

Égés gátolt glicerin alapú epoxigyanta kompozitok fejlesztése mérnöki
alkalmazásokhoz

Pomázi Ákos, Toldy Andrea

Accepted for publication in Polimerek

Published in 2018

DOI:

Égésgátolt glicerín alapú epoxygyanta kompozit fejlesztése mérnöki alkalmazásokhoz

Pomázi Ákos, Toldy Andrea

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék

Glicerín alapú, potenciálisan megújuló forrásból előállítható, kis viszkozitása révén injektálással feldolgozható epoxygyanta, valamint szénszállal erősített kompozitjaik égésgátlását ismerteti ez a közlemény.

1. BEVEZETÉS

Napjainkban erőteljesen nő a kémiai térhálós mátrixú polimer kompozitok jelentősége, melyek kitűnő mechanikai tulajdonságaik miatt nagyfokú terhelésnek kitett alkatrészek előállítására is alkalmazhatók, ezáltal fémek helyettesítésére is alkalmasak. Mérnöki területen az egyik leggyakrabban alkalmazott rendszer a szénszállal erősített epoxygyanta kompozit. A kémiai térhálósítást követően kapott epoxygyanták előnyös tulajdonságai közé tartoznak a jó hőállóság, az oldószerállóság és a nagy merevség. A szénszálakat döntően poliakrilonitrilből (PAN) állítják elő. Ezek a mesterséges szálak kis sűrűséggel, rendkívül nagy szilárdsággal, nagy rugalmassági modulusszal és kis hőtágulási együtthatóval rendelkeznek. A szénszállal erősített epoxygyanta kompozitok térhódítása az autóipart, a szélturbinalapát-gyártást érinti jelentősen, bár ezeket a rendszereket legnagyobb mennyiségben a repülőgépipar és az űrtechnika használja. Az ezen a területen dolgozó mérnökök fő feladata, hogy a mechanikai tulajdonságok megtartása, vagy esetleges javítása mellett a gyártott alkatrész tömegét minél nagyobb mértékben csökkentse.

Az epoxygyanták alkalmazásának legnagyobb hátráltatója a gyanta gyúlékonysága. Az egyre szigorodó biztonságtechnikai követelmények miatt felmerült az igény olyan égésgátolt, epoxygyanta alapú kompozitok előállítására, amelyek a mérnöki alkalmazások (autó-, repülőgépipar, űrhajózás stb.) mechanikai és égésgátlási követelményeit egyaránt kielégítik.

Kutatásunk célja olyan égésgátolt, epoxygyanta alapú rendszerek létrehozása, amelyek teljesítik az elektronikai és elektromos iparra, valamint a jármű- és gépiparra vonatkozó szigorú égésgátlási szabványokat az elvárt mechanikai tulajdonságok megtartása, illetve javítása mellett. A mechanikai tulajdonságok javítását szálerősítésű epoxygyanta kompozitok készítésével kívánjuk elérni. Az anyagválasztás során egy további fontos szempont az epoxygyanta forrása. Az alkalmazott glicerín alapú epoxygyanta komponensét jelenleg kőolajból kiindulva állítják elő szintetikus úton, azonban potenciálisan megújuló alapanyagforrásból is előállítható.

A kompozitok gyártásának egyik módja a kézi laminálás. A fémből, fából vagy akár gipszből készült szerszámra egymás után viszik fel a különféle szálerősítő rétegeket, és a megfelelő viszkozitását – a folyamat elején még oligomer állapotú –

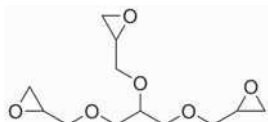
gyantarétegeket [1]. Maga a technológia azonban számos hátránnyal rendelkezik. A gyakorlatban előfordulhat, hogy a szálak szabálytalanul helyezkednek el az egyes rétegekben, bizonyos területeken nagyobb számú szál található, míg máshol gyantában gazdag területek alakulnak ki. Az egymáshoz közel lévő szálak nedvesítése, gyantával történő bevonása nehéz, üregek is kialakulhatnak ezeken a területeken. Ezek a heterogenitások és üregek nyilvánvalóan befolyásolják a kész kompozit tulajdonságait [2]. A kézi laminálás esetében a szerszám-költség alacsony, de az anyagvesztés esetenként nagymértékű lehet. További hátránya a termék előállításának nagy időigénye, amit más gyártástechnológiák alkalmazásával lehet kiküszöbölni.

Az egyik ilyen lehetséges módszer kompozitok méretnövelt gyártására a gyanta injektálás (*Resin Transfer Moulding, RTM*), amely során egy fémből készült szerszám egyik felébe behelyezik a megfelelő irányba orientált erősítő szál rétegeket, majd a szerszámot összecsúszják. Ezt követi a gyanta beinjektálása, amihez pozitív nyomásgradienst alkalmaznak, hogy az előrehaladó gyantafront kiszorítsa maga elől a levegőt. A levegő eltávolítását gyakran enyhe vákuum alkalmazásával segítik elő (*Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding, VARTM*). Amint a gyanta teljesen kitöltötte a szerszámot, a beömlőnyílást lezárják és hagyják a gyantát térhálósodni. A termék szerszám-ból történő eltávolítása után általában utólagos hőkezelésre is szükség van, hogy a térhálósodási reakció teljesen végbemenjen, és a kialakult belső feszültségek relaxálódni tudjanak [3].

