

# RDP égésgátló adalékanyaggal ellátott epoxigyanta mátrixú hibrid-nanokompozitok éghetőségi vizsgálata

Dr. Szebényi Gábor\*, Tóth Levente Ferenc\*\*

*Hagyományos szén-szál/szén nanoszál/szén nanocső erősítésű, epoxigyanta mátrixú, égésgátló hibrid kompozitok éghetőségi vizsgálatához a szén nanoszálakat poli(akril-nitril) prekursorból, elektromos szálképzéssel magunk készítettük el. Viszonyításként hagyományos (UD) szén-szál erősítésű epoxi mátrixú kompozit, illetve erősítőanyagot nem tartalmazó mintát használtunk. Bizonyos próbatetek esetében a mátrixanyaghoz 0,3 m/m% nanocsövet kevertünk, és/vagy a hagyományos szén-szálrétegek közé nanocsöveket tartalmazó/vagy nem tartalmazó szén nanoszálrétegeket helyeztünk. Összehasonlítottuk a minták UL94 és LOI vizsgálati adatait.*

## 1. Bevezetés

Változatosságuknak köszönhetően a hibrid kompozitok manapság egyre elterjedtebbek. Ennek egyik fő oka, hogy a többféle erősítő- és/vagy mátrixanyag használatával – megfelelő társítás esetén – mindegyik alkotó előnyös tulajdonsága egymást erősítve is megjelenhet, és az ilyen társított anyagoknak rengeteg kombinációját lehet elkészíteni a felhasználás feltételeitől függően.

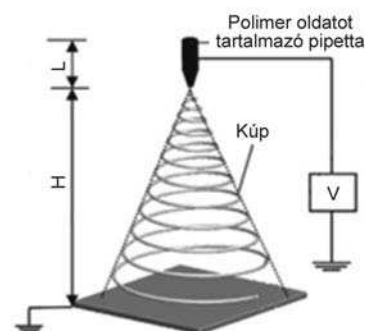
A nano-erősítőanyagokat tekintve figyelemre méltó a szén nanorészecskék rendkívüli rugalmassága, hajlékonysága, nagy szakítószilárdsága, hőstabilitása és jó elektromos tulajdonságai [1]. Ha ezeket a részecskéket egyéb alkotókkal társítjuk – hibrid nanokompozitokat létrehozva – akkor újabb lehetőségek állnak rendelkezésünkre az egyre növekvő piaci igények kielégítésére.

A szén nanocsövekhez könnyen hozzá lehet jutni, számos cég foglalkozik gyártással, de a szén nanoszál rétegek esetében ugyanez már nem mondható el, ezek előállítására még kutatási fázisban van, ezért érdemes erre részletesebben is kitérni. A poli(akril-nitril) alapanyagú szén nanoszál

rétegek gyártásának három fő lépése – a hagyományos szén-szálgyártáshoz hasonlóan – a szálképzés, a stabilizálás és a karbonizálás. Nanoszál gyártás esetében elterjedt szálképző eljárás az elektrosztatikus szálképzés (angol nevén electrospinning), amellyel – elektrosztatikus erők segítségével – folyamatos szálakat lehet előállítani a 10 nm–1  $\mu$ m közötti átmérő tartományban [2–4].

Az elektrosztatikus szálképzés bemutatását BAJI és munkatársai által alkalmazott technológia ismertetésével érdemes kezdeni. Ennek lényege, hogy a bevezetett magasfeszültség a polimer oldatot olyan ultrafinom szálakká alakítja át, amelyeknek az átmérője nanométeres nagyságrendbe esik. A berendezéshez szükséges egy polimer oldatot tartalmazó pipetta, vagy fecskendő, egy feszültségforrás, valamint egy földelt, vezetőképes ernyő, ami felfogja és összegyűjti a létrehozott szálakat. Az előbb említett fecskendő tűje, mint egy elektróda, elektromosan feltölti a polimer oldatot, míg az ezzel ellentétes elektróda a szálgyűjtőhöz van csatlakoztatva [4].

Az 1. ábra szemlélteti a berendezés vázlatát, ahol  $L$  a pipetta hossza,  $H$  a csúcs és



1. ábra. Elektromos szálképző berendezés vázlatja [4]

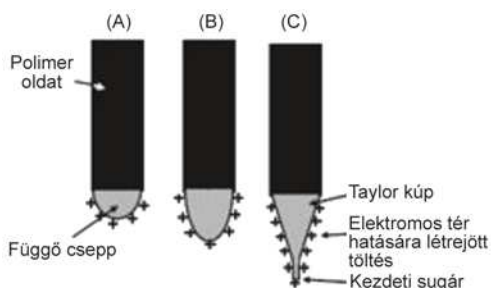
a gyűjtő közötti távolság,  $V$  pedig a feszültségforrást szimbolizálja. A polimer oldatot tartalmazó sugár a pipetta csúcsából kiindulva tölcser alakú pályán halad végig, egészen addig, amíg a szálgyűjtőre fel nem tapad szál formájában. A szálak orientációja véletlenszerű, nem mutat rendezettséget [4].

A nagy térerősségű elektrosztatikus tér hatására az oldat – ami az elektródának köszönhetően töltéssel rendelkezik – a földelt fém gyűjtőlemez felé gyorsul. Kis elektrosztatikus térerő esetén, az oldat felületi feszültségének köszönhetően, a pipetta csúcsán megjelenő csepp nem fog leesni.

\*Egyetemi adjunktus, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Polimertechnika Tanszék

\*\*Gépészmérnök, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Polimertechnika Tanszék, [levente8912@gmail.com](mailto:levente8912@gmail.com)

## RDP égésgátló adalékanyaggal ellátott epoxigyanta éghetőségi vizsgálata



**2. ábra.** Taylor-kúp kialakulásának illusztrációja (A) Az elektromos tér felületi töltést hoz létre a polimer oldatban. (B) A függő csepp nyúlása, (C) a töltések közt kialakuló taszítás hatására a függő csepp Taylor-kúp formáját veszi fel. A kútból egy apró folyadékszál kezd el növekedni [4]

Ahogy az elektromos térerősség növekszik, a folyadék felszínén létrejövő feszültségek taszítani fogják egymást, és ezzel nyírófeszültséget hoznak létre. Ezek a taszító erők a felületi feszültséggel ellentétes irányban hatnak, aminek eredményeképpen a függő csepp kúp formájúra fog nyúlni, ez a felület jelenti a kezdeti állapotot. Az ún. Taylor-kúp létrejöttét a 2. ábra szemlélteti. Amikor a feszültség eléri a kritikus értéket, az erők egyensúlya megszűnik, és egy töltött sugár kiáramlik a kúpformájú csepp csúcsából, és tölcser alakú pályán halad végig. A kialakult sugár átmérője – a hossz növekedése mellett – csökken egészen addig, amíg lerakódik a szálgyűjtőre [4].

Miután megtörtént a PAN szálak előállítása elektrosztatikus szálképzéssel, a stabilizálás következik levegő atmoszférában, végezetül nitrogén atmoszférában kell karbonizálni a félkész szálakat. Az elkészült szénszálak mechanikai tulajdonságai a prekursor anyagától, valamint a stabilizálás és a karbonizálás paramétereitől függenek.

A stabilizálás lépése nélkülözhetetlen a megfelelő minőségű szénszálak előállításához. Ennek folyamán 250–280°C-on hőkezelik a szálakat. Az ekkor lejátszódó kémiai reakciók hatására egy termikus szempontból stabilabb szerkezet alakul ki, ennek köszönhetően a nanoszálak nem olvadnak meg, nem tapadnak egybe a karbonizáció hatására. Ennek oka, hogy a stabilizációkor lejátszódó ciklizáció, dehidrogenizáció és kettős kötések létrejötté miatt a molekulák között úgynevezett ciklizált gyűrűs, vagy más néven létrapolimer szerkezet alakul ki, amely igen ellenálló a magas hőmérséklettel szemben. Az utána következő karbonizálás hőmérséklettartománya 800–3000°C közötti [5, 6].

