



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

DEVECSER BOGLÁRKA

TDK DOLGOZAT

Égésálló bevonatok fejlesztése szénszállal erősített vitrimer kompozitokhoz

Konzulensek:

Prof. Dr. Toldy Andrea

egyetemi tanár, Polimertechika Tanszék

Póór Dániel István

doktorandusz, Gyártástudomány és -technológia Tanszék

Témavezető:

Dr. Pomázi Ákos

adjunktus, Polimertechika Tanszék

BUDAPEST, 2024

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretnék köszönetet mondani annak a rengeteg embernek, akik a dolgozatom elkészítésében valamilyen módon segítséget nyújtottak.

Elsősorban Poór Dániel István doktorandusznak szeretném megköszönni a rengeteg időt, energiát és szakmai tudást, amit belefektetett a dolgozat és a mérések létrejövetelébe és ellenőrzésébe.

Szeretnék köszönetet mondani Dr. Pomázi Ákos adjunktusnak, aki a polimer anyagtudomány és labormunkálatokban adott átfogó elméleti és technikai segítséget.

Köszönöm Dr. Toldy Andrea egyetemi tanár konzultációit és kreativitását, amik a dolgozat elméleti alapjainak lefektetéséhez szükségesek voltak. Emellett köszönöm a lehetőséget, hogy az utóbbi évek során a Polimertechnika Tanszék szerves részévé válhattam segítségével és támogatásával.

Köszönöm Papp Bertalan technikusnak a laboratóriumi berendezésekkel és eljárásokkal kapcsolatos gyakorlati tudásának átadását, illetve a munkahelyi jókedv biztosítását.

Köszönöm Pinke Balázs Gábor szaklabor vezetőnek, a DSC, TGA és DMA vizsgálatok során nyújtott segítségével és idejéért.

Szeretném megköszönni Dr. Szolnoki Beátának adjunktusnak az éghetőségi vizsgálatok ismertetését és a mérések során nyújtott segítségét.

Végül szeretném megköszönni a BME Polimertechnika Tanszéknek, hogy humán, anyagi és eszköz erőforrásokkal segítettek a projekt megvalósulását.

A kutatást az MTA-BME Lendület Fenntartható Polimerek Kutatócsoport és a NKFIH K142517 azonosítójú Tervezetten újrahasznosítható, nagyteljesítményű szálerősített polimer kompozitok fejlesztése pályázat támogatásával végeztem.

Ez a kutatás az USA és Magyarország tudományos és technológiai együttműködését ösztönző 2021-1.2.4-TÉT-2021-00050 támogatásnak köszönhetően valósult meg.

A TDK dolgozat a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) és NKFIH K142517 pályázatának a Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott támogatásával készült.

Budapest, 2024.11.10.

Devecser Boglárka

TARTALOMJEGYZÉK

Köszönetnyilvánítás	ii
Jelölések jegyzéke	v
1. Bevezetés.....	2
2. Szakirodalmi áttekintés	4
2.1. Vitrimerek	4
2.2. Égésgátlás.....	5
2.2.1. <i>Imin alapú vitrimerek égésgátlása</i>	8
2.3. Bevonatok	10
2.3.1. <i>Intumeszcens bevonatok</i>	12
2.4. Szakirodalmi áttekintés kritikai elemzése, célkitűzések	14
3. Felhasznált anyagok, alkalmazott berendezések és vizsgálati módszerek	16
3.1. Felhasznált alapanyagok	16
3.2. Munkadarabok gyártása.....	18
3.3. Mérési eljárások.....	22
3.3.1. <i>Oxigénindex meghatározása (LOI)</i>	22
3.3.2. <i>UL-94 vizsgálat</i>	23
3.3.3. <i>Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)</i>	24
3.3.4. <i>Termogravimetriai analízis (TGA)</i>	25
3.3.5. <i>Tömegcsökkenésen alapuló kalorimetria (MLC)</i>	26
3.3.6. <i>Dinamikus mechanikai analízis (DMA)</i>	27
3.3.7. <i>Szakítóvizsgálat</i>	28
3.3.8. <i>Lehúzásos adhézióvizsgálat</i>	28
4. Vizsgálati eredmények és azok értékelése	29
4.1. Gyantarendszerek vizsgálata	29
4.2. Kompozitok vizsgálata	33
4.2.1. <i>LOI és UL-94</i>	33
4.2.2. <i>MLC</i>	34
4.2.3. <i>DMA</i>	36
4.2.4. <i>Szakítóvizsgálat</i>	37
4.3. Égésátolt bevonatok	40
4.3.1. <i>Kísérleti fázis</i>	40
4.3.2. <i>LOI és UL-94</i>	42
4.3.3. <i>DMA</i>	43
4.3.4. <i>MLC</i>	45
4.3.5. <i>Lehúzásos adhézióvizsgálat</i>	46

5. Összefoglalás.....	48
5.1. Konklúzió és kitekintés.....	52
6. Felhasznált források	53

JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
E'	tárolási modulus (storage modulus)	MPa
E''	veszteségi modulus (loss modulus)	MPa
pHRR	maximális hőkibocsátás (peak heat release rate)	kW/m ²
T	hőmérséklet (temperature)	°C
T _{csúcs}	exoterm csúchoz tartozó hőmérsékletet (peak of the exotherm peak)	°C
T _g	üvegesedési átmeneti hőmérséklet (glass transition temperature)	°C
THR	teljes hőkibocsátás (total heat release)	kW/m ²
TTI	begyulladás idő (time to ignition)	s
T _v	vitrimér átalakulási hőmérséklet (vitrimeric transition temperature)	°C
V	térfogat (volume)	m ³

Görög betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
tan δ	csillapítási tényező	1
ρ	sűrűség	g/cm ³

Rövidítések

Rövidítés	Megnevezés	Angol megnevezés
APP	ammónium-polifoszfát	ammonium polyphosphate
CFRP	szénszállal erősített polimer kompozit	carbon fibre-reinforced polymer
DMA	dinamikus mechanikai analízis	dynamic mechanical analysis
DSC	differenciális pásztázó kalorimetria	differential scanning calorimetry
FRI	égésgátlási index	flame retardancy index
LOI	oxigénindex	limiting oxygen index
MLC	tömegcsökkenésen alapuló kalorimetria	mass loss calorimetry
PER	pentaeritrit bázisú epoxigyanta komponens (pentaeritrit tetraglicidil éter)	pentaerithrytol based epoxy resin
RDP	rezorcin-bisz(difenil-foszfát)	resorcinol bis(diphenyl phosphate)
TEDAP	N,N',N''-tris(2-aminoetil)foszforsavtriamid	N,N',N''-tris(2-aminoethyl)-phosphoric triamide
TGA	termogravimetriai analízis	thermogravimetric analysis

1. BEVEZETÉS

Napjainkban az élet elképzelhetetlen lenne kompozitok nélkül. A kompozitok alapvető jellemzője, hogy makrogeometriai szinten nem izotróp tulajdonságúak, mint például a fémek, hanem kitüntetett irányokban nagyságrendekkel nagyobb szilárdsággal rendelkeznek. Erre azért van szükség, mivel az egyes alkatrészek, szerkezetek használatakor bizonyos vonalak mentén sokkal nagyobb a terhelés, ezért topológiai optimalizációs megfontolásokból elegendő csak azokban a kitüntetett irányokban megerősíteni az anyagát. Az autóipar és repülőipar jelentős része a kompozitokra támaszkodik, de a sportfelszerelések, hadiipar és űripar terén is rendkívül fontos szerepet játszanak ezek az anyagok. Léteznek olyan, kereskedelmi forgalomban kapható repülő, melyek nagyjából 50 m/m%-ban polimer kompozitokból épülnek fel (pl. Airbus A350, Boeing 787) [1]. Felhasználásuk célja általában a súlycsökkentés, mivel a fémekhez képest kis sűrűséggel bírnak, amihez nagy szilárdság és méretstabilitás tartozik. Ennek köszönhetően lecserélhetőek a nehéz fémvázak könnyebb és megegyező szilárdsági tulajdonságokkal rendelkező kompozitokra [2].

A kompozitok alapvetően két komponensből tevődnek össze, a mátrixból és az erősítőanyagból. Az erősítőanyag szerepe, hogy felvegye a kompozitot ért terhelést és biztosítsa a megfelelő merevséget és szilárdságot. A mátrixanyagnak a szerepe pedig az, hogy minél jobban körülvegye a szálakat, minél jobb adhéziót alakítson ki, így a terhelést a lehető legegyszerűsebben eloszlassa a keresztmetszet mentén, így a szálak egyenlő arányban részt tudjanak venni a terhelés felvételében. Ugyanakkor a mátrix a külső fizikai és környezeti behatásoktól is megvédi az erősítőanyagot [2].

Polimer kompozitok esetén elsődlegesen térhálós gyantarendszereket alkalmaznak, mivel ezek kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, relatíve kis térfogatcsökkenést szenvednek hűlés közben és jó ellenállóképességet mutatnak a hővel, nedvességgel és különböző környezeti hatásokkal szemben. Ezek az előnyös tulajdonságok a térhálós szerkezetből adódnak. A térhálósodási folyamat általában irreverzibilis, így ezek a gyantarendszerek gyártásuk után nem olvashatóak meg és nem formálhatóak újra. Emiatt ezek újrahasznosítása és javítása kihívásokkal teli [3].

Legegyszerűbb újrahasznosítási módszer a mechanikai, melynek során ledarálják a kompozitokat, majd például betonba keverve közutakhoz, csövekhez, illetve járdákhoz használják fel. Ekkor a kompozitok jó csillapítóképességét használják ki [4]. Termikus úton a fűtőértékük használható ki, mivel ez igen magas más hulladékokkal összevetve. Pirolízissal, fordított gázosítással, illetve szolvólízissal a szálerősítés akár visszanyerhető és újrahasználható, de ezek a folyamatok drágák, az erősítőanyag minőségi és strukturális romlása gyakran bekövetkezik, illetve a mátrixanyagok teljes mértékben elvesznek. Ezekből az újrahasznosítási eljárásokból látható, hogy ezeket a kompozit anyagokat nem lehet megfelelően újrahasznosítani, alacsonyabb rendű célokra alkalmazzák őket. Az igazi cél a teljes visszanyerés, vagy hasonló minőségű termékek készítése lenne [5-8].

A jövőbeli fejlesztésekben nagy szerepe lehet egy új anyagcsaládnak, a vitrimereknek, melyek hasonló fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek, mint egy általános, jó minőségű gyantarendszer, de ugyanakkor olyan lehetőségeket nyújt, amire az eddigi gyantarendszerek nem képesek. A

benne található dinamikus kötéseknél hála javítható, térhálósodás után öngyógyítható, újrahasznosítható és újrafeldolgozható. A vitrimerek meleg alakíthatósága alkalmassá teszi, hogy bizonyos sport vagy ortopéd segédeszközök esetén a vitrimert válasszák alapanyagként, ugyanis ezeken a területeken kifejezetten nagy hangsúlyt kapnak az egyedi geometriák. Ilyen módon elkerülhető lenne az egyedi szerszámok készítése. A dolgozatomban vitrimerekkel fogok foglalkozni és az ipari alkalmazásukhoz nélkülözhetetlen égésgátlásukat vizsgálom [9].

2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

A következő fejezet a vitrimerek és a kovalens adaptálható hálózatok (CAN) szerepének bemutatására összpontosít. Ebben a fejezetben bemutatom a hőre lágyuló és a térhálós polimerek közötti alapvető különbségeket és azt, hogy a vitrimerek hogyan képesek a két fő csoport közt hidat képezni.

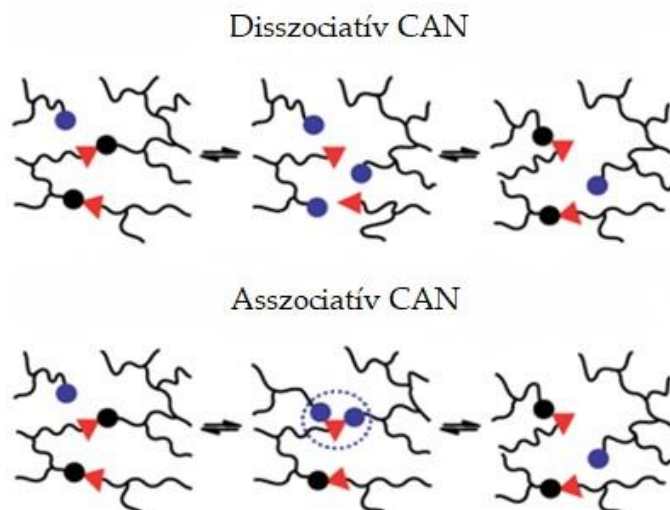
2.1. Vitrimerek

A polimereket alapvetően két csoportra lehet felosztani: a hőre lágyuló és a térhálós polimerekre. A hőre lágyuló polimerek, mivel kovalens térhálókötéseket nem, csak reverzibilis keresztkötéseket tartalmaznak (fizikai térháló), melegítés hatására megömleszthetők és feldolgozhatóak. Ennek köszönhetően feldolgozásuk viszonylag egyszerű fröccsöntéssel, extrúzióval és egyéb elterjedt eljárásokkal. Hátrányuk azonban, hogy mechanikai tulajdonságaikban nagyságrendekkel gyengébbek, mint a térhálós polimerek. Ezeknek kiváló a méretstabilitásuk, nagy a hővel, kémiai-, fizikai- és környezeti hatásokkal szemben mutatott ellenállásuk, így felhasználásuk bizonyos ipari alkalmazási területeken előnyös és optimális [10, 11].

Az utóbbi két évtizedben rengeteg kutatás zajlott azzal kapcsolatban, hogy a térhálós polimer kompozitok tulajdonságát megtartva, elérhetővé váljon az újra feldolgozhatóság, újrahasznosítás és a javítás lehetősége. Ennek a legkézenfekvőbb módja a reverzibilis kötések kialakítása az alapvetően irreverzibilis kötésekkel tartalmazó polimer rendszerben, például a nem kovalens ionos kötés [12], hidrogénkötés [13, 14], „host-guest” interakció [15, 16], illetve a kovalens észter [17-21], diszulfid [22-24], imin kötés [20, 25-32], sziloxán kiegyenlítéssel alkotott kötés [33] és Diels-Alder reakció alkotta kötés felhasználásával [34-38]. A másodlagos kötésekkel az alapvető probléma a stabilitás, ugyanis a másodrendű kötések általában nem biztosítanak olyan erős kötésekkel, mint az elsőrendű kovalens kötések, így nem képesek elviselni nagy terheléseket, ezáltal nem megfelelőek az eredeti rendszerek kiváltására [39].

A reverzibilis kovalens kötésekkel rendelkező polimerek, az úgynevezett kovalens adaptálható hálózatok (CANs), nagyon ígéretesnek bizonyulnak, ugyanis ilyen kötéseknek hála az anyag rendelkezik a polimerek mindkét csoportjának kedvező tulajdonságaival. Miszerint adott vitrimer átalakulási hőmérséklet (T_v) alatt a rendszer térhálós polimerként viselkedik és kiváló mechanikai tulajdonságokkal bír, míg a T_v hőmérséklet fölött az anyag meglágyul és hőre lágyuló polimerként alakítható. Ezáltal egy hidat formál a polimerek két fő csoportja közt.

A CAN-eket alapvetően két csoportba lehet osztani: disszociatív és asszociatív CAN-ekre (lásd 2-1. ábra). A disszociatív hálózatoknál a kötések a cseremechanizmus beindulásakor az egyik pontban megszakadnak, majd egy másik ponton pedig újjá alakulnak. Ezzel az a probléma, hogy a kötések felszakadásakor a hálózat folytonossága megszakad, a viszkozitás hirtelen lecsökken és ilyen módon a hálózat nem tudja megőrizni az fizikai integritását és oldószerállóságát sem, így szétesik és áramlásnak indul. Az ilyen CAN-típusú anyagok tipikus példája a Diels-Alder reakcióval előállított polimerhálózatok. Ezzel szemben az asszociatív CAN-ek nem depolimerizálódnak és a kötések felszakadásával egyidejűleg már kialakulnak az új kapcsolatok, így a hálózat keresztkötés-sűrűsége állandó marad [39].



2-1. ábra. Disszociatív és asszociatív kovalens alkalmazkodó hálózatok (CAN) [39]

Az első asszociatív CAN-eket Leibler és munkatársai fejlesztették [40], kimutatva, hogy a térhálós epoxi polimerekben átészterező katalizátor segítségével kialakíthatóak reverzibilis kovalens kötések. Ezeket nevezi ma a szaknyelv vitrimereknek, melyek olyan szerves polimerhálózatok, amelyek kovalens kötésekkel összekapcsolt láncokból állnak (asszociatív CAN-ek). A vitrimerek szilícium-dioxid-szerű viselkedést mutatnak, azaz melegítés hatására fokozatosan csökken a viszkozitásuk, majd T_v hőmérséklet fölé melegítve viszkoelasztikus folyadékként viselkednek, ami a klasszikus térhálós polimerekhez képest egyedülálló tulajdonságokkal ruházza fel őket, például javíthatósággal, újrafeldolgozhatósággal és a térháló integritásvesztés nélküli átrendeződésével [41].

Jelen dolgozat során katalizátormentes imin alapú vitrimer gyantával foglalkozok. 2014-ben Taynton és munkatársai [42] katalizátormentes poliiminhálózatot állítottak elő tereftálaldehid, dietilén-triamin és trisz(2-aminoetil)amin reakciójával. Fontos előrelépés volt, hogy a dinamikus kötésztrendeződés nem katalizátorok alkalmazásával válthatók ki, mert ezek sokszor rosszul oldódnak, költségesek, komplexebbé teszik a gyártás folyamatát és esetlegesen rövidíthetik a termék élethosszát. Ebben a poliimin rendszerben ugyanis az imincsere-reakciók katalizátor alkalmazása helyett hővel válthatók ki. Az imincsere-reakciók a gyenge kovalens C=N kötés átrendeződésén alapulnak, amelyet Schiff-bázisnak is neveznek. A Taynton és munkatársai által előállított polimer üvegesedési átmeneti hőmérséklete (T_g) 56 °C, rugalmassági modulusa nagyjából 1 GPa és szakítószilárdsága 40 MPa. A poliimin hálózat hő hatására kialakuló alakíthatóságát az idő- és hőmérsékletfüggő relaxációs modulus méréssel jellemezték. A hálózat gyors kötészcserejéhez szükséges hőmérséklet 80 °C volt, ami a legtöbb alkalmazásban előforduló üzemi körülményeknél nagyobb érték [42].

2.2. Égésgátlás

A térhálós polimerek fő alkalmazási területe a nagyteljesítményű kompozitok, melyek olyan ipari területeken bizonyulnak jó megoldásnak, ahol az előállítási költség nem annyira lényeges, mint a megfelelő minőség elérése. Nagy hátrányuk azonban, hogy a kompozitok mátrixaként alkalmazott gyanták önmagukban gyúlékonyak. Polimer égése során nemcsak az adott termék

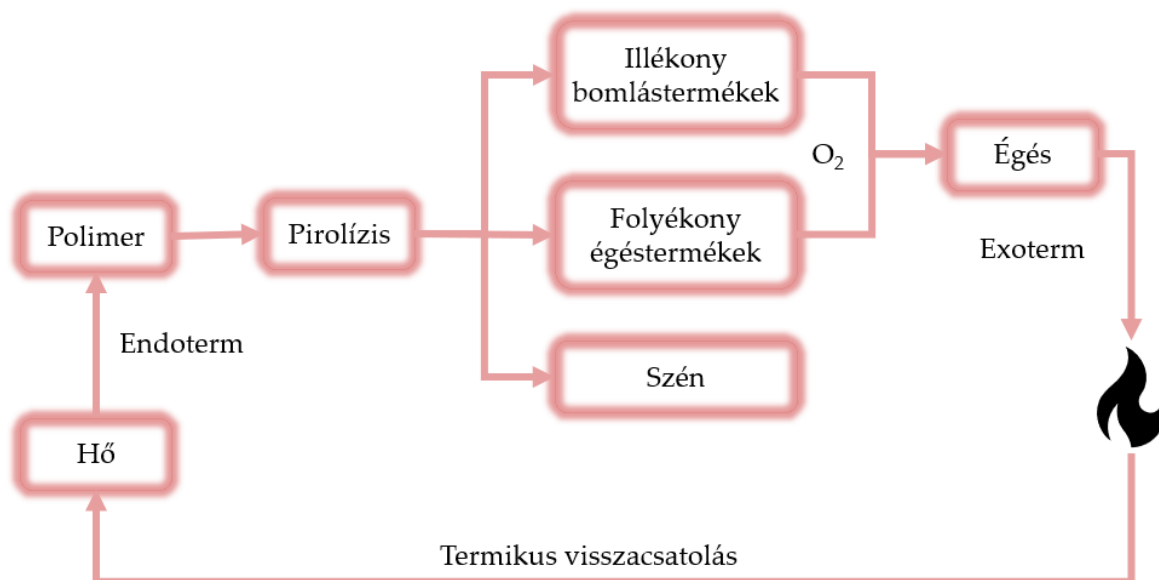
tönkremenetele kockázatos, de a mechanikai tulajdonságok romlása, mérgező gázok felszabadulása, nagy mennyiségű fojtó füst keletkezése és a tűz továbbterjesztése (akár csöpögéssel) is igen kockázatos. A tüzesetek során előforduló halálesetek jelentős része nem az égési sérülésekből adódik, hanem a keletkezett füstből. A füstmérgezés, illetve a menekülési idő rövideje katasztrófához vezethet. Az iparban jelentős fejlesztések folynak az anyagok égésgátlásának megoldására. Az égésgátlott polimer kompozitok képesek minimalizálni a tűz kialakulásának és terjedésének kockázatát. Ennek következtében alkalmazásuk biztonságosabbá teszi a környezetet és a berendezéseket, valamint csökkenti a tüzesetekből adódó károkat és sérüléseket [43-45].

Az égés során lejátszódó kémiai és fizikai reakciók bonyolultak, de alapvetően három fő tényezőről múlnak. A megfelelő hőmérséklet, az éghető anyag és az égést tápláló közeg alkotja az úgynevezett tűzháromszöget (lásd 2-2. ábra). Amennyiben a három tényező közül legalább az egyik nem áll rendelkezésre, az égés folyamata leáll. Az égést tápláló anyag általában a levegőben található oxigén és jelen esetben az éghető anyag a polimerek degradációja során keletkező bomlástermékek [46].



2-2. ábra. A tűzháromszög

Bizonyos hőmérséklet felett a polimerek depolimerizációs folyamaton mennek keresztül és ekkor éghető gázok szabadulnak fel belőlük. Ezek az illékony bomlástermékek levegővel keveredve gázfázisba lépnek, majd gyújtás hatására láng keletkezik. A láng hőtermelésének egy része a környezetbe távozik, a másik része pedig visszacsatolva fenntartja az égési folyamatot (lásd 2-3. ábra). Az égési folyamat során a polimerek termikusan bomlanak, melyet sokszor láncasadás vált ki, ami folyamatos hőbevitelt igényel. Ahhoz, hogy a polimerek atomjai között található kovalens kötések felszakadjanak, ahhoz a bejuttatott hőenergiának meg kell haladnia a kötések disszociációs energiáját. Égés során a polimerek termikus bomlási viselkedése jelentősen függ az oxigén lokális jelenlététől vagy hiányától. Amennyiben a polimerek lokálisan oxigénhiányos környezetben bomlanak, akkor szabadgyökök képződnek vagy a hidrogén atomok termikusan stabil molekulákat alakítanak ki. Oxigéndús környezetben azonban a polimerek bomlástermékei reagálnak az oxigénnel és ezek különböző illékony anyagokhoz vezetnek: például karbonsav, alkohol, keton, aldehid, valamint nagy reakcióképességű hidrogén vagy hidroxid csoportok [46].



2-3. ábra. Polimerek égésének folyamatábrája

Az égésgátlók fejlesztése már régóta zajlik, így a rendszerek tulajdonságai és hatásmechanizmusai kellően ismertek. A gyanták esetében két hatékony módszert alkalmaznak az égésgátlók bejuttatására. Az egyik a reaktív égésgátlás módszere, melynek során az égésgátló hatású funkciós csoportok a polimerek polimerizációs folyamata során kovalens kötéssel épülnek bele a főláncba vagy ahhoz oldalcsoporthként kapcsolódnak. Ezeket főként térhálós gyantarendszereknél alkalmazzák. Hátránya, hogy a főlánc szerkezetét módosítva a lánc hossz megváltozik, így a polimerláncok stabilitása is módosul, illetve a szerkezet módosítása következtében az üvegesedési átmeneti hőmérséklet megváltozhat [43]. A dolgozatomban Toldy és társa [47] által fejlesztett TEDAP (*N,N',N''*-trisz(aminoetil)foszforsavtriamid) reaktív foszfortartalmú égésgátlót alkalmaztam. A másik módszer az additív égésgátlás, amikor az égésgátlót, mint adalékot hozzákeverik az alappolimerhez. Ebben az esetben fontos odafigyelni az adalékok arányára és homogén elkeverésére, mivel ezek jelentősen befolyásolhatják a mechanikai jellemzőket [43].

Epoxigyanta-rendszerek esetén a két legelterjedtebb megoldás a halogén- és a foszfortartalmú égésgátlók alkalmazása. Ezeket jellemzően additív módon adagolják a polimer rendszerbe. A halogéntartalmú égésgátlók használata igen elterjedt. Kiváló egyensúlyt biztosítanak az égésgátló teljesítmény, a mechanikai tulajdonságok, a feldolgozhatóság és a felhasználási költségek között. Hatásmechanizmusának kulcsa, hogy megállítja az égés során bekövetkező láncreakciót. A hőbomlás során hidrogén-halogenidek keletkeznek, amelyek a polimerekből származó hidroxil ($\bullet\text{OH}$) gyökökkel kötések alakítanak ki, emiatt ezeket reaktív gyökfogóknak nevezzük. Kifejezetten előnyös tulajdonságuk, hogy a reakció során újabb hidrogén-halogenidek képződnek, így regenerálják önmagukat és ebből adódóan már kis mennyiségben alkalmazva is hatékonyak. Hátrányuk azonban, hogy korrozívak, nem megfelelő alkalmazás esetén elszíneződés, idő előtti degradáció és kiválás keletkezhet, illetve a környezetre és az egészségre rendkívül károsak, így adalékanyagként alkalmazva külön odafigyelést igényelnek [43, 48].

Mivel a halogéntartalmú égésgátlók égésekor mérgező és korrozív gázok keletkeznek, a nemzetközi szakmai közösség afelé hajlik, hogy ezek jelentős része fokozatosan kiváltásra, majd kivonásra kerüljön [49]. Ebből az okból kifolyólag jelentős kutatások indultak az alternatív lehetőségek feltárására. Manapság a kevésbé káros halogénmentes, ezeken belül pedig a foszfortartalmú égésgátlók egyre elterjedtebbek az iparban. Hatásukat gáz- vagy szilárd fázisban is kifejtethetik. Gázfázisban a polimerek égésekor keletkező gyökök megkötésével fejtik ki a hatásukat, így megakadályozva a láncreakció továbbterjedését. Ennek egyik gyakran alkalmazott példája a dolgozatom során felhasznált rezorcin bisz(difenilfoszfát) (RDP). A szilárd fázisban ható égésgátlók az égés során sav- és gázforrásként viselkednek. Amikor az égésgátlóból gázok felszabadulnak, akkor a polimerek felszíne felhabosodik és egy szenes védőréteg képződik. Ez mind a két irányba gázzáró réteggént működik, mivel a műanyagot elzárja az égést tápláló oxigéntől, másrészt az égésteret is elzárja a polimerből felszabaduló illékony bomlástermékektől. A gázzáró mechanizmus mellett, ami az égést tápláló közeget fogja vissza, a tűzháromszög másik elemére is hatással van: a szenes habréteg kiváló hőszigetelő képességgel rendelkezik, így a polimer felületének hőmérsékletét is csökkenteni képes egy égésgátlással nem rendelkező referenciával szemben. A dolgozatom során ammónium-polifoszfátot (APP) alkalmaztam, amely kiváló felhabosodást biztosít és füstgátló viselkedést mutat [43, 49].

Additív égésgátlás esetén még egyéb fontos adalékokat is szoktak alkalmazni, például egyes fém-hidroxidokat, fém-oxidokat, bórvegyületeket, nitrogénvegyületeket, agyagásványokat, nanoadalékokat. Ezek közül a fém-hidroxidok alkalmazása a legelterjedtebb, mivel kiváló füstgátló hatással rendelkeznek. Alkalmazásukkal a füst mennyisége, toxicitása, opacitása és maró hatása csökkenthető, így a szabványoknak való megfelelést elősegíti. Számos halogén- és foszfortartalmú égésgátlót képesek kiváltani, ugyanis amellett, hogy igen hatékony égésgátlók, a környezetre gyakorolt hosszú távú hatásuk is jelentősen jobb. Nagy hátrányuk azonban, hogy a hatékony égésgátláshoz akár 50 m/m% feletti mennyiségben szükséges alkalmazni őket, ami már jelentősen leronthatja az alappolimer mechanikai tulajdonságait. Így jellemzően nem szerkezeti alkalmazásokban használják, hanem pl. az elektronikai iparban. A nitrogéntartalmú égésgátlószerkezetek legfőbb képviselői a melamin és azok származékai. Ezeknek a különlegessége, hogy egyszerre szilárd és a gázfázisban is képesek hatni. Égés során a melamin endoterm módon szublimál, aminek a segítségével a környezetétől hőt von el, így hűtő hatást idéz elő. Mivel a szublimációja nagyjából 350 °C-on következik be, így akár a gyulladást is késleltetheti. Bomlástermékeként nitrogén gáz szabadul fel, így az égésterbe jutva inert hígítóként működik, ezzel gázfázisban gátolva az égést, illetve az intenzív gázfejlődés hozzájárul a szenes réteg kialakulásához [48].

2.2.1. Imin alapú vitrimerek égésgátlása

A vitrimerek égésgátlásának kutatása egyre nagyobb hangsúlyt kap az utóbbi években. A vitrimerek esetén megfigyelhető, hogy az összetételükből adódóan eredendően kevésbé éghetőek, főként klór-, foszfor- vagy nitrogéntartalom esetén [50]. A poliimin típusú vitrimerek esetében jellemzően a reaktív típusú égésgátlást alkalmaznak [51-54]. Egyrészt azért, mert az égésgátló komponensek a poliimin szerkezetbe történő bevezetésével elkerülhető az adalékanyagok

hozzáadása, melyeknél fennállhat a részecskeszűrés lehetősége, ami a mechanikai tulajdonságok romlához vezethet. Másrészt a poliimineket jellemzően aldehidek vagy ketonok és aminok egyszerű reakciójával állítják elő és ezekben a reakciókban az egyes komponensek könnyen helyettesíthetők olyan heteroatomot tartalmazó alkotókkal, melyek égésgátlást is biztosítanak, pl. foszfor. A fejezet további részében összefoglalom néhány releváns kutatás eredményét.

Wang és munkatársai [32] egy új trialdehid-monomert (TFMP) szintetizáltak. Foszfor-oxikloridot és biomassza alapú vanillint alkalmaztak prekursoraként, majd háromkomponensű polialdehid vegyületeket szintetizáltak foszfátészter maggal. Ezeket különböző diaminalapú vegyületekkel térhálósították, hogy égésgátló Schiff-bázis alapú vitrimereket hoztak létre. Ezek a vitrimerek magas üvegesedési hőmérséklettel (87–178 °C), jó szakítószilárdsággal (35,2–69,2 MPa) és modulus (1426–1925 MPa) értékekkel rendelkeznek, valamint könnyen újrafeldolgozhatók voltak a reverzibilis kovalens iminkötések révén. A vitrimerek szilárdsága és modulusa az ismételt feldolgozás után is összehasonlítható volt az eredeti anyagéval. A kifejlesztett vitrimer szobahőmérsékleten savas oldatban (1 mol/L HCl víz/tetrahidrofuran keverékben) teljesen lebomlott. A térhálósított TFMP-M (difenilmetán), TFMP-P (diciklohexilmetán) és TFMP-H (hexametilén) vitrimerek mindegyike figyelemre méltó égésgátlást mutatott, közülük a TFMP-M érte el a legjobb égésgátlási besorolást az UL-94 éghetőségi vizsgálatban (V-0), valamint az oxigén-indexet illetően (30,9%). Ezek az eredmények a magas széntartalmú aromás gyűrűk nagy mennyiségével magyarázhatóak, mely nagyban elősegíti a felhabosodott szénréteg képződését. Az LOI-vizsgálat utáni szén maradványokról készült digitális képek és SEM-felvételek alapján a TFMP-M, TFMP-P és TFMP-H mindegyike jelentős és stabil intumeszcens szénrétegeket mutatott.

Egy későbbi kutatásuk során [25] sikeresen szintetizáltak egy újraformázható, égésgátló vanillin alapú ciklofoszfazén (HVP) vitrimeret, amely a természetben nagy mennyiségben előforduló vanillin és hexaklor-ciklotrifoszfazén reakciójával készült, D230 térhálósító jelenlétében. Az így előállított HVP/D230-CF kompozit jelentős térhálósűrűséggel és nagy P- és N-koncentrációval rendelkezett, ami hozzájárult a szénszálas kompozitok (CFRC) kiváló égésgátló és mechanikai tulajdonságaihoz. A dinamikus iminkötések lehetővé tették a CF- és HVP-molekulák roncsolásmentes, zárt ciklusú visszanyerését a kompozit anyagokból savas közegben, megőrizve az érintetlen CF- és HVP-monomerek integritását.

Ezen túlmenően a regenerált CFRP-k az eredeti CFRP-kel azonos teljesítményt nyújtottak és környezeti hőmérsékleten percek alatt újrafelhasználhatók és javíthatók voltak. Az új HVP/D230-CF kompozit mechanikai teljesítménye megegyezett a hagyományos epoxigyantával (E51) és térhálósítóval (D230) előállított referencia E51/D230-CF kompozitéval. A kifejlesztett kompozit (HVP/D230-CF) és a referencia kompozit LOI-értéke 34,2% és 21,1% volt, a HVP/D230-CF UL-94 besorolása pedig V-0 volt, míg az E51/D230-CF-ek nem kaptak minősítést. Ezenkívül a vizsgált kompozitnak rövidebb égési ideje és kisebb füstgázkibocsátása volt, csökkent a teljes hőkibocsátás (T+HR), a füstgázkibocsátás csúcssebessége (PSPR), az effektív égéshő (EHC), a tömegvesztés sebessége (MLR), valamint a kalorimetriás vizsgálatok szerint sokkal nagyobb maradék tömeggel (R) és maradék polimer mátrixszal (RP) rendelkezett, mint az E51/D230-CF.

Nabipour és munkatársai [55] egy lebomló és égésgátló, bioforrásokból származó vanillin alapú epoxi monomert (VTA-EP) és 5'-metiléndifurfurilamint (DFA) használtak egy új imin alapú vitrimer előállításához. A VTA-EP/DFA anyag a telítetlen kötések és az aromás szerkezet miatt kiváló hőtani tulajdonságokkal rendelkezik ($T_g \sim 170^\circ\text{C}$), valamint magasabb szakítószilárdsággal

(60 MPa), tárolási modulusszal (3271 MPa) és szakadási nyúlással (2,8%) bír, mint a referencia DGEBA/DDM anyagok. Égésgátló komponensek hozzáadása nélkül a VTA-EP/DFA az UL-94 tesztben V-0 besorolást kapott és magasabb LOI-értékkel rendelkezett (38,5%), mint a referencia DGEBA/DDM (23,5%). A VTA-EP/DFA rövidebb ideig égett, és 3 másodperc alatt kialudt a láng. Emellett kisebb füst kibocsátással, későbbi hő kibocsátási csúccsal és kisebb teljes hő kibocsátással rendelkezik, amit a nagyobb mennyiségű, stabil felhabosodott védőrétegnek tulajdonítottak. Emellett a dinamikus iminköteéseknek köszönhetően az epoxi savas környezetben kiválóan lebonthatóvá vált.

Xie és munkatársai [56] szintetizáltak egy megújuló forrásból származó, multifunkcionális, nagy teljesítményű hőre lágyuló monomert állítottak elő sziringaldehid és 1,4-butándiaminreakciójával, amelyet 4,4'-diaminodifenilmetánnal (DDM) térhálósítottak. A kapott vitrimer (SH-BDA-EP/DDM) kiváló mechanikai és égésgátlási tulajdonságokkal rendelkezik: hajlítószilárdsága 121,8 MPa, oxigénindexe (LOI) 39,6%, és az UL-94 vizsgálaton V-0-s besorolást ért el, amely eredmények jelentősen jobbak, mint a referencia biszfenol-A típusú epoxigyanta (DGEBA/DDM) vonatkozó értékei. Az SH-BDA-EP/DDM pPHRR és THR értékei alacsonyabbak a DGEBA/DDM-nél, előbbi 82,2%-kal, utóbbi 52,4%-kal csökkent. A kiváló égésgátló hatást az SH-BDA-EP/DDM intumeszcens habrétegének tulajdonították. Az iminköteések jelenlétének köszönhetően az SH-BDA-EP/DDM savkatalizált reakcióban aldehidekre és aminokra bontható 50 °C-on 25 órán alatt.

Ding és munkatársai [57] egy új megközelítést vizsgáltak, ahol in situ Schiff-bázis reakcióval hőreszponzív, ugyanakkor kiváló égésgátló tulajdonságú fa-műanyag kompozitot (WPC) hoztak létre, dinamikus azometin kötésekkel funkcionizált APP alkalmazásával. A kompozit UL-94 szabvány szerinti V-0 besorolást ért el, LOI-értéke 29,9% volt, valamint pPHRR 57,3%-kal a teljes füst kibocsátás pedig 28,5%-kal csökkent. Három feldolgozási ciklus után is az égésgátolt vitrimer kompozit megőrizte kiváló újrahasznosíthatóságát, mivel a szilárdsági tulajdonságok szinte változatlanok maradtak és a LOI-értékek növekedést mutattak.

2.3. Bevonatok

A kompozit anyagok égésgátlásának elsődleges módszerei közé tartozik az additív és a reaktív égésgátlás. Alternatív megoldásként a kompozit külső felületére felvitt bevonatok is használhatók. Az ideális bevonatnak a következő tulajdonságokkal kell rendelkeznie: ne legyen gyúlékony, legyen rossz hővezető, kiváló adhéziót biztosítson a mátrixanyaggal, legyen a mátrixhoz hasonló hőtágulási együtthatója, hogy hirtelen hőmérsékletváltozás esetén ne váljon le a bevonat, legyen a környezeti hatásokkal szemben ellenálló, vékony, olcsó és könnyű. Bevonatok készítésekor elsődleges szempont, hogy a kompozit eredeti (például mechanikai) tulajdonságait ne, vagy csak nem jelentős mértékben rontsa. A bevonatok alkalmazásával számos, adalékanyagok használatakor gyakran előforduló probléma elkerülhető [44].

Az égésgátló külön rétegben történő felvitelével nincs szükség a mátrixanyagba adalékanyagot keverni vagy módosítani annak szerkezetét. A kompozitok előállítása során, például az injektálás esetében, előfordulhat, hogy a szilárd halmazállapotú additív égésgátlót az erősítőanyag kiszűri. Ezen jelenség elkerülhető lehet folyékony halmazállapotú égésgátló rendszer alkalmazásával, azonban ebben az esetben gyakran fellép a lágyító hatás, amely kedvezőtlenül befolyásolja a kompozit mechanikai tulajdonságait. A mátrixanyag módosításakor fennáll annak is a veszélye,

hogyan a szálerősítés és a mátrix közötti adhézió leromlik. Ez a bevonatok alkalmazásával elkerülhető, így az égésgátló tulajdonságok mellett a kompozitok hasonló mechanikai tulajdonságokat érhetnek el. A szilárd fázisban ható égésgátlók esetén a fő mechanizmus a habosodás, amelyet a kompozitokban található erősítőszálak hátráltathatnak. A legtöbb tűzeset esetén hatásuk így is elegendő, azonban felületi bevonat alkalmazásával a felhabosodás korlátok nélkül létrejöhethet, így sokkal hatásosabb lesz az égésgátlás [43].

Az égésgátló bevonatok alapvetően három nagy csoportba oszthatóak:

- égésgátló polimer bevonatok,
- hőtükör jellegű bevonatok és
- intumeszcens bevonatok.

Az égésgátló polimer bevonatok nagyrészt gáz fázisban ható égésgátlók, így az égés során keletkező reaktív gyököket kötik meg. Ez késlelteti a kompozit begyulladását, illetve égését, valamint nagy termikus stabilitást nyújtanak. Leggyakrabban ezek halogént, foszfort vagy szervesetlen fémvegyületet tartalmazó rendszerek, például brómozott, halogénezett, foszforvegyületeket tartalmazó gyanták, alkidgyanták, általában nagy mennyiségű égésgátló töltőanyaggal kombinálva. A bevonat készítése történhet kenéssel és szórással is, illetve a felvitele történhet a végtermékre vagy a gyártáshoz használt szerszám felületére is. Utóbbi esetben az égésgátlót tartalmazó gyantát a rétegelt anyag felületi rétegének környezetébe juttatják, hogy kialakítsák a későbbi égésgátló réteget, majd ezt követően a mátrixanyagot az erősítő rétegekre injektálják. A technológia előnyei közé tartozik, hogy vékony rétegben (általában 2-3 mm) kerül felvitelre, így kis tömeg és relatíve alacsony ár jellemzi, illetve kevésbé befolyásolja a mechanikai tulajdonságait a végterméknek a többi égésgátló bevonathoz képest. Általában jó a kémiai kompatibilitás az égésgátolt réteg és a mátrixanyag közt, így a jó adhézió is adott. Ugyanakkor a kis vastagság hátrányokkal is jár, ugyanis nagy hőkibocsátású tüzek esetén csak rövidtávú védelmet képes biztosítani [44].

Ezzel szemben a hőtükör jellegű bevonatokat előszeretettel alkalmazzák nagy hőfluxus esetén is, ugyanis kiválóan védik a felületet a hőtranszporttal szemben. Anyaguk rendkívül jó hőszigetelő, esetenként hővisszaverő tulajdonsággal rendelkeznek, így képesek jelentősen megnövelni a begyulladásához szükséges időt és hőáramot, növelik az átégéshez szükséges időt, illetve lecsökkentik a maximális hőkibocsátást. Hátrányuk, hogy a bevonatot itt lényegesen vastagabb rétegben (10-20 mm) alkalmazzák a felületen, amely jelentős tömegváltozást okoz. Leggyakrabban ásványi eredetű vagy kerámia szövetet alkalmaznak hőtükörként. Ezt még impregnálás előtti szakaszban ágyazzák bele a kompozitba, vagy a kompozit felületére ragasztják. Az ilyen bevonatok hajókon való alkalmazásával kapcsolatos aggály, hogy elnyelik a kiömlött üzemanyagot vagy a gyúlékony folyékony rakományt, ami tűz esetén meghosszabbíthatja az égési folyamatot. Másik lehetőség, hogy folyadék- vagy plazmaszórással viszik fel a kerámia bevonatot a felületre. Ennek előnye, hogy elméletileg bármilyen kerámiából készíthető a bevonat, egyetlen feltétele, hogy jó adhéziót tudjon kialakítani a kompozit felületével [43].

A harmadik csoportba tartoznak a polimer alapú, úgynevezett keramizálódó bevonatok, melyek hő hatására a szerves polimer rész bomlásával alakítanak ki kerámiaszerű bevonatot. Ez megtörténhet közvetlenül a bevonat felvitele után mesterségesen, vagy in-situ a tűzeset során is. A szilícium alapú keramizálódó bevonatoknak főleg a kábelgyártásban van nagy szerepük, mert egy tűzeset során akár 120 percen keresztül is képesek megvédeni a kábelben futó rézhuzalokat és ezáltal biztosítani az elektromos jelátvitelt. A jó tűzállóság ellenére a kerámiabevonatokat csak

ritkán alkalmazzák kompozitokon, mert drágák lehetnek és hajlamosak a repedésre, illetve lepattogzásra a hőtágulási tulajdonságok eltérése miatt. A bevonatok egy másik osztálya az ablatív anyagok, amelyek a forró felületről a hő elvonása révén, lepattogzással vagy olvadással biztosítják a hővédelmet. Az ablációs anyagokat ritkán használják tűzvédelmi bevonatként kompozitokon, de az űrparban előfordulnak, mint rakétafúvókák és visszatérő űrhajók hőpajzsai [43, 44].

2.3.1. *Intumeszcens bevonatok*

Az intumeszcens bevonatokat előszeretettel alkalmazzák a szerkezeti tűzvédelmi tervezés során az acélszerkezetek tűzállóságának növelésére. A bevonat anyaga a tűz hatására megolvad, bomlani kezd és ennek eredményeképpen inert gázok szabadulnak fel belőle. Ez az intenzív gázfejlődés elkezd habosítani az olvadt, viszkózus bevonatot, így egy nagy porozitású, vastag és stabil szénes réteg jön létre. A kialakuló porózus hab elszigeteli az éghető felületet a hőforrástól és az égésterben található égést tápláló gázoktól. Ezáltal késleltetik az égést, visszaszorítják a láng terjedését, csökkentik a kibocsátott hőmennyiséget és mérsékelik az égés során felszabaduló füstmennyiséget. A bevonatot szintén kenéssel vagy szórással szokták kialakítani, melynek maximális vastagsága 5 mm. Vastagabb bevonatok esetén a szálas intumeszcens szöveteket közvetlenül a hordozóra történő ragasztásával lehet felvinni [44].

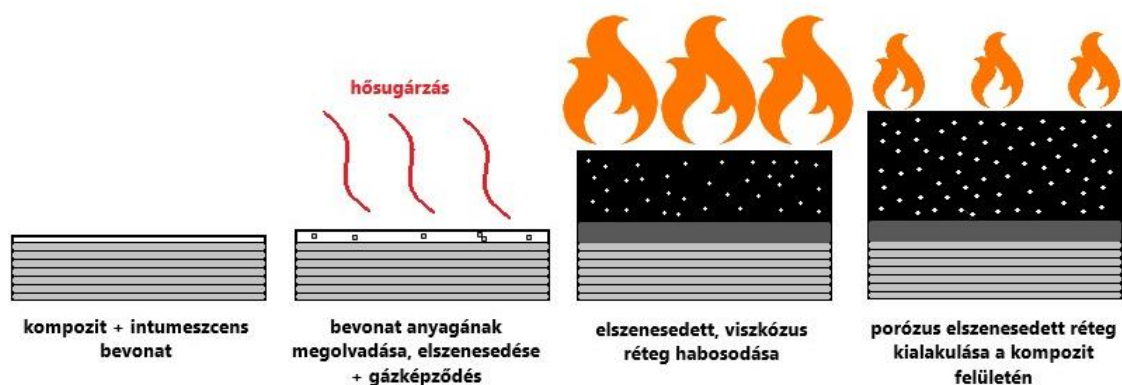
Az intumeszcens bevonatok alapvetően három fő komponensből tevődnek össze:

- egy szénatomokban gazdag, szenesedő komponens;
- egy szervesetlen sav vagy annak valamilyen sója (pl.: cink-borát, lineáris, nagy molekulatömegű ammónium-foszfát, melamin-foszfát, szerves észterek, ammónium-, amin- vagy amid-sók);
- egy habosítószer (karbamid, dicián diamid, guanidin, melamin, glicin; olyan vegyületek, amelyek bomlása során ammónia, szén-dioxid vagy vízgőz szabadul fel) [43].

Az intumeszcens bevonat az alábbi három reakciólépésben fejti ki hatását (lásd 2-4. ábra):

- a bevonat anyaga bomlik,
- a bomlás során inert gázok fejlődnek, melyek elég nagy sebességgel rendelkeznek ahhoz, hogy a forró konvektív légáramot visszaszorítsák,
- a bevonat anyaga nagy porozitású elszenesedett réteggé alakul, ami alacsony hővezetőképessége miatt védi a kompozit felületét a sugárzó hő hatásától [44].

Az intumeszcens égésgátlási mechanizmus hatékony működése csak akkor biztosított, ha a bomlási reakciók és a különböző fizikai folyamatok egyidejűleg, de megfelelő sorrendben zajlanak le. A folyamat a szervesetlen só vagy savas só bomlásával kezdődik. A sav bomlási hőmérsékletének kellően magasnak kell lennie ahhoz, hogy a szokásos külső hatások (pl. közvetlen napfény általi felmelegedés) tűz hiányában ne okozza a bevonat füstölését, de a kompozit mátrixanyagának pirolízis-hőmérséklete alatt kell lennie. Ezután a magas széntartalmú vegyület bomlásával egyidőben végbemegy a habosítószer bomlása is. A habosítószer egy endoterm reakció révén bomlik le, amely során bőséges mennyiségű nem gyúlékony gáz (ammónia, szén-dioxid, vízgőz) keletkezik, amely a szénolvadék duzzadását okozza. A gázok kis buborékokba gyűlnek össze, amelyek hatására a szén habosodik és megduzzad. A bevonat végül vastag, porózus anyaggá szilárdul, amely lelassítja a hőtranszport sebességét [44].



2-4. ábra. Intumeszcens bevonatok működési elve [43]

Bár az intumeszcens bevonatok hatékonyan védik a kompozit anyagokat a hőtől és a lángtól, számos hátrányuk is van. Számos kereskedelmi forgalomban kapható bevonat egyik fő problémája, hogy nem megfelelő az adhézió, így gyakran leesnek a duzzadás során, aminek következtében az alatta lévő kompozit közvetlenül ki van téve a lángnak. Ez gyakori jelenség, amikor a bevonatot függőleges (pl. falak) vagy függesztett (pl. mennyezet) szerkezetekre viszik fel. A megfelelő tűzvédelem biztosításához elengedhetetlen, hogy a bevonatnak kiváló kapcsolata legyen a kompozit felületével és mechanikai szilárdsággal rendelkezzen. Az intumeszcens bevonatokkal kapcsolatos további problémák közé tartozhat az egyes gyártási eljárásokkal való összeférhetetlenség, a gyenge esztétikai jellemzők, a gyenge tartósság, a gyors öregedés az időjárás (pl. UV-sugárzás, nedvességeknyelés) miatt, valamint a kopással és erózióval szembeni alacsony ellenállás [44].

A diplomamunkám során először a gyanták éghetőségi és mechanikai tulajdonságait vizsgáltam, majd a kompozitokét. Ezt követően további fejlesztések céljából égésgátoló bevonatokat is teszteltem. A kutatás során szénszállal erősített imin alapú vitrimer kompozitra készítettem vitrimer bevonatot, amelybe additív módszerrel APP-t (ammónium-polifoszfátot) juttattam. Ez a bevonat intumeszcens viselkedést mutatott. A vitrimerben található epoxi komponens a szenesedő anyag szerepét tölti be, az APP savforrásként működik, míg a vitrimer imin komponense nagy mennyiségű nitrogént tartalmaz, így habosítószerként funkcionál.

2.4. Szakirodalmi áttekintés kritikai elemzése, célkitűzések

Kompozitok alkalmazása napjainkban elkerülhetetlen, hiszen kis sűrűség mellett kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Újrahasznosításuk azonban nehéz, általában mechanikai úton, pirolízissel vagy szolvólízissel történik, azonban ezek igen körülményes és költséges eljárások. A kompozitok erősítőanyagának visszanyerése csak minőségromlással kivitelezhető, illetve mátrixának reciklálása az irreverzibilis polimerizációból adódóan még nem megoldott.

Ezekre a problémákra tud megoldást nyújtani a vitrimer, ami az eddig alkalmazott térhálós rendszerekhez hasonló mechanikai tulajdonságok mellett dinamikus kovalens kötésekkel rendelkezik. Ezeknek a kötéseknek hála hőközlés hatására egy adott vitrimer átalakulási hőmérséklet felett viszkoelasztikus anyagként viselkedik. Ebből adódóan a vitrimer kompozit újrahasznosítható, öngyógyuló és visszanyerhetőek az alkotóelemei. A térhálós rendszereket kiváltva képesek lehetnek meghosszabbítani a termékek életciklusát, csökkenteni az alapanyaggyártási igényt és a keletkező hulladékot, így javítva ezeknek a rendszereknek a fenntarthatóságát. Ahhoz, hogy a vitrimerrek elterjedhessenek, még rengeteg kutatásra van szükség. A kutatásom során ezért összehasonlító vizsgálatot folytattam, amiben a Mallinda Inc. poliimin vitrimer rendszerét (VITRIMAX T130) a PER (pentaeritrit alapú négyfunkciós epoxigyanta) rendszerhez viszonyítottam. A választás alapja a gyártó által rendelkezésre bocsátott adatok voltak, miszerint a két anyag üvegesedési átmeneti hőmérséklete azonos tartományba esik, ami nagymértékben meghatározza az anyagok felhasználási területét.

Számos ipari felhasználás esetén kritikusak a tűzvédelmi előírások, például gyárakban, középületekben, illetve járműveknél. A felhasznált anyagok éghetőségi tulajdonságait jogszabályok és szabványok szabályozzák; szigorú követelmények vonatkoznak például a gyúlékonyságra, az égéshőre, a füstképződésre és a csepegésre [58]. Epoxigyanta-rendszerek esetén az égésgátlás egy sokat kutatott témakör, így rengeteg megoldás áll rendelkezésre. Két fő módszerrel oldható meg az égésgátlók térhálós rendszerekhez való hozzáadása. Az egyik megoldás az additív égésgátlók alkalmazása, melynek során a kész rendszerhez egyszerűen adalékanyagként kell hozzákeverni az égésgátlót. A másik fő égésgátlási módszer a reaktív égésgátlás, ahol az égésgátló funkciós csoportok a molekulaláncba, vagy annak oldalcsoportjaként csatlakoznak. A legelterjedtebb additív megoldásokat a halogén- és a foszfortartalmú vegyületek jelentik, melyek közül az utóbbi alkalmazása jelentősen környezetkímélőbb megoldás. Vitrimerrek égésgátlása esetén is egyre több kutatás született az előző évek folyamán. Főként reaktív égésgátlást alkalmaznak, mivel a kémiai reakciók igen széles skálája áll rendelkezésre az égésgátlók poliimin rendszerbe való bevezetésére. Az irodalomkutatás során azt tapasztaltam, hogy nem publikáltak még szisztematikus vizsgálati eredményeket különböző fázisban ható additív égésgátlók alkalmazásával. Éppen ezért kutatásom során a főként gáz fázisban ható RDP, a főként szilárd fázisban ható APP és a mindkét fázisban ható TEDAP-ot vizsgáltam.

Az additív és reaktív égésgátlás mellett fontos a bevonatokkal történő égésgátlás is. Ilyen módon nem szükséges a mátrixanyagba adalékanyagot keverni vagy módosítani annak szerkezetét, így elkerülhetőek bizonyos gyakran fellépő problémák, mint a mátrixanyag és az erősítőanyag közti adhézió leromlása, a gyártás során fellépő részecszekiszűrődés, mechanikai tulajdonságok leromlása, illetve az intumeszcens égésgátlók hatékonyságának csökkenése.

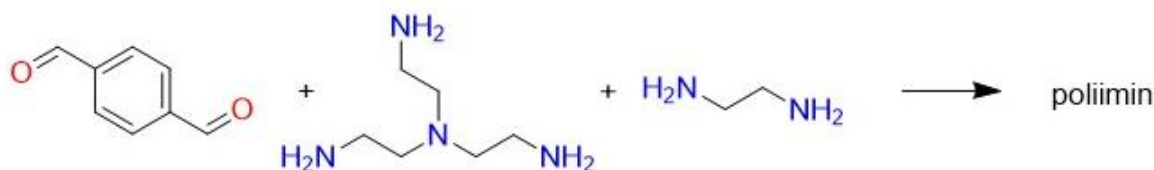
Mivel a kutatócsoportom eddig sikeresen alkalmazott két additív foszfortartalmú égésgátlót (APP és RDP), valamint saját fejlesztésű reaktív égésgátlóval rendelkezik (TEDAP), ezért ezekkel az égésgátlókkal folytattam a kutatásom. A kutatás célja elősegíteni a döntést, hogy a vitrimer égésgátlási szempontból is kiválthatja-e a referencia epoxigyantarendszert. A kutatás során az optimális égésgátlótartalom meghatározása is cél, ezért különböző foszfortartalmú égésgátolt mátrixokon végzem először a vizsgálatot, majd a mátrixanyag általános felhasználási területének megfelelően kompozit minták égésgátlását is vizsgálom az optimális égésgátlótartalmakkal. Ezen felül a Mallinda Inc. által forgalmazott VITRIMAX T130 égésgátolt változatainak térhálósodási és termikus bomlási tulajdonságait is vizsgálom, majd összehasonlítom a PER rendszerrel.

3. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

Ebben a fejezetben a felhasznált anyagok és az alkalmazott berendezések kerülnek bemutatásra, melyek elengedhetetlenek voltak a kutatás során. A fejezet célja, hogy bemutatásra kerüljenek azoknak az alapanyagoknak a tulajdonságai és berendezések működése, amelyek a dolgozatban megjelenő minták elkészítéséhez kulcsfontosságúak voltak.

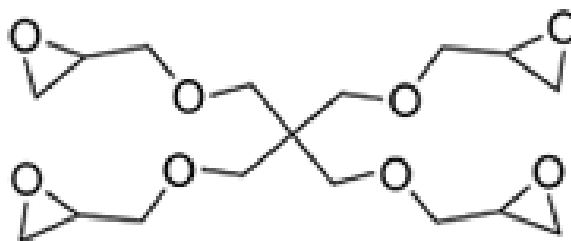
3.1. Felhasznált alapanyagok

A dolgozat célja, hogy a Mallinda Inc. által forgalmazott VITRIMAX T130 típusú poliimin vitrimer gyantarendszer égésgátlási lehetőségeit vizsgáljam, valamint összehasonlítsam a referencia epoxi rendszer égésgátlási lehetőségeivel. A vitrimer gyantarendszer két komponensből áll, az A komponens megnevezése VITRIMAX Epoxy Resin Blend, míg a térhálósító B komponens neve VITRIMAX Imine Hardener Resin. A minták előkészítése során a Mallinda Inc. által ajánlott 1:2 (A:B komponens) keverési arányt alkalmaztam. A rendszer viszkozitását a gyártó 50 °C-on adta meg: 54,8 Pa·s. Az epoxi komponens egy szintelen, viszkózus, enyhén szúrós szagú folyadék. Az imin szobahőmérsékleten szagtalan, kvázi szilárd halmazállapotú, illetve a színe sötét narancssárga. Feldolgozásakor 100 °C-ra melegítjük, így egy viszonylag kis viszkozitású folyadékot kapunk, világosabb narancssárga színnel és erősen szúrós szaggal. A B komponens fő összetevője a poliimin, melynek felépítését a 3-1. ábra mutatja.



3-1. ábra. Poliimin szintézise

A referencia gyantarendszer A komponenseként az IPOX Chemicals Ltd. által forgalmazott MR 3016-os pentaeritrit alapú négyfunkciós epoxigyantát választottam, melynek fő komponense a pentaeritrit tetraglicidil étere (lásd 3-2. ábra). A választás elsődleges oka a közel azonos T_g érték volt, mivel ez jelentősen meghatározza a gyantarendszerek felhasználási területét. A dolgozat célja, hogy a Vitrimax égésgátlása által elősegítsem a PER, illetve a PER-hez hasonló epoxi rendszerek kiváltását. Emellett a PER egy rendkívül sokat alkalmazott és kutatott gyantarendszer, így rengeteg adat áll rendelkezésre korábbi tanszéki kutatásokból adódóan. Viskozitása szobahőmérsékleten 0,9-1,2 Pa·s, sűrűsége 1,24 g/cm³ és epoxi ekvivalense 156-170 g/ekvivalens. B komponensként egy, az iparban is elterjedt, szintén IPOX Chemicals Ltd. által forgalmazott MH 3122-es cikloalifás amin típusú térhálósítót használtam, melynek fő komponense 3,3'-dimetil-4,4'-diaminociklohexilmetán. Viskozitása szobahőmérsékleten 80-120 Pa·s, sűrűsége 0,94 g/cm³ és aminhidrogén ekvivalense 156-170 g/ekvivalens.



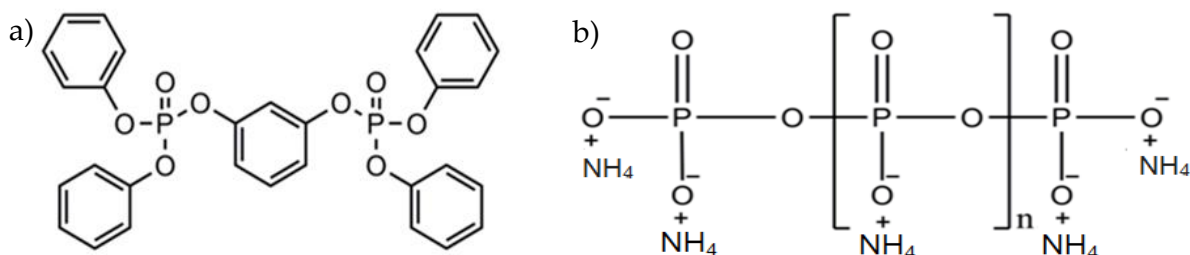
3-2. ábra. PER szerkezete

A vizsgálatok során két additív foszfortartalmú égésgátlót alkalmaztam: az ammónium-polifoszfátot (APP) és rezorcin-bisz(difenil-foszfátot) (RDP). Az APP (lásd 3-3. b) ábra) alapvetően egy szilárd fázisban ható égésgátló, mely kiváló felhabosodó viselkedéséről ismert. Ennek fizikai megjelenése egy fehér, szagtalan, finom por, melyet a gyantákhoz keverve azok viszkozitását kis mértékben megnöveli. Az RDP (lásd 3-3. a) ábra) főként gáz fázisban fejti ki a hatását, a polimerek égésekor keletkező gyökök megkötésével. Ez egy színtelen, kissé kellemetlen szagú, kis viszkozitású folyadék, melyet a gyantarendszerbe keverve, annak viszkozitását kis mértékben csökkenti. A mérések során a TEDAP (lásd 3-4. ábra) foszfortartalmú reaktív égésgátló hatásait is vizsgáltam. Az egyes égésgátlók fő tulajdonságait a 3-1. táblázatban foglaltam össze.

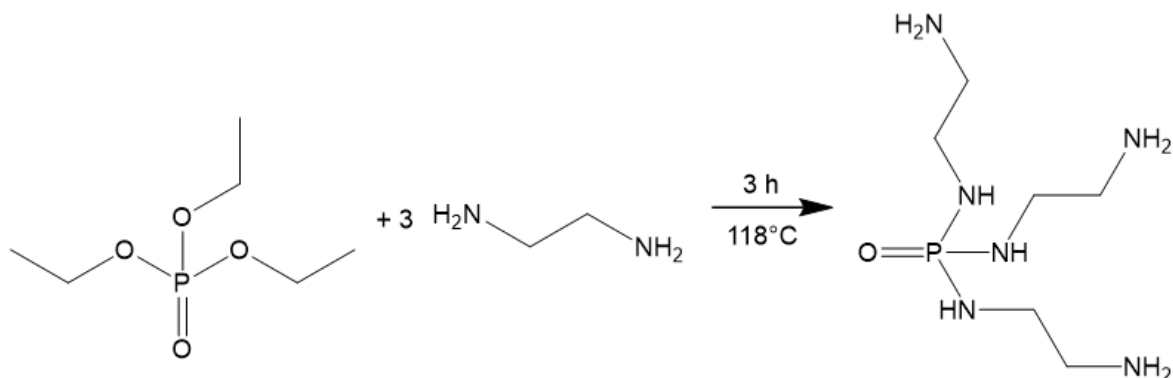
3-1. táblázat. Alkalmazott égésgátlók tulajdonságai

Égésgátló	Fő komponens	Gyártó/Forgalmazó	Márkanév	Foszfor-tartalom (%)	Egyéb jellemzők
APP	ammónium-polifoszfát	Nordmann Rassmann (Hamburg, Germany)	NORD-MIN JLS APP	31-32	átlagos szemcseméret: 15 µm
RDP	rezorcin-bisz(difenil-foszfát)	ICL Industrial Products (Beer Sheva, Israel)	Fyrolflex RDP	10,7	sűrűség 25 °C-on: 1,298 g/cm ³ viszkozitás 25 °C-on: 600 mPa·s
TEDAP	N,N',N''-trisz(aminoetil) foszforsav-triamid	Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemen szintetizálva	-	13,8	aminszám: 510–530 mg KOH/g viszkozitás 20 °C-on: 400 mPa·s

A kompozitok gyártásához a Zoltek Zrt. által gyártott PX35FBUD300 típusú (Panex 35/50 k rovingokat tartalmazó) unidirekcionális szénszál erősítőanyagot alkalmaztam. A kelme területi sűrűsége 300 g/m², szakítószilárdsága 1400 MPa, húzó rugalmassági modulusa 119 GPa, hajlítószilárdsága 1290 MPa, illetve hajlító rugalmassági modulusa 112 GPa.



3-3. ábra. a) RDP és b) APP szerkezete



3-4. ábra. TEDAP előállítása

3.2. Munkadarabok gyártása

A dolgozatom során a Mallinda Inc. által gyártott és forgalmazott VITRIMAX T130-cal dolgoztam, így elsődleges célja a magyar kutatócsoportunknak az volt, hogy az amerikai kutatócsoport által létrehozott alapanyagokból le tudjuk gyártani a kompozit termékeket és reprodukálni tudjuk az általuk elért mechanikai és termikus tulajdonságokat a rendelkezésünkre álló laboratórium keretei közt. A cég írásos és videó formájában mutatta be a gyártási folyamatot. A dolgozatom során a végleges gyártási folyamatot fogom bemutatni.

A mérésekhez többféle próbatestre volt szükség. LOI, UL-94 és MLC vizsgálatokhoz vitrimer gyanta próbatesteket készítettem elő. A gyantarendszerek megfelelő arányú összekeverése (lásd 3-2. táblázat) után különböző szilikonformákba öntöttem az alapanyagot. A térhálósítás ebben az esetben szobahőmérsékleten történt 24 órán keresztül, majd ezt követően utótérhálósítás gyanánt a gyártó ajánlása szerint a következő hőkezelést végeztem el: 20 perc 80 °C, 20 perc 115 °C és 3 óra 135 °C. A PER gyanta próbatestek egy korábbi kutatás során készítettem, a gyantarendszer esetén az utótérhálósítási ciklus 1 óra 80 °C, majd 1 óra 100 °C hőlépcsőket tartalmazott. A LOI és UL-94 vizsgálatokhoz szabványos 125x10x4 mm-es, míg MLC esetén szabványos 100x100x4 mm-es próbatesteket állítottam elő.

Termoanalitikai vizsgálatokat szintén csak gyanta mintákon végeztem. DSC esetén 1-10 mg frissen bekevert mintára volt szükség a térhálósodás vizsgálatához. Fontos volt, hogy maximum 5 mg-ot helyezünk a tartóba, mivel a habosodás hatására mérés közben a tartó elmozdulhat, így megghiúsítva a mérést. TGA esetén 5-10 mg térhálós mintára volt szükség. PER rendszer esetén ez 1 óra 80 °C-on és 1 óra 100 °C-on történő térhálósítást jelentett, míg vitrimer esetén szintén 1-1 óra 150 °C és 180 °C-on történő térhálósítással volt elérhető.

3-2. táblázat. Az égésgátlók megfelelő keverési arányai vitrimer esetén

Minta %P	RDP (m/m%)			APP (m/m%)				TEDAP (m/m%)		
	1	2	3	1	2	3	10	1	2	3
Imin	60,44	54,21	47,98	64,55	62,43	60,32	45,5	0,45	0,22	0
Égésgátló	9,35	18,69	28,04	3,17	6,35	9,52	31,75	0,07	0,14	0,22
Epoxi	30,22	27,10	23,99	32,28	31,22	30,16	22,75	0,48	0,63	0,78

DMA, MLC, LOI, UL-94, szakító- és hajlító vizsgálatokhoz kompozit próbatesteket készítettem elő. Minden kompozit esetében meghatároztam a száltartalmat: a vitrimer kompozitoknál átlagosan 43 m/m%, míg a PER kompozitoknál 60 m/m%-os száltartalmat kaptam. A szabványok meghatározzák a próbatestek méreteit, miszerint: DMA esetén 60x10x2 mm, MLC esetén 100x100x2 mm, LOI és UL-94-es mérések esetén pedig 120x15x2 mm-es kompozitokat állítottam elő. Továbbá a szakítóvizsgálatokhoz 250x25x2 mm-es, a hajlító mérésekhez 100x15x2 mm-es munkadarabokat gyártottam. A bevonatok anyagaként 10%-os foszfortartalmú (10%P) APP-vel égésgátló vitrimer gyantát alkalmaztam, melynek bekeverési arányai szintén a 3-2. táblázatban találhatóak.

A PER kompozit mintákat nedves préseléssel állítottam elő, a gyártási folyamat a következőképpen zajlott:

- Először a szerszámokat készítettem elő, ez két síklapból és egy keretből áll, melynek pontos belső mérete 150x150x2. Előzetes tisztítást követően formaleválasztó bevonatot vittem fel a felszínére. Ezzel párhuzamosan a (Metal Fluid Engineering s. r. l. 30 T típusú) hidraulikus présgépet 80 °C-ra előmelegítettem.
- Ezt követően az A és B komponenst (égésgátló esetén előbb az adalékot az A komponenssel elkevertem) homogén állapotúra kevertem a gyantarendszerek esetén alkalmazott keverési szabályoknak megfelelően (1,5 perc keverés, 1,5 perc pihentetés és 1,5 perc keverés).
- Majd az előkészített 150x150-es méretű UD szénszálerősítést (5 db) egyenként a szerszámba fektettem és ecset segítségével impregnáltam a gyantával. Az 5 réteg átítatása után a szerszámot összezártam és a présgépbe helyeztem. A munkadarabot 200 bar hidraulikus nyomás alatt tartottam 1 órán keresztül 80 °C-on, majd újabb 1 órán keresztül 100 °C-on. A térhálósítás végeztével a szerszám hűtése még a présgépben történt, így a vetemedés elkerülhető volt. A munkadarabot a szerszámból kivéve a megfelelő méretre vágtam egy Mutronic Diadisc 5200 típusú gyémántkorongos körfűrészszel.

Vitrimer kompozitok gyártása az előzőekben leírtaktól eltérő. A vitrimereknél a magas viszkozitásból adódóan, valamint az elérhető legjobb térhálósodási fok miatt először egy speciális prepreggyártási folyamatra volt szükség. Ez a következők szerint zajlott:

- Első lépésként az A és B komponenst, illetve a prészszerzőt is felmelegítettem 100 °C-ra. Ezt követően előkészítettem minden szükséges kelléket a gyártáshoz (papírpoharak, spatula, teflonfólia, mérleg). Az UD erősítőanyagot szintén 150x150-es méretre vágtam, majd egyesével maszkoló szalagot ragasztottam a két szélére (erre azért volt szükség, hogy az átítatás és térhálósítás során a rovingok ne csússzanak szét a ragadós környezetben és a speciális térhálósítás miatt).
- A gyantarendszer bekeverése minden esetben két részletben történt. Egyetlen adagban történő keverés esetén a rendszer az utolsó rétegeknél kihűlt volna, ami a viszkozitás növekedését, kezelési nehézségeket és akár gélesedést is eredményezhetett volna. Égégátolt rendszereknél először az imint és az adalékanyagot homogenizáltam, majd elkevertem az epoxi komponenssel. Ezután vékony gyantafilmet kentem az előkészített teflonfóliára, majd ráhelyeztem a szövetet a gyantafilmmre. Végül a teflonfóliát a két sík szerszámfél közé helyeztem. A szerszámot 100 °C-os szárítószekrénybe helyezve a gyantafilm saját súlyánál fogva eloszlik a szálak között, így biztosítva az impregnációt. Ez a folyamat 2 perc alatt lezajlik.
- Szerszámnyitás után a prepregot kivesszük és csipeszekkel rögzítve fellógatjuk egy rácsra, majd a leírt folyamatot minden réteg esetében megismételjük. Amint elkészült az 5 réteg, a rácsot szárítószekrénybe helyeztük térhálósodni: 1 órán keresztül 150 °C-ra, majd szintén 1 órán keresztül 180 °C-ra.

Prepreggyártás után a kompozitokat magas hőfokú préseléssel készítettük el:

- Először a présgépet 170 °C-ra melegítettük elő. Fontos volt, hogy a hőmérséklet ne haladja meg a 200 °C-ot, mivel a gyártó szerint ezen a hőmérsékleten kezdődik a vitrimér degradációja. Ezt követően a PER kompozit gyártásánál is használt szerszámformát alkalmaztuk, amelyet tisztítás után formaleválasztó réteggel vontunk be.
- A prepreg a térhálósodás során minden esetben hullámos formát vettek fel, így préselés előtt hőlégfúvó segítségével kiegyenesítettem a rétegeket és eltávolítottam a maszkolószalagokat. Ezt követően a prepreg rétegeket egymásra helyezve a keretbe illesztettem és a hidraulikus présgépbe raktam a szerszámot. A munkadarabot 15 percen keresztül 15 bar hidraulikus nyomás alatt 170 °C-on tartottam, majd a szerszámmal együtt szobahőmérsékletre hűtöttem. Ezt követően a kompozitot a megfelelő méretre lehetett vágni.

A dolgozat során bevonattal ellátott kompozitokat is gyártottam. A bevonatok gyártási folyamata a következőképpen zajlott:

- Első lépésként előkészítettem a gyártási folyamathoz szükséges eszközöket. A formaadó keretet tisztítás után maszkolószalaggal borítottam, majd a teflonfóliával együtt formaleválasztóval kezeltem.
- Ezt követően a 3-2. táblázatban megadott arányoknak megfelelően bekevertem a 10%P APP-t tartalmazó égégátolt vitrimér gyantarendszert, majd az előkészített keretbe egyenletesen eloszlatam. A keretet teflonfóliával fedtem, majd két alumínium lap közé helyeztem, majd a présgépben 100 °C hőmérsékleten, 10 bar hidraulikus nyomás mellett

10 percig hűtőtartottam. Ezután a bevonatot 3 napon át szobahőmérsékleten hagytam térhálósodni a fém lapok között.