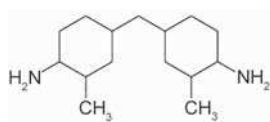
2. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

2.1. FELHASZNÁLT ANYAGOK

Előkísérletek alapján olyan epoxygyanta-térhálósító rendszert választottunk, amely kis viszkozitásának köszönhetően alkalmas az injektálásra még akkor is, ha égésgátoló adalékokat tartalmaz (az égésgátoló adalék hozzáadása általában növeli a gyanta viszkozitását). Az alapgyanta egy glicerín alapú, háromfunkciós epoxygyanta, melynek fő komponense a glicerín triglicidil étere (*GER, IPOX MR3122, IPOX CHEMICALS LTD., 1. ábra*). Az injektálhatóság mellett a *GER* további előnye, hogy potenciálisan megújuló nyersanyagforrásból is előállítható. Vizsgálataink során kereskedelmi forgalomban kapható, a kompozit ipar által is gyakran alkalmazott, cikloalifás amin

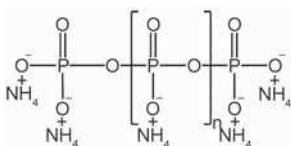


1. ábra. A GER szerkezete.

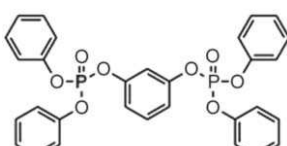


2. ábra. A terhálósító szerkezete.

típusú terhálósítót használtunk: 3,3'-dimetil-4,4'-diaminociklohexilmetán (T58, IPOX MH3122, IPOX CHEMICALS LTD.), melynek szerkezete a 2. ábrán látható. Égésgátlóként additív típusú, foszfortartalmú adalékokat alkalmaztunk: szilárd fázisban ható ammónium-polifoszfátot (APP, NORD-MIN JLS APP, NRC NORDMANN, RASSMANN, 3. ábra), és a főként gáz fázisban ható rezorcin bisz(difenil-foszfát)-ot (RDP, Reofos RDP, CHEMTURA EUROPE LTD., 4. ábra) [4].



3. ábra. Az APP szerkezete.



4. ábra. Az RDP szerkezete.

2.2. MINTAKÉSZÍTÉS

A vizsgálatokhoz erősítő szerkezetet nem tartalmazó gyanta mintákat, valamint unidirekcionális (UD) szénzál erősítő szerkezetet tartalmazó kompozit mintákat készítettünk.

A mintakészítés során az egyes komponenseket kimértük, majd mechanikusan addig kevertük, amíg homogén rendszert nem kaptunk. Az égésgátlót tartalmazó rendszereknél a szükséges mennyiségű égésgátlót az alapgyantához kevertük, majd a homogenitás elérése után adtuk hozzá a terhálósítót.

Az égésgátlót nem tartalmazó referencián kívül, előzetes vizsgálatok alapján, 4% foszfor (P)-tartalomnak megfelelő mennyiségű APP-t, RDP-t tartalmazó, valamint APP-t és RDP-t együttesen 2–2% P-tartalomnak megfelelő mennyiségben tartalmazó mintát készítettünk mind a gyanta, mind a kompozit esetében. Az elkészített mintákat az 1. táblázat tartalmazza.

Az erősítő szerkezetet nem tartalmazó gyanta próbatesteket hőálló szilikonszerszámban készítettük el. A terhálósítást kemencében végeztük 1 órán keresztül 80 °C-on, majd 1 órán keresztül 100 °C-on.

A kompozit mintákat kézi laminálással készítettük el rétegenként impregnálva az 5 réteg unidirekcionális (UD) szénzál erősítő szerkezetet. A kézi laminálást préselés követte: 200 bar nyomással, 80 °C-on 1 órán keresztül, majd ugyanazon a nyomáson 100 °C-on 1 órán át préseltük.

1. táblázat.

Készített gyanta és kompozit minták

Gyanta minták	Kompozit minták
GER referencia	GER referencia
GER 4% P APP	GER 4% P APP
GER 4% P RDP	GER 4% P RDP
GER 2% P APP + 2% P RDP	GER 2% P APP + 2% P RDP

2.3. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A gyantarendszer viszkozitásának hőmérsékletfüggését TA INSTRUMENTS AR 2000 típusú rotációs viszkoziméterrel állapítottuk meg. A mérés során állandó 0,1/s-os nyírási sebességet alkalmaztunk, míg 25-ről 80 °C-ra fűtöttük a terhálósítót nem tartalmazó mintát 5 °C/perc sebességgel.

TA INSTRUMENTS Q2000 típusú differenciális pásztázó kaloriméterrel (DSC) vizsgáltuk az égésgátlók hatását a gyanta üvegesedési hőmérsékletére. A minták tömege 5–10 mg között volt, amelyeket 50 ml/perc térfogatáramú N₂ atmoszférában, 25–250 °C közötti hőmérséklet-tartományban vizsgáltuk. Az első felfűtés 3 °C/perc, az azt követő lehűtés 50 °C/perc, a második felfűtés 10 °C/perc sebességgel zajlott.

A minták termikus stabilitását termogravimetriai módszerrel vizsgáltuk TA INSTRUMENTS Q500 típusú berendezésben, 20 °C/perc fűtési sebességgel, N₂ atmoszférában 25–800 °C között. Mérésenként 5–10 mg mintát használtunk.

Az UL-94 vizsgálat (ISO 9772 és ISO 9773) során vízszintesen, illetve függőlegesen befogott minták szabványos meggyújtása után mérni kell a láng kialakához szükséges időt. Éghető anyag esetén a minta jellemzésére a vízszintesen mért lángterjedési sebesség szolgál. A minták besorolása HB, V-2, V-1, V-0 fokozatokba lehetséges, ahol a V-0 jelenti a legjobb, önkioltó fokozatot.

Az oxigénindex (LOI) meghatározását az ISO 4589-1 és 4589-2 (2000) szabvány szerint végeztük. Oxigénindexnek nevezzük egy meghatározott sebességgel áramló oxigén-nitrogén gázkeveréknek azt a minimális oxigéntartalmát térfogatszázalékban kifejezve, amelyben a vizsgálandó anyagból készített próbatest még ég. Minél nagyobb ez az érték, annál nagyobb a vizsgált anyag stabilitása.

Mindkét módszer esetében a próbatestek geometriája 120×15×2 mm volt.

A mass loss kaloriméter (FTT INC.) az égés komplex jellemzőinek meghatározására szolgáló berendezés. A valós tüzesetekhez hasonló körülményeket szimulálva vizsgálja a minta gyulladási idejét, a kibocsátott hőmennyiséget és az égés folyamata alatt a minta tömegvesztését. Méréseink során, az ISO 13927 szabvány alapján, 25 kW/m² sugárzó hőnek tettük ki a 100×100×4 mm méretű mintákat. A vizsgálat közben jól megfigyelhető az anyag viselkedése, az esetleges felhabosodás mértéke, illetve az égési maradék állaga és szerkezete.

A kompozitokat mechanikai vizsgálatoknak is alávetettük. INSTRON 8872 típusú univerzális szakítógéppel szakítóvizsgálatot végeztünk 140×10×2 mm-es próbatesteken, hidraulikus befogópofákkal, 5 mm/perc keresztfejsebességgel. Hárompontos hajlítóvizsgálat során a 100×10×2 mm-es próbatesteket ZWICK Z020 típusú univerzális mechanikai vizsgálóberendezésen 80 mm-es alátámasztási távolsággal, 5 mm/perc terhelési sebességgel vizsgáltuk. A törési jellemzőket CEAST RESIL Impactor Junior típusú berendezéssel állapítottuk meg 80×10×2 mm-es próbatesteken. A Charpy-féle törésvizsgálathoz 15 J-os kalapácsot használtunk. Dinamikus mechanikai analízist (DMA) TA INSTRUMENTS Q800 típusú berendezéssel végeztünk 55×5×2 mm-es próbatesteken. 50 mm-es

alátámasztási távolságot alkalmazva, 1 Hz-es frekvenciával hárompontos hajlító igénybevételnek tettük ki a mintákat. A hőmérsékletprogram egy 5 perces, 25 °C-os temperálást követő 3 °C/perc fűtési sebességű felfűtésből állt, a felfűtés 200 °C-ig tartott.

3. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

3.1. INJEKTÁLHATÓSÁG

Szakirodalmi adatok alapján az RTM technológiához ajánlott gyanta viszkozitás 100–300 mPa·s [5]. A 2. táblázatban a mért viszkozitások láthatók különböző hőmérsékleteken.

2. táblázat.

Méret viszkozitás értékek

Gyanta minták	Viszkozitás			
	$\eta_{25^\circ\text{C}}$ [mPa·s]	$\eta_{40^\circ\text{C}}$ [mPa·s]	$\eta_{60^\circ\text{C}}$ [mPa·s]	$\eta_{80^\circ\text{C}}$ [mPa·s]
GER referencia	171	62	50	79
GER 4% P APP	269	120	84	93
GER 4% P RDP	613	229	149	112
GER 2% P APP + 2% P RDP	252	160	205	124

A kapott viszkozitás értékekből jól látszik, hogy az égésgátló hozzáadásának hatására az alapgyanta viszkozitása megnő, így egyes rendszerek 25 °C-on már nem injektálhatók. Azonban megállapíthatjuk, hogy az égésgátló gyantarendszerek hőmérsékletének növelésével a gyanta szuszpenziók, viszkozitáscsökkenésükből adódóan, injektálhatók. Ennél a glicerin alapú gyantánál az injektálhatóság 40 °C felett teljesül. A referencia és a 4% P APP-t tartalmazó minta viszkozitása 60 °C felett ismét növekedésnek indult. Ennek lehetséges magyarázata, hogy 80 °C körüli hőmérsékleten megkezdődhet a gyanta gélesedése és esetleges térhálósodása.

3.2. TÉRHÁLÓSODÁS, ÜVEGESÉDÉSI HŐMÉRSÉKLET NYOMON KÖVETÉSE

A térhálósodási entalpia és az üvegesedési hőmérséklet megállapításához differenciális pásztázó kalorimetriás (DSC) vizsgálatokat végeztünk a referencia, valamint az égésgátló gyantán. A mérés során regisztrált görbéket TA Data Analysis szoftver segítségével értékeltük, amely során az első felfűtésből meghatároztuk az exoterm csúcshoz tartozó hőmérsékletet ($T'_{\text{csúcs}}$ [°C]) és a reakcióentalpiát (h' [J/g]). A második felfűtésből az üvegesedési átmenethez tartozó hőmérsékletet kapunk meg (T_g [°C]). A mért értékeket a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

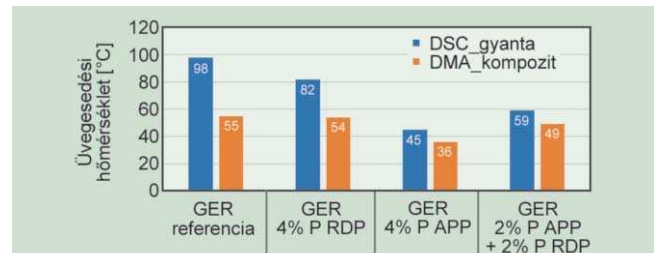
A DSC vizsgálat eredményei

Gyanta minták	$T'_{\text{csúcs}}$ [°C]	h' [J/g]	T_g [°C]
GER referencia	88	410	98
GER 4% P APP	100	280	82
GER 4% P RDP	85	214	45
GER 2% P APP + 2% P RDP	86	269	59

Az exoterm csúcshoz tartozó hőmérsékletek kis eltérést mutatnak, ezzel szemben a reakcióentalpiák között jelentősek a különbségek. Mint az várható volt, a legmagasabb üvegesedési hőmérséklete (T_g) a referencia mintának van. Égésgátló hozzáadására a T_g csökken. A legkisebb T_g -je a 4% P RDP-t tartalmazó mintának van, ami azzal magyarázható, hogy adott foszfortartalom eléréséhez körülbelül háromszor annyi (37,0 tömeg%) RDP szükséges, mint az APP esetén (12,7 tömeg%), ez pedig a térhálósági fok csökkenését okozza. Ez a csökkenés a reakcióentalpiában is megmutatkozik.

3.3. DINAMIKUS MECHANIKAI ANALÍZIS (DMA)

A kompozit próbatestek dinamikus mechanikai analízise során hárompontos hajlító igénybevételnél regisztráltuk a tárolási (E' [MPa]), veszteségi moduluszt (E'' [MPa]), valamint ezek hányadosát, a veszteségi tényezőt ($\tan \delta$ [-]) a vizsgált hőmérséklettartományban. A veszteségi tényező maximumértéke a tárolási és a veszteségi modulusz közti legnagyobb eltérésnél található. A maximumhoz tartozó hőmérsékletből következtethetünk az anyag üvegesedési hőmérsékletére. Az 5. ábrán a gyanta mátrix DSC-vel, valamint a kompozitok DMA-vel megállapított üvegesedési hőmérsékleteit tüntettük fel. A két mérés alapvető különbözősége miatt a kapott üvegesedési hőmérsékletek nem hasonlíthatók össze, az ábra a tendenciák összevetésére alkalmazható.



5. ábra. A gyanta és a kompozit üvegesedési hőmérsékletei.

A kompozit DMA vizsgálatából kapott üvegesedési hőmérsékletek hasonló tendencia szerint alakulnak égésgátló hozzáadásának hatására, mint a gyanta mátrix esetében. A legkisebb érték a 4% P RDP-t tartalmazó mintánál tapasztalható, ugyanolyan okból, mint a mátrix mintáknál.

3.4. TERMIKUS STABILITÁS

A foszfortartalmú égésgátlók termikus stabilitásra gyakorolt hatását termogravimetriai analízissel (TGA) vizsgáltuk. A 4. táblázatban az 5 és az 50%-os tömegcsökkenéshez tartozó hőmérsékleteket ($T_{5\%}$, $T_{50\%}$), a maximális bomlási sebességet és az ahhoz tartozó hőmérsékletet (dTG_{max} , $T_{dTG_{\text{max}}}$), valamint a visszamaradó tömeget tüntettük fel.