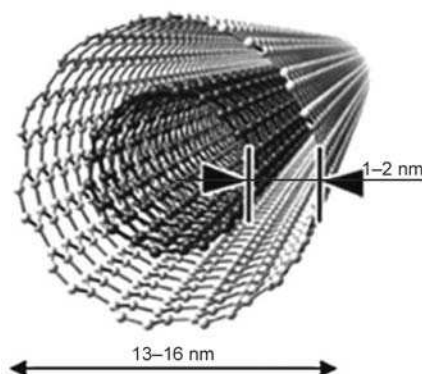
## 2. Kísérleti rész

### 2.1. Felhasznált anyagok

A kompozit minták mátrixanyagának MR-3012 típusú epoxi gyantát választottunk, amelyhez MH-3111 térhálósítószerrel kevertünk 100:116 tömegarányban. Az epoxi gyanta mátrixanyagot a későbbiekben E-vel jelöljük.

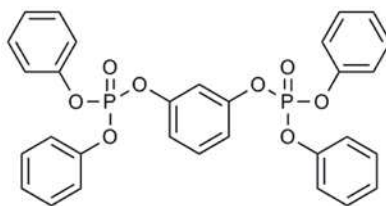
Erősítőanyagként ZOLTEK Panex 35 UD300 típusú unidirekcionális fektetett kelmét alkalmaztunk, ezt nevezzük a továbbiakban hagyományos erősítésnek, és H-val jelöljük. Nanoerősítésként BAYTUBES C 150 HP típusú többfalú szén nanocsövet

(3. ábra) és szén nanoszálrétegeket választottunk (rendre C-vel és S-sel jelölve). A szén nanoszál rétegeket magunk állítottuk elő elektrosztatikus szálképzés, stabilizálás, majd karbonizálás útján. A nanoszálak alapanyaga poli(akril-nitril), amit dimetil-formamidban oldottunk fel. Bizonyos minták esetében a szén nanoszál rétegek alapanyagához szén nanocsöveket is hozzáadtunk, amennyiben a szén nanoszálak nem tartalmaznak nanocsövet azt 0-val jelöljük [7].



**3. ábra.** Többfalú szén nanocsövek [8]

Égésgátlóként 10,8 m/m% foszfortartalmú REOFOS RDP (rezorcin bisz(difenilfoszfát)) folyékony halmazállapotú foszfátészter típusú adalékanyagot alkalmaztunk (4. ábra). Az egyes mintákhoz annyi égésgátlót tettünk, hogy 3 m/m% foszfor tartal-



**4. ábra.** Az RDP szerkezeti képlete [9]

mat biztosítsunk. Ez az RDP 10,8 m/m%-os foszfortartalmát tekintve 21,6 m/m% adalékanyagot jelent [9]. Jelölése F.

### 2.2. Mintakészítés

#### 2.2.1. Szén nanoszál rétegek előállításának folyamata

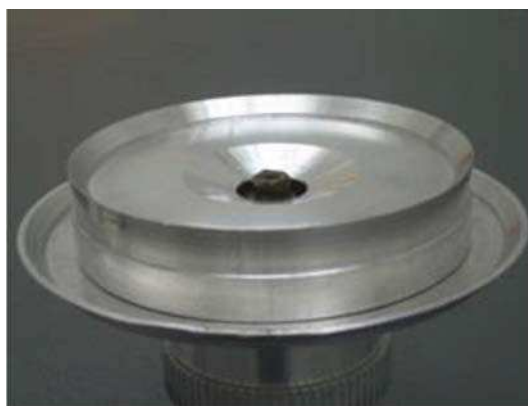
Korábbi tanszéki fejlesztések [10] eredményeként a nanoszál rétegeket magunk állítottuk elő. Alapanyagként 12 m/m%-os dimetil-formamidos oldatot készítettünk, amely a PAN-ra vonatkoztatva 2 m/m% nanocsövet tartalmaz adott minták esetében. A nanocsövek egyenletes eloszlását és az agglomerátumok méretének minimalizálását ultrahangos keverőkészülékkel (BANDELIN ELECTRONIC UW 2200) biztosítottuk.

Az elkészített oldatból a nanoszálak előállításához egy – korábban a BME POLIMERTECHNIKA TANSZÉKEN kifejlesztett és szabadalmaztatott [10] – elektrosztatikus szálképző berendezést használtunk, amelynek alapját egy elektromos motorral hajtott forgó fej adja. Ebbe a fejbe egy elektromos szempontból szigetelt csövön keresztül érkezik a PAN oldat egy fecskendőből, amit adagoló készülékben helyezünk el. A hengersizmetrikus, külső átmérőjénél peremmel rendelkező fejre hasonló méretű fedél illeszthető, így az érkező oldat csak a perem és a tányér közötti résen tud kiáramlani (5. ábra). Tápegység segítségével két elektróda között elektrosztatikus teret tudunk létrehozni, az egyik elektróda a fej fölé elhelyezett állítható magasságú fémlap, míg a másik maga a fej, ezek között – a tápegység kivezetéseit hozzájuk kötve – elektrosztatikus tér alakul ki. Ennek köszönhetően a résen kiáramló oldat tölcser alakú pályán végighaladva a fémlapra indul meg. A fémlap elé elhelyezett polipropilén szövetre csapódik le az elektromos tér hatására az oldat nanoszál formájában, mielőtt a fémlaphoz érne. A polipropilén hordozó textilívia két oldalról egy-egy hengerre van felcsavarva. Az egyik hengerrel lehet adagolni a szövetet, a másikra pedig a már nanoszál réteget tartalmazó anyag tekercselhető. Ez a megoldás biztosítja a folyamatos szálképzés lehetőségét. A két forgó henger sebessége elektromos motorral állítható.

A bemutatott berendezéssel 35 ml/h adagolási sebességgel áramoltatott oldatot, 55 kV feszültségű elektromos térbe juttattuk. A fej és a gyűjtőlemez közötti távolság 20 cm, ami kb. 2,5 kV/cm töltéssűrűséget jelent.

Az eljárással olyan nanoszálrétegeket

## RDP égésgátló adalékanyaggal ellátott epoxigyanta éghetőségi vizsgálata

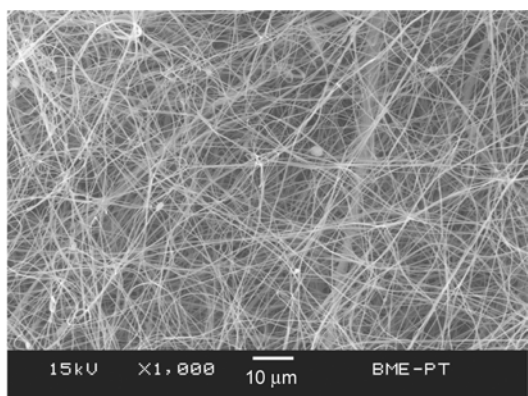


a)



b)

5. ábra. Elektrosztatikus szálképző berendezés peremes feje fedél nélkül (a) és fedéllel (b)



6. ábra. PAN nanoszálakról készített SEM kép

(6. ábra) lehet gyártani, amelyben a nanoszálak folytonosak, nem rendelkeznek kitüntetett iránnyal, tehát elhelyezkedésük véletlenszerű.

Az alapanyag, majd a nanoszál előállítása után a stabilizálást 280°C-on, 17 percig, levegő atmoszférán hajtottuk végre NABERTHERM L9/11/C6 típusú laboratóriumi kemencében.

Utolsó lépés a nitrogén atmoszférában történő karbonizálás, ami BTU ENGINEERING alagútkelemben történt. A kemence négy elszigetelt fűtőzónából áll, mindegyik hőmérséklete beállítható. A kemence teljes hosszán futószalag halad végig, a stabilizált mintákat erre kell elhelyezni. A szalag

haladási irányával megegyezően a fűtőzónákat a következő hőmérsékletekre állítottuk: 200, 650, 830 és 200°C. A szalag áthaladási ideje 25 perc, ami azt jelenti, hogy ennyi ideig tartott a minták karbonizálása.