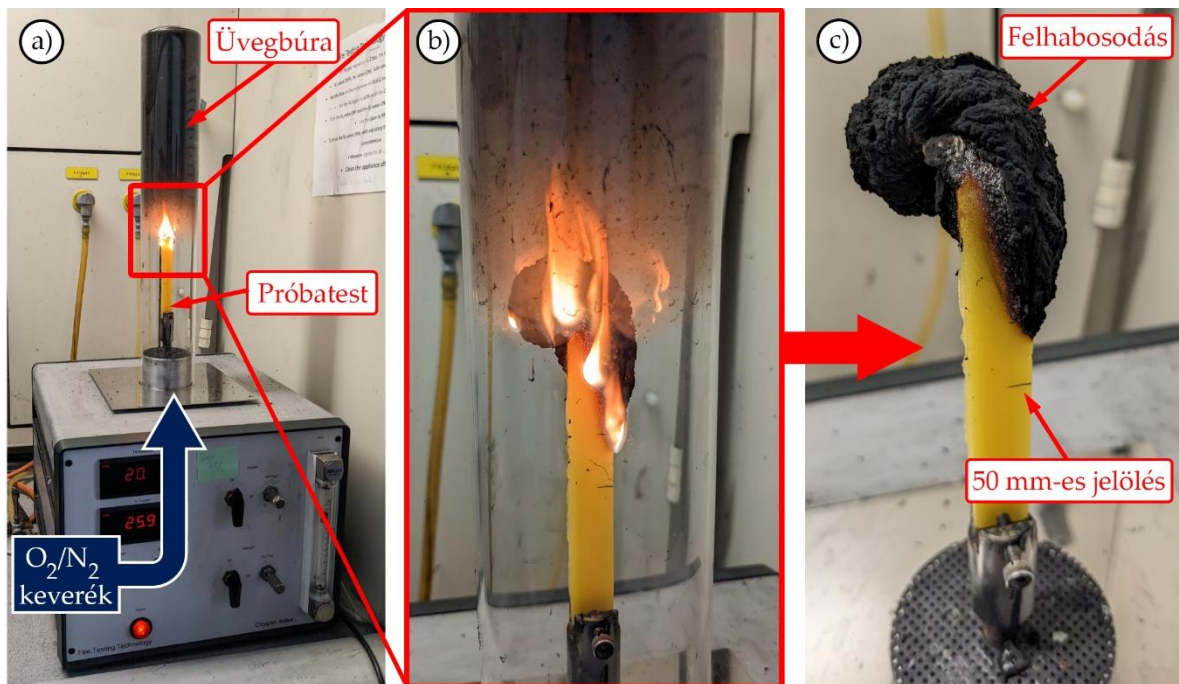
- A teljes térhálósodás után a minta helyi lágyítását hőlégfúvóval végeztem, majd kimetszettem a keretből. A bevonatot a kompozit felületére helyeztem, majd melegítéssel és lokális, kis mértékű mechanikus nyomással rögzítettem. Az utótérhálósítás céljából a gyártói ajánlásoknak megfelelő hőkezelést alkalmaztam két sík alumínium lemez között: 80 °C-on 20 percig, 115 °C-on további 20 percig, majd végül 135 °C-on 3 órán keresztül.

3.3. Mérési eljárások

A következő fejezet célja, hogy részletesen bemutassa az alkalmazott mérési eljárásokat és berendezéseket, amelyek nélkülözhetetlenek voltak a kutatás során. A következő fejezetekben részletesen ismertetem azokat az eljárásokat, berendezéseket, illetve jellemző paramétereket, melyek segítségével a mintákat vizsgáltam.

3.3.1. Oxigénindex meghatározása (LOI)

Az oxigénindex meghatározását az anyagok gyúlékonyságának, illetve éghetőségének számszerűsítésére alkalmazzák. A mérés során egy előkészített mintát egy üvegoszlopba helyeznek, melyben oxigén- és nitrogén gázok ellenőrzött keverékét áramoltatják, majd meggyújtják a mintát. Oxigénindexnek nevezik azt a minimális oxigéntartalmat (térfogatszázalékban megadva), amely még fenntartja a vizsgált próbatest égését. Az égés fenntartása két módon történhet: ha 3 percen keresztül ég, vagy az előre bejelölt 50 mm-es szakasz leég. Minél nagyobb az LOI értéke, annál nagyobb a vizsgált anyag égéssel szemben mutatott stabilitása. A méréshez 125x15x2 mm-es próbatesteket készítettem. Az eredmények kiértékelése az ISO 4589-1 és ISO 4589-2-es szabványok alapján történt. A LOI mérés elrendezését, illetve a próbatestek felhabosodó mechanizmusát a 3-5. ábra mutatja.



3-5. ábra. Oxigénindex (LOI) mérés: a) mérési elrendezés; b) mérés közben a próbatest égése; c) felhabosodott próbatest a mérés végén

3.3.2. UL-94 vizsgálat

Az UL-94 az Underwriters Laboratories (UL) által kifejlesztett szabvány, melyet a vegyipari vállalatok és laboratóriumok széles körben használnak az égésgátló hatékonyságának és égésgátolt termékek éghetőségének a vizsgálatára. A mérési elrendezést a 3-6. ábra mutatja. Az UL-94-es vizsgálat azt határozza meg, hogy a minta meggyújtása után az anyag hajlamos-e kialudni vagy továbbterjeszti a lángot. A mintadarabokat a vonatkozó vizsgálati módszer előírásaitól függően vízszintes vagy függőleges helyzetbe helyezik és meghatározott ideig nyílt lángnak teszik ki. A teszt elvégzéséhez 125x15x2 mm-es próbatesteket készítettem elő és a kiértékelés az ISO 9772 és ISO 9773 alapján zajlott.

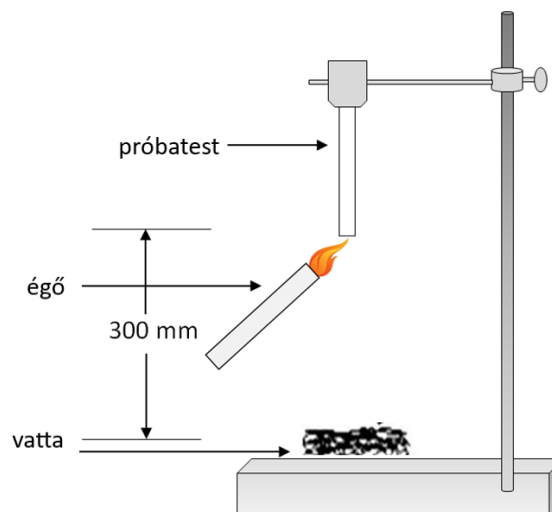
Az UL-94 szabvány különböző minősítéseket rendel az anyagokhoz a tesztekben nyújtott teljesítményük alapján. A műanyagok általános osztályozásai a következők:

HB: A vízszintes vizsgálat esetén, ha a láng áttért a próbatesten, vagy ha nem, de a függőleges vizsgálati módszereknél nem érte el a V-2 besorolást.

V-2: Függőleges vizsgálat esetén az égés 30 másodpercen belül önkioltó, illetve az égés során keletkezett lángoló cseppek miatt a próbatestek alatt elhelyezett vatta meggyulladt.

V-1: Függőleges vizsgálat esetén az égés 30 másodpercen belül önkioltó, illetve az égés során nem keletkeztek lángoló cseppek, így azok nem gyújtották meg a próbatestek alatt elhelyezett vattát.

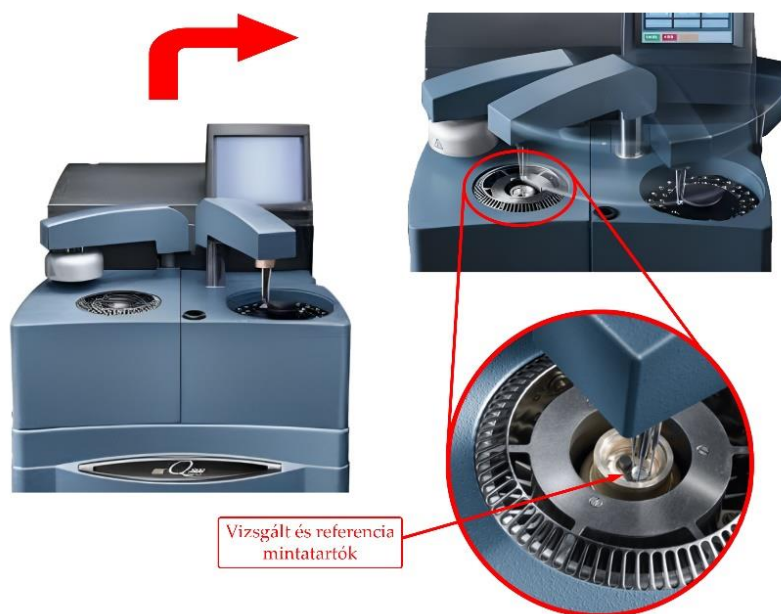
V-0: Függőleges vizsgálat esetén az égés 10 másodpercen belül önkioltó, illetve az égés során nem keletkeztek lángoló cseppek, így azok nem gyújtották meg a próbatestek alatt elhelyezett vattát.



3-6. ábra. UL-94 mérési elrendezés

3.3.3. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)

A differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) az anyagtudományban és a kémiai tudományban széles körben használt termoanalitikai vizsgálati módszer (lásd 3-7. ábra). A fázisátalakulásokhoz, kémiai reakciókhoz és termikus vagy bármilyen entalpiaváltozással járó folyamatokhoz kapcsolódó hőáramlás mérésére és elemzésére használatos. A hőmennyiség közvetlen mérése nem lehetséges, mivel nincs erre közvetlenül alkalmas eszköz, ezért közvetett módszerekkel kell mérni a mintába be- vagy onnan kiáramló hőt. A mérés során a hőáramlás különbséget határozzák meg egy referenciaanyaghoz képest, miközben a minta és a referencia hőmérséklete szabályozott sebességgel változik. A kísérletben a vizsgált mintát és a referenciaanyagot (általában egy üres edényt) ugyanannak a fűtési vagy hűtési programnak vetik alá. A két minta közötti hőáramlási különbséget az idő függvényében regisztrálja a DSC berendezés szoftvere. Állandósult állapotban a hőmérsékletkülönbség arányos a minta hőkapacitásával és a mintába beáramló vagy onnan kiáramló hőmennyiséggel [59].



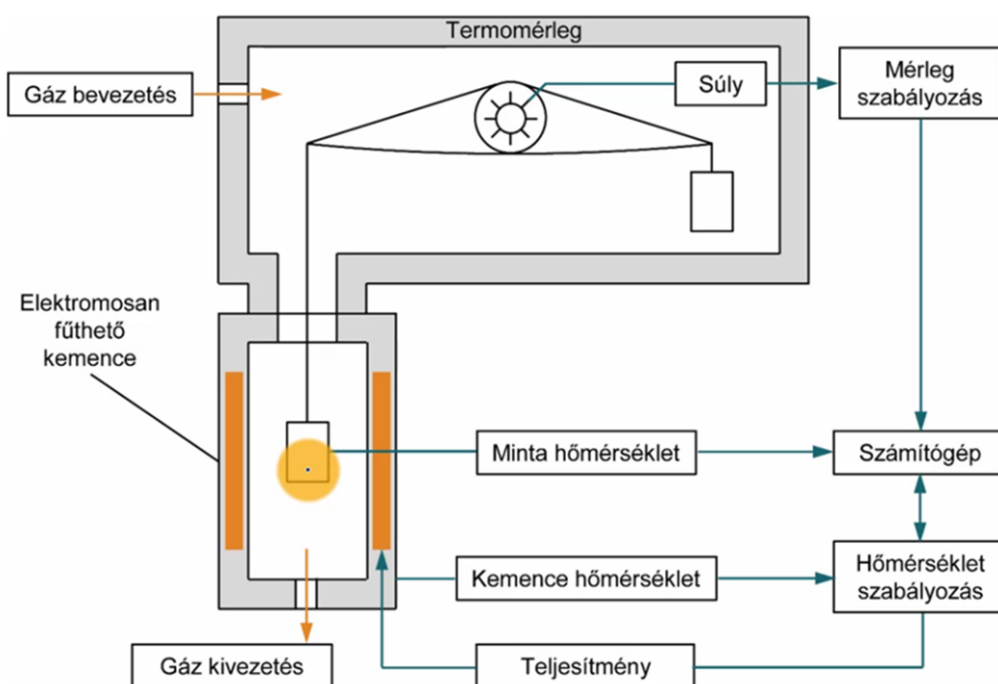
3-7. ábra. DSC mérési elrendezés

A DSC-t széles körben használják a polimerek termikus viselkedésének tanulmányozására [60-63]. Jelen esetben az égésgátló vegyületek jellemzésére, az üvegesedési átmeneti hőmérséklet meghatározására, valamint a hőre keményedő mátrix térhálósodási folyamatának nyomon követésére alkalmaztam. A minta tömege körülbelül 1-10 mg, így a hővezetés hatása minimálisra csökken és a hőmérsékletkülönbség szinte egyenesen arányos lesz a minta hőkapacitásával. A méréseket egy TA Instruments Q2000-es mérőberendezésen végeztem, melynek a hőmérséklettartománya $-90-550\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig terjed. A mintákat 50 ml/perc térfogatáramú N_2 atmoszférában, $25-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti hőmérséklettartományban vizsgáltam. Az első felfűtés $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{perc}$, az azt követő lehűtés $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{perc}$, a második felfűtés $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ sebességgel zajlott. A második felfűtésből adódó görbe inflexiós pontjából az ISO 11357-2:2020 szabvány alapján határoztam meg a térhálós minta üvegesedési átmeneti hőmérsékletét (T_g).

3.3.4. Termogravimetriai analízis (TGA)

A termogravimetriai analízis (TGA) széles körben alkalmazott termoanalitikai vizsgálat, amellyel egy minta tömegének változása követhető nyomon, miközben azt ellenőrzött hőmérsékleti programnak vetik alá. A termogravimetria alapelve (lásd 3-8. ábra) a minta tömegváltozásának mérése (jellemzően milligrammban) a hőmérséklet vagy az idő függvényében. Alapvetően az anyagok termikus stabilitását tudjuk a méréssel meghatározni, vagyis azt a hőmérséklettartományt, melyen belül a polimerek alkalmazhatóak és feldolgozhatóak az anyag degradálódása nélkül. Ezen kívül meghatározható a keverék összetétele, nedvesség- és illóanyag-tartalma, bomlási viselkedése, valamint például az aktiválási energia és a reakciómechanizmusok a különböző fűtési sebességek mellett mért tömegcsökkenési mintázatok elemzésével [47, 62, 64, 65].

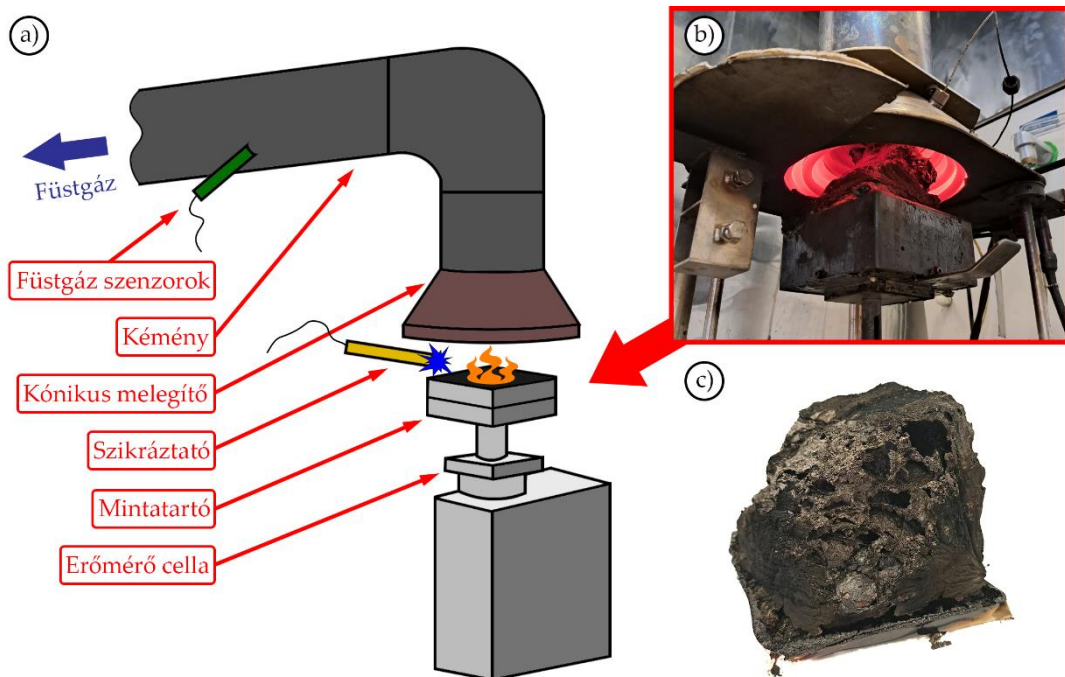
A mérések során TA Instruments Q500 típusú termogravimetriai mérőberendezést használtam, amelynek a hőmérséklettartománya 23-1000 °C-ig terjed. A minták tömege 5-10 mg közé esett, a N₂ atmoszféra fenntartása 40 ml/perc térfogatáramú áramoltatással történt. A mérés 25-800 °C-os tartományban zajlott 20 °C/perc fűtési sebességgel.



3-8. ábra. TGA mérési elrendezés

3.3.5. Tömegcsökkenésen alapuló kalorimetria (MLC)

A kaloriméteres éghetőségvizsgálatokat ún. mass loss (tömegcsökkenésen alapuló) kónikus kaloriméterrel (MLC) végeztem. Ezzel a méréssel többek között a vizsgált próbatest égése során bekövetkező tömegveszteség, a hőkibocsátás, a gyulladásig eltelt idő és az égési idő határozható meg. A mintát egy erőmérő cellára kell helyezni, hogy égés közben folyamatosan nyomon követhető legyen a tömege. A gyújtás a minta fölött elhelyezett szikragyújtóval történik, majd a felszabadult hőmennyiség a tartó felett elhelyezett kónikus melegítőegységen keresztül távozik, melyben az elhelyezett szenzorok segítségével a hőmennyiségi adatok rögzítésre kerülnek. A vizsgálat közben jól megfigyelhető az anyag viselkedése, az esetleges felhabosodás mértéke, illetve az égési maradék állaga és szerkezete [43, 47].



3-9. ábra. MLC mérési elrendezés és a szilárd fázisban ható égésgátlók hatásmechanizmusa a próbatestek esetén

Vahabi és munkatársai [66] először javasoltak egy univerzális dimenziótlan mutatót, amelyet égésgátlási indexnek (FRI) neveznek. Ez az index segít a kutatóknak az égésgátló rendszer teljesítményének értékelésében. A mutató egyaránt értékeli a mátrix és a kompozit éghetőségi jellemzőit. Jelen kutatás során a referencia rendszer az adalékmentes PER és vitrimer mátrix, így az összes eredményt ezekhez hasonlítottuk. Az FRI számításához szükséges képlet az (3.1) egyenletnél látható.

$$FRI(-) = \frac{\left(\frac{THR \left(\frac{MJ}{m^2} \right) \cdot pHRR \left(\frac{kW}{m^2} \right)}{TTI(s)} \right)_{referencia\ rendszer}}{\left(\frac{THR \left(\frac{MJ}{m^2} \right) \cdot pHRR \left(\frac{kW}{m^2} \right)}{TTI(s)} \right)_{módosított\ rendszer}} \quad (3.1)$$

Ahol:

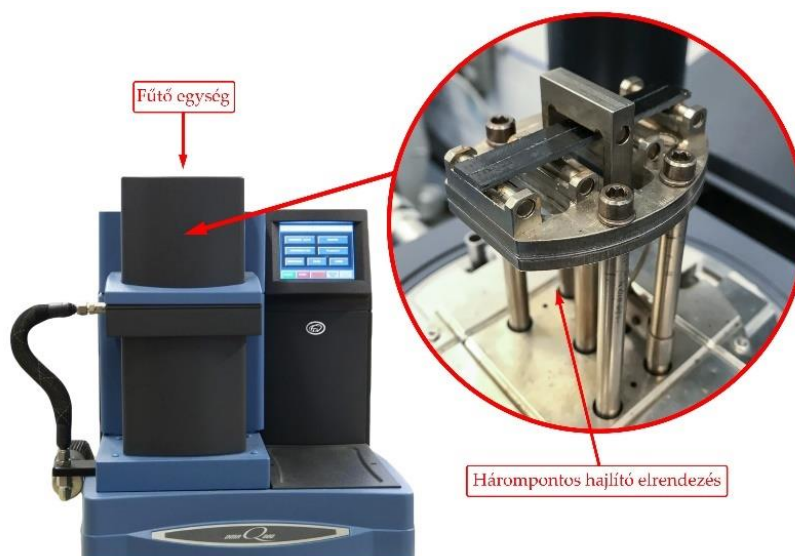
- FRI (-) az égésgátlási index,
- a teljes hőkibocsátás,
- a maximális hőkibocsátás,
- a begyulladásához szükséges idő.

Mátrix minták mérése során 100x100x4 mm-es, míg kompozitok esetén 100x100x2 mm-es mintát helyeztem el a melegítőegység alatt, mely 50 kW/m² -es, előre beállított fűtési fluxussal sugárzott, ami megfelelt a hőszugárzó 805 °C-os hőmérsékletének. A mérés és a kiértékelések az ISO 13927-es szabvány alapján történtek. A mérés folyamata közbeni, illetve egy mérés elvégzése után készült képet mutat a 3-9. ábra.

3.3.6. Dinamikus mechanikai analízis (DMA)

A dinamikus mechanikai analízis (DMA) egy sokoldalú és hatékony vizsgálat, amelyet az anyagtudományban az anyagok, különösen a polimerek és polimer kompozitok mechanikai tulajdonságainak értékelésére használnak a hőmérséklet, a frekvencia és az idő függvényében. A DMA során lehetőség adódik a vizsgált anyag mechanikai tulajdonságainak megállapítására, beleértve a tárolási modulust (E'), a veszteségi modulust (E'') és a csillapítási tényezőt ($\tan \delta$), illetve egyéb, polimerekre jellemző esszenciális tulajdonságot, az üvegesedési átmeneti hőmérsékletet. Emellett pontos hőmérsékletszabályozással rendelkezik, így megállapítható, hogy a mechanikai tulajdonságok hogyan változnak a hőmérséklet függvényében. Ez különösen fontos az anyag viselkedésének megértéséhez az üvegesedési átmeneti hőmérséklet közelében vagy más kritikus hőmérsékleti tartományokban [67].

Jelen mérés egy TA Instruments Q800 típusú berendezésen zajlott (lásd 3-10. ábra). A vizsgálat során hárompontos hajlító igénybevételnek tettem ki a 60x10x2 mm-es kompozit mintákat (50 mm-es alátámasztással). A terhelési frekvenciát 1 Hz-re, a relatív lehajlást 0,1%-os értékre állítottam be, majd 25-200 °C hőmérséklettartományban 3 °C/perc fűtési sebességgel vizsgáltam a mintákat.



3-10. ábra. DMA mérési elrendezés

3.3.7. Szakítóvizsgálat

A kvázistatikus szakítóvizsgálatok során egytengelyű húzó igénybevételnek tesszük ki a szabványban meghatározott próbatestet, amíg az el nem szakad. Mindezt állandó sebesség és hőmérséklet mellett végezzük. A mérés eredményeként a nyúlás függvényében fellépő húzóerő változását kapjuk. Az eredmények értékelése során a próbatest méreteit is figyelembe vesszük és így fajlagos anyagjellemzők határozhatóak meg, amelyek lehetővé teszik bonyolultabb geometriával rendelkező alkatrészek műszaki tervezését és méretezését [68].

A vizsgálatok a Zwick 250-es típusú szakítógépen kerültek elvégzésre, mely 250 kN-ig terhelhető. Az adatok rögzítéséhez a Zwick TestXpert II 3.41 programot használtam. A mérést az MSZ EN ISO 527-4:1999-es szabvány ajánlásait figyelembe véve, részben szabványos módon végeztem el. A szabványtól történő elkerülhetetlen eltérés a gyártástechnológia sajátosságai miatt történt. Ennek ellenére a mérési eredmények alapján következtetni lehet az anyag mechanikai tulajdonságaira és összehasonlítás végezhető a referencia anyaggal. A próbatestek méretei 225x25x2 mm PER kompozitok esetén, illetve 225x25x3 mm vitrimer kompozitok esetén, melyeket állandó 5 mm/perc sebességgel, 1 MPa-os előterheléssel, 125 mm-es befogási hosszal és 100 kN teherbírású ékpályás befogók segítségével szakítottam el.