A kapott értékekből megállapítható, hogy a referencia és az APP-vel égésgátló minta termikus bomlása magasabb hőmérsékleten indul meg, a bomlás nagy sebességgel megy végbe. Az RDP-t tartalmazó minták alacsonyabb hőmérsékleten kezdenek bomlani, a bomlási sebesség jóval alacsonyabb, mint a tisztán APP-t tartalmazó vagy a referencia mintánál.

4. táblázat.
A TGA vizsgálat eredményei

Gyanta minták	$T_{5\%}$ [°C]	$T_{50\%}$ [°C]	dTG_{max} [tömeg%/°C]	$T_{dTG_{max}}$ [°C]	Maradék tömeg [%]
GER referencia	304	330	7,2	305	2,1
GER 4% P APP	297	334	4,2	300	12,7
GER 4% P RDP	241	317	1,1	285	14,1
GER 2% P APP + 2% P RDP	269	328	1,0	284	20,3

Nem meglepő, hogy a visszamaradó tömeg az égésgátlót nem tartalmazó referencia minta esetében a legkisebb. A legnagyobb visszamaradó tömeg a kétféle égésgátlót együttesen tartalmazó mintánál tapasztalható. A viszonylag magas bomlási hőmérséklet, az alacsony bomlási sebesség és a nagy visszamaradó tömeg miatt feltételezhetően a kombinált égésgátlórendszer a legkedvezőbb.

3.4. OXIGÉNINDEX ÉS UL-94 VIZSGÁLAT

A referencia és az égésgátló minták oxigénindexét és UL-94 besorolását az 5. táblázat tartalmazza. A foszfortartalmú égésgátlók hozzáadásának hatására a gyanta oxigénindexe növekszik, ami kedvező hatást mutat a minta égéssel szembeni stabilitására. Meg kell ugyanakkor jegyezni, hogy a tisztán APP-t tartalmazó minta esetében nem sikerült jobb UL-94 besorolást elérni. 4% P RDP-vel már sikerült javítani a gyanta éghetőséggel szembeni tulajdonságait, de a szabvány szerinti V-0 önkioltó fokozat eléréséhez a kétféle égésgátló együttes alkalmazása szükséges. Az önkioltó tulajdonsághoz nagy foszfortartalomra van szükség (akár 5% P felett), de a kombinált rendszer esetében elég 4% P tartalomnak megfelelő égésgátló használata. Az UL-94 eredmények alapján az APP és az RDP együttes alkalmazásának szinergikus hatása van.

Korábbi vizsgálati eredmények megmutatták, hogy más epoxigyanták esetében általában 2–3% P tartalomnak megfelelő égésgátló hozzáadása is elegendő a V-0 besorolás eléréséhez [6]. Eredményeink alapján megállapítható, hogy ennek a kis viszkozitású gyantának ilyen módon nehezebb az égésgátlása: megfelelő égésgátló vagy égésgátlórendszer nagyobb mennyiségben történő alkalmazása szükséges.

5. táblázat.

Az oxigénindex és az UL-94 vizsgálat eredményei

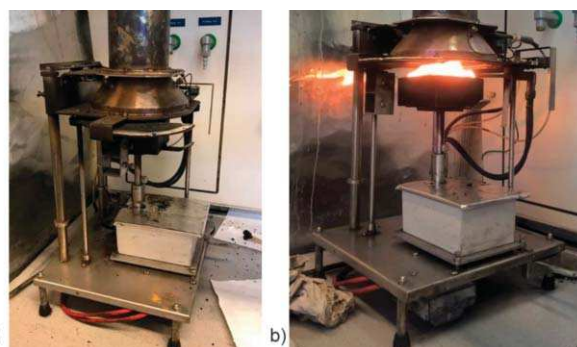
Gyanta minták	LOI [V/V%]	UL-94
GER referencia	22	HB
GER 4% P APP	27	HB
GER 4% P RDP	29	V-1
GER 2% P APP + 2% P RDP	28	V-0

3.3. MASS LOSS KALORIMETRIA

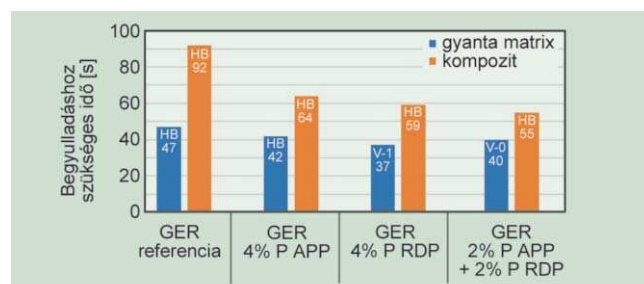
A minták meggyújthatóságára jellemző oxigénindex és UL-94 vizsgálatokat követően az égési folyamatot jellemző mass loss kalorimetriás (MLC) vizsgálatokra került sor (6. ábra). A