### 2.2.2. Vákuumzsákos technológia

A kompozit mintákat vákuumzsákos technológiával készítettük, amelynek lényege, hogy a kelme rétegeket egyesével átimpregnáljuk gyantával, majd egymásra fektetjük. A letépfő szövettel és gyanta elvezetővel ellátott mintát vákuumzsákba helyezünk, amelyet légmentesen leszigetelünk, és vákuumszivattyúval megszívunk. A vákuum a gyantában levő légbuborékok mennyiségét csökkenti, valamint a rétegeket egymáshoz préseli, ezáltal javul a rétegek közötti adhézió.

## 2.3. Vizsgálati módszerek

### 2.3.1. UL 94 éghetőségi vizsgálat

A vizsgálat két részből áll, először egy 120 mm-es próbatestet vízszintesen fogunk be. A szabad végénél 45°-os szögben Bunsen-égővel 30 másodpercig gyújtjuk, ha a láng eléri az első, illetve a tőle

80 mm-re levő második jelet, akkor kiszámítható a lángterjedés sebessége. Abban az esetben, ha nem éri el a második jelölést, függőleges helyzetben kell a próbatestet megvizsgálni. Ekkor alulról 10 másodpercig 45°-ban gyújtjuk a darabot, ha nem gyullad meg a minta, akkor még egyszer ennyi ideig láng alá helyez-

ük. A mérések alapján a próbatesteket különböző éghetőségi kategóriákba soroljuk, amelyek a HB < V-2 < V-1 < V-0 irányban javulnak.

### 2.3.2. Limitált Oxigén Index (LOI) vizsgálat

Ezzel az eljárással azt vizsgáljuk, hogy O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gázelegyenben mi az a legkisebb oxigén koncentráció, amikor a minta tetején meggyújtott láng folyamatosan képes égni. Ha a levegő 21 V/V%-os értékénél kisebb lesz az adott anyag oxigén indexe, akkor az könnyen éghetőnek tekinthető. A mérések a MÜKI OXINDEX berendezésén készültek.

## 3. Kísérleti eredmények és értékelésük

Mindkét égésgátlással kapcsolatos vizsgálatot nyolcféle mintán végeztük el, referenciaként töltetlen, szálerősítés nélküli epoxigyantát, és ennek nanocsöves változatát is vizsgáltuk. A további hat típus mindegyike nyolc réteg unidirekcionális szén nanocsöves erősítést is tartalmaz. Azoknál a mintáknál, amelyeknek a mátrixába szén nanocsöveket is kevertünk, a koncentráció minden esetben 0,3 m/m% volt. A minták 3 m/m% foszfort tartalmaznak. Szén nanocsöves rétegekkel megerősített próbatestek esetében a nanocsöves rétegek a hagyományos (UD) rétegek közé, és a próbatestek

1. táblázat. A vizsgálatokhoz felhasznált minták

Minta típusa	Kompozit alkotói
EF	epoxi + folyadék (RDP) égésgátló
ECF	epoxi + szén nanocső+ folyadék (RDP) égésgátló
EHF	epoxi + hagyományos szén szál (UD) + folyadék (RDP) égésgátló
EHCF	epoxi + hagyományos szén szál (UD) + szén nanocső+ folyadék (RDP) égésgátló
EHSF	epoxi + hagyományos szén szál (UD) + szén nanoszál szén nanocsővel + folyadék (RDP) égésgátló
EHS0F	epoxi + hagyományos szén szál (UD) + szén nanoszál nanocső nélkül + folyadék (RDP) égésgátló
EHCSF	epoxi + hagyományos szén szál (UD) + szén nanocső + szén nanoszál szén nanocsővel + folyadék (RDP) égésgátló
EHCS0F	epoxi + hagyományos szén szál (UD) + szén nanocső + szén nanoszál nanocső nélkül + folyadék (RDP) égésgátló

## RDP égésgátló adalékanyaggal ellátott epoxigyanta éghetőségi vizsgálata

alsó és felső felületére lettek elhelyezve, tehát egy minta összesen 9 réteg szén nanoszálaspaplant tartalmazott. Az elkészített mintákat az 1. táblázat szemlélteti.

### 3.1. UL 94 éghetőségi vizsgálat

A vízszintes vizsgálatok során a második jel előtt kialudt a láng, tehát a besorolás megállapításához függőleges vizsgálatokra volt szükség, ezek eredményeit a 2. táblázat szemlélteti.

2. táblázat. UL94 és LOI vizsgálat eredményei

Minta jele	UL 94 fokozat	Oxigén index [V/V%]
EF	HB	32
ECF	HB	33
EHF	HB	42
EHCF	HB	42
EHSF	V-1	39
EHS0F	V-1	40
EHCSF	V-0	39
EHCS0F	V-0	39

Az EHF HB besorolást ért csak el, viszont figyelemre méltó, hogy ennek a mintának a nanoszálás változatai jobb besorolást kaptak. Az EHSF és EHS0F típusú próbatest V-1 lett függetlenül attól, hogy a nanoszál tartalmazott-e nanocsövet, míg az EHCSF és EHCS0F típusú minta már V-0 minősítésű lett.

Mind a nyolc minta előnye viszont, hogy az alattuk elhelyezett vattát nem gyújtották meg, nem csöpögve égnék.

Ezek alapján kimondható, hogy az RDP típusú égésgátlóval ellátott nanocsöveket és nanoszálakat is tartalmazó minták, UL 94-es besorolás alapján, égésgátlási szempontból megfelelőek, V-0 besorolást szereztek.

### 3.2. Limitált Oxigén Index (LOI) vizsgálat

A minták mérési eredményeit a 2. táblázat foglalja össze. Hagyományos szénszálakat is tartalmazó mintákhoz különböző nanoerősítéseket adagolva nem változik jelentősen az oxigénindex, mindegyik 39–42 V/V% közé esett. A várt módon jelentősebb különbséget lehetett felfedezni a hagyományos szénszálakat tartalmazó, illetve nem tartalmazó minták között, a hagyományos szénszálerősítést tartalmazók javára.

## 4. Összefoglalás

Égésgátló, szénszál/szén nanocső/szén nanoszál erősítésű kompozitokat készítettünk rezorcin bisz(difenilfoszfát) (RDP) égésgátló alkalmazásával. A nanoszál rétegeket magunk állítottuk elő PAN prekursorból elektrosztatikus szálképzés, stabilizálás és karbonizálás útján.

A mérési eredmények szerint az RDP égésgátló és nanoszál, nanocső között szinergizmus figyelhető meg, ugyanis az RDP tartalmú próbatestek UL94 besorolása HB-ről V-1-re javult nanoszálak alkalmazásakor, nanocső és nanoszál együttes jelenlétékor pedig V-0 kategóriát ért el. Oxigén indexük a hagyományos szénszálakat is tartalmazó minták esetében 39–42 V/V% közé esik, ami jelentősen csökkent gyújthatóságra utal.

*A cikk a Magyar Tudományos Akadémia Bolyai János Kutatási Ösztöndíj Támogatásával készült. A szerzők köszönettel tartoznak dr. Molnár Kolosnak és dr. Toldy Andreának – a BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM, POLIMERTECHNIKA TANSZÉK munkatársainak – valamint Szolnoki Beátának, a BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM, SZERVES KÉMIA ÉS TECHNOLÓGIA TANSZÉK munkatársának, a kutatómunka során nyújtott segítségükért. A kutatást az ORSZÁGOS TUDOMÁNYOS KUTATÁSI ALAPPROGRAMOK (OTKA K100949) támogatta.*

### Irodalomjegyzék

- [1] Hembram, K. P. S. S.; Rao, G. M.: Structural and surface features of multiwall carbon nanotube. *Applied Surface Science*, **257**, 5503–5507 (2011).
- [2] Shu-ying, G.U.; Qi-lin, W. U.; Jie, R. E. N.: Preparation and surface structures of carbon nanofibers produced from electrospun PAN precursors. *New Carbon Materials*, **23** (2), 171–176 (2008).
- [3] Nataraj, S. K.; Yang, K. S.; Aminabhavi, T. M.: Polyacrylonitrile-based nanofibers – A state-of-the-art review. *Progress in Polymer Science*, **37**, 487–513 (2012).
- [4] Baji, A.; Mai, Y-W.; Wong, S-C., Abtahi, M.; Chen P.: Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Composites Science and Technology*, **70**, 703–718 (2010).
- [5] Wang, M.; Wu, Q.; Li, K.; Wu, Y.; Liu, H.: Optimization of stabilization conditions for electrospun polyacrylonitrile nanofibers. *Polymer Degradation and Stability*, **97**, 1511–1519 (2012).

- [6] Ko, T-H.; Day, T-C.; Perng, J-A.: The characterization of PAN-based carbon fibers developed by two-stage continuous carbonization. *Carbon*, **31**, 765–771 (1993).
- [7] Molnár, K.; Szabéenyi, G.; Szolnoki, B.; Marosi, Gy.; Vas, L. M.; Toldy, A.: Enhanced conductivity composites for aircraft applications: carbon nanotube inclusion both in epoxy matrix and in carbonized electrospun nanofibers. *Polymers for Advanced Technologies*, **25**, 981–988 (2014).
- [8] Reilly, R. M.: Carbon Nanotubes: Potential Benefits and Risks of Nanotechnology in Nuclear Medicine. *The Journal of Nuclear Medicine*, **48**, 1039–1042 (2007).
- [9] Szolnoki, B.: Új, égésgátló epoxigyanták és kompozitjaik kifejlesztése, PhD értekezés, BME, 2014.
- [10] Molnár, K.: Elektro-szálképzett nanoszál szerkezetek és kompozitjaik, PhD értekezés, BME, 2013.

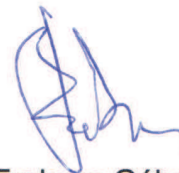
*In our research we have investigated the flammability behavior of carbon fiber/carbon nanofiber/carbon nanotube reinforced hybrid composites. The investigated carbon nanofibers were self-prepared by electrospinning from PAN precursor. The tested samples were prepared by vacuum bag technology. As references unidirectional carbon fiber reinforced epoxy matrix composites and unreinforced resin specimens were used. Some specimens contained 0.3 weight% MWCNT filling in their matrix and carbon nanotube filled and unfilled carbon nanofiber interlayers. UL94 and LOI tests were performed on the specimens to compare their properties.*

*In dieser Forschung wurde das Brandverhalten der mit Kohlefasern, Kohlenstoffnanofasern und Nanoröhrchen verstärkten Hybridkompositen untersucht. Die verwendeten Kohlenstoffnanofasern wurden von uns aus durch Elektrospinnen hergestellten PAN-Prekursoren zubereitet. Die untersuchten Kompositproben wurden durch Vakuumsacktechnologie vorbereitet. Als Referenzen wurden von unidirektionalen Kohlenstofffaserverstärkung und epoxy Matrix hergestellten Kompositen und unverstärkten Harzproben verwendet. Einige Kompositproben enthielten 0,3 Gewicht % MWCNT Füllung in ihren Matrix und mit Kohlenstoffnanoröhrchen gefüllten und ungefüllten Kohlenstoffnanofasern in ihren Zwischenschichten. UL94 und LOI-Tests wurden an den Kompositproben durchgeführt, um ihre Brandverhalten zu vergleichen.*

### ELFOGADÓ NYILATKOZAT

Nyilatkozom, hogy a dr. Szebényi Gábor – Tóth Levente Ferenc: „RDP égésgátló adalékanyaggal ellátott epoxi gyanta mátrixú hibrid nanokompozitok éghetőségi vizsgálata” című cikkét a „Polimerek” című (ISSN 2415-9492), műanyagipari folyóirat közlésre befogadta.

Budapest, 2015. május 29.



Farkas Gábor  
igazgató