SZENT ISTVÁN EGYETEM

OXIGÉN INDEX SZEREPE AZ OXIDÁLT- ÉS SZÉNSZÁLAK ÉGHETŐSÉGÉBEN

Doktori (PhD) értekezés tézisei

dr. Kerekes Zsuzsanna

Gödöllő

2012

A doktori iskola

megnevezése:	**Műszaki Tudományi Doktori Iskola**
tudományága:	**Agrárműszaki tudományok**
vezetője:	**Prof. Dr. Farkas István egyetemi tanár, DSc** műszaki tudományok doktora SZIE Gépészmérnöki Kar
Témavezető:	**Dr. Beda László főiskolai tanár, PhD** SZIE Ybl Miklós Építéstudományi Kar Tűzvédelmi és Biztonságtechnikai Intézet
Társ-témavezető:	**Prof. Dr. Barótfi István egyetemi tanár, CSc** SZIE Gépészmérnöki Kar Környezetipari Rendszerek Intézet

....

Az iskolavezető jóváhagyása A témavezető jóváhagyása

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK 4
2. ANYAG ÉS MÓDSZER 5
2.1. A vizsgálati módszerek kiválasztása 5
2.1.1 Az oxigén index (LOI) mérése 5
2.1.2 Spektroszkópiai vizsgálatok 6
2.1.3 Elemanalízis 7
2.2. Vizsgálati minták és jellemzésük 7
2.2.1 A kábelminták jellemzése 7
2.2.2 Nem szőtt szerkezetek 8
2.2.3 Szövetek, szőtt textíliák 8
3. EREDMÉNYEK 9
3.1 A minták égési jellemzői 9
3.2 Kábelminták oxigén indexét befolyásoló paraméterek 10
3.3 Feltek oxigén indexét befolyásoló paraméterek 11
3.4 Szőtt textíliák oxigén indexét befolyásoló paraméterek 11
3.5 Elemi összetételre vonatkozó mérések és eredmények 13
3.6 Szerkezet (infra és Raman spektroszkópia) vizsgálatok 15
3.7 Eredmények értelmezése mikroszerkezetekben 16
4. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK 19
5. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK 20
6. ÖSSZEFOGLALÁS 21
7. A TÉMAKÖRHÖZ KAPCSOLÓDÓ KIEMELT PUBLIKÁCIÓK 22

1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK

Régóta kutatott kérdés a különböző anyagok éghetősége és a kémiai szerkezet közötti összefüggés. Több anyag, pl. a műanyagok esetén, ez már viszonylag feltárt terület. A hagyományos, eddig neméghetőnek minősülő műanyagok már nem elégítették ki az egyre szigorodó szabványokat és a termékekkel szembeni éghetőségi követelményeket. Számos olyan termék létezik, amelyek kedvező tulajdonságai csak szénszálak felhasználásával alakíthatók ki.

A természetes szén köztudottan jól ég, de a mesterségesen előállított szerkezetben normál levegő összetételben lehet nem éghető. A *szénszálak (CF—carbon fiber),* amelyek oxigén tartalma magasabb mint 95% és az *oxidált szálak (*PN, Pyron mint márka név*),* amelyek oxigén tartalma kb. 65%, különlegessége és kifejlesztésének legfőbb célja éppen az, hogy az előnyös mechanikai tulajdonságok mellett, a magas széntartalom az égéssel és lánggal szemben ellenállóságot eredményez. Normál levegő összetételben nem égnek, emiatt a legtöbb tűzvédelmi vizsgálat nem alkalmas az éghetőségük meghatározására.
A nem légköri összetételben való éghetőségi vizsgálatokra az oxigén index (LOI, azaz Limited Oxygen Index) mérése alkalmazható. Méréseim a Szent István Egyetem, Ybl Miklós Építéstudományi Kar, Tűzvédelmi és Biztonságtechnikai Intézet laboratóriumában történtek, amely labor rendelkezik a vizsgálatokhoz szükséges berendezéssel. Több éve folytatott tűzvédelmi laboratóriumi méréseim legnagyobb részét a szénszálas alapanyagok és késztermékek vizsgálata tette ki. A vizsgálatok irányát jórészt meghatározták a ZOLTEK Rt által rendelkezésemre bocsátott min

*Célkitűzés és feladatok:*Irodalmi áttekintést kívánok adni az anyagtudomány területének egy viszonylag új -éghetőségi szempontból kevésbé publikált - szerkezeti anyagairól, az oxidált és szénszálakról, amelyek különlegesnek számítanak

1. Méréseimet megnövelt oxigén atmoszférában végzem, amely alkalmas arra, hogy a normál levegő atmoszférában nem éghető anyagot égés közben vizsgálatok alá lehessen vonni. Továbbá olyan égések megfigyelésére ad lehetőséget, ami normál levegőben nem volna lehetséges
2. Magyarázatot, okokat, összefüggéseket keresek arra vonatkozólag, hogy mi okozza, és mely paraméterek befolyásolják egy oxidált vagy szénszálas anyag éghetőségét. Továbbá vizsgálom azt is, hogy a mikro és makroszerkezeteknek milyen egymásra hatása játszik szerepet az éghetőségben.
3. Céljaim között szerepel a szálak és végtermékek éghetőségét jellemző minősítő paraméterek kidolgozása.

2. ANYAG ÉS MÓDSZER

2.1. A vizsgálati módszerek kiválasztása

Munkámban a következő vizsgálati módszerek alkalmazását tartottam megfelelőnek, és választottam ahhoz, hogy a célkitűzésben megfogalmazottakat elérjem:

- *oxigén index* vizsgálatok, amelyekkel jellemezni tudom az anyagok *éghetőségét*,

- *anyagszerkezeti vizsgálatok* annak kiderítésére, hogy milyen mikroszerkezeti paraméterek, hogyan befolyásolják az éghetőséget,

- *elemanalitikai vizsgálatok*, a kémiai összetétel és az éghetőség kapcsolatának elemzésére.

2.1.1 Az oxigén index (LOI) mérése

Anyagok éghetőségét azzal a minimális oxigén koncentrációval is lehet jellemezni, amelynél még égnek. Mérés során azt a legalacsonyabb levegő oxigéntartalmat határozzuk meg (térfogatszázalékban), amelynél az anyag még képes a lángterjedésre ill. meghatározott idejű égésre

A mérés pontos körülményeit szabványok rögzítik. Mintáim összehasonlító éghetőségi vizsgálata oxigén index mérésével, megfelelő szabványos (MSZ 10200-1989 ill. ISO 4589, ASTM 2863, *Plastics - Determination of flammability by oxygen index)* mérési módszerrel történt. A vizsgálatokhoz FIRE típusú vizsgálóberendezést használtam, amelynek érzékenysége 0,1 %.

<u>*A mérés elve:*</u> A vizsgálat elve az, hogy a vizsgálandó anyagot átlátszó üveghengerbe helyezzük, mely alulról a beállított levegő-összetételt biztosító készülékhez csatlakozik, felülről pedig nyitott az égéstermékek eltávozására. Az anyagra jellemző oxigénkoncentráció beállításával a vizsgált minta meggyújthatóvá válik, égési jelenséget mutat.

Oxigén indexnek az a minimális oxigén koncentráció tekinthető, amelynél a mintán a beégési hossz eléri a 8 cm-t (ASTM 2863). .Mivel az oxigén index mérését elsősorban tömör műanyagokra fejlesztették ki külön feladatként jelentkezett az alkalmazás kidolgozása, un. szerkezeti anyagokra, szálakra, szálkötegekre (kábelek), nem szőtt (nemezelt) és szőtt textíliákra valamint bármely késztermékre.

2.1.2 Spektroszkópiai vizsgálatok

A szerkezetkutatási méréseket két okból tartottam fontosnak. Egyrészt a különböző spektrumok felvétele az alapja a stabilizációt kifejező ciklizációs, stabilizációs és karbonizációs indexeknek. Másrészt rendelkezésemre álltak a teljes technológia sorhoz kapcsolódó minták, a PAN nyersanyagtól kezdve, az oxidált-és a szénszálakon át, egészen a majdnem tiszta, 98% széntartalomig (CF). A spektroszkópiai vizsgálatokkal lehet követni az előállítás lépéseihez kapcsolódó mikroszerkezeti átalakulások mértékét, a kiválasztott funkciós csoportok azonosítása alapján (1. táblázat). Ezen csoportok közül a legjellemzőbb változásokhoz kötött funkciós csoportok szerepe a következő:

1. A függő cianid csoportok (-C=N) ciklizációja létra típus szerkezethez vezet,
2. A dehidrogénezés, konjugált kettős kötést eredményez.
3. Az oxidáció során karboxil csoport (C=O) jön létre, és a lazán kötött hidrogén távozik.
4. A lineáris C-H láncon függő (-C≡N) és C=O/C-O csoportok átalakulását abszopció-csökkenés kíséri a C-H helyeken (kb. 2900 cm^{-1} -nél), a dehidrogénezés miatt.
5. A C≡N kötéshez rendelhető 2240 cm^{-1} –nél megjelenő csúcs csökkenése jele annak, hogy a kapcsolódó cianid csoportok átalakultak ciklikus szerkezetté.

Lényegében a konverzió azzal jár, hogy heterociklikus struktúra alakul ki C=N, C=O kötésekkel, a megmaradó C-H kötéseken hozzáadódóan. Az említett szempontok alapján az 1. táblázat adatait használtam fel a saját mintáim értékelésére és az éghetőségi paraméterekkel való összevetésére. Ezeket a leglényegesebb lépéseket IR felvételen az 1. táblázatban összegyűjtött abszorpciós csúcsok változásaival lehet követni

A vizsgálatokhoz három mintacsoportot állítottam össze:

1.csoport: poliakril-nitril (PAN), mint nyersanyag, különböző hőmérsékleten kezelt formái. Azonosító jelölésük, követve a hőkezelési hőmérsékleteket: PAN, OX1, OX2, PN, LT, HT, F.

2. csoport: PN 37 TW oxidált szál (szálsűrűsége:1,37 g/cm^3, LOI: 44,5), amelyet a következő oxigén tartalmakban égettem: 21 % (kiindulási állapot), 30%, 40%, 50%, 60%, 70% és 80%. A minták száma: 7.

3. csoport: Egy db. CF jelű kábel, széntartalma 98 %, LOI 90 felett.
A mintát a grafithoz legközelebb álló referenciának tekintettem.

1. táblázat Néhány fontosabb kötés és funkciós csoport abszorpciós helyei (cm^{-1})

- C≡N lineáris cianid	C=N ciklikus cianid	C-N amin	-C=O lineáris	-C=O ciklikus	-CH alkán	C-C aromás	C=C aromás	C–O
2240	1590	1340-1020	1700	1780 és 1840	2960-2850	1580	1600	1000-1300

2.1.3 Elemanalízis

A vizsgálatokhoz kiválasztottam egy kisebb és egy nagyobb (gyakrabban használt) szálsűrűségű kábelt, amelyeket különböző koncentrációjú oxigéntartalomban égettem. Ily módon kívántam követni azt, hogy hogyan változik a különböző oxigén indexek mellett a szálak szerkezete, tömegvesztesége, elemi összetétele. A kiválasztott és nyomon követett elemek a következők voltak: szén, *nitrogén, hidrogén.*

A minták és előkészítésük: *Az* elemanalízist megelőzően két különböző szálsűrűségű és oxigén indexű kábelt, valamint referenciának egy 95% széntartalmú CF kábelt égettem különböző oxigén tartalomnál. A vizsgált minták azonosítói és jellemzői:

PN 1: szálsűrűség 1,37 g/cm^3, LOI 35
PN 2: szálsűrűség 1,41 g/cm^3, LOI 61,
CF: szálsűrűség 1,78 g/cm^3, LOI 90 felett

Az elemanalízis méréseket a MTA Központi Kémiai Kutatóintézetében végeztem VARIO EL III CHNOS Elementar analizátorral.

2.2 Vizsgálati minták és jellemzésük

Mintáim külső megjelenés (makroszerkezet), felhasználás és a technológia sorban elfoglalt hely szerint három nagy csoportot tesznek ki (összetételüket tekintve tiszta oxidált szálak).

A makro-szerkezeti formák

1. Kábelminták (szálak kötege),

2. Nemszőtt, nemezelt textíliák. A tömörebbek vastagsága 5- 8 mm. A vattaszerű, laza formák vastagsága 3-5 cm,

3. Szövetek, szőtt textíliák, melyek egy része összetételüket tekintve tiszta oxidált szál (100 % PN szövet), jelölésük: PW, (plain weave, vászonszövet). A mintacsoport másik része mechanikai tulajdonságot javító műszállal kevert (PVC, PA, PES).

A minták jellemzése olyan fizikai paraméterekkel lehetséges, amelyek elsősorban a textil iparban használatosak. Ilyenek a szál finomság a titer vagy dtex, a szálsűrűség, a négyzetméter súly, az anyagsűrűség.

2.2.1 A kábelminták jellemzése

A kábelek szálak kötegéből állnak. A kábel az elsődleges forma, amely alapanyagául szolgál minden további terméknek (felt, szövet, kompozit). Egy szál átmérője 7-12 mikron, ami változik a gyártás folyamán. A szálak kémiai összetétele és kristályszerkezete, felületi morfológiája adja együttesen a szálak *mikroszerkezetét*. A kábelmintákat elsősorban előállításuk szempontjából a szálak sűrűségével (g/cm^3) és a szálfinomsággal, valamint a lineáris sűrűséggel (dtex) jellemeztem. További mikroszerkezeti minősítők, amelyeket vizsgálataim során is figyelembe vettem: a *szálsűrűség, a karbonizációs index, a ciklizációs index, a stabilizációs index, az oxigén index.*

2.2.2 Nem szőtt szerkezetek (feltek)

A nem szőtt textíliák ellentétben a kábelekkel már feldolgozási forma, vagyis makroszerkezetnek tekintendő. Jellemzési paraméterként a négyzetmétersúlyt (g/m^2) adtam meg, amely a tömörségre illetve a lazaságra utal. A gyakorlatban ez az érték 80-500 g/m^2. A nem szőtt anyagok vastagsága a gyártás során jellemzően 5-6 mm. A nem tűzött, igen laza formáknál előfordul vastagság és színbeli inhomogenitás.

2.2.3 Szövetek, szőtt textíliák

Hasonlón a nem szőtt textíliákhoz, a szövetek szintén makro-szerkezetnek tekintendők. A vizsgálat során figyelembe kell venni a szövési irányt, a lánc és a vetüléksűrűséget. A végső felhasználásnál az összetétele tiszta oxidált szál, vagy műszállal, üvegszállal kevert (PVC, PA, PES) ami jobb mechanikai tulajdonságokat kölcsönöz a szénszálas anyagnak. A textíliákat szövés sűrűséggel és a felületi sűrűséggel (g/m^2) jellemeztem.

3. EREDMÉNYEK

3.1. A minták égési jellemzői

Általában égéseknek tekintjük a *lánggal való égést* és külső megjelenésre az izzást is, mint *szilárd fázisú égést*. Lángjelenség mindig gázfázis jelenlétére utal. Az izzás legtöbb esetben egyszerűen az anyag „elpárolgását" eredményezi. A szakirodalom ezt eróziónak is nevezi. Az égés, ami a tényleges tömegcsökkenést eredményezi, az *elsődleges égés.*

Mintáim külső megjelenés szerint kétféle égési jelenséget mutatnak:

- lánggal égés, ami megjelenhet a minta felületén, vagy a minta teljes vastagságára, tömegére terjed ki (ez utóbbi a mérési szabványnak megfelelő égés),
- izzás, mint szilárdfázisú égés

Az oxidált és szénszálak, valamint a legkülönfélébb makro-szerkezetek égésénél mindkét égés típus megfigyelhető volt.

Az <u>oxidált-szálas anyagok</u> jellemző égési sajátossága az un. *felületi láng*, ami a szálak felületen lévő, de szerkezethez nem tartozó oxigéntartalmú funkciós csoportok vagy az utólagos felületkezelés következménye. Az így kialakuló égést *másodlagos égésnek* tekintem. A gyújtás pillanatában a láng lefele végigfut a minta külső felületén, miközben az anyag belseje érintetlen marad. Ha a láng eléri a minta alját, képes meggyújtani (újragyújtani) a mintát és egy általam *harmadlagos égés*nek definiált lángterjedés jelenik meg, felfele irányba. Ez a jelenség zavaró mivel az ismételten meggyújtott minta heves égésbe megy át, aminek a sebessége nagyobb, mint a szabványosnak tekinthető lefelé terjedő égés, ezzel sokszor lehetetlenné téve az LOI kimérését

A <u>kábelek és nemszőtt textíliák</u> vizsgálatánál kétféle égési jelenséget figyeltem meg: láng nélküli izzás, és az esetleg azzal járó zsugorodás, ami elszenesedéshez vezet. Az izzás lehet a gyújtóláng elvétele után önfenntartó is, de lehet határozott lánggal való égés is. Megfigyeléseim szerint, az égési tulajdonságokat befolyásolják:

- *a minta állaga (*a mintatartóban vizsgált makro-szerkezet),
- *mérés körülményei,*
- *a szálak, termékek előállítás során nyert tulajdonságai, a mikro- és makro-szerkezetek együttes hatása.*

3.2. Kábelminták oxigén indexét befolyásoló paraméterek

Az oxigén indexet (LOI) elsődlegesen a szálsűrűség határozza meg, de vannak más befolyásoló tényezők is, mint pl.:

1. felületi bolyhosság,

2. tömörség, szálak illeszkedése,

3. minta mennyiségének hatása,

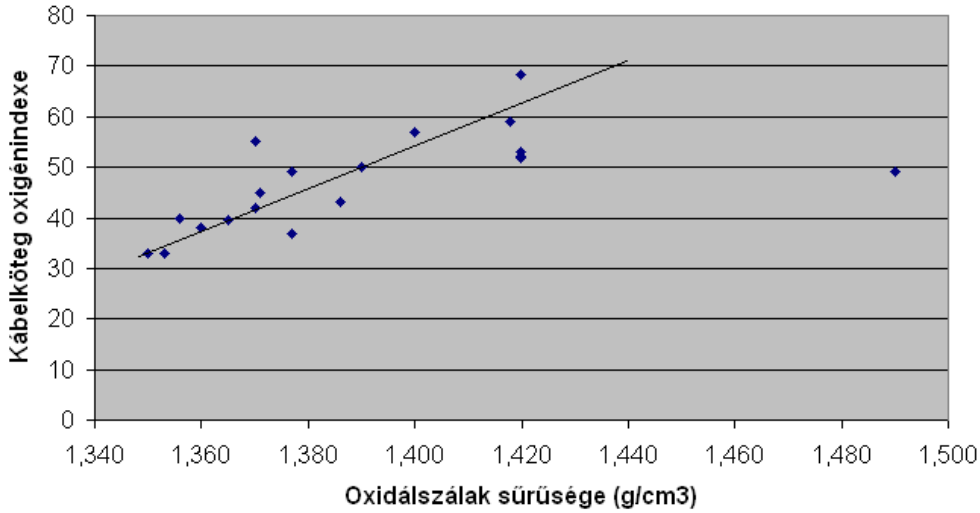
4. szálak orientációja,

5. szálfinomság (dtex),

6. húzási sebesség,

7. felületkezelés.

A szálsűrűség az a paraméter, amelyet gyártás közbeni ellenőrzésként is folyamatosan mérnek. A szálsűrűség és az éghetőség közötti összefüggés egyértelműnek látszik A szálsűrűség, mint mikro-szerkezeti forma változása a hőmérséklet növelésével azt mutatja, hogy az anyag egyre inkább megközelíti a termodinamikailag stabil grafit szerkezetet.(1.ábra).(Az irodalmi hivatkozások szén –szén kötéserősség oldalról közelítik meg ugyanezt a kérdést.) Közel száz mérési pontot felvéve 1,34-1,50 g/cm^3 közötti tartományban megközelítőleg lineáris az összefüggés. Ez azt a kérdést veti fel, hogy a kristályszerkezet (mikroszerkezet) megbontásához milyen hőmérséklet (vagy energia) szükséges, amely elindítja az égést. Az 1,4 g/cm^3-nél nagyobb sűrűségű szálak már csak izzás jellegű égési jelenséget mutatnak.



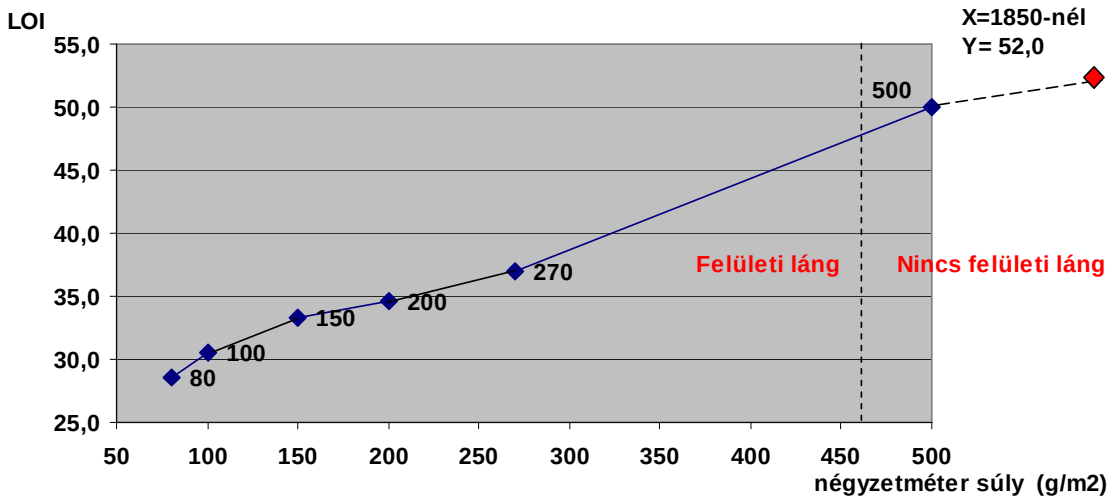
1. ábra Oxidált szálak szálsűrűség és oxigén index kapcsolata

3.3 Nem szőtt textíliák oxigén indexét befolyásoló paraméterek

Ennél a mintacsoportnál azt vizsgáltam, hogy a kábelek másodlagos feldolgozása, azaz a kialakult makro-szerkezet hogyan fogja módosítani az éghetőségi paramétereket. Arra a kérdésre kerestem a választ, hogy a kábel megtartja-e a határozott befolyását az éghetőségre.
A nemszőtt textíliák (felt) minták tömörségre utaló jellemzője a felületi sűrűség (g/m^2), vagyis az, hogy mennyire laza, illetve tömör a nemszőtt textília. A tömörség mértéke illetve a vattaszerű szerkezet mindig együtt jár a felületek bolyhosságával. Hasonlóan a kábelszálakhoz, a bolyhosságnak itt is meghatározó a szerepe van az égési jellemzőkre. Bizonyos tömörség (kb. 300-400 g/m^2) felett nem volt megfigyelhető felületi láng, csak a szabványos lefelé terjedő égés. A felületi láng eltűnése nagyobb, 50 % oxigén tartalmú levegőben való égetésekor következik be. A feltek is képesek lánggal, felületi láng kísérettel vagy csak izzással égni. Felületi lángot már nem mutató tömörebb feltek oxigén indexét egyértelműen a felületi sűrűség határozza meg.

A feltek igen érzékenyen reagálnak a makro-szerkezeti változásokra és változatos égési jelenségeket mutatnak. Jelentős különbség mutatkozik a nem tűzött, laza, szinte vattaszerű feltek és a tömörebb, igen sűrű textúrájú feltek égési jellege között. Megfigyeléseim szerint a felt minták mutatják legérzékenyebben az LOI szerkezettől való függését.

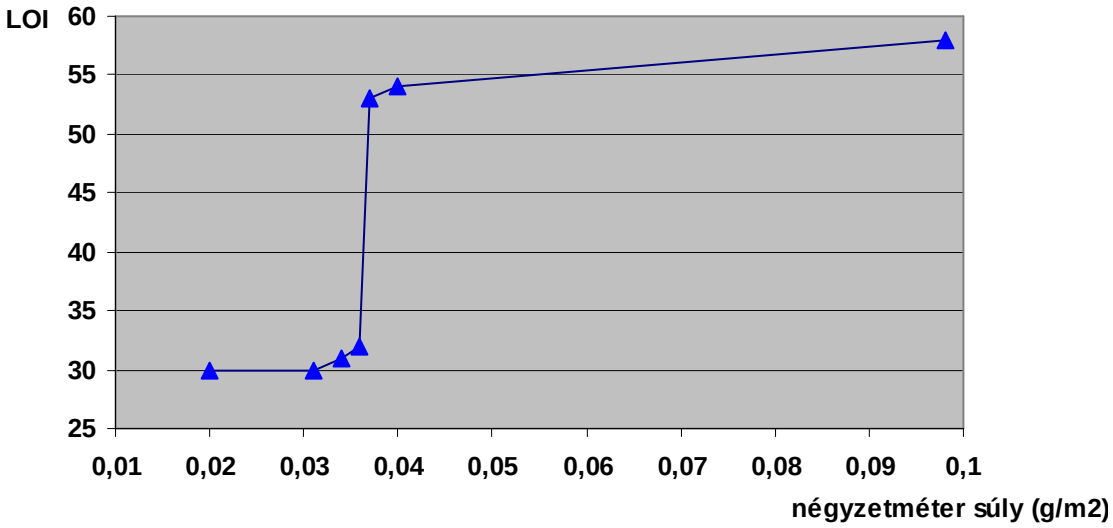
A feltek égési tulajdonságait és oxigén index értékeit *elsősorban a makroszerkezeti állapotuk,* a felületi sűrűségük határozza meg. Az LOI érték lineáris összefüggést mutat a felületi sűrűséggel. Égésüket tekintve LOI > 50 értéknél már nem jelentkezik felületi láng csak izzás, ezt 500 g/cm^2 felett érhetjük el. További mérési tapasztalat, hogy az inhomogenitásbeli eltérések nagy szálsűrűségű (1,38-1,39 g/cm^3) szálból készült feltek esetén nagyok, azaz a minimum és maximum mérhető LOI-beli különbség kb.7. A kis szálsűrűségűek (1,37 g/cm^3 alatt) kisebb oxigén index ingadozást mutatnak Az inhomogenitások kimérése megerősíti azt a következtetést, hogy PYRON szálakból készült különböző felhasználási formák ill. anyagok oxigén indexe erősen szerkezet függő.



2.ábra Nem szőtt textíliák oxigén indexét meghatározó felületi sűrűségek

3.4 Szőtt textíliák oxigén indexét befolyásoló paraméterek

Textíliák esetén a szövetsűrűség fejezi az anyag tömörségét. A kábelek és feltek eddigi mérési tapasztalataival ellentétben az oxigén index változására a makroszerkezeti jellemzőkkel itt nem lineáris. A szőtt makroszerkezetekben egy éles ugrás következik be az LOI értékekben 370 g/m^2-nél (3. ábra). Ez azt jelenti, hogy kis sűrűségek alacsony oxigén indexet képviselnek, míg a tömörebb, igen sűrű szövésű anyagok éghetőség szempontjából kifejezetten jó minőségűek. Ezt a fokozott érzékenységnek az okát az éghetőségre a textíliákra jellemző vékony anyagvastagságban látom.



3. ábra Az LOI és a szövetsűrűség közötti kapcsolat

3.5. Elemi összetételre vonatkozó mérések és eredmények

A PN1 és PN2 mintákat különböző oxigéntartalomban gyújtottam meg a szabványos oxigénindex vizsgáló berendezésben .Az alkalmazott oxigén koncentráció 21 % (kiindulási állapot), 30%, 40%, 50%, 60%, 70% és 80%. Égetés után megfigyelhető volt a szemmel is látható tömegvesztés. Így minden egyes égetés után lemértem a tömegveszteséget. Az eredményeket táblázat foglaltam össze.

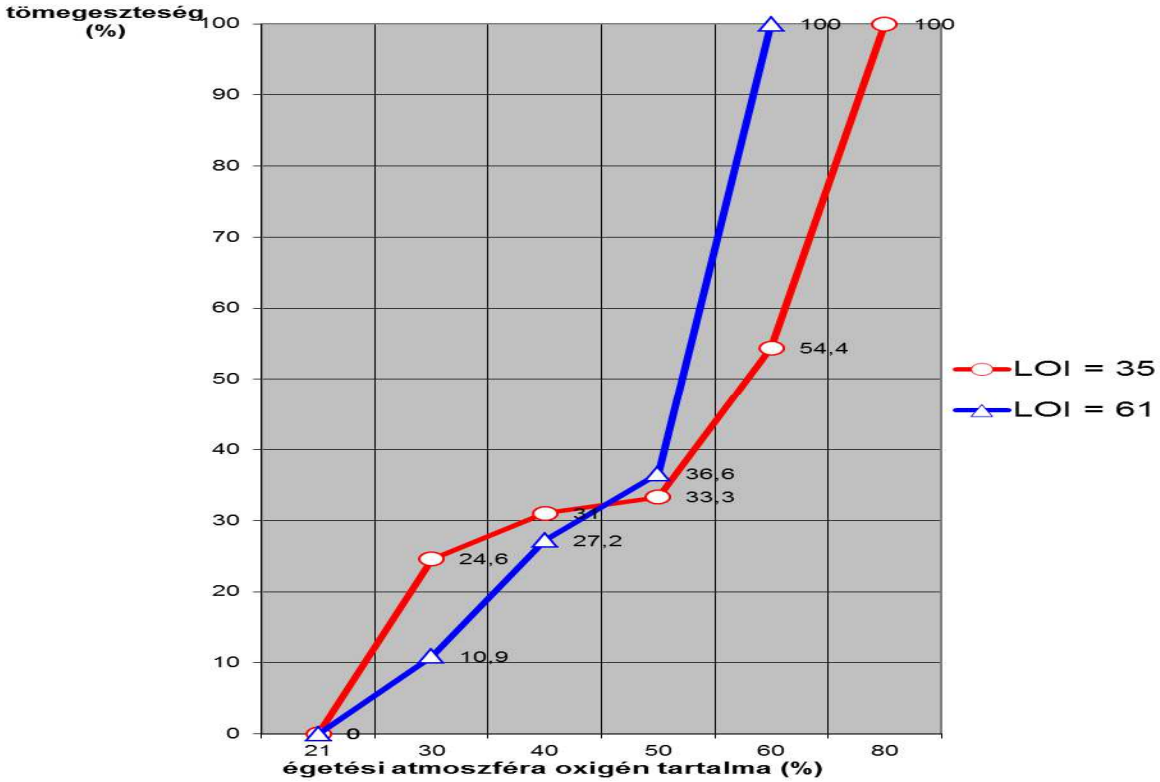
Eredmények értékelése: Akár az elemösszetétel változást, akár a tömegváltozást tekintem, az elsődleges amit megállapítottam, hogy kb. 50 % oxigéntartalomnál indul meg drasztikusan a szerkezetváltozás és ezzel párhuzamosan a tömegvesztés fokozódása. Az 50 % feletti oxigén tartalomban való égetésnél a változások közül a *hidrogén* csökkenése a legmeredekebb, PN1 minta esetén 2,38%-ról 1,70 %-ra, PN2 minta esetén. 3,05%-ról 1,35%-ra változik. A maradék nagy valószinűség szerint az utólag felvett nedvességtartalom. Ez azt mutataja, hogy a dehidrogénezés 50 % oxigéntartalmú égetésnél befejeződik, és az égésekkel szembeni stabilabb szerkezet alakul ki.

A *nitrogén* tartalom csökkenés nem éri el a hidrogén veszteséget, a csökkenés mértéke a hidrogénhez képest kb. annak a fele. A nitogén tartalom fogyás gyorsabb a kisebb LOI értékű, és kisebb sűrűségű szálaknál. A kezdeti 21%-ról kb.18,8%-ra ill. 16%-ra változik. Ezek az eredmények a nitrogén stabilitás szerepét igazolják.

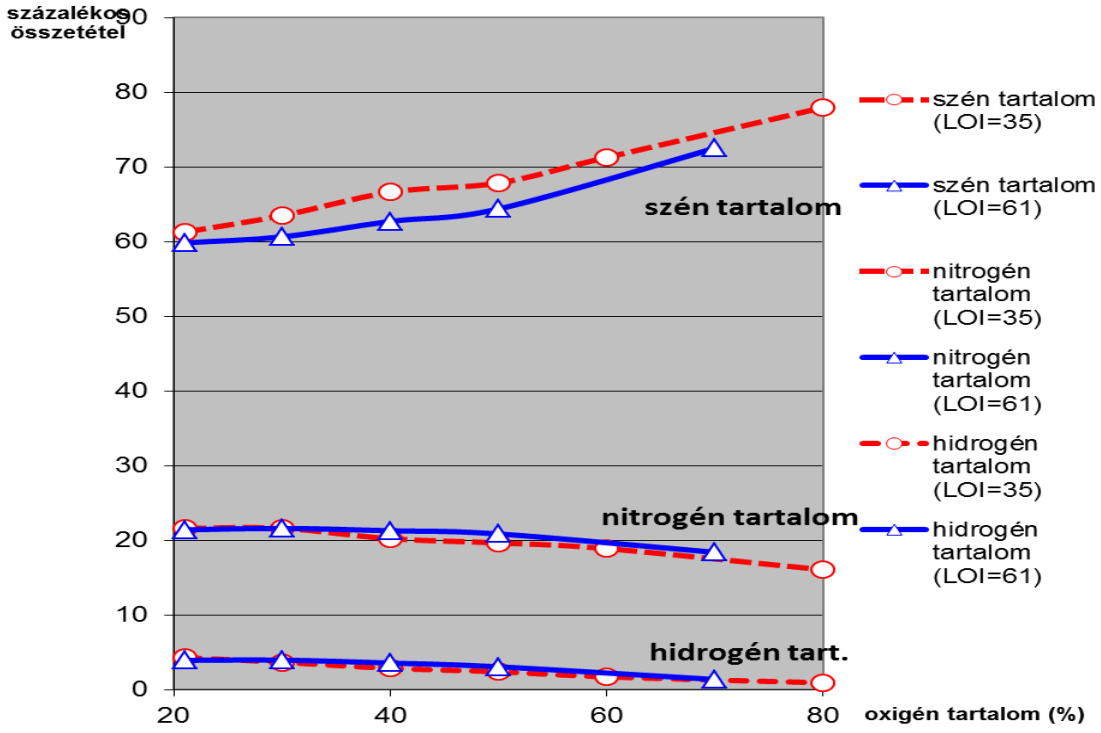
Ha a *széntartalmat* nézzük, az csak relatíven nő a hidrogén és a nitrogén „kárára”.

Akár az elemösszetétel változást, akár a tömegváltozást tekintjük az elsődleges amit megállapítottam, hogy kb. 50 % oxigéntartalomnál indul meg drasztikusan a szerkezetváltozás és ezzel párhuzamosan a tömegvesztés fokozódása (4.ábra).

A *tömegveszteség* vövekedése 50% oxiéntartalomig közel 1:1 arányú egyenletesnek tekinthető, majd e fölött a növekedés duplájára tehetö. 70% oxiéntartalom felett a szénváz teljesen megbomlik, sőt eltünik (5.ábra). A tömegcsökkenés és a szálak széntartalmának relativ növekedése csak látszólag ellentmondásos. Az effektív tömegcsökkenés a *szén* tényleges kiégésének a következménye, de valamennyi nitrogén csoport megtartásával. Még a majdnem tiszta oxigénben égetett CF szál is tartalmaz nitrogént.



4. ábra PN1(LOI=35) és PN2 (LOI=61) kábelszálak tömegváltozása égetések során



5.ábra PN1(LOI=35) és PN2 (LO=I61) kábelszálak összetétel változása égetések során

3.6 Szerkezet (infra és Raman spektroszkópia) vizsgálatok

A mintákra jellemző csúcsok, azaz az abszorpciós helyek azonosítását az 1. táblázat adatainak felhasználásával végeztem. A vizsgálatok a Bűnügyi Szakértői és Kutatóintézet Spektrofotometriai Laboratóriumában készültek. A spektrumokon a szerkezeti változásokért leginkább felelős kötések abszorpció helyeit azonosítottam be és követtem az intenzitásukat.

1. mintacsoport spektrumok értékelése Az IR spektrumon megfigyelhető, hogy a PAN szál nem fokozatosan veszíti el az abszorpciós csúcsokat, hanem ugrásszerűen simul, egyenesedik a görbe. A C=N ciklikus (1590 cm^{-1}) csoportok megjelenése hirtelen történik, legelőször a PN (LOI=33) oxidált formáknál. Ezzel a csoporttal kizárólag csak a HT és a CF minták rendelkeznek. 1000°C-os hőkezelés felett gyakorlatilag kialakul a grafithoz közeli szerkezet, amely újabb csúcsok megjelenésével nem jár.

A C-H (2900 cm^{-1} és a másodrendű 1400 cm^{-1}) kötéshez rendelt csoportok együtt változnak a C≡N csoportok csökkenésével, és hirtelen veszítenek intenzitásukból. A legnagyobb változás, vagyis a hidrogének teljes leégése, az LT és az ”Intermedierek” (LOI= 80-85) közötti tartományra tehető.

2. mintacsoport: égetett oxidált szálak (PN) spektrumának elemzése. A PAN alapanyagot jellemző C≡N (2240 cm^{-1}) csúcs már a 30% O_2 atmoszférában történő égetés során eltűnik, és ettől kezdve növekvő O_2 tartalmú atmoszférában (40-50-60 %) megjelennek az átmenetinek tekinthető C=N csúcsok (1590 cm^{-1}).

A 60 % és ennél dúsabb O_2 atmoszférában égetés során eltűnnek a ciklikus C=N jelek 1590 cm^{-1}-nél. Ezzel megindul a grafitizáció. A görbe szinte teljesen kiegyenesedik, eltűnnek a heteroatomot hordozó csoportok, ami ezeknek a leégését, kiégését magyarázza.

70 % és nagyobb O_2 tartalmú égetés tovább növeli a ciklikus szerkezetet, azaz a C≡N csúcsok teljesen eltűnnek, és már nem igen számíthatunk változásra, miután a szénváz marad vissza.

A Raman spektrum görbéit vizsgálva a fent említett folyamatokat tudtam végigkövetni, letisztultabb kevesebb zavaró csúccsal. Az ugrásszerű szerkezetváltozás a 60% és 70% O_2 tartalmú égetés között húzható meg, amikor is határozottá válnak a grafitállapotra jellemző 1580 cm^{-1} I. rendű és az 1340 cm^{-1} II. rendű csúcsok. Ezek már oxidált szál (PAN) állapotában jelen vannak.

3.7 Eredmények értelmezése mikroszerkezetekben

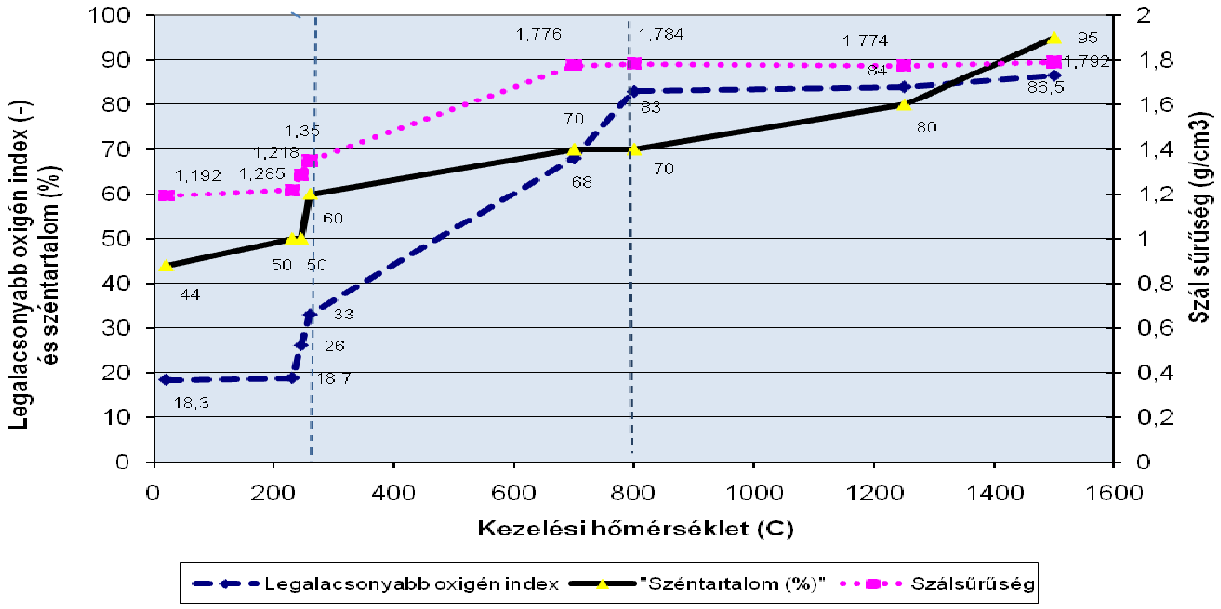
Az előállítási technológia során alkalmazott hőkezelés növelésével a poliakril-nitril nyersanyag szerkezete változik A változásokat a legfőbb paraméterekkel követtem nyomon: széntartalom, szálsűrűség, oxigén index. Az eddigi mérési eredményeimet gyári adatokkal (8. táblázat) összevetve és a 36. ábrán nem szőtt felüntetve, jól kirajzolódik a jellemző paraméterek együttes változása a hőmérséklet függvényében. Három egymástól határozottan elkülönülő tartomány figyelhető meg, ezek

I.. kezdeti tartomány: 20 ^{o}C - 250 ^{o}C,

II.. átmeneti. tartomány: 250 ^{o}C - 800 ^{o}C ,

III.. kialakult, stabil tartomány: 800 ^{o} C–1300 ^{o}C ig

A tartományokat a paraméterek ugrásszerű növekedése választja el. A hőkezelés tehát nem egyenletes szerkezetváltozást eredményez, hanem 800 és 1300 fok körül következik be a tulajdonságok minőségi változása, amit a szálak égése is bizonyít. A 35. ábrán nem szőtt feltüntetett LOI értékek mint az égési tulajdonságok kifejezői a sűrűség- és széntartalomhoz kötötten változnak.

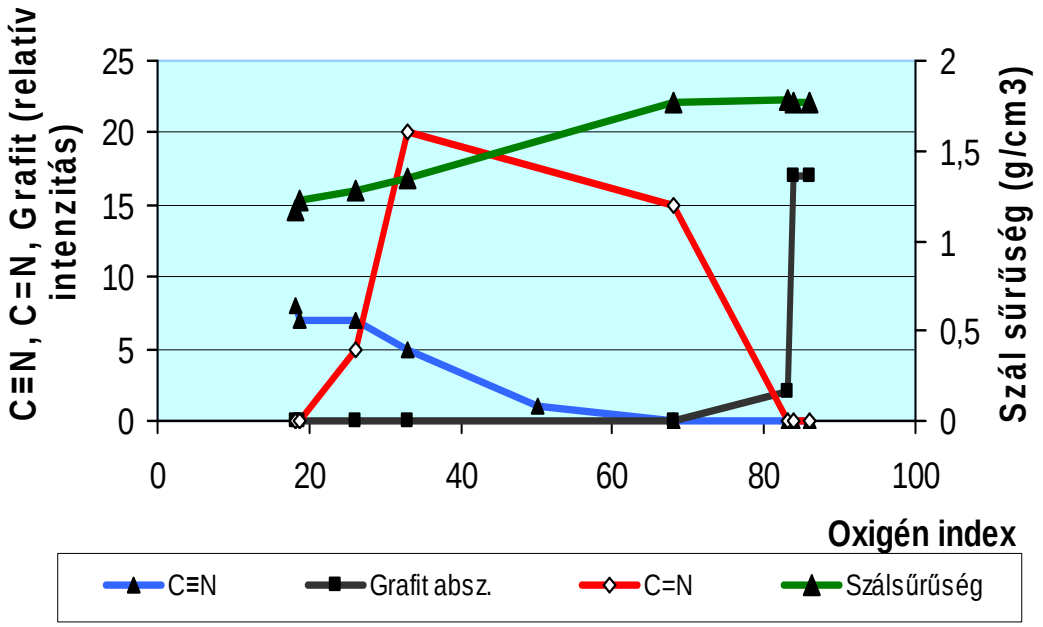


6.ábra PAN nyersanyag jellemzőinek együttes változása a technológia során hőkezelések hatására

Az érdemi szerkezet átalakulás 300 ^{o}C-nál indul meg, párhuzamosan a sűrűség növekedésével. Az oxidált szálaknál a tendencia folytatódik, amit különböző sűrűségű szálak éghetőségi vizsgálata megerősít. Az összesített grafikont tekintve két értéknél mutatkozik ugrás. Az egyik 700-800 fokra tehető. Ez az a hőmérséklet tartomány, amelynél a nagy változások befejeződnek. Ha az LOI függvényében vizsgáljuk a változásokat, ugrás figyelhető meg az LOI >50 értéknél. Ehhez kb. 250 ^{o}C tartozik ahol bekövetkezik a PAN nyersanyag oxidált szállá való átalakulása. Ehhez tudtam konkrét oxigén index értéket (LOI=50) rendelni.

Ha azt nézzük, hogy a növekvő oxigén index mögött milyen mikroszerkezeti paraméterek rejlenek ugyancsak három elkülönülő tartomány adódik (36 ábra)

I. tartomány: LOI. 21- 30-ig., ciklizáció befejeződése ahol a lineáris cianidok (-C=N) száma.eléri.a.maximumot,
II. tartomány: LOI: 30- 60, ahol a még meglévő ciklikus cianidok nullára csökkennek, egyúttal nő a sűrűség. Ebben a tartományban válik a szerkezet az oxidációval szemben termodinamikailag stabillá, amely a mérések szerint kb. LOI 50 feletti értéket jelet,
III. tartomány: LOI: 60-90, ahol megindul a grafitizáció, amelyet a szálsűrűség kismértékű zsugorodása is jelez. Ez akkor következik be amikor véglegesen eltűnnek a cianok csoportok:



7. ábra PAN nyersanyag szerkezetátalakulását követő kémiai összetétel, sűrűség és oxigén index jellemzők együttes változása a technológia során (hőkezelések hatására). Az M.,4,5,6. és 7. melléklet spektrumai alapján.

PAN nyersanyag szerkezetátalakulását a legjellemzőbb funkciós csoportok mennyiségi változásával (C≡N csoportok csökkenés, C=N növekedése), a grafitizáció mértékével (grafit 1580 cm^{-1} –s Raman csúcsa), a szálsűrűséggel és oxigén index jellemzők együttes változásával is végig lehet kísérni a technológia során.. A grafitizáció csak akkor indul meg amikor a nitrogén egészen lecsökkent vagy leégett. Ez a megfigyelés egész jó összhangban van a 36. ábra kirajzolódott tendenciával. Igen nagy LOI értékek már csak tiszta grafit szerkezethez köthetők

4. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. *Mérésekkel bizonyítottam, hogy az egyes égési jelenségekhez külön LOI értékek rendelhetők*, amelyekhez új éghetőségi paramétereket vezettem be: LOI(1), LOI(2), LOI(3).
A paramétereket a következők szerint definiáltam:
LOI (1): az az oxigén tartalom, amelynél felületi láng jelenik meg a gyújtás pillanatában, és a felületen pillanatszerűen lefele végigfut, miközben a minta belseje változatlan marad.
LOI(2): az az oxigén tartalom, amelynél a minta felületén lefele végigfutó láng alulról képes meggyújtani a mintát.
LOI(3): A felületi láng lefutása után - miközben az anyag belseje változatlan maradt - egy magasabb oxigén tartalomnál újragyújtással mérhető LOI érték. Ez 6-8 LOI értékkel magasabb LOI(1)-nél.

2. Kimutattam, hogy a mikroszerkezeti paraméterek mindegyike hatással van az éghetőségre, és a paraméterek egymással is kapcsolatban vannak. Korrelációt mutattam ki az oxigén index, a szálsűrűség, a karbonizációs index, a stabilizációs index, és a széntartalom között. Méréseim azt támasztják alá, hogy az LOI értékek nem lineárisan, hanem ugrás függvény szerint követik a szerkezeti átalakulásokat.

3. Mérésekkel igazoltam, hogy mivel LOI méréssel érzékenyen lehet követni az oxidált szálak mikroszerkezeti változásait, a módszer alkalmazható, az egyéb stabilizációs paraméterek helyett, a technológiai folyamat követésére a gyártásközi ellenőrzések során. A technológiai folyamat követésére, az oxigén indexet tekintve a következő tartományokat definiáltam (6. ábra):

I. kezdeti tartomány, a ciklizáció befejeződése: 20 ^{o}C - 250 ^{o}C, LOI 21- 30,
II. az anyag termodinamikailag stabillá alakul: 250 ^{o}C - 800 ^{o}C , LOI 30- 60,
III. megindul a grafitizáció: : 800 ^{o} C–1300 ^{o}C, LOI 60-90 .

Kimutattam, hogy az éghetőségi tartományok mögött a lineáris (-C≡N) és a ciklikus (-C=N-) csoportok csökkenése, illetve növekedése áll.

4. Mérésekkel igazoltam, hogy az LOI jellemzően lehet a stabilitás mértéke. Spektroszkópiai méréseim alapján megerősítettem, hogy az oxidált szálak drasztikus szétesése 50 % feletti oxigéntartalomban történő égések során indul meg. Az égéssel szembeni termodinamikai stabilitással az LOI > 50 értékű anyagminták rendelkeznek. Ezek az anyagok égéskor csak szilárd fázisú égést mutatnak, nem égnek lánggal azaz a könnyen leváló felületi funkciós csoportokkal már nem rendelkeznek.

5. Infravörös spektroszkópiai mérésekkel bizonyítottam, hogy a felületi lángok megjelenése C-H és O-H csoportok jelenlétéhez köthető. A felületi láng a kis LOI tartományban (LOI = 27-34) jelenik meg, ahol az anyag szerkezete tartalmazza ezeket a csoportokat. Méréseim azt is igazolták, hogy a felületi láng megjelenésének legnagyobb valószínűsége a laza állapotú makroszerkezeti formációk esetén van.

6. Kísérleteim alapján bizonyítást nyert, hogy egy végtermék éghetőségét az oxidált szál mint alapanyag (mikroszerkezet) és az abból készített szőtt vagy kötött textíliák szövésmódja (makroszerkezet) együttesen határozzák meg. Kimutattam, hogy ugyanabból az oxidált szálból, különböző szövéssel készült textíliák oxigén indexe eltérő, és a makroszerkezet oxigén indexe mindig kisebb, mint az alapanyagként használt oxidált szál oxigén indexe.

7.Kimutattam, hogy az oxigén index változására a makroszerkezeti jellemzőkkel nem lineáris. A szövetsűrűség - LOI összefüggésben két elkülönülő tartományt mutattam ki. A feltek 500 g/m^2 felületi sűrűség felett mutatnak stabil nem éghetőséget, ahol az LOI=50. Szőtt textileknél ez 370 g/m^2 felületi sűrűség felett figyelhető meg. A makroszerkezet éghetőségét befolyásoló paraméterek közül meghatározónak a szálsűrűség bizonyult.

8. Méréseim eredményeként bizonyítást nyert, hogy az oxigén index értékek (minimum és maximum közötti tartomány) megadása alkalmas makroszerkezet inhomogenitásának a jellemzésére.

5. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

Mind a spektroszkópia mind az elemanalízis vizsgálatok arra az eredményre vezettek, hogy az LOI=50 érték minőségi válaszvonalat jelent mind a kábelek mind a szerkezeti formák (nem szőtt és szőtt textíliák) éghetőségében. Az LOI<50 értékű szálak égetésekor illetve az oxidáltszálak előállítása során, tovább már nem változó szerkezet alakul ki. Az 50 feletti oxigénindexszel rendelkező oxidált szálak bizonyulnak stabilabbnak, a megnövekedett grafitszerkezetnek köszönhetően. Ez azt eredményezi, hogy a levegő 50 %-os oxigéntartalma képes a szerkezetet megbontani. Ekkor már alig rendelkeznek hetero atommal és a felületi láng sem jelentkezik az égéseknél az eltűnő elsősorban a C-H és C-O. funkciós csoportok miatt

Vