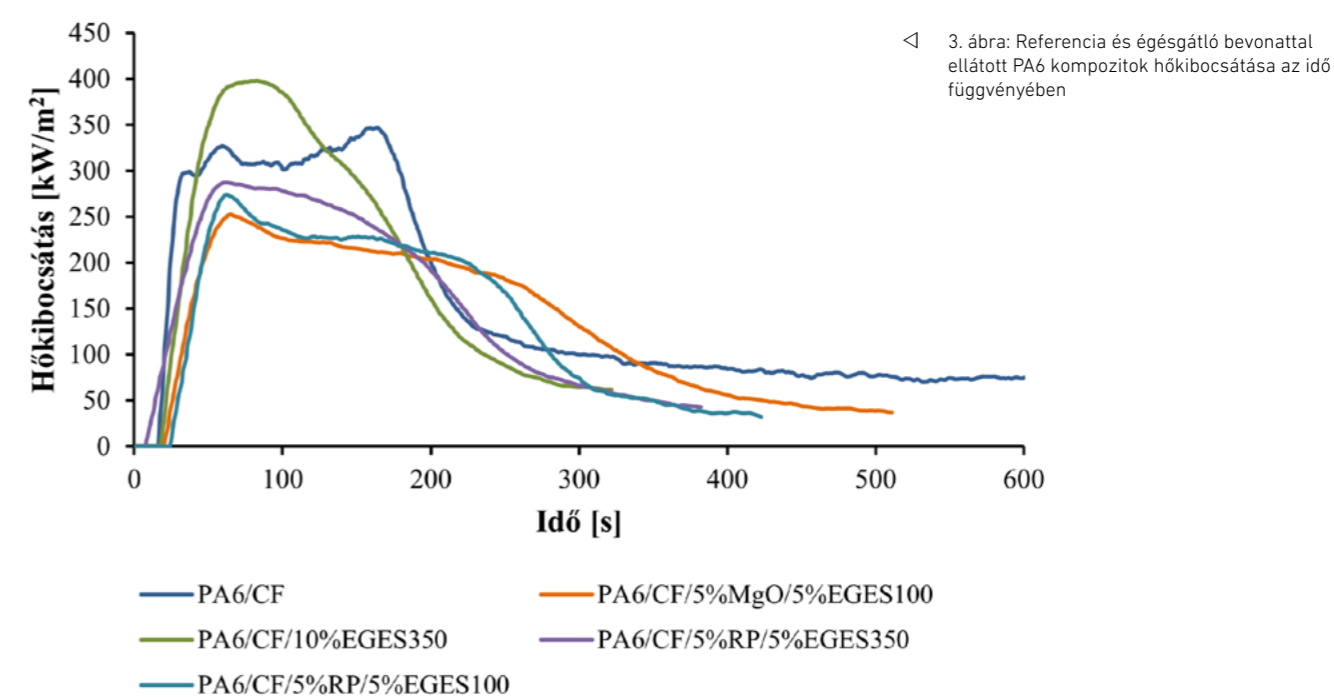
(TTI: begyulladásához szükséges idő (time to ignition), pHRR: maximális hőkibocsátás (peak heat release), THR: teljes kibocsátott hőmennyiség (total heat release). Átlagos szórás: TTI: ±3 s, pHRR: ±30 kW/m², pHRR ideje: ±5 s, maradék tömege: ±2%)

nagyobb a valós értéknél. Az RP és az MgO expandálható grafittal együtt alkalmazva jelentősen csökkentette a pHRR értékét. Ennek a magyarázata a különböző hatásmechanizmusú égésgátlók együttes alkalmazása lehet. Míg az RP és az MgO főként gáz fázisban fejtik ki a hatásukat, addig az expandálható grafit szilárd fázisban hat és a különböző hatásmechanizmusú égésgátlók együttes alkalmazásával szinergikus hatás érhető el. Az FRI értékek alapján mindegyik égésgátló hatása jó.

3.3. BEVONATOLT KOMPOZITOK ÉGHETŐSÉGE

Éghetőség szempontjából a legjobban teljesítő összetételeket bevonatként vittük fel szénzál erősítésű, α -kaprolaktám alapú PA6 kompozitok felületére.

A referencia és az égésgátlókat tartalmazó bevonattal ellátott PA6 kompozitok MLC vizsgálatának eredményeit a 7. táblázatban és a 3. ábrán mutatjuk be.



A várakozásnak megfelelően az égésgátló bevonatok jelentősen lecsökkentették a minták maximális hőkibocsátását. A legalacsonyabb maximális hőkibocsátást a PA6/CF/5%MgO/5%-EGES100 mintánál értük el, ahol 27%-kal csökkent a pHRR értéke a referenciához képest. Mindegyik bevonattal ellátott minta tartalmaz expandálható grafitot, azaz egy szilárd fázisban ható égésgátlót. Ezeknél a mintáknál jól megfigyelhető a hőkibocsátás kezdeti intenzív növekedése, amíg az elszenesedett védőréteg ki nem alakul. Ahogy ez a védőréteg megvastagszik, úgy a hőkibocsátás értéke elkezd lecsökkenni. 10% EGES350 alkalmazásánál a nagy szemcseméret és a jelentős ülepedés miatt az égésgátló egy része a beömlőben maradt és csak kis mennyiségben jutott a szerszámba. Ez megfigyelhető volt az MLC vizsgálat után a mintán, mivel csak a beömlő közelében alakult ki elszenesedett védőréteg. Az 5% RP-t és 5% EGES350-et tartalmazó mintánál szintén megfigyelhető volt ez a jelenség. Ezek alapján elmondható, hogy nagyszemcsés expandálható grafit bevonatban történő alkalmazása nem célszerű. A maradék tömeg mindegyik minta esetében megnőtt, ami az expandálható grafit intenzív habosodásával és az elszenesedett védőréteg kialakulásával magyarázható. Legnagyobb maradék tömeget az 5% RP-t és 5% EGES100-at tartalmazó bevonattal ellátott kompozit esetében értünk el.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatásunkban először különböző égésgátlók hatását vizsgáltuk a PA6 üvegesedési átmeneti hőmérsékletére, a kristályos részarányra, a termikus stabilitásra és az éghetőségre. Munkánk során vörös foszfort, magnézium-oxidot és két különböző szemcseméretű expandálható grafitot használtunk égésgátlónak. Az égésgátlók nem befolyásolták jelentősen az üvegesedési átmeneti hőmérsékletet és a kristályos részarányt, azonban a PA6 termikus stabilitását javították. A vörös foszfor és a magnézium-oxid expandálható grafittal együtt alkalmazva lecsökkentették a PA6 minták maximális hőkibocsátását. A különböző hatásmechanizmusú égésgátlók szinergikus hatást fejtettek ki. A legjobban teljesítő égésgátló összetételeket égésgátló bevonatként vittük fel szénszál erősítésű PA6 kompozitok felületére 0,5 mm vastagságban. A bevonatok előállításához szerszámban történő bevonatolást alkalmaztunk. A 0,5 mm vastag, 5% MgO-t és 5% EGES100-at tartalmazó bevonattal 27%-kal csökkenthető a kompozit maximális hőkibocsátása a referenciához képest. Az égésgátlók hatására a teljes hőkibocsátás is csökkenthető akár 37%-kal. A szilárd fázisban ható expandálható grafit hatására az égés után a kompozitokon egy elszenesedett védőréteg alakult ki, így a maradék tömege jelentősen megnőtt. Megállapítottuk továbbá, hogy előnyösebb a kisszemcsés expandálható grafit használata a bevonatban, mivel alkalmazásával kiküszöbölhető az adalék ülepedése és kiszűrődése.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) 2018-1.3.1-VKE-2018-00011 és NKFIH K142517 pályázatának a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott támogatásával készült.

IRODALOMJEGYZÉK

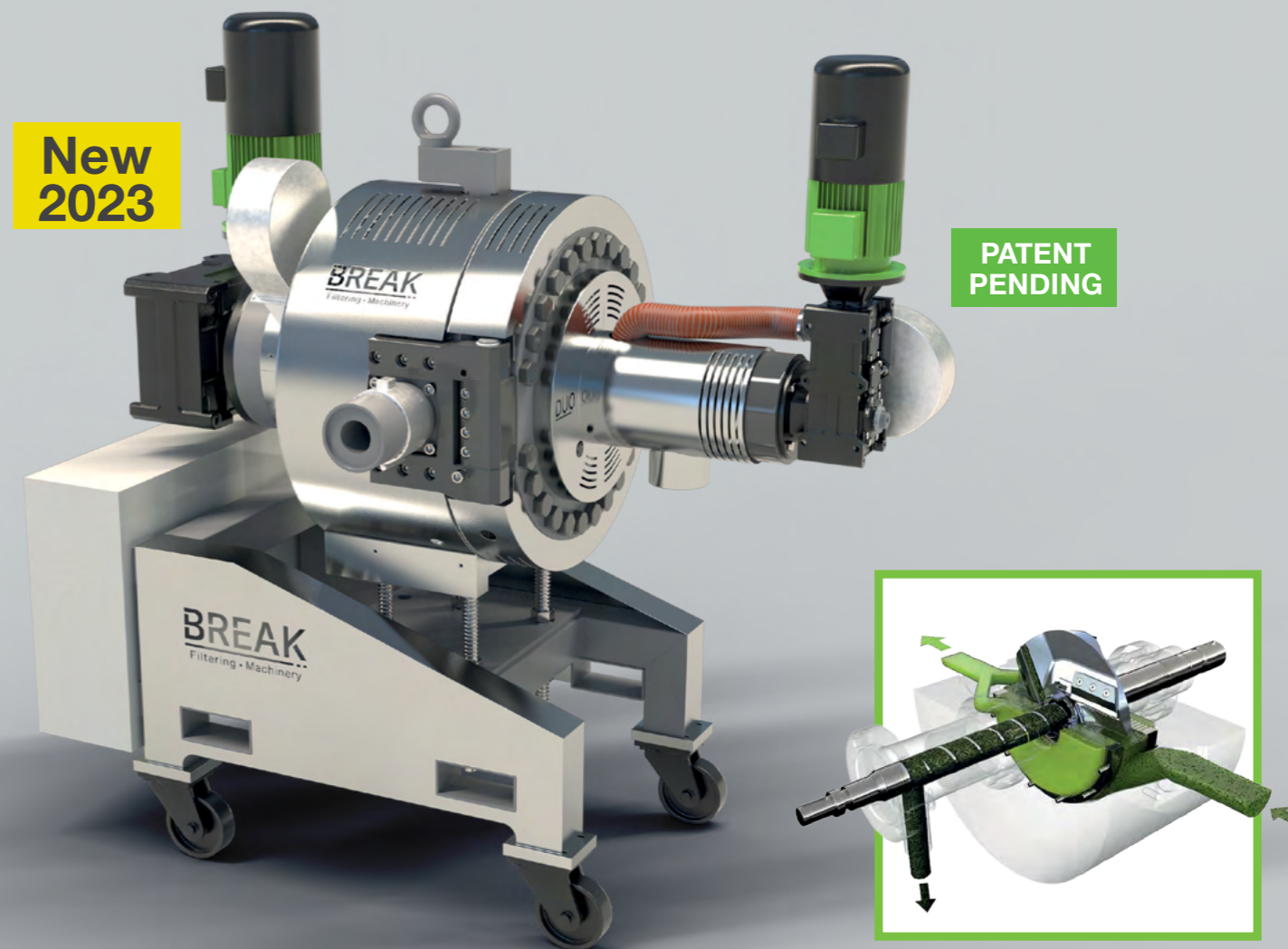
- [1] Dencheva, N. V.; Vale, D. M.; Denchev, Z. Z.: Dually Reinforced All-Polyamide Laminate Composites via Microencapsulation Strategy. *Polymer Engineering and Science*, 57, 806–820 (2016).
- [2] Kovács, Z.; Pomázi, Á.; Toldy, A.: The flame retardancy of polyamide 6 – prepared by in situ polymerisation of ϵ -caprolactam – for T-RTM applications. *Polymer Degradation and Stability*, 195, 109797 (2022).
- [3] Höhne, C.-C.; Wendel, R.; Kabisch, B.; Anders, T.: Hexaphenoxycyclotriphosphazene as FR for CFR anionic PA6 via T-RTM a study of mechanical and thermal properties. *Fire and Material*, 41, 291–306 (2016).
- [4] Yan, C.; Yan, P.; Xu, H.; Liu, D.; Chen, G.; Cai, G.; Zhu, Y.: Preparation of continuous glass fiber/polyamide6 composites containing hexaphenoxycyclotriphosphazene: Mechanical properties, thermal stability, and flameretardancy. *Polymer Composites*, 43, 1022–1037 (2021).
- [5] Alfonso, G. C.; Costa, G.; Pasolini, M.; Russo, S.; Ballistreri, A.; Montaudo, G.; Puglisi, C.: Flame-resistant polycapromamide by anionic polymerisation of ϵ -caprolactam in the presence of suitable flame-retardant agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 31, 1373–1382 (1986).
- [6] Pomázi, Á.; Toldy, A.: Multifunctional gelcoats for fiber reinforced composites. *Coatings*, 9, 173 (2019).
- [7] Toldy, A.: Flame retardancy of carbon fibre reinforced composites. *EXPRESS Polymer Letters*, 12, 186 (2018).
- [8] Semperger, O. V.; Török, D.; Suplicz, A.: Development and Analysis of an In-Mold Coating Procedure for Thermoplastic Resin Transfer Molding to Produce PA6 Composites with a Multifunctional Surface. *Periodica Polytechnica Mechanical Engineering*, 66, 350–360 (2022).
- [9] Semperger, O. V.; Pomlényi, P.; Suplicz, A.: Felület-bevonatolási eljárás T-RTM technológiához. *Polimerek*, 7, 186–192 (2021).
- [10] Vahabi, H.; Kandola, B. K.; Saeb, M. R.: Flame Retardancy Index for Thermoplastic Composites. *Polymers*, 11, 407 (2019).

BREAK MACHINERY

Recycling
beyond
together

New
2023

PATENT
PENDING



- ✓ Minimum waste
- ✓ Suitable for highly contaminated materials
- ✓ Constant pressure output

Automatic
self-cleaning filter system

DUO

Headquarters:
BREAK MACHINERY s.r.l.
Via Martiri della Libertà, 7 - 35010 Grantorto (PD) Italy
info@breakmachinery.com

breakmachinery.com

Hungarian Agent:
MSP GROUP Kft.
H-1107 Budapest, Száva utca 8.
Mobil: +36 70 312 6273
info@mspgroup.hu
mspgroup.hu