gyanták MLC vizsgálatának eredményeit a 6. táblázat tartalmazza, a kompozit mérése során kapott eredmények a 7. táblázatban láthatók. A könnyebb értékelhetőség érdekében a gyanta mátrix és a kompozit minták begyulladásához szükséges idejét, valamint a maximális kibocsátott hőmennyiséget a 7. és 8. ábrákon hasonlítottuk össze (az ábrákon feltüntettük az egyes mintákhoz tartozó UL-94 szerinti besorolást is). A 7. ábrán látható, hogy a begyulladásához szükséges idő (*Time to Ignition, TTI*) rövidebb, amennyiben égésgátlót adunk a gyantához. Ez a tendencia a kompozit minták esetében is megfigyelhető, ugyanakkor a kompozitok begyulladásához lényegesen több idő szükséges, mint a gyanta mátrix esetében, ami azzal magyarázható, hogy a kompozitban arányaiban kevesebb éghető anyag van. Ez utóbbi megállapítás igazolást nyer, ha a 6. és 7. táblázatban összevetjük a gyanták és a kompozitok égetése után visszamaradt tömeget (a készített kompozit minták közel 60% szénzsálat tartalmaztak).

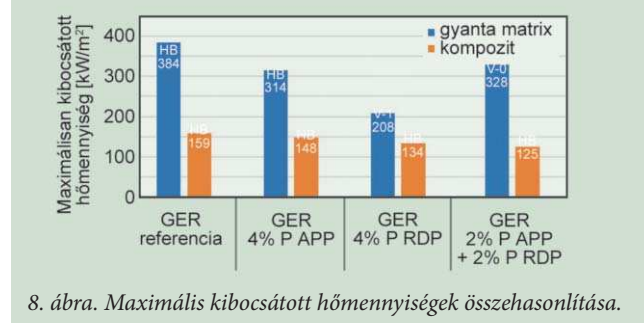
A begyulladásához szükséges idő csökkenésének magyarázata az égésgátlók hatásmechanizmusában keresendő. Az APP alapvetően szilárd fázisban hat, magas hőmérsékleten



6. ábra. a) MLC mérőberendezés, b) minta MLC vizsgálat közben.



7. ábra. A begyulladásához szükséges idők összehasonlítása.



8. ábra. Maximális kibocsátott hőmennyiségek összehasonlítása.

6. táblázat.
Gyanta próbatetek MLC vizsgálatának eredményei

Gyanta minták	Begyulladás idő [s]	Hőkibocsátás maximális értéke [kW/m ²]	Hőkibocsátási maximum ideje [s]	Teljes kibocsátott hőmennyiség [MJ/m ²]	Maradék tömege [%]
GER referencia	47	384	195	41,3	9,6
GER 4% P APP	42	314	189	31,6	17,3
GER 4% P RDP	37	208	247	32,9	17,8
GER 2% P APP + 2% P RDP	40	328	76	16,6	51,2

7. táblázat.
Kompozit próbatetek MLC vizsgálatának eredményei

Gyanta minták	Begyulladás idő [s]	Hőkibocsátás maximális értéke [kW/m ²]	Hőkibocsátási maximum ideje [s]	Teljes kibocsátott hőmennyiség [MJ/m ²]	Maradék tömege [%]
GER referencia	92	159	242	19,2	34,4
GER 4% P APP	64	148	179	14,9	65,0
GER 4% P RDP	59	134	160	12,8	64,4
GER 2% P APP + 2% P RDP	55	125	158	11,9	66,7

intumeszcens égésgátlóként viselkedik, porózus, habos szenes réteget alakít ki a felületen, ami megvédi a mintát a további égéstől, hősugárzástól, valamint nem engedi az éghető gázokat az égéstérbe távozni [7, 8]. Az RDP ezzel szemben gázfázisban ható égésgátló, ami inkább a termikus bomlás alacsony hőmérsékletű szakaszában hat. Ezek a vegyületek egyidejűleg fejtenek ki fizikai és kémiai hatást. A habos védőréteg ugyanis megakadályozza az illékony komponensek gázfázisba történő távozását és a hőtranszportot a polimer irányába, míg a megváltozott degradációs mechanizmus miatt a polimer mátrix kisebb része bomlik illékony vegyületekre, inkább elszenesedik [7, 8]. Az APP hatásmechanizmusából adódóan a szenes védőréteg kialakulásáig lehetőség van a nagy hőkibocsátású égésre, ami a hőkibocsátás maximális kibocsátott értékeiben is megmutatkozik. A kompozit minták esetében a hőkibocsátás maximuma a referenciához képest nem változik jelentősen, amit feltételezhetően azzal lehet magyarázni, hogy a szénzál erősítőszervezet gátolja a szilárd fázisú égésgátlási mechanizmust.