3.3.8. Lehúzásos adhézióvizsgálat

Az adhézió vizsgálatát a kompozit hordozó alap és a gélbevonat között a lehúzásos teszttel („pull-off adhesion test”) végeztem az ISO 4624:2016 szabvány előírásai szerint. A tesztek során egy DeFelsko PosiTest AT-A típusú műszert alkalmaztam, amely lehetővé teszi a bevonat és az kompozit közötti tapadószilárdság (MPa-ban kifejezett) pontos mérését.

A lehúzásvizsgálathoz 20 mm átmérőjű alumínium babákat használtam. A vizsgálatot megelőzően mind a babák, mind a bevonat érintkező felületeit acetonnal zsírtalanítottam, hogy eltávolítsam az esetleges szennyeződések és biztosítsam a megfelelő tapadást. A babák rögzítéséhez Araldite 2011 típusú kétkomponensű ragasztót alkalmaztam, amelyet legalább 24 órán keresztül hagytam térhálósodni szobahőmérsékleten, hogy a ragasztó teljes mértékben megszilárduljon.

A lehúzásvizsgálat során a rögzített babákra fokozatosan növekvő húzóerőt alkalmaztam, amíg a bevonat el nem vált a hordozótól. A mérési berendezés a húzóerőt a baba átmérőjéhez viszonyítva számítja ki, és így meghatározza a tapadószilárdságot, amely a bevonat és a kompozit közötti adhézió mértékét jelzi. A megbízhatóság növelése érdekében öt különböző mintát vizsgáltam meg és az eredményeket átlagoltam.

4. VIZSGÁLATI EREDMÉNYEK ÉS AZOK ÉRTÉKELÉSE

4.1. Gyantarendszerek vizsgálata

A korábbi TDK dolgozatom [69] során a PER és a vitrimer gyantarendszerek égésgátlási lehetőségeit vizsgáltam. A mátrixok éghetőségi tulajdonságait oxigénindex (LOI), UL-94 szabvány szerinti és tömegcsökkenésen alapuló kalorimetriai (MLC) vizsgálatokkal jellemeztem, majd az eredmények alapján meghatároztam, hogy milyen foszfortartalom mellett a leghatékonyabb az égésgátlás. Ezt követően a termoanalitikai tulajdonságokat differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) és termogravimetriai analízis (TGA) segítségével állapítottam meg. A mérések eredményeit a 4-1. táblázat és 4-2. táblázat és a 4-1. ábra mutatja.

4-1. táblázat. Gyantarendszerek LOI, UL-94 és MLC vizsgálati eredményei

Minták	LOI (V/V%)	UL-94 (-)	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	pHRR ideje (s)	THR (MJ/m ²)	Maradó tömeg (%)	FRI (-)
PER	23	HB	17	706	67	100,5	0	-
PER APP 1%P	27	HB	31	547	106	108,5	10	2,18
PER APP 2%P	32	HB	40	539	99	71,5	13	4,33
PER APP 3%P	32	HB	28	421	139	82,5	12	3,36
PER RDP 1%P	25	HB	26	516	99	95,8	6	2,20
PER RDP 2%P	26	HB	22	402	132	84,9	8	2,69
PER RDP 3%P	29	HB	23	458	162	113,6	15	1,85
PER TEDAP 1%P	25	V-2	22	668	104	97,5	7	1,41
PER TEDAP 2%P	30	V-1	17	244	159	59,4	26	4,90
PER TEDAP 3%P	33	V-0	95	111	110	28,0	40	127,57
VITRIMER	21	NR	13	841	113	118,0	1	-
VITRIMER APP	26	HB	13	251	124	99,0	14	3,99
VITRIMER APP	26	HB	11	191	416	107,5	6	4,09
VITRIMER APP	27	V-0	7	175	234	57,6	15	5,30
VITRIMER RDP	24	HB	10	325	180	118,9	8	1,98
VITRIMER RDP	25	HB	6	238	234	89,3	12	2,16
VITRIMER RDP	28	V-0	11	290	207	75,2	20	3,85
VITRIMER TEDAP	24	HB	2	178	223	52,1	11	1,65
VITRIMER TEDAP	28	V-0	9	235	294	95,2	13	3,07
VITRIMER TEDAP	29	V-0	19	218	260	53,5	20	12,44

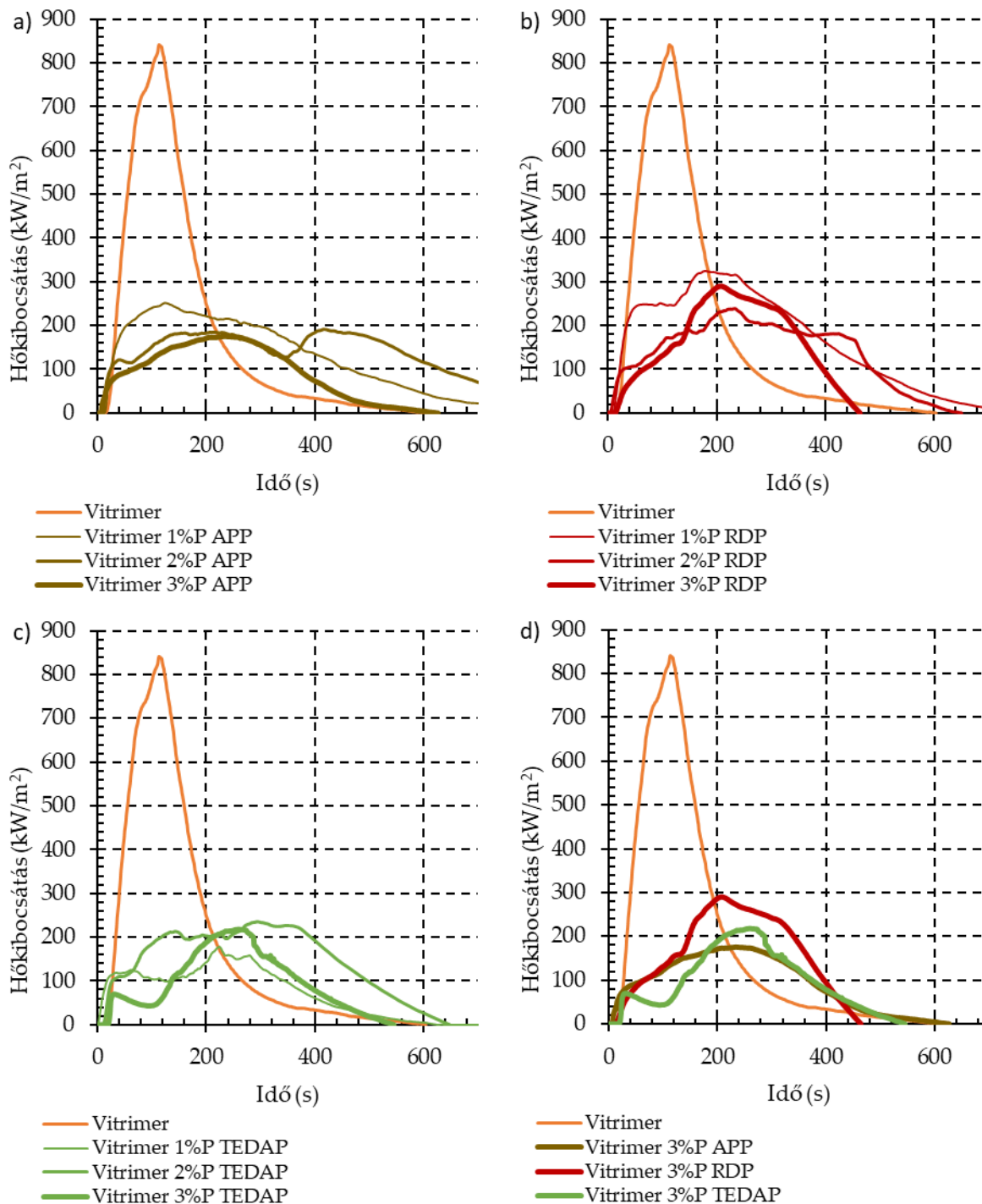
TTI: begyulladásához szükséges idő (time to ignition); pHRR: maximális hőkibocsátás (peak of heat release rate); THR: teljes hőkibocsátás (total heat release); FRI: égésgátlási index (flame retardancy index) PER és vitrimer mátrixmintára vonatkozóan. Átlagos szórások: TTI: ± 3 ; pHRR: ± 32 ; pHRR ideje: ± 10 ; maradó tömeg: ± 2 .

Az adalékmentes minták közül a vitrimer jobban éghetőnek bizonyult: a LOI értékei kisebbek, mint a PER rendszeré. A LOI értékek növekvő tendenciát mutattak a hozzáadott égésgátlók növekvő foszfortartalmával. Az UL-94 vizsgálatok során fontos megfigyelést tettem a vitrimer egyedi anyagtulajdonságaival kapcsolatban: a vitrimer a vitrimer átalakulási hőmérséklet (T_v) felett viszkoelasztikus folyadékként viselkednek, így alacsony égésgátló tartalom mellett a gyanta megolvadt. Az eredmények azt mutatják, hogy 3%P foszfortartalom esetén a szenesedés olyan gyorsan megy végbe, hogy megelőzi az olvadási jelenség miatt létrejövő lecseppenést. UL-94-es vizsgálatoknál a PER mátrixok csak a 3%P TEDAP segítségével érték el a V-0 besorolást, míg vitrimer esetén mind a három égésgátlóval sikerült ezt elérni.

Az MLC mérésekből kapott pHRR értékeket tekintve kimondható, hogy az mindhárom égésgátló hatásosabb volt a vitrimer esetén, kivéve a 3%P TEDAP-ot. Legkisebb maximális hőkibocsátás értéket a 3%P APP rendszerénél figyeltem meg. Számszerűsítve az égésgátlómentes vitrimer mátrix pHRR értéke 841 kW/m^2 -ről 175 kW/m^2 -re csökkent. Fontos jelenség, hogy RDP és TEDAP esetén a begyulladás idő lecsökkent, melynek magyarázata, hogy az RDP főként, a TEDAP pedig részben gáz fázisban hat, így a bomlás kezdeti alacsony hőmérsékletű szakaszában foszfortartalmú gyökök felszabadulásával fejtik ki hatásukat, ezáltal a begyulladás időt csökkentve, de az égés során a kibocsátott hőmennyiséget redukálva. Ezzel szemben az APP szilárd fázisban ható, felhabosodó égésgátló, ami magasabb hőmérsékleten fejt ki hatását, így itt a termikus bomlás kezdeti szakaszában nagyobb hőkibocsátás értékek voltak. Az MLC vizsgálatok alapján az égésgátlók hatékonyak mondhatóak, mivel csökkentették a teljes hőkibocsátást (nagyjából az eredeti rendszernek a felére), a hőkibocsátás maximumát (nagyjából a negyedére), illetve a maradó tömeget (körülbelül 10-20%-ra) is megnövelték.

4-2. táblázat. Gyantarendszerek DSC és TGA vizsgálati eredményei

Minták	T_g (°C)	Reakció- entalpia (J/g)	Reakció- entalpia (J/epoxi)	$T_{csúcs}$ (°C)	$T_{-5\%}$ (°C)	$T_{-50\%}$ (°C)	dTG_{max} (%/C)	$T_{dTG_{max}}$ (°C)	Maradó tömeg (%)
PER	122	283	396	100	287	333	2,47	289	4,1
PER APP 3%P	100	266	412	102	291	339	1,73	293	8,5
PER RDP 3%P	60	160	311	87	269	323	1,11	292	7,9
PER TEDAP 3%P	127	305	389	75	265	328	1,13	312	9,7
VITRIMER	80	184	552	113	298	423	0,62	436	7,6
VITRIMER APP 3%P	86	120	398	117	285	398	0,55	360	12,7
VITRIMER RDP 3%P	103	63	263	100	277	400	0,68	405	13,1
VITRIMER TEDAP 3%P	136	246	314	86	278	349	1,12	337	13,5



4-1. ábra. Mátrixok MLC vizsgálati eredményei vitrimerek esetén a) APP hozzáadásával; b) RDP hozzáadásával; c) TEDAP hozzáadásával; d) 3%P alkalmazásával

A kutatás első szakaszának eredményei alapján az adott foszfortartalmak közül a 3%P teljesített a legjobban, így a továbbiakban csak ezeket vizsgáltam tovább. A DSC eredmények azt mutatják, hogy az égésgátlók alkalmazása jelentősen csökkenti a térhálósodás entalpiája, azaz a rendszerben a térhálósodás során kevesebb térháló keresztötés alakul ki, így kevésbé stabil szerkezet jön létre. A TEDAP esetén azonban nem csökkenés, hanem enyhe növekedés is történt, ami azzal magyarázható, hogy a TEDAP reaktív, aminfunkciós térhálósító is egyben. A PER üvegesedési

átmeneti hőmérséklete az égésgátlók hatására lecsökkent, kivéve TEDAP esetében, a vitrimer rendszerek esetén azonban mind a három égésgátló növelte az értékét. A TEDAP jelentős, 55 °C (70%) növekedést okozott a T_g esetében, melynek oka a reaktív égésgátlás. A TEDAP beépül a polimerek láncába, ami minél nagyobb oldalcsoportokat tartalmaz, annál kevésbé lesz mozgékony és annál merevebb a szerkezete, így az üvegesedési átmeneti hőmérséklet értéke is annál nagyobb.

TGA vizsgálat esetén az anyagok termikus stabilitását vizsgáltam, melyből látható, hogy a vitrimer rendszer jelentősen nagyobb stabilitással rendelkezik, mint a PER. A referencia PER mintának négyszer akkora bomlási sebessége volt, mint a vitrimerének, és emellett magasabb hőmérsékleten is kezdett bomlani. PER esetén az égésgátlás hatására termikusan stabilabbá válik a rendszer, tehát magasabb hőmérsékleten kezd el bomlani és kisebb sebességgel. Vitrimernél égésgátlók hozzáadásával a 800 °C-on maradó tömeg növekedik, de ezen kívül nem befolyásolják nagy mértékben a vitrimer termikus stabilitását.

A 3%P-os gyantarendszerben az aminfunkciós iminkomponenst már teljes mértékben helyettesíteni kellett TEDAP-pal, hogy elérjem a 3%-os foszfortartalmat. Ebből adódóan a rendszer nem tekinthető vitrimer anyagnak, hiszen a rendszer csak a TEDAP-pal térhálósított epoxi komponenst tartalmaz. Így a kompozittal végzett mérések során csak a 3%P-os APP és RDP rendszert vizsgáltam.

4.2. Kompozitok vizsgálata

A mátrix minták vizsgálata során megállapítottam az ideális égésgátló tartalmat a vitrimer rendszerek esetén. Ahhoz, hogy teljeskörű képet kaphassunk az anyag viselkedéséről, a végső felhasználási formájában, kompozitként is vizsgálni érdemes. A korábban kiválasztott 3%P-os rendszerek közül az APP-t és RDP-t tartalmazó rendszereket vizsgálom, ugyanis a 3%P-os TEDAP rendszer, a korábban leírtak szerint, nem tekinthető vitrimernek. A következő fejezetekben bemutatom a kompozitok LOI, UL-94, MLC és DMA mérései során kapott eredményeket.

4.2.1. LOI és UL-94

A 3%P APP és RDP-vel adalékolt PER és vitrimer kompozitok LOI és UL-94-es eredményeit a 4-3. táblázat mutatja be.

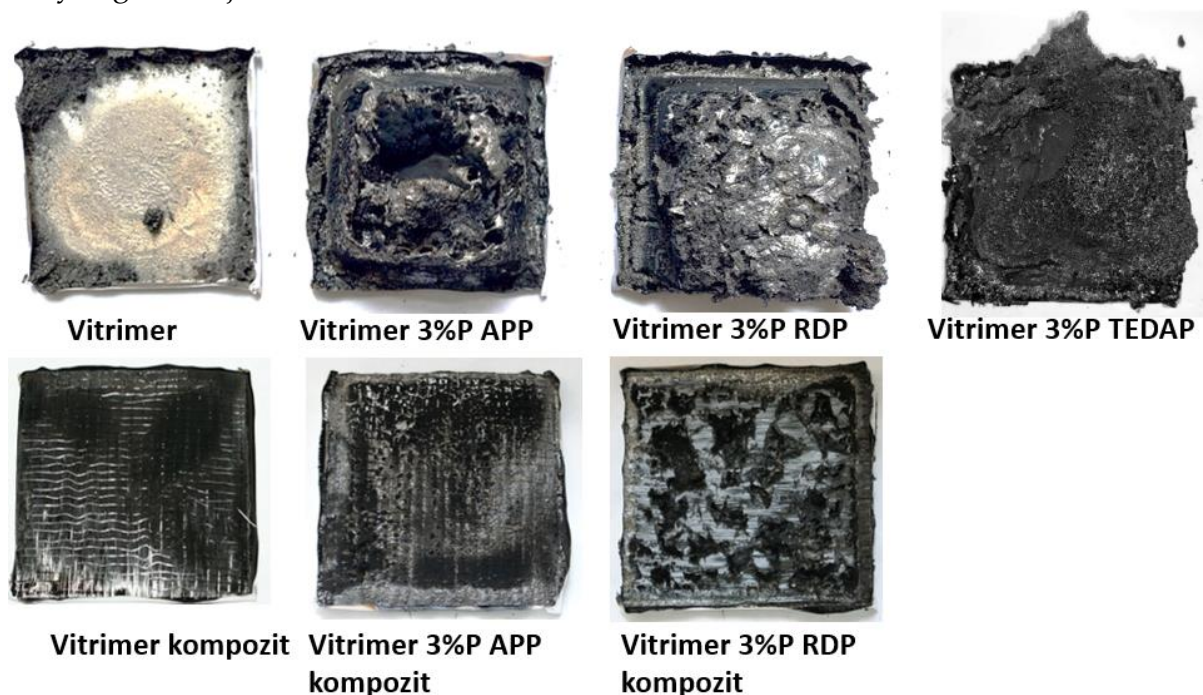
Kompozitok esetén, mivel a szénszál nem gyúlékony és nem táplálja az égés oxidációs folyamatait, ezért a hozzáadásukkal csökken az éghető mátrix mennyisége, így jellemzően a szénszálas kompozitok kevésbé éghetőek, mint az őket alkotó mátrixanyag. A vitrimer esetében a szénszálak hozzáadásának hatására az LOI-értéke 21 V/V%-ról csak 23 V/V%-ra nőtt, míg a PER esetében 23 V/V%-ról 31 V/V%-ra emelkedett. A nagyobb növekedés oka a PER minták esetén a nagyobb szénszáltartalom (43 m/m%, illetve 60 m/m%). Mindkét rendszerben csak az APP tudta jelentősen növelni a LOI-értékeket a referenciák LOI-értékeihez képest. A vitrimer esetén az inert szénszálerősítés hozzáadásával a lángterjedés sebessége 60 mm/perc-ről 25,4 mm/perc-re csökkent, de az összes többi mintához hasonlóan az UL-94 szabvány szerinti minősítése HB maradt. Ennek a valószínű magyarázata az ún. „kanóc” effektus, miszerint égés során a szénszálak a mátrix gyúlékony pirolízistermékeit kapilláris hatáson keresztül a lángzónába juttathatják, felgyorsítva a hő visszaáramlását és növelik a mátrix tömegvesztését. Így a vizsgálatok során hiába lassult le a lángterjedési sebesség, a minták befogásig égtek.

4-3. táblázat. Kompozitok LOI és UL-94 vizsgálat eredményei

Minták	LOI (V/V%)	UL-94 besorolás	Minták	LOI (V/V%)	UL-94 besorolás
PER	31	HB	Vitrimer	23	HB (25,4 mm/perc)
PER 3%P APP	36	HB	Vitrimer 3%P APP	34	HB
PER 3%P RDP	29	HB	Vitrimer 3%P RDP	27	HB

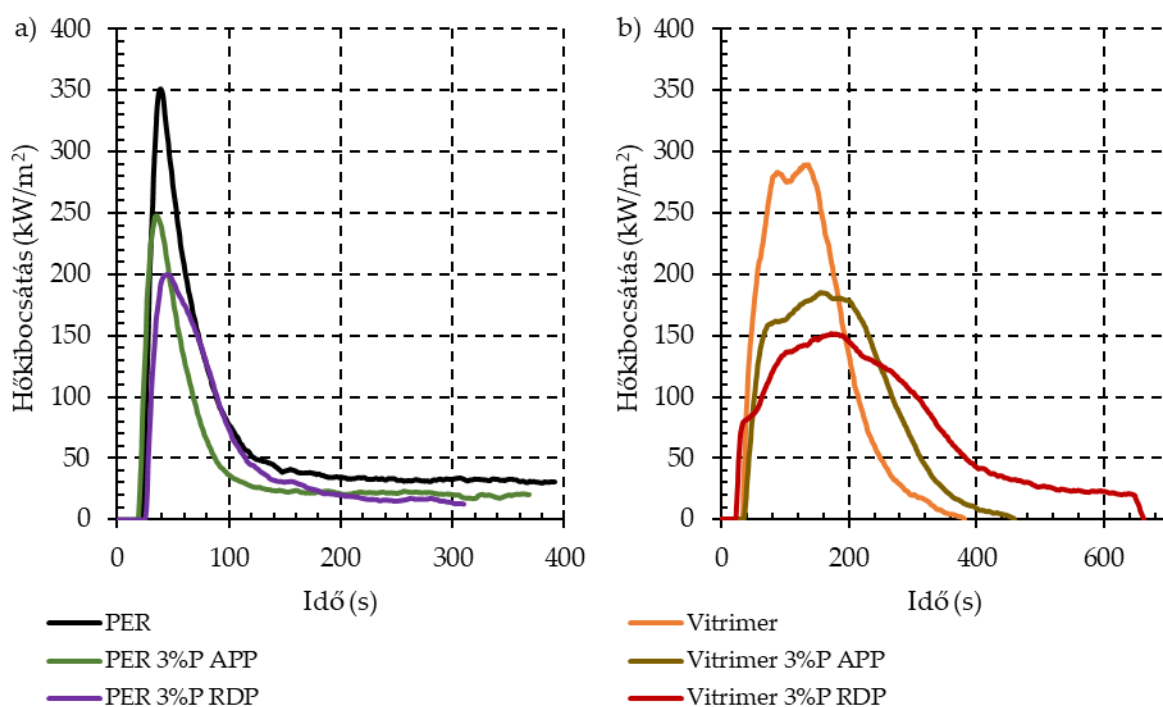
4.2.2. MLC

A szénszálerősítés hozzáadásával a PER-es minták pHRR értéke nagyjából 350 kW/m²-rel, vitrimer minták nagyjából 550 kW/m²-rel csökkentek. A 4-2. ábra az égés utáni maradékokat mutatja a mátrix és kompozit minták esetén. Látható, hogy a szénszálak erősítés, mivel nem éghető, ezért az égés során szinte teljes egészében megmaradt. A mérések során kapott eredmények grafikonjait a 4-3. ábra tartalmazza.



4-2. ábra. Mátrix és kompozit minták MLC vizsgálat utáni maradékai

A két referencia rendszert tekintve látható, hogy annak ellenére, hogy a PER, mint mátrix önmagában rosszabb éghetőséggel rendelkezik, mint a vitrimer mátrix, kompozitok esetén ez fordítva van. A vitrimer kompozit TTI értéke 13 s-mal magasabb, illetve pHRR értéke 62 kW/m²-rel alacsonyabb, mint a PER kompozit esetén. Az égésgátolt minták esetében igaz, hogy a vitrimer minták felülmúlják a PER kompozitok eredményeit. A görbék alakját megfigyelve látható, hogy a maximum jelentősen alacsonyabbá válik az égésgátlók hatására, de a hőkibocsátás jelentős ideig kontrollált, de magas értéken marad. A THR értékek alapján a PER minták esetén kisebb volt a teljes hőkibocsátás értéke, mely a magasabb száltartalmukra vezethető vissza. Mérések alapján a PER kompozitok esetén a száltartalom átlagosan 60 m/m%, míg vitrimer esetén 43 m/m%, így utóbbi esetben az éghető polimer mátrix aránya nagyobb. A legalacsonyabb pHRR értéket (152 kW/m²) a főként gáz fázisban ható RDP esetén kaptam (lásd 4-3. b) ábra). A szilárd fázisban ható APP esetén a hatásmechanizmust a szénszálak hozzáadása zavarja, így az nem tudja teljes mértékben kifejteni az intumeszcens égésgátló hatását [70].



4-3. ábra. Kompozit minták MLC görbéi a) PER; b) vitrimer mátrixszal

A mintákra vonatkozó FRI értékek a 4-4. táblázatban láthatóak, melyek alapján az APP kiemelkedően jó égésgátló hatással rendelkezik. Összegezve az eredményeket elmondható, hogy az égésgátló vitrimer kompozitok égésgátlása hatásos, sőt, felülmúlja a PER rendszer tulajdonságait.

4-4. táblázat. Kompozitok MLC vizsgálatának eredményei

Kompozitok	TTI (s)	pHRR (kW/m²)	pHRR ideje (s)	THR (MJ/m²)	Maradó tömeg (%)	FRI (-)
PER	23	351	39	24,1	47	11,35
PER 3%P APP	20	247	35	15,9	50	21,25
PER 3%P RDP	26	200	45	15,8	56	34,34
Vitrimer	36	289	140	44,6	43	21,33
Vitrimer 3%P APP	37	186	158	41,3	49	36,79
Vitrimer 3%P RDP	23	152	176	48,4	51	23,88

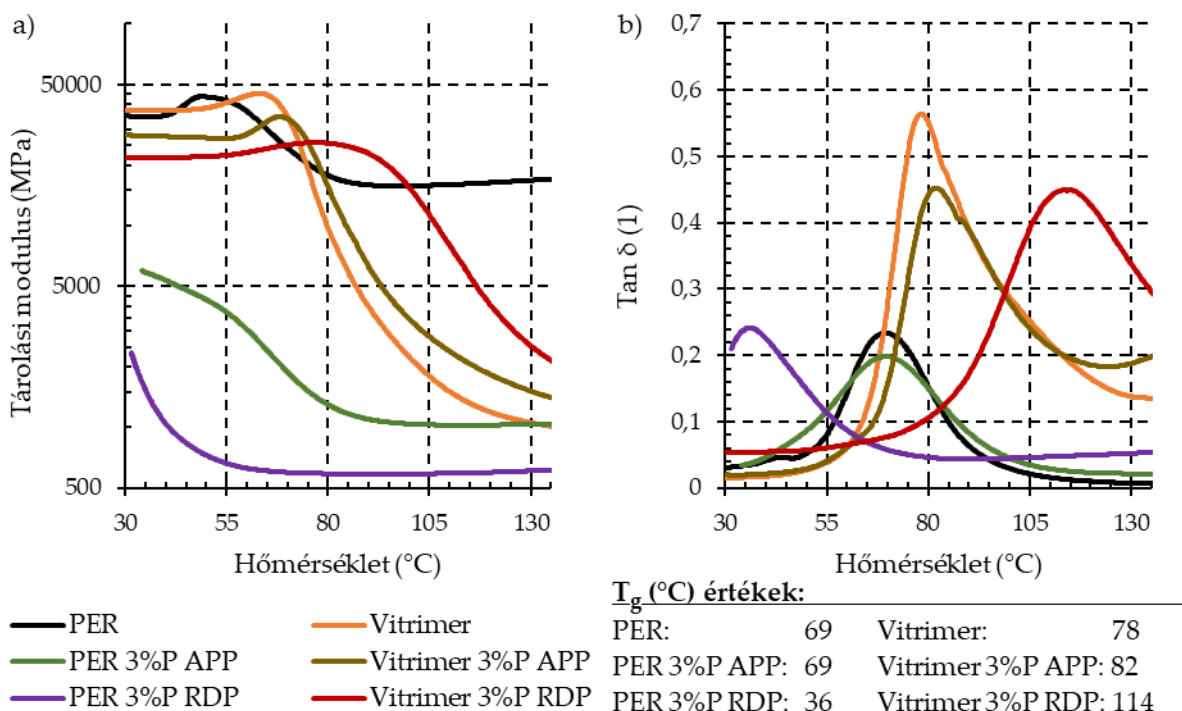
TTI: begyulladásához szükséges idő (time to ignition); pHRR: maximális hő kibocsátás (peak of heat release rate); THR: teljes hő kibocsátás (total heat release); FRI: égésgátlási index (flame retardancy index) PER és vitrimer mátrixmintára vonatkozóan. Átlagos szórások: TTI: ± 3 ; pHRR: ± 32 ; pHRR ideje: ± 10 ; maradó tömeg: ± 2 .

4.2.3. DMA

DMA mérések során látható, hogy az egyes minták mechanikai tulajdonságai hogyan változnak a hőmérséklet növekedésével. A tárolási modulus (E'), veszteségi modulus (E'') és a csillapítási tényező ($\tan\delta$) alapján meghatározható a polimerek egyik legfontosabb tulajdonsága, az üvegesedési átmeneti hőmérséklet (T_g). A kapott eredményeket a 4-5. táblázat tartalmazza, illetve a kapott grafikonok a 4-4. ábra grafikonján láthatóak.

4-5. táblázat. Kompozitok DMA eredményei

Minták	E' 35 °C-on (MPa)	E' 120 °C-on (MPa)	T_g (°C)
PER	34708	16316	69
PER 3%P APP	5864	1026	69
PER 3%P RDP	1530	598	36
Vitrimér	37113	1191	78
Vitrimér 3%P APP	27865	1830	82
Vitrimér 3%P RDP	21653	4061	114



4-4. ábra. A minták DMA mérésének eredményei a) tárolási modulus hőmérséklet függvényében b) csillapítási tényező hőmérséklet függvényében

A PER rendszer esetén az RDP lágyító hatása szembetűnő, mivel a T_g értékét a felére csökkentette, ugyanakkor az APP nem befolyásolta a T_g értékét. Ez nagyjából megegyezik a DSC mérésből kapott eredmények alapján megállapított tendenciával. Vitrimerek esetében azonban ellentétes tendencia figyelhető meg: az RDP 35 °C-kal megnövelte a T_g értékét. Az APP sem befolyásolta nagymértékben a vitrimér kompozit üvegesedési átmeneti hőmérsékletét. A tárolási

modulus T_g fölött minden esetben jelentősen lecsökkent a kezdeti 35 °C-os értékhez képest, de megfigyelhető, hogy a PER rendszer esetében égésgátlók hozzáadásával ezek az értékek jelentősen kisebbek, mint a referencia PER rendszer esetében. Azonban vitrimeres esetén az égésgátlók növelték a T_g feletti tárolási modulus értékeket az égésgátlómentes vitrimer értékéhez képest.

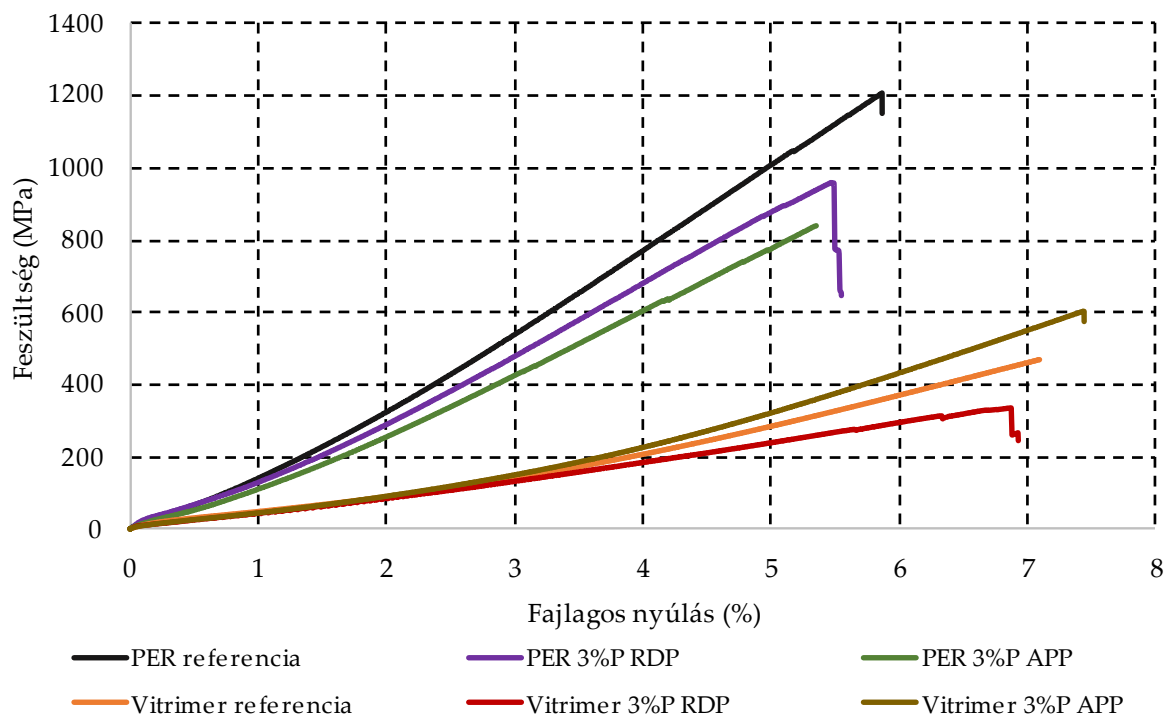
4.2.4. Szakítóvizsgálat

A kompozitok teljeskörű vizsgálata érdekében szükség van mechanikai vizsgálatokra is, ugyanis, ha égésgátlási szempontból meg is felelnek, teljesíteniük kell az eredeti felhasználáshoz szükséges előírásokat. A kompozitokat szakítóvizsgálatnak vetettem alá és az eredményeket a 4-6. táblázatban rögzítettem.

4-6. táblázat. PER és vitrimer kompozitok szakítóvizsgálati eredményei

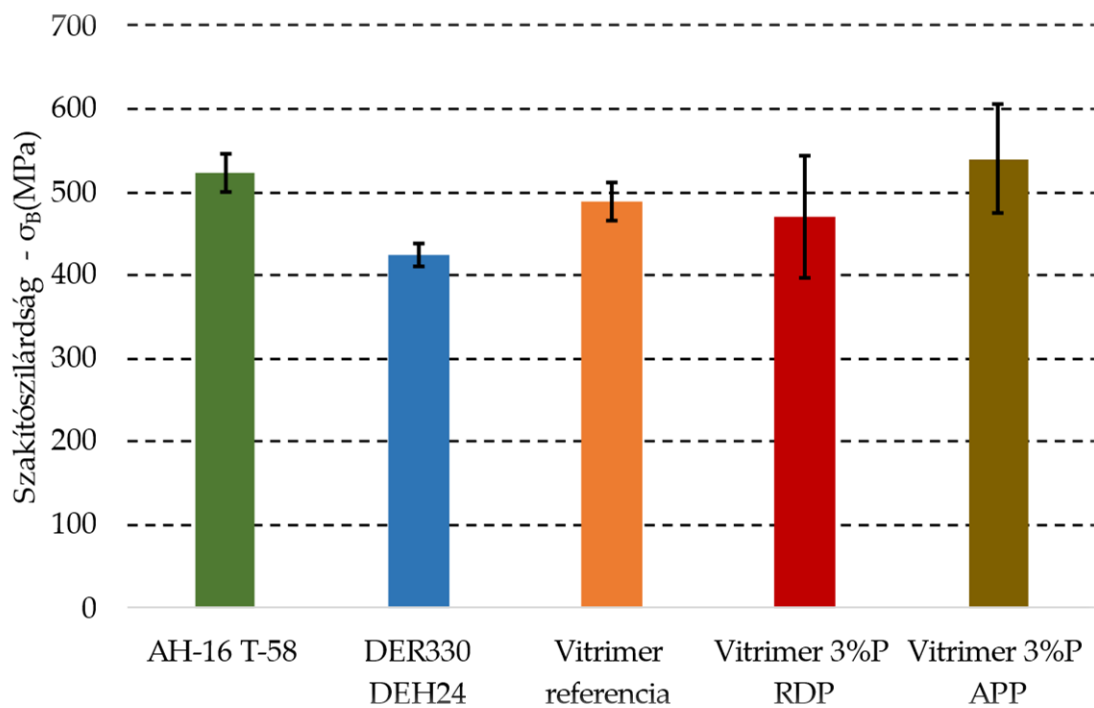
	E (GPa)	Szórás (MPa)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	Szórás (MPa)
PER	12,5	1,86	1265	151
PER RDP	11,8	1,97	989	86
PER APP	11,3	2,68	892	76
Vitrimer	6,9	0,75	489	22
Vitrimer RDP	6,0	2,04	470	73
Vitrimer APP	6,3	2,31	539	65
AH-16 T-58	21,4	0,42	523	23
DER330 DEH24	18,5	0,82	424	14

A 4-5. ábra a PER és vitrimer minták szakítógörbéit szemlélteti. Látható, hogy a PER kompozitok görbéinek lényegesen nagyobb meredekségük, tehát nagyobb rugalmassági modulussal rendelkeznek, vagyis merevebbek és ellenállóbbak a húzóterhelés alatti deformációval szemben. Emellett a PER kompozitok jelentősen (középtérteket tekintve 550 MPa-lal) nagyobb szakítószilárdságot mutatnak a vitrimer mintákhoz képest. Ez a PER magasabb, 60m/m%-os száltartalmának köszönhető (a vitrimer 43 m/m% száltartalmához képest), amely nagyobb szerkezeti erősítést biztosít. Az összehasonlíthatóság miatt egy korábbi kutatás eredményeivel vettem össze az eredményeket. Toldy és társai [70] kutatásaik során az AH-16 T-58 alifás és D.E.R. 330 D.E.H. 24 aromás epoxigyantákat használták fel referencia rendszerekként, és a kézi laminálással ezen mátrixok felhasználásával készített kompozitok 40 m/m% száltartalommal rendelkeztek, már ami összevethető vitrimer kompozitok száltartalmával. A szakítóvizsgálatok eredményei a 4-6. táblázatban találhatóak.



4-5. ábra. PER és vitrimér kompozitok szakítógörbéi

Az AH-16 T-58 epoxirendszer megegyezik a PER rendszerrel, a D.E.R. 330 D.E.H. 24 pedig egy DGEBA alapú epoxigyanta-rendszer. A vitrimerek szakítószilárdsági értékeket tekintve hasonló, illetve nagyobb értékekkel rendelkeztek a kézi laminálással készített referenciákhoz képest (lásd 4-6. ábra). Az eredmények előrevetítik, hogy amennyiben a vitrimerek esetén is képesek leszünk 60 m/m%-os száltartalmú kompozitot gyártani, az eredmények a PER referenciához hasonló értékeket érhetnek el. Az égésgátlók az eddigi vizsgálatokhoz hasonló jelenségeket mutatnak. Az RDP a szakítószilárdság csökkenéséhez vezet, mivel nagy méretű, aromás gyűrűket tartalmazó molekulája szterikus akadályt képez a keresztkötések kialakulása során a térhálósodáskor. Ennek következtében kevesebb keresztkötés jön létre, ami lágyító hatást, alacsonyabb üvegesedési hőmérsékletet (T_g) és gyengébb mechanikai tulajdonságokat eredményez. Az APP hozzáadása azonban a szakítószilárdsági értékeket megnövelte, ami kiválóan mutatja a szférikus adalékok jellemző erősítő hatását. A vitrimér minták eredményei nagyobb szórást mutatnak, ami a gyártott kompozit lokális inhomogenitásainak, esetleg a mérés kivitelezésének a következménye.



4-6. ábra. Vitrimerek szilárdságának összevetése korábbi eredményekkel

4.3. Égésgátolt bevonatok

A kompozitok égésgátlása során azt a jelenséget tapasztaltam, hogy a főként szilárd fázisban ható APP nem képes kifejteni a hatását, mivel a mátrixanyagba ágyazva a komponensek bomlásakor a bomlástermékek felszínre jutását és egy összefüggő védőréteg képződését gátolják a kompozit erősítőszálai. Ennek a kiküszöbölésére a mátrixanyagba RDP-t kevertem, amely főként gázfázisban fejti ki az égésgátló hatását, így a szénszálak kevésbé akadályozzák a működését, majd a kompozitok felületére APP-vel égésgátolt vitrimer bevonatokat készítettem, amelyek intumeszcens égésgátló bevonatként működnek.

4.3.1. Kísérleti fázis

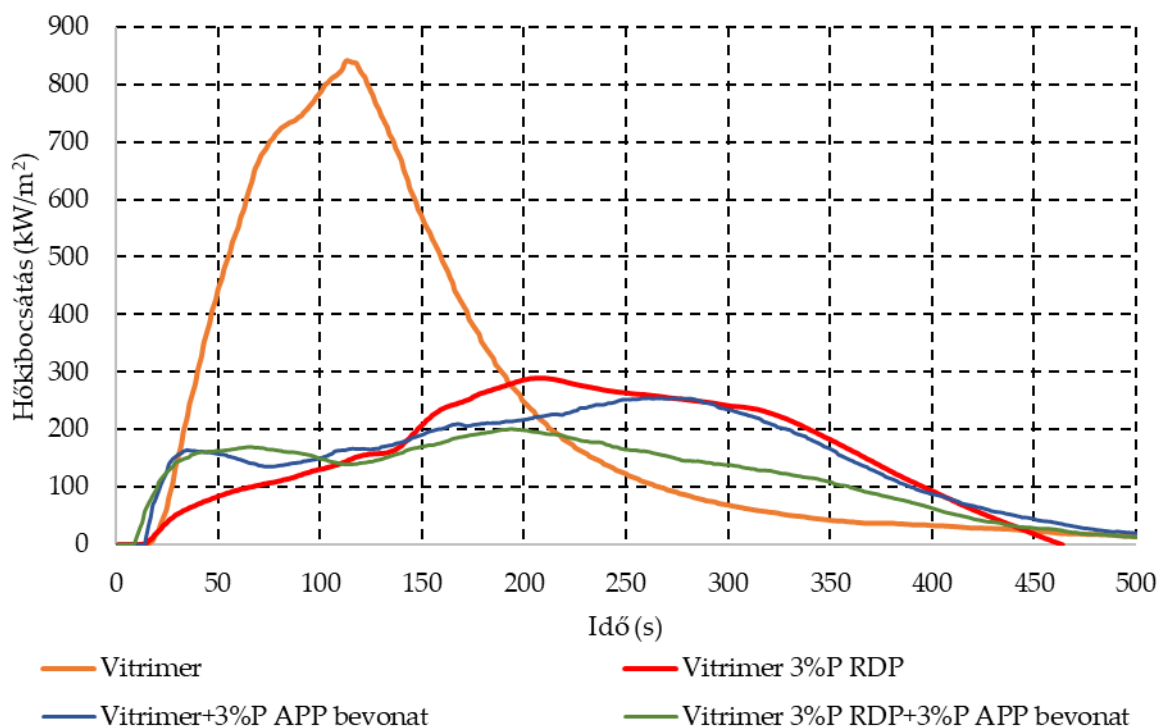
Bevonatok felvitelére három bevált módszer terjedt el: a kenés, a szórás, valamint a szerszámban történő bevonatolás (in-mould coating - IMC). Jelen kutatás során a szerszámban történő bevonatolás a szerszámból és a gyártási folyamatból adódóan nem volt lehetséges. Szórás esetén a bevonat alapanyagának kis viszkozitással kell rendelkeznie, azonban a vitrimernek túl nagy a viszkozitása. Erre megoldást jelenthetne az oldószer alkalmazása, de ekkor elkerülhetetlen, hogy oldószermaradék maradjon az anyagban, ez viszont elősegíti az égést, így csökkentve az égésgátlás hatékonyságát. Kenéssel pedig a kezdeti kísérleteim alapján rendkívül egyenetlen vastagság volt csak elérhető. Ezekből az okokból adódóan kidolgoztam egy egyedi eljárást a bevonat készítésére: az égésgátló filmet állítottam elő (lásd 3.2. fejezet), majd ezt követően a kompozit felületére préseltem a vitrimer átalakulási hőmérséklet felett, majd a kompozitot és bevonatot együttesen utótérhálósítottam. Eredményül egy aránylag egyenletes vastagságú, sötétnarancssárga bevonat keletkezett. Az adhézió mértéke szemmel is vizsgálható volt, ugyanis a jól összetapadt részekon sötét, az elvált részekon világos narancssárga színe volt.

4-7. táblázat. 3%P-os APP bevonatolt kompozitok eredményei

Minták	LOI (V/V%)	UL-94 besorolás	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	pHRR ideje (s)	THR (MJ/m ²)	Maradó tömeg (%)
Vitrimer kompozit	23	HB (25,4 mm/perc)	36	289	140	44,6	43
Vitrimer 3%P RDP kompozit	27	HB	23	152	176	48,4	51
Vitrimer+10%P APP bevonat	29	HB	15	255	273	77,87	39
Vitrimer 3%P RDP+10%P APP bevonat	30	V-1	9	201	194	61,23	45

Az előkísérletek során 3%P-tartalmú bevonatokat készítettem kenéssel. Az MLC vizsgálatok alapján a bevonatolt referencia kompozit minták pHRR ideje jelentősen megnövekedett (140 s-ról 273 s-ra), azonban a bevonat vastagságának egyenletessége nem volt megfelelő, így foltokban

jobban égett a minta. LOI és UL-94-es vizsgálatok alapján egyértelmű javulás volt megfigyelhető. Az égésgátló nélküli vitrimer mátrixból készített bevonatolt vitrimer kompozit oxigénindexe 23%-ról 29%-ra növekedett, míg az RDP-vel adalékolt mátrixú kompozit eredménye 27-ről 30%-ra javult. Az eredményeket az 4-7. táblázat és a 4-7. ábra mutatja. Ezen eredmények alapján elmondható, hogy a 3%P-os APP-vel égésgátolt bevonat bár a pHRR idejét jelentősen eltolta a bevonat nélküli kompozitokhoz képest, de nem volt elég hatékony a hőkibocsátás további csökkentéséhez. Ahhoz, hogy a THR és pHRR értékeket tovább csökkentsük, növelni kell a foszfortartalmat a bevonatban.



4-7. ábra. Előkísérletek MLC görbéi

Az előkísérletek és korábbi epoxigyanta égésgátló bevonatok fejlesztése során szerzett tapasztalatok alapján a továbbiakban megnövelt, 10%P-tartalmú APP-t tartalmazó égésgátolt vitrimer bevonatokat alkalmaztam, amelyeket kenés helyett vitrimer filmként préseléssel vittem fel a vitrimer kompozitok felületére, kihasználva az az előnyt, hogy a hagyományos térhálós epoxigyanta-rendszerekkel szemben a vitrimer a vitrimer átmeneti hőmérséklet felett termoformázhatóak.

4.3.2. LOI és UL-94

Az LOI és UL-94-es vizsgálatokat a 10%P-tartalmú bevonattal ellátott kompozit mintákkal is elvégezve a 4-8. táblázatban látható eredmények születtek.

Az első minta esetén az adalékmentes vitrimer kompozitra egy 10%P-os APP-vel adalékolt vitrimer bevonat került, amely az eredeti 23V/V%-ról 28V/V%-ra növelte az oxigénindex értékét. UL-94-es mérés esetén a referencia vitrimer kompozit HB minősítést kapott, illetve viszonylag gyors lángterjedést mutatott (25,4 mm/perc), azonban a bevonattal képes volt elérni a V-0 minősítést és a mérés során nem alakult ki lángterjedés. A második minta esetén a vitrimer kompozit mátrixát 3%P RDP-vel adalékoltam, majd azonos bevonattal láttam el, mint az első mintát. Az égésgátlás jelentős mértékben (41%-kal) javult, ugyanis 27V/V%-ról 38V/V%-ra emelkedett az oxigénindex. A korábban tapasztalt „kanóc” effektus itt nem jelent meg, illetve a minta az UL-94-es mérés során meggyújthatatlannak bizonyult.