3.4. MECHANIKAI VIZSGÁLATOK

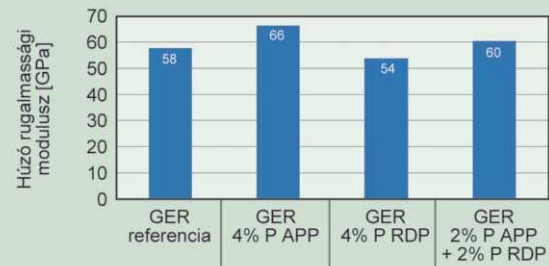
Szakítóvizsgálat

A 9–11. ábrákon a referencia és az égésgátló kompozit minták szakítóvizsgálatából kapott húzó rugalmassági modulusz, szakítószilárdság és szakadási nyúlás értékeket tüntettük fel. Az égésgátló kompozitok húzó rugalmassági modulusza a referencia mintához képest alig tér el: 4% P APP tartalom növeli, míg 4% P RDP tartalom kis mértékben csökkenti a moduluszt. Utóbbi a korábban már említett T_g csökkentő hatással magyarázható. A kombinált égésgátló rendszer nem befolyásolja különösebben a moduluszt. A szakítószilárdság a tisztán APP-t tartalmazó kompozitnál jelentősen növekedett a referenciához képest, miközben a szakadási nyúlása 0,2%-ot csökkent. A 4% P APP tartalom modulusz-, valamint szakítószilárdság-növelő tulajdonsága erősítő hatást feltételez. A folyékony halmazállapotú

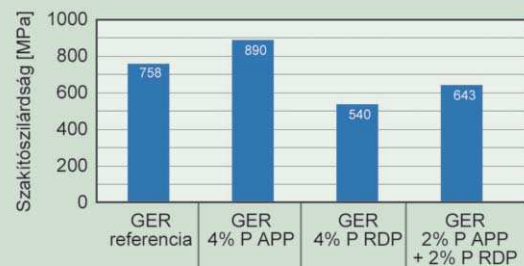
RDP hozzáadására a kompozit mechanikai tulajdonságai húzó igénybevételnél romlanak a referenciához képest (10. ábra), ami a kompozit későbbi, szerkezeti elemként történő felhasználását megnehezíti.

Hárompontos hajlítás

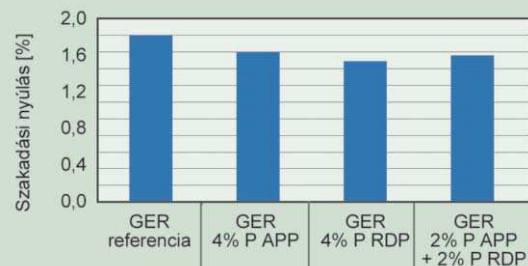
A kompozitok hajlító rugalmassági modulusza, valamint hajlítószilárdsága látható a 12. és 13. ábrákon. Mindkét tulajdonság változása a 4% P RDP-t tartalmazó mintánál a legjelentősebb, ami az RDP már említett lágyító hatására vezethető vissza. Az APP és az RDP együttes alkalmazásának szinergikus hatása a hajlítóvizsgálat során kapott eredményekben is megmutatkozik. Míg a hajlító rugalmassági modulusz a 4% P APP mintánál a referenciához képest nem változott, a 4% P RDP esetében pedig csökkent, a kombinált égésgátlórendszerrel tartalmazó mintánál



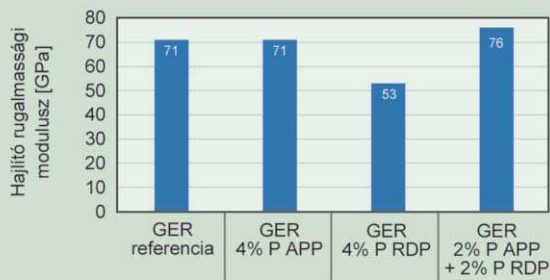
9. ábra. Kompozitok húzó rugalmassági modulusza.



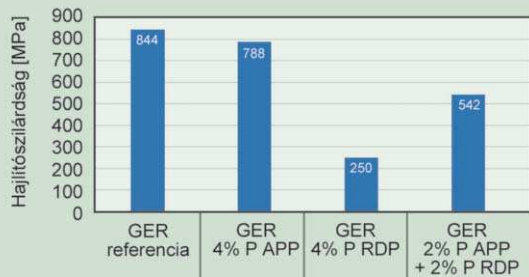
10. ábra. Kompozitok szakítószilárdsága.



11. ábra. Kompozitok szakadási nyúlása.



12. ábra. Kompozit minták hajlító rugalmassági modulusza.

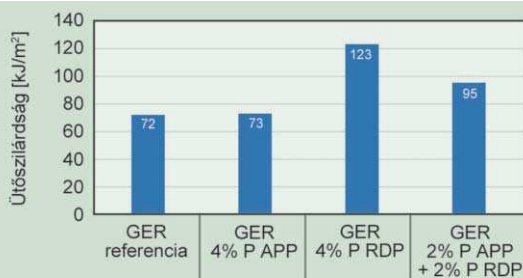


13. ábra. Kompozit minták hajlítószilárdsága.

a hajlító rugalmassági modulusz növekedett a referenciához képest. A tisztán APP égésgátlót tartalmazó kompozit hajlítószilárdsága csak kis mértékben tér el a referenciától, míg az RDP-nél ez az eltérés jelentős. A vegyes minta hajlítószilárdságának értéke a kettő között van.

Törési jellemzők

A Charpy-féle ütvehajlító vizsgálat során mért ütőszilárdság értékeket a 14. ábrán tüntettük fel. A legnagyobb ütőszilárdság értéket a 4% P RDP-t tartalmazó kompozitnál tapasztaltuk. A 4% P APP-t tartalmazó minta ütőszilárdsága a referenciához közeli, a 2% P APP-t és 2% P RDP-t együttesen tartalmazó kompozit ütőszilárdsága meghaladja a referencia mintáét, de nem éri el a tisztán RDP-t tartalmazó kompozit ütőszilárdságát.



14. ábra. Kompozit minták ütőszilárdsága.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A potenciálisan megújuló nyersanyagforrásból is előállítható, glicerín alapú epoxigyanta (glicerín triglicidil étere, GER) viszkozitását tekintve alkalmas injektálásos technológiákhoz (RTM, VARTM), bár amennyiben a gyantához égésgátló adalékot adunk, az injektálhatóság feltétele csak magasabb hőmérsékleten (40°C felett) teljesül maradéktalanul. Az injektálási

hőmérséklet emelésének a gyanta térhálósodása szab határt. A munkánk során alkalmazott ammónium-polifoszfát (APP) és rezorcín bisz(difenil-foszfát) (RDP) égésgátlók csökkentik az üvegesedési hőmérsékletet, de növelik a gyanta hőstabilitását. A égésgátlók adagolásának hatására a gyanta éghetősége csökken, az oxigénindex növekszik, ugyanakkor a szabványos UL-94 vizsgálat során megállapítást nyert, hogy a V-0 önkioltó fokozat elérése ennél a glicerín alapú gyantánál problémákba ütközik. V-0 fokozatot egyedül a szilárd fázisban ható APP-t és a főként gáz fázisban ható RDP-t együttesen tartalmazó mátrix esetében sikerült elérni, azaz ennél a gyantánál a két égésgátló szinergikus kombinációja a legcélravezetőbb. Kompozitok esetében nem sikerült V-0 minősítést elérni, aminek lehetséges oka, hogy a kompozitban lévő szén-szál erősítő szerkezet gátolja a szilárd fázisú égésgátlási mechanizmust. A mass loss kalorimetriás eredmények alapján az égésgátlót tartalmazó minták begyulladásához mind a gyanta mátrix, mind a kompozit esetében rövidebb idő szükséges, mint a referencia gyanta, illetve kompozit esetében, aminek a magyarázata az égésgátlók hatásmechanizmusában keresendő. Az arányaiban kevesebb éghető anyagot tartalmazó kompozitok begyulladásához ugyanakkor több idő szükséges, és a hőkibocsátás maximális értéke is kisebb, mint a mátrix mintáknál. A kompozitok mechanikai tulajdonságai az alkalmazás szempontjából kedvezőtlenül alakulnak, valamint az üvegesedési hőmérséklet nagymértékű csökkenése alkalmatlanná teszi ezeket a kompozitokat szerkezeti elemként történő alkalmazásra, inkább beltéri burkolóelemként lehet a későbbiekben használni, ahol alkatrészként főleg hajlító vagy ütvehajlító igénybevételnek lehetnek kitéve.

A kutatás a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alap finanszírozásával valósult meg (OTKA K120592, NVKP_16-1-2016-0046). Toldy Andrea köszöni a Magyar Tudományos Akadémia Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatását.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Czvikovszky, T.; Nagy, P.; Gaál, J.: A polimertechnika alapjai, Kempelen Farkas Hallgatói Információs Központ (2007).
- [2] Pukánszky, B.: Polimer keverékek és kompozitok, Egyetemi jegyzet, BME VBK FKAT MGL (2016).
- [3] Laurenzi, S., Marchetti, M.: InTech-Advanced Composite Materials by Resin Transfer Molding for Aerospace Applications, Chapter 10 (2012).
- [4] 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*, 10, 467 (2017).
- [5] Hammerton, I. (ed.): Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins, Springer Science+Business Media, B.V., ISBN 978-94-010-4577-3.
- [6] Hergenrother, P. M.; Thompson, C. M.; Smith, Jr. J. G.; Connell, J. W.; Hinkley, J. A.; Lyon, R. E.; Moulton, R.: Flame retardant aircraft epoxy resins containing phosphorus, *Polymer*, 46, 5012–5024 (2005).
- [7] Pukánszky, B.: Polimerek adalékanyagai, Egyetemi jegyzet, BME VBK FKAT MGL.
- [8] Mouritz, A. P.; Mathys, Z.: Post-fire mechanical properties of glass-reinforced polyester composites, *Composites Science and Technology*, 61, 475–490 (2001).