4-8. táblázat. Bevonatolt kompozitok LOI és UL-94 eredményei

Minták	LOI (V/V%)	UL-94 besorolás
Vitrimer	23	HB (25,4 mm/perc)
Vitrimer 3%P RDP	27	HB
Vitrimer+10%P APP bevonat	28	V-0
Vitrimer+3%P RDP+10%P APP bevonat	38	V-0

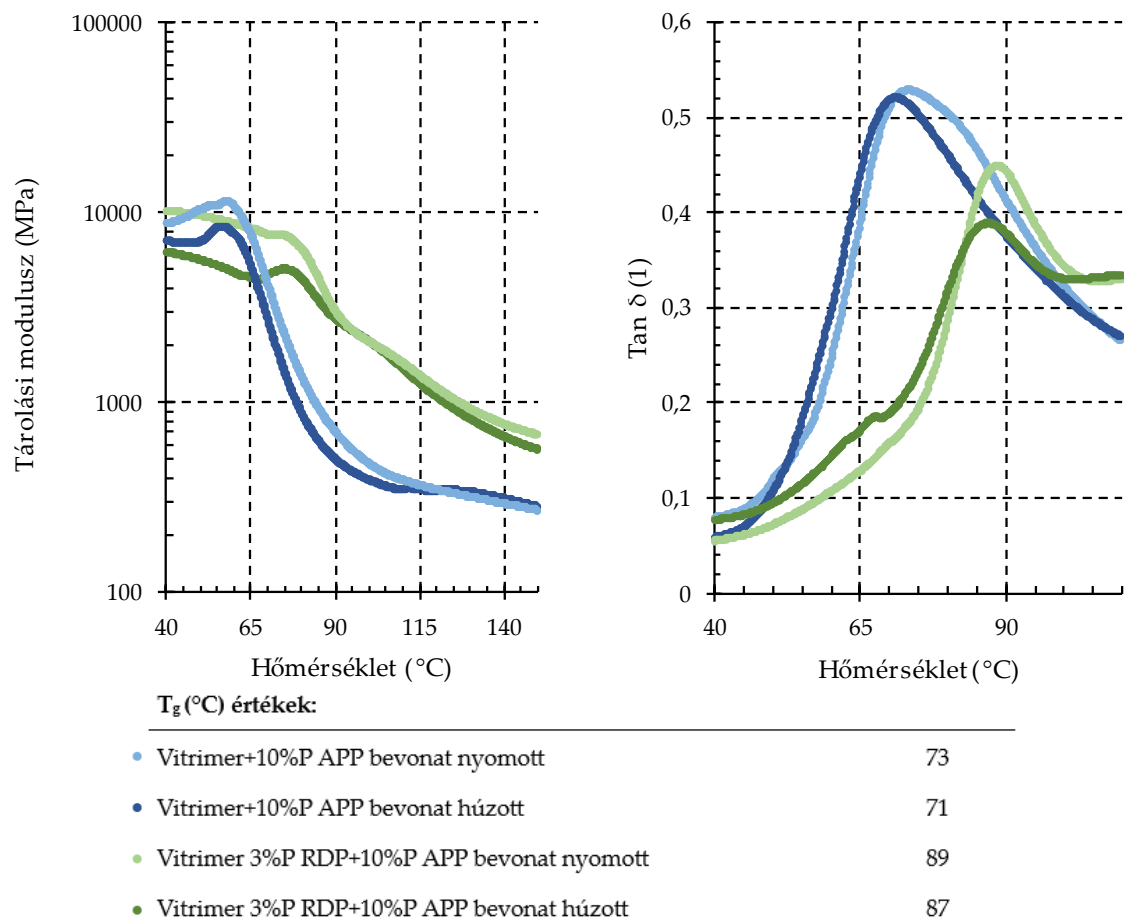
4.3.3. DMA

A következőkben a bevonatolt kompozitokkal végzett dinamikus mechanikai analízis eredményeit, azok összefüggéseit és magyarázatait közlöm. Az eredményeket a 4-9. táblázat és 4-8. ábra mutatja.

4-9. táblázat. Bevonatolt kompozitok DMA eredményei

	E' 35 °C-on (MPa)	E' 120 °C-on (MPa)	T _g (°C)
Vitrimer	37113	1191	78
Vitrimer 3%P RDP	21653	4061	114
Vitrimer+10%P APP bevonat nyomott	8031	348	73
Vitrimer+10%P APP bevonat húzott	7119	344	71
Vitrimer+3%P RDP+10%P APP bevonat nyomott	10403	1199	89
Vitrimer+3%P RDP+10%P APP bevonat húzott	6500	1076	87

Az eredmények alapján a bevonat jelentősen lecsökkentette a tárolási modulus értékét. Valójában a bevonatnak nincs ilyen jelentős hatása a mechanikai tulajdonságokra, ugyanis az erősítőanyag (vagyis teherviselő komponens) azonos mennyiségben található meg benne, azonban ezek az eredmények számításánál figyelembe kellett venni a keresztmetszet is. Ezáltal a bevonat okozta keresztmetszetváltozás drasztikus romlást okozott. Azonban egymáshoz hasonlítva megállapítható, hogy az RDP lágyító hatása nem jelent meg, sőt magasabb modulus értéket produkált. Az RDP és APP kombinált hatása fokozatosabb átmenetet biztosított magasabb üvegesedési hőmérsékleten, mely potenciálisan nagyobb termikus stabilitást és hőállóságot tükröz. A mérést elvégeztem nyomott, illetve húzott esetben is, vagyis a hárompontos hajlítás során a középső támaszpont a bevonatolt oldalon, vagy az ellenkező oldalon volt. Ez nem okozott lényeges különbséget a T_g értékeket illetően, azonban a bevonatos oldalon terhelve (nyomott oldal) mindkét esetben magasabb modulust kaptam eredményül. Ez arra utal, hogy a bevonat másképp befolyásolja a belső feszültségeloszlást összenyomáskor, mint húzáskor.



4-8. ábra. A bevonatolt kompozitok DMA mérésének eredményei a) tárolási modulus hőmérséklet függvényében b) csillapítási tényező hőmérséklet függvényében

4.3.4. MLC

Az MLC vizsgálatot bevonatolt kompozitok esetében is elvégeztem. A kiértékelés átláthatóságának érdekében a korábbi adalékmentes és 3%P RDP-vel adalékolt vitrimer kompozitok eredményeit is feltüntettem az új eredmények mellett, lásd a 4-10. táblázat, illetve a 4-9. ábra.

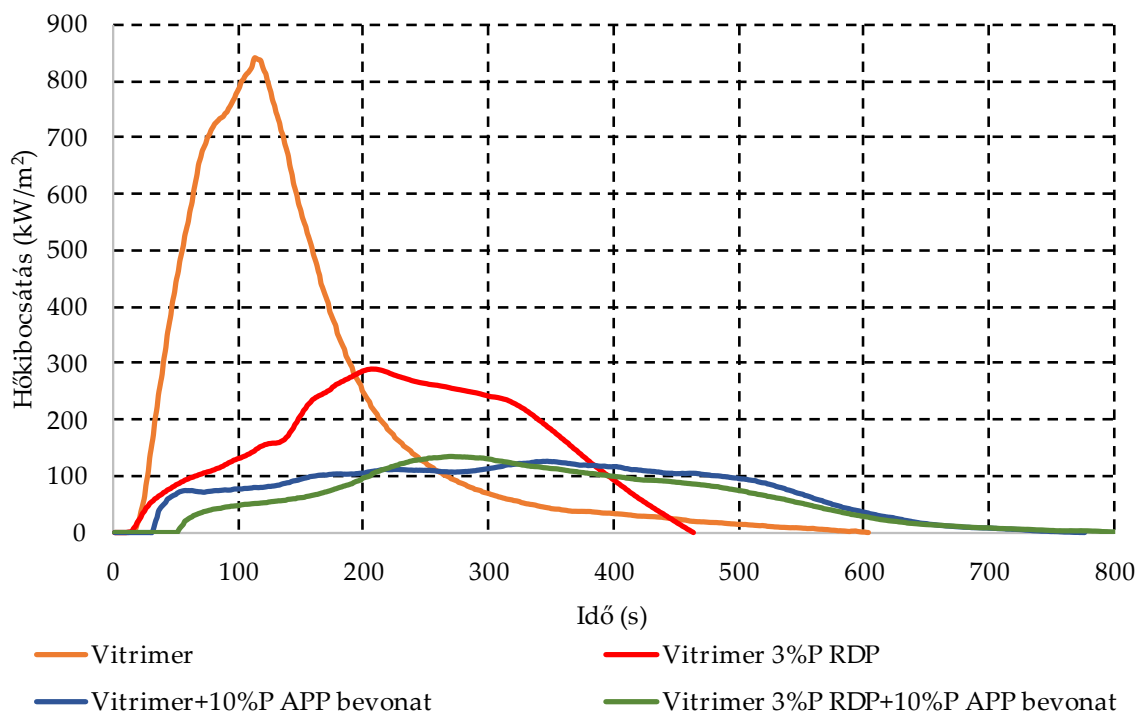
Az eredmények javuló tendenciát mutatnak. A kompozitok gyulladáshoz szükséges időt az RDP hozzáadása a korábbi mérések alapján lecsökkenti, azonban jelen mérés eredményei eltérő hatást mutatnak. Az adalékmentes bevonatolt vitrimer kompozit 32 másodperc alatt, míg az RDP-vel adalékolt változata csak 52 másodperc után gyulladt meg, így kimondható, hogy az RDP és APP kombinált hatása effektíven késlelteti a gyulladást. A maximális hőkibocsátási értékeket tekintve a bevonat az adalékmentes vitrimerenél jelentős 56%-os csökkenést ért el, míg az RDP-s minta esetén az égésgátolt bevonat csak kisebb, 11%-os javulást ért el. Ennek oka, hogy már a bevonat nélküli RDP-vel égésgátolt vitrimer kompozit pHRR értéke is viszonylag alacsony volt. A maximális hőkibocsátást időben is képes volt eltolni, méghozzá nagy mértékben, ami kiemelkedő jelentőségű a menekülési idő növelése miatt valós tűzeseteknél.

4-10. táblázat. Bevonatolt kompozitok MLC vizsgálatának eredményei

Kompozitok	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	pHRR ideje (s)	THR (MJ/m ²)	Maradó tömeg (%)	FRI (-)
Vitrimer	36	289	140	44,6	43	21,33
Vitrimer 3%P RDP	23	152	176	48,4	51	23,88
Vitrimer+10%P APP bevonat	32	126	349	56,3	43	34,45
Vitrimer 3%P RDP+10%P APP bevonat	52	135	272	48,2	47	61,04

TTI: begyulladáshoz szükséges idő (time to ignition); pHRR: maximális hőkibocsátás (peak of heat release rate); THR: teljes hőkibocsátás (total heat release); FRI: égésgátlási index (flame retardancy index) PER és vitrimer mátrixmintára vonatkozóan. Átlagos szórások: TTI: ± 3 ; pHRR: ± 32 ; pHRR ideje: ± 10 ; maradó tömeg: ± 2 .

A THR érték adalékmentes esetben kicsit növekedett, RDP-s esetben azonban nem változott. A maradó tömegnél pedig látszólagos kis mértékű romlás látható, azonban ennek az a magyarázata, hogy a kompozitra egy extra szénszálméntes réteget adtunk hozzá, mely égés hatására intumeszcens réteggént aktiválódott, így ennek kisebb a maradéka, mint a 43 m/m%-os száltartalmú kompozit alapnak. Maga a kompozit tömegéből, ami gyakorlatban az eredeti termék, valójában több maradt. Az FRI értékek önmagukért beszélnek: a bevonatolt kompozitok biztosítják a legmagasabb FRI értékeket az eddigi vizsgálatok során. A bevonatolt referencia vitrimer minta FRI értéke 34,45, míg az RDP-t tartalmazó minta esetében ez az érték majdnem kétszeresére nőtt, elérve a 61,04-et. A görbék alakját tekintve látható, hogy a maximumok jelentősen lecsökkentek és időben késleltetve jelentkeznek. Mindkét esetben kontrollált, alacsony hőkibocsátású égés figyelhető meg.

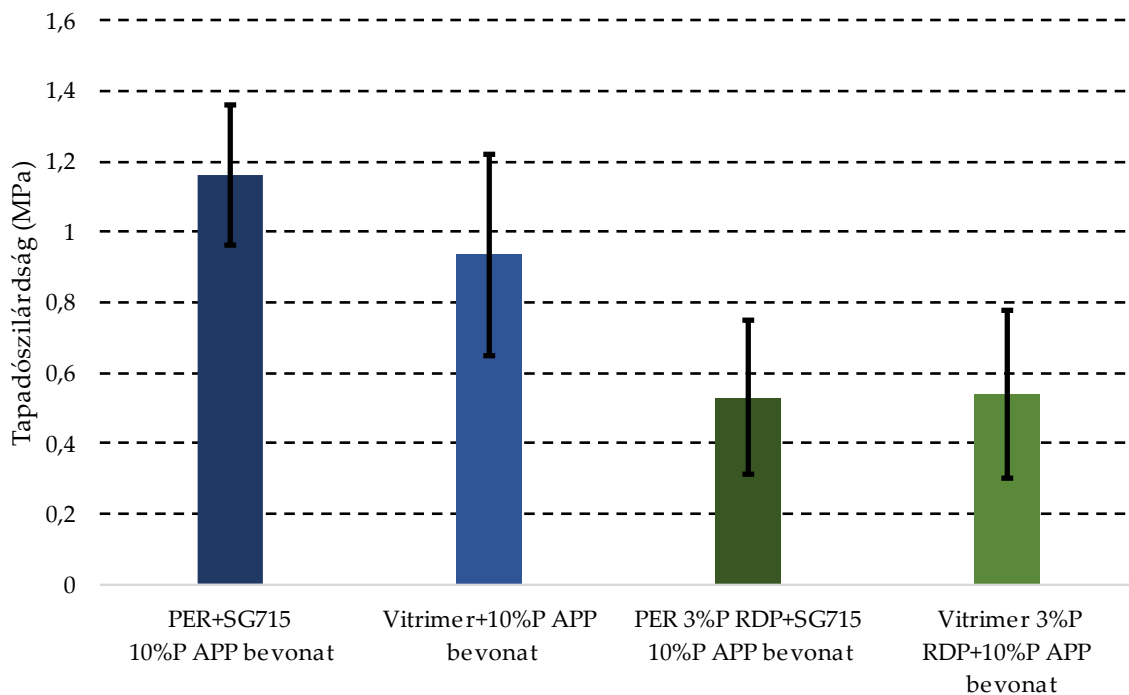


4-9. ábra. Bevonatolt kompozit minták MLC görbéi

4.3.5. Lehúzásos adhézióvizsgálat

A bevonatok alkalmazhatóságának szempontjából fontos a kompozit és a bevonatok között kialakuló adhézió vizsgálata. A lehúzásos adhéziós tesztek eredményeit a 4-10. ábra mutatja.

A lehúzásos adhéziós teszt eredményei alapján megfigyelhető, hogy az adalékmentes és a 3%P RDP vitrimmer kompozitok között jelentős különbség mutatkozik az adhézió mértékében. A referencia kompozithoz képest a tapadószilárdság értéke alacsonyabb az RDP-t tartalmazó mintáknál. Mivel mind a bevonatok alapanyaga, mind a kompozit mátrixanyaga vitrimmer, az adhéziót elsősorban a két térhálós rendszer érintkezési felületénél kialakuló határfázisban létrejövő kölcsönhatások szabják meg. A kialakuló kölcsönhatásokat, valamint azok erősségét feltételezhetően a mátrixban jelenlévő adalékok is befolyásolják. A 3%P RDP-t tartalmazó mátrixanyag a DSC mérések alapján kisebb térhálósodási entalpiával rendelkezik, vagyis kevesebb keresztököt alakul ki benne, így a határfázisban kialakuló kapcsolatokat is akadályozza. Emellett a gyártás során keletkezett különbségek a kompozitok felületén okozhatnak eltérést az adhézióval illetően. A tapadószilárdsági értékek nagysága hasonló a korábbi kutatások [43] során vizsgált PER és PER 3%P RDP kompozitokra felvitt bevonatok eredményeihez. Az eredmények ugyanakkor nem tekinthetők referenciáknak, mivel anyagszerkezetileg teljesen más rendszerekről van szó.



4-10. ábra. Lehúzásos adhézio vizsgálat eredményei

A kompozitok gyakorlati alkalmazásához a megfelelő adhézio kialakítása kulcsfontosságú, így az RDP adhézio csökkenő hatását ki kell küszöbölni. Tűzeseteknél kimondottan fontos, hogy a bevonat a lehető legtovább a védendő felületen maradjon. Az adhézio javításának elsődleges módszere a felületkezelés, például plazmakezelés, kémiai felületkezelés.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A kutatás során egy poliimin alapú vitrimer égésgátlásának lehetőségeit vizsgáltam. Két additív és egy reaktív foszfortartalmú égésgátlót alkalmaztam: ammónium-polifoszfát (APP), rezorcin-bisz(difenilfoszfát) (RDP) és N,N',N''-trisz(2-aminoetil)-foszforsav-triamid (TEDAP). Az APP égésgátló a hatásmechanizmusát főként szilárd fázisban fejti ki, vagyis égés során egy jó hőszigeteléssel rendelkező szénréteget hoz létre az adott anyag felszínén. Az RDP egy főként gáz fázisban ható égésgátló, vagyis a polimerek égésekor keletkező gyökök megkötésével fejti ki a hatását, így megakadályozva a láncreakció továbbterjedését. A TEDAP mindkét fázisban képes hatni, így mind a láncreakció gátlásával, mind a szénréteg képződésével is kifejti hatását. A dolgozat során egy jól ismert, gyakran alkalmazott pentaeritrit alapú négyfunkciós epoxigyantát (PER) alkalmaztam referencia rendszerként, melynek üvegesedési átmeneti hőmérséklete közel azonos a vizsgált vitrimerével. A mátrixok éghetőségi tulajdonságait limitált oxigénindex (LOI), UL-94 és tömegcsökkenésen alapuló kalorimetria (MLC) vizsgálatokkal, míg termoanalitikai tulajdonságokat differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) és termogravimetriai analízis (TGA) segítségével állapítottam meg. Az optimális égésgátlótartalom megállapítása után szénszállal erősített vitrimer mátrixú kompozitokat gyártottam, amelyek égési tulajdonságait MLC mérésnek vettem alá. Az égésgátlók hatását a kompozit mechanikai tulajdonságaira dinamikus mechanikai analízissel (DMA) vizsgáltam.

Az égésgátlás mentes minták közül a vitrimer jobban éghetőnek bizonyult: a LOI értékei alacsonyabbak, mint a PER rendszeré. A LOI értékek növekvő tendenciát mutattak a hozzáadott égésgátlók növekvő foszfortartalmával. Az UL-94 vizsgálatok során fontos megfigyelés történt a vitrimer sajátos anyagtulajdonságából adódóan: a vitrimer a vitrimer átalakulási hőmérséklet (T_v) felett viszkoelasztikus folyadékként viselkednek, így alacsony égésgátló tartalom mellett a gyanta olvadást mutat. Az eredmények azt mutatják, hogy 3%P foszfortartalom esetén a szenesedés olyan gyorsan megy végbe, hogy megelőzi az olvadási jelenség miatt létrejövő lecseppenést. UL-94-es vizsgálatoknál a PER mátrixok csak a 3%P TEDAP segítségével érték el a V-0 besorolást, míg vitrimer esetén mind a három égésgátlóval sikerült ezt elérni.

Az MLC mérésekből kapott pHRR értékeket tekintve kimondható, hogy az összes égésgátló hatásosabb volt a vitrimer esetén, kivéve a 3%P TEDAP-ot. Legalacsonyabb maximális hőkibocsátás érték a 3%P APP rendszerénél volt megfigyelhető. Számszerűsítve az égésgátlómentes vitrimer mátrix pHRR értéke 841 kW/m^2 -ről 175 kW/m^2 -re csökkent. Fontos jelenség, hogy RDP és TEDAP esetén a begyulladás idő lecsökkent, melynek magyarázata, hogy az RDP főként, a TEDAP pedig részben gáz fázisban hat, így a bomlás kezdeti alacsony hőmérsékletű szakaszában foszfortartalmú gyökök felszabadulásával fejtik ki hatásukat, ezáltal a begyulladás időt csökkentve, de az égés során a kibocsátott hőmennyiséget redukálva. Ezzel szemben az APP szilárd fázisban ható, felhabosodó égésgátló, ami magasabb hőmérsékleten fejti ki hatását, így itt a termikus bomlás kezdeti szakaszában nagyobb hőkibocsátás értékek voltak. Az MLC vizsgálatok alapján az égésgátlók hatékonynak mondhatóak, mivel csökkentették a teljes hőkibocsátást (nagyjából az eredeti rendszernek a felére), a hőkibocsátás maximumát (nagyjából a negyedére), illetve a megmaradó tömegszázalékot (körülbelül 10-20%-ra) is megnövelték.

A kutatás első szakaszának eredményei alapján az adott foszfortartalmak közül a 3%P teljesített a legjobban, így a továbbiakban csak ezeket vizsgáltam tovább. A DSC eredmények azt mutatják, hogy az égésgátlók alkalmazása jelentősen csökkenti az entalpiaváltozás mértékét. Ennek a következménye, hogy a rendszerben a térhálósodás során kevesebb térhálós keresztmetszet alakul

ki, így kevésbé stabil szerkezet jön létre. A PER entalpiája nagyobb, mint a vitrimer rendszeré, így ennek égésgátlókkal történő csökkentése jelentős gondot okozhat. TEDAP esetén azonban nem csökkenés, hanem enyhe növekedés is történt. A PER üvegesedési átmeneti hőmérséklete az égésgátlók hatására lecsökkent, kivéve TEDAP esetében, a vitrimer rendszerek esetén azonban mind a három égésgátló növelte az értékét. A TEDAP jelentős, 55 °C (70%) növekedést okozott a T_g esetében, melynek oka a reaktív égésgátlás. A TEDAP beépül a polimerek láncába, ami minél nagyobb oldalcsoportokat tartalmaz, annál kevésbé lesz mozgékony és annál merevebb a szerkezete, így az üvegesedési átmeneti hőmérséklet értéke is annál nagyobb.

TGA vizsgálat esetén az anyagok termikus stabilitását vizsgáltam, melyből látható, hogy a vitrimer rendszer jelentősen nagyobb stabilitással rendelkezik, mint a PER. A referencia PER mintának négyszer akkora bomlási sebessége volt, mint a vitrimerének, és emellett magasabb hőmérsékleten is kezdett bomlani. PER esetén az égésgátlás hatására termikusan stabilabbá válik a rendszer, tehát magasabb hőmérsékleten kezd el bomlani és kisebb sebességgel. Vitrimernél égésgátlók hozzáadásával a 800 °C-on maradó tömegszázalék növekedik, de ezen kívül nem befolyásolják nagy mértékben a vitrimer termikus stabilitását.

A 3%P-os gyantarendszerben az aminfunkciós iminkomponenst már teljes mértékben helyettesíteni kellett TEDAP-pal, hogy elérjem a 3%-os foszfortartalmat. Ebből adódóan a rendszer nem tekinthető vitrimer anyagnak, hiszen a rendszer csak a TEDAP-pal térhálósított epoxi komponenst tartalmaz. Így a kompozittal végzett mérések során csak a 3%P-os APP és RDP rendszert vizsgáltam.

A 3%P APP és RDP-vel adalékolt PER és vitrimer kompozitok LOI és UL-94 eredményei azt mutatják, hogy az APP jelentős javulást eredményezett mindkét rendszer esetén. A szénszál hozzáadása jellemzően csökkenti az éghetőséget, mivel a szénszál a vizsgálat körülményei között inert anyagnak minősül, ennek megfelelően az oxigénindexek értéke növekedett. A PER kompozitokban a magasabb szénszáltartalom miatt jelentősebb javulás volt megfigyelhető. Bár a vitrimeresek esetén a lángterjedés sebessége csökkent a szénszálak hatására, az összes minta HB minősítést kapott az UL-94-es vizsgálat során. Ennek oka az ún. „kanóc” effektus, miszerint égés során a szénszálak a mátrix gyúlékony pirolízistermékeit kapilláris hatáson keresztül a lángzónába juttathatják, felgyorsítva a hő visszaáramlását és növelik a mátrix tömegveszteségét.

MLC vizsgálatok során a két égésgátlómentes rendszert összevetve megállapítható, hogy annak ellenére, hogy a PER, mint mátrix önmagában kevésbé éghető, mint a vitrimer mátrix, kompozitok esetén ez fordítva van. A pHRR értékek a PER rendszernél vett értékek nagyjából felével egyeztek meg. A legalacsonyabb pHRR értéket ebben az esetben a 3%P RDP biztosította (152 kW/m²), nem pedig az APP. Ennek oka, hogy a szilárd fázisban ható APP esetén a hatásmechanizmust a szénszálak hozzáadása zavarhatja, így az nem tudja teljes mértéken kifejteni a felhabosodó hatásmechanizmusát. PER rendszer esetén az FRI értékek szerint az RDP rendelkezik jobb égésgátló hatással, míg vitrimeresek esetén az APP. A vitrimeresek esetén az égésgátlás hatásosabbnak mutatkozik, mint a PER esetén, melynek valószínűsíthető oka a magas nitrogéntartalom, mely intenzív gázfejlődés formájában elősegíti a felhabosodó viselkedést, ezzel elősegítve az égésgátlást.

DMA vizsgálatok alapján a PER rendszernél az RDP lágyító hatása szembetűnő, mivel a T_g értékét a felére csökkentette, ugyanakkor az APP nem befolyásolta azt. Vitrimeresek esetén azonban ellentétes tendencia figyelhető meg: az RDP 35 °C-kal megnövelte a T_g értékét. Az APP vitrimer esetén sem befolyásolta nagymértékben az üvegesedési átmeneti hőmérsékletet.

A szakítóvizsgálatok azt mutatták, hogy a PER kompozitok nagyobb rugalmassági modulussal és szakítószilárdsággal rendelkeznek, mint a vitrimer kompozitok, ami a magasabb (60 m/m%) száltartalmuknak köszönhető. A vitrimer szakítószilárdsága azonban hasonló vagy nagyobb a korábbi kutatások referencia rendszereihez képest, így egy 60 m/m%-os száltartalmú vitrimer kompozit várhatóan a PER-hez hasonló eredményeket nyújthatna. Az égésgátlók a korábban megfigyelt jelenséget produkálták: az RDP csökkentette a szakítószilárdságot a lágyító hatása miatt, míg az APP növelte azt, ami a szférikus adalékok erősítő hatásának tudható be. A vitrimer minták eredményei nagyobb szórást mutatnak, ami a gyártott kompozit lokális inhomogenitásainak, esetleg a mérés kivitelezésének a következménye.

A kutatás során az égésgátló bevonatok felvitelére szolgáló hagyományos módszerek – szórás, kenés és szerszámban történő bevonatolás – nem bizonyultak megfelelőnek a vitrimer alacsony viszkozitása miatt, továbbá a vitrimer sajátos tulajdonságainak kihasználása érdekében egy új eljárást dolgoztam ki: az égésgátló filmet állítottam elő, majd a vitrimer átmeneti hőmérséklete felett a kompozit felületére préseltem és együttesen utótérhálósítottam. Az így kapott bevonat egyenletes vastagságú, sötét narancssárga színű lett, amelynek adhéziója szemmel is megfigyelhető volt. Az előkísérletek alapján a 3%P APP bevonat jelentősen növelte a pHRR idejét és az oxigénindexet (LOI), azonban a THR és pHRR csökkentéséhez nem volt elég hatékony. A további vizsgálatokban ezért 10%P APP tartalmú égésgátló bevonatot alkalmaztam.

A bevonatolt vitrimer kompozitok LOI és UL-94 tesztjei alapján a 10%P APP-vel adalékolt bevonat jelentős javulást eredményezett. Az adalékmentes vitrimer kompozit LOI értéke 23 V/V%-ról 28 V/V%-ra nőtt a bevonat hatására és a minta az UL-94 teszten a HB minősítés helyett V-0 minősítést kapott, lángterjedést nem mutatva. A 3%P RDP-vel adalékolt vitrimer kompozit esetén ugyanazon 10%P APP bevonat hatására az LOI érték 27 V/V%-ról 38 V/V%-ra emelkedett, ami 41%-os javulást jelentett. A korábban megfigyelt kanóc-effektus nem jelentkezett és a minta gyújthatatlannak bizonyult az UL-94 teszt során.

A dinamikus mechanikai analízis (DMA) eredményei alapján a bevonatolt kompozitok tárolási modulus értékei jelentősen csökkentek, ami főként a bevonat hozzáadásával bekövetkező keresztmetszetváltozásból adódik. A valós mechanikai tulajdonságokat azonban ez nem befolyásolja ilyen mértékben, mivel a teherviselő szénszáltartalom változatlan maradt. Az RDP lágyító hatása nem jelentkezett, sőt az RDP alkalmazása a mátrixban és APP bevonat együttesen magasabb modulus értéket eredményezett, ami jobb hőállóságot és termikus stabilitást jelezhet. A nyomott és húzott oldalon mért eredmények azt mutatták, hogy a nyomott oldalon a tárolási modulus értékek magasabbak, ami a bevonat eltérő feszültségeloszlási hatására utal nyomás és húzás alatt. A T_g értékekben nem tapasztaltam jelentős különbséget a mért oldalak között.

Az MLC vizsgálatok során a bevonatolt vitrimer kompozitok éghetősége jelentős mértékben csökkent. Az RDP és APP kombinált hatása jelentősen késleltette a begyulladást (52 másodpercig), míg az adalékmentes bevonatolt minta 32 másodperc alatt gyulladt meg. A maximális hőkibocsátás (pHRR) az adalékmentes vitrimernél 56%-kal csökkent a bevonat hatására, míg az RDP-s kompozitnál további 11%-os csökkenés következett bel. A teljes hőkibocsátás (THR) enyhén nőtt adalékmentes mintánál, RDP-s esetben változatlan maradt. A százalékos maradótömeg csökkenése az extra szénszálmintás intumeszcens réteg felvitelével magyarázható. Az FRI értékek kiemelkedőek: az adalékmentes minta 34,45, míg az RDP-vel ellátott minta 61,04 értéket ért el.

A lehúzásos adhéziós teszt eredményei azt mutatják, hogy a 3%P RDP-t tartalmazó vitrimer kompozitoknál alacsonyabb a tapadószilárdság, mint az adalékmentes vitrimer referencia esetében. Ennek oka az RDP jelenléte, amely csökkenti a térhálósodási entalpiát és így kevesebb keresztkötés kialakulását eredményezi, valamint a kompozit mátrixban lévő RDP mennyisége, amely nem vesz részt az adhézióban. Az adhézió mértéke hasonló a korábbi PER kompozitoknál mért eredményekhez. A bevonat stabilitása kritikus jelentőségű tűzesetekben, így az adhézió javítását felületkezeléssel, például plazmakezeléssel vagy kémiai felületkezeléssel lehet elérni.

5.1. Konklúzió és kitekintés

A vizsgált poliimin vitrimer minták a PER-rel összevetve kiválóan teljesítették az elvárásokat, sőt sok szempontból jobban is teljesítettek: termikusan stabilabbak, magas nitrogén tartalmukból adódóan elősegítik az égésgátlók hatásmechanizmusát és szerkezetükből adódóan könnyen újrahasznosíthatóak, öngyógyulók és könnyen újraformálhatóak. Az eredmények alapján a vitrimer rendszerekben továbbra is jelentős potenciál rejlik a hagyományos térhálós rendszerek leváltására. Ugyanakkor fontos feladat a gyártástechnológia fejlesztése, különösen annak érdekében, hogy a vitrimereknél a prepregok préselésével is elérhető legyen a hagyományos térhálós kompozitok nedves préselésénél biztosítható 60 tömeg%-os száltartalom. Ehhez további kutatásokra van szükség a vitrimer anyagok viselkedésének és alkalmazhatósági korlátainak alaposabb megismeréséhez.

A kompozitok esetében az APP felhabosodó égésgátló hatásmechanizmusa visszaszorult a szénszálak miatt, pedig a mátrixok vizsgálatakor az nyújtotta a legalacsonyabb pHRR értéket. Vitrimer kompozitok esetén a bevonatok jelentősen javítottak az égésgátló tulajdonságokon. Azonban mind a DMA, mind a lehúzásos vizsgálat alapján a bevonat kis mértékben rontotta a kompozit eredményeit. Így további kutatási célként szeretném javítani a mechanikai tulajdonságokat és a kompozit és bevonat között kialakuló adhéziót.

További jövőbeli tervem, hogy a vitrimerek égésgátlásánál megfigyelt foszfor-nitrogén szinergizmust tovább vizsgáljam, majd a TEDAP felhasználásával reaktív égésgátlással adalékmentes poliimin alapú vitrimert fejlesszek.

6. FELHASZNÁLT FORRÁSOK

- [1] V. Giurgiutiu, „Chapter 1 - Introduction”, in *Stress, Vibration, and Wave Analysis in Aerospace Composites*, V. Giurgiutiu, Szerk., Academic Press, 2022, o. 1–27. doi: 10.1016/B978-0-12-813308-8.00006-5.
- [2] „Kompozitok”, Budapest, 2015. február 11.
- [3] „2021 CompositesWorld Reprocessable, repairable and recyclable epoxy resins for composites.pdf”.
- [4] C. Yaw Attahu, C. Ket Thein, K. H. Wong, és J. Yang, „Enhanced damping and stiffness trade-off of composite laminates interleaved with recycled carbon fiber and short virgin aramid fiber non-woven mats”, *Composite Structures*, köt. 297, o. 115981, okt. 2022, doi: 10.1016/j.compstruct.2022.115981.
- [5] Csillik Márton, „Újrahasznosítható mátrixú szénszálerősítésű kompozitok fejlesztése”, Budapest, 2022.
- [6] Vannessa Goodship, *Management, recycling and reuse of waste composites*. Woodhead Publishing Limited, 2010. [Online]. Elérhető: https://books.google.hu/books?hl=hu&lr=&id=67OjAgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=mechanical+recycling+of+polymer+composites&ots=EL7CNaz7VE&sig=XPSShV0S8bfP4kZbR30kdGOtGw4&redir_esc=y#v=onepage&q=mechanical%20recycling%20of%20polymer%20composites&f=false
- [7] Ronkay Ferenc - Dobrovsky Károly - Toldy Andrea, „Műanyagok újrahasznosítása”. 2014.
- [8] E. J. Barbero, *Introduction to Composite Materials Design, Second Edition*. CRC Press, 2010.
- [9] J. L. Meyer, Z. Parkar, és P. Lan, „Reinforced vitrimers: Thermosets that process like thermoplastics”, *Reinforced Plastics*, köt. 65, sz. 4, o. 190–194, júl. 2021, doi: 10.1016/j.repl.2020.08.007.
- [10] Yanwu Zhou, „High-performance poly(butylene terephthalate) vitrimers”, 2017.
- [11] V. Schenk, K. Labastie, M. Destarac, P. Olivier, és M. Guerre, „Vitrimer composites: current status and future challenges”, *Mater. Adv.*, köt. 3, sz. 22, o. 8012–8029, 2022, doi: 10.1039/D2MA00654E.
- [12] J. N. Hunt és mtsai., „Tunable, high modulus hydrogels driven by ionic coacervation”, *Adv Mater*, köt. 23, sz. 20, o. 2327–2331, máj. 2011, doi: 10.1002/adma.201004230.
- [13] K. Chino és M. Ashiura, „Thermoreversible Cross-Linking Rubber Using Supramolecular Hydrogen-Bonding Networks”, *Macromolecules*, köt. 34, sz. 26, o. 9201–9204, dec. 2001, doi: 10.1021/ma011253v.
- [14] D. W. R. Balkenende, R. A. Olson, S. Balog, C. Weder, és L. Montero de Espinosa, „Epoxy Resin-Inspired Reconfigurable Supramolecular Networks”, *Macromolecules*, köt. 49, sz. 20, o. 7877–7885, okt. 2016, doi: 10.1021/acs.macromol.6b01491.
- [15] Z. Hu és mtsai., „Efficient intrinsic self-healing epoxy acrylate formed from host-guest chemistry”, *Polymer*, köt. 164, o. 79–85, febr. 2019, doi: 10.1016/j.polymer.2019.01.010.
- [16] „Multistimuli-Responsive Intrinsic Self-Healing Epoxy Resin Constructed by Host–Guest Interactions | Macromolecules”. Elérés: 2023. szeptember 18. [Online]. Elérhető: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.8b01124>
- [17] K. Yu, Q. Shi, M. L. Dunn, T. Wang, és H. J. Qi, „Carbon Fiber Reinforced Thermoset Composite with Near 100% Recyclability”, *Adv Funct Materials*, köt. 26, sz. 33, o. 6098–6106, szept. 2016, doi: 10.1002/adfm.201602056.
- [18] T. Liu és mtsai., „Carbon Fiber Reinforced Epoxy Vitrimer: Robust Mechanical Performance and Facile Hydrothermal Decomposition in Pure Water”, *Macromol. Rapid Commun.*, köt. 42, sz. 3, o. 2000458, febr. 2021, doi: 10.1002/marc.202000458.
- [19] N. Lorwanishpaisarn és mtsai., „Carbon fiber/epoxy vitrimer composite patch cured with bio-based curing agents for one-step repair metallic sheet and its recyclability”, *J of Applied Polymer Sci*, köt. 138, sz. 47, o. 51406, dec. 2021, doi: 10.1002/app.51406.
- [20] Y.-Y. Liu, J. He, Y.-D. Li, X.-L. Zhao, és J.-B. Zeng, „Biobased epoxy vitrimer from epoxidized soybean oil for reprocessable and recyclable carbon fiber reinforced composite”, *Composites Communications*, köt. 22, o. 100445, dec. 2020, doi: 10.1016/j.coco.2020.100445.
- [21] Y. Xu, S. Dai, L. Bi, J. Jiang, H. Zhang, és Y. Chen, „Catalyst-free self-healing bio-based vitrimer for a recyclable, reprocessable, and self-adhered carbon fiber reinforced composite”, *Chemical Engineering Journal*, köt. 429, o. 132518, febr. 2022, doi: 10.1016/j.cej.2021.132518.

- [22] A. Ruiz De Luzuriaga és mtsai., „Epoxy resin with exchangeable disulfide crosslinks to obtain reprocessable, repairable and recyclable fiber-reinforced thermoset composites”, *Mater. Horiz.*, köt. 3, sz. 3, o. 241–247, 2016, doi: 10.1039/C6MH00029K.
- [23] Z. Zhou és mtsai., „Unraveling a path for multi-cycle recycling of tailored fiber-reinforced vitrimer composites”, *Cell Reports Physical Science*, köt. 3, sz. 9, o. 101036, szept. 2022, doi: 10.1016/j.xcrp.2022.101036.
- [24] H. Si és mtsai., „Rapidly reprocessable, degradable epoxy vitrimer and recyclable carbon fiber reinforced thermoset composites relied on high contents of exchangeable aromatic disulfide crosslinks”, *Composites Part B: Engineering*, köt. 199, o. 108278, okt. 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.108278.
- [25] T. Liu és mtsai., „Fully recyclable, flame-retardant and high-performance carbon fiber composites based on vanillin-terminated cyclophosphazene polyimine thermosets”, *Composites Part B: Engineering*, köt. 224, o. 109188, nov. 2021, doi: 10.1016/j.compositesb.2021.109188.
- [26] H. Memon, Y. Wei, L. Zhang, Q. Jiang, és W. Liu, „An imine-containing epoxy vitrimer with versatile recyclability and its application in fully recyclable carbon fiber reinforced composites”, *Composites Science and Technology*, köt. 199, o. 108314, okt. 2020, doi: 10.1016/j.compscitech.2020.108314.
- [27] L. Yu és mtsai., „Rapid Fabrication of Fiber-Reinforced Polyimine Composites with Reprocessability, Repairability, and Recyclability”, *ACS Appl. Polym. Mater.*, köt. 3, sz. 11, o. 5808–5817, nov. 2021, doi: 10.1021/acsapm.1c01027.
- [28] X. He, X. Shi, C. Chung, Z. Lei, W. Zhang, és K. Yu, „A sustainable manufacturing method of thermoset composites based on covalent adaptable network polymers”, *Composites Part B: Engineering*, köt. 221, o. 109004, szept. 2021, doi: 10.1016/j.compositesb.2021.109004.
- [29] P. Taynton és mtsai., „Repairable Woven Carbon Fiber Composites with Full Recyclability Enabled by Malleable Polyimine Networks”, *Adv. Mater.*, köt. 28, sz. 15, o. 2904–2909, ápr. 2016, doi: 10.1002/adma.201505245.
- [30] Y.-Y. Liu, G.-L. Liu, Y.-D. Li, Y. Weng, és J.-B. Zeng, „Biobased High-Performance Epoxy Vitrimer with UV Shielding for Recyclable Carbon Fiber Reinforced Composites”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, köt. 9, sz. 12, o. 4638–4647, márc. 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c00231.
- [31] X. Liu, E. Zhang, Z. Feng, J. Liu, B. Chen, és L. Liang, „Degradable bio-based epoxy vitrimers based on imine chemistry and their application in recyclable carbon fiber composites”, *J Mater Sci*, köt. 56, sz. 28, o. 15733–15751, okt. 2021, doi: 10.1007/s10853-021-06291-5.
- [32] Y. Wang, B. Jin, D. Ye, és Z. Liu, „Fully recyclable carbon fiber reinforced vanillin-based epoxy vitrimers”, *European Polymer Journal*, köt. 162, o. 110927, jan. 2022, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110927.
- [33] X. Wu, X. Yang, R. Yu, X.-J. Zhao, Y. Zhang, és W. Huang, „A facile access to stiff epoxy vitrimers with excellent mechanical properties: Via siloxane equilibration”, *Journal of Materials Chemistry A*, köt. 6, sz. 22, o. 10184–10188, 2018, doi: 10.1039/c8ta02102c.
- [34] X. Kuang, G. Liu, X. Dong, X. Liu, J. Xu, és D. Wang, „Facile fabrication of fast recyclable and multiple self-healing epoxy materials through diels-alder adduct cross-linker”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, köt. 53, sz. 18, o. 2094–2103, 2015, doi: 10.1002/pola.27655.
- [35] H. Hou, J. Yin, és X. Jiang, „Reversible Diels–Alder Reaction To Control Wrinkle Patterns: From Dynamic Chemistry to Dynamic Patterns”, *Advanced Materials*, köt. 28, sz. 41, o. 9126–9132, 2016, doi: 10.1002/adma.201602105.
- [36] D. H. Turkenburg és H. R. Fischer, „Diels-Alder based, thermo-reversible cross-linked epoxies for use in self-healing composites”, *Polymer*, köt. 79, o. 187–194, nov. 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.10.031.
- [37] N. Bai, K. Saito, és G. P. Simon, „Synthesis of a diamine cross-linker containing Diels–Alder adducts to produce self-healing thermosetting epoxy polymer from a widely used epoxy monomer”, *Polym. Chem.*, köt. 4, sz. 3, o. 724–730, jan. 2013, doi: 10.1039/C2PY20611K.
- [38] Q. Tian, Y. C. Yuan, M. Z. Rong, és M. Q. Zhang, „A thermally remendable epoxy resin”, *J. Mater. Chem.*, köt. 19, sz. 9, o. 1289–1296, febr. 2009, doi: 10.1039/B811938D.
- [39] Yang Yang, Yanshuang Xu, Yan Ji, Yen Wei, „Functional epoxy vitrimers and composites”,
- [40] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, és L. Leibler, „Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks”, *Science*, köt. 334, sz. 6058, o. 965–968, nov. 2011, doi: 10.1126/science.1212648.

- [41] S. Dhers, G. Vantomme, és L. Avérous, „A fully bio-based polyimine vitrimer derived from fructose”, *Green Chem.*, köt. 21, sz. 7, o. 1596–1601, ápr. 2019, doi: 10.1039/C9GC00540D.
- [42] P. Taynton, K. Yu, R. K. Shoemaker, Y. Jin, H. J. Qi, és W. Zhang, „Heat- or Water-Driven Malleability in a Highly Recyclable Covalent Network Polymer”, *Adv. Mater.*, köt. 26, sz. 23, o. 3938–3942, jún. 2014, doi: 10.1002/adma.201400317.
- [43] Pomázi Ákos, „Égésátolt, szénszál erősítésű epoxigyanta kompozitok fejlesztése”, 2021.
- [44] A. P. Mouritz és A. G. Gibson, *Fire properties of polymer composite materials*. in Solid mechanics and its applications, no. volume 143. Dordrecht: Springer, 2006.
- [45] „Éghetőségi vizsgálatok segédlet”. Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2022.
- [46] Y. Hu és X. Wang, *Flame Retardant Polymeric Materials: A Handbook*. CRC Press, 2019.
- [47] A. Toldy, „Synthesis and application of reactive organophosphorous flame retardants”, o. 108, 2007.
- [48] „Flame Retardants for Fire Proof Plastics”. Elérés: 2023. október 1. [Online]. Elérhető: <https://polymer-additives.specialchem.com/selection-guide/flame-retardants-for-fire-proof-plastics>
- [49] X. Zhang, F. Zhang, W. Zhang, X. Tang, és H.-J. S. Fan, „Enhance the interaction between ammonium polyphosphate and epoxy resin matrix through hydrophobic modification with cationic latex”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, köt. 610, o. 125917, febr. 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.125917.
- [50] F. Cuminet és mtsai., „Phosphorus acid: an asset for flame-retardant sustainable vitrimers”, *Polymer Chemistry*, 2024, doi: 10.1039/D3PY01328F.
- [51] X. Yang és mtsai., „Efficient transformation of renewable vanillin into reprocessible, acid-degradable and flame retardant polyimide vitrimers”, *Journal of Cleaner Production*, köt. 333, o. 130043, jan. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.130043.
- [52] Q.-R. Ren, S. Gu, J.-H. Liu, Y.-Z. Wang, és L. Chen, „Catalyst-free reprocessible, degradable and intrinsically flame-retardant epoxy vitrimer for carbon fiber reinforced composites”, *Polymer Degradation and Stability*, köt. 211, o. 110315, máj. 2023, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110315.
- [53] P.-X. Tian, Y.-D. Li, Y. Weng, Z. Hu, és J.-B. Zeng, „Reprocessible, chemically recyclable, and flame-retardant biobased epoxy vitrimers”, *European Polymer Journal*, köt. 193, o. 112078, júl. 2023, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112078.
- [54] M. A. Rashid, W. Liu, Y. Wei, és Q. Jiang, „Review on intrinsically recyclable flame retardant thermosets enabled through covalent bonds”, *Journal of Applied Polymer Science*, köt. 139, sz. 27, o. e52493, 2022, doi: 10.1002/app.52493.
- [55] H. Nabipour, H. Niu, X. Wang, S. Batool, és Y. Hu, „Fully bio-based epoxy resin derived from vanillin with flame retardancy and degradability”, *Reactive and Functional Polymers*, köt. 168, o. 105034, nov. 2021, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105034.
- [56] W. Xie, S. Huang, S. Liu, és J. Zhao, „Imine-functionalized biomass-derived dynamic covalent thermosets enabled by heat-induced self-crosslinking and reversible structures”, *Chemical Engineering Journal*, köt. 404, o. 126598, jan. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.126598.
- [57] C. Ding, S. Zhang, M. Pan, M.-C. Li, Y. Zhang, és C. Mei, „Improved processability and high fire safety of wood plastic composites via assembling reversible imine crosslinking network”, *Chemical Engineering Journal*, köt. 423, o. 130295, nov. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.130295.
- [58] „Tűzvédelmi Műszaki Irányelv”. Tűzvédelmi Műszaki Bizottság, 2019. [Online]. Elérhető: <https://katasztrofavedelem.hu/application/uploads/documents/2019-12/67063.pdf>
- [59] R. Karoui, „Chapter 15 - Food Authenticity and Fraud”, in *Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications*, Y. Picó, Szerk., Boston: Academic Press, 2012, o. 499–517. doi: 10.1016/B978-0-12-384862-8.00015-7.
- [60] Y. Wang és mtsai., „A green flame retardant by elaborate designing towards multifunctional fire-safety epoxy resin composites”, *Reactive and Functional Polymers*, köt. 191, o. 105677, okt. 2023, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105677.
- [61] Z.-H. Wu, Y. Wu, Y. Tang, J.-C. Jiang, és A.-C. Huang, „Evaluation of composite flame-retardant electrolyte additives improvement on the safety performance of lithium-ion batteries”, *Process Safety and Environmental Protection*, köt. 169, o. 285–292, jan. 2023, doi: 10.1016/j.psep.2022.11.035.

- [62] M. Natali, L. Torre, I. Puri, és M. Rallini, „Thermal degradation of phenolics and their carbon fiber derived composites: A feasible protocol to assess the heat capacity as a function of temperature through the use of common DSC and TGA analysis”, *Polymer Degradation and Stability*, köt. 195, o. 109793, jan. 2022, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109793.
- [63] A. K. Tripathi, J. G. Tsavalas, és D. C. Sundberg, „Quantitative measurements of the extent of phase separation during and after polymerization in polymer composites using DSC”, *Thermochimica Acta*, köt. 568, o. 20–30, szept. 2013, doi: 10.1016/j.tca.2013.06.013.
- [64] R. Y. Yee és T. S. Stephens, „A TGA technique for determining graphite fiber content in epoxy composites”, *Thermochimica Acta*, köt. 272, o. 191–199, jan. 1996, doi: 10.1016/0040-6031(95)02606-1.
- [65] R. Kumar, A. Ganguly, és R. Purohit, „Thermogravimetric analysis of natural fiber reinforced hybrid composites – A review”, *Materials Today: Proceedings*, aug. 2023, doi: 10.1016/j.matpr.2023.08.025.
- [66] H. Vahabi, B. K. Kandola, és M. R. Saeb, „Flame Retardancy Index for Thermoplastic Composites”, *Polymers (Basel)*, köt. 11, sz. 3, o. 407, márc. 2019, doi: 10.3390/polym11030407.
- [67] J. D. Menczel, „6 - Dynamic mechanical analysis (DMA) in fiber research”, in *Thermal Analysis of Textiles and Fibers*, M. Jaffe és J. D. Menczel, Szerk., in The Textile Institute Book Series. , Woodhead Publishing, 2020, o. 95–104. doi: 10.1016/B978-0-08-100572-9.00006-9.
- [68] „Szakítóvizsgálat sillabusz”.
- [69] Devecser Boglárka, „Tervezetten újrahasznosítható, égésgátolt vitrimer kompozitok fejlesztése”, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest, 2023.
- [70] A. Toldy, B. Szolnoki, és Gy. Marosi, „Flame retardancy of fibre-reinforced epoxy resin composites for aerospace applications”, *Polymer Degradation and Stability*, köt. 96, sz. 3, o. 371–376, márc. 2011, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.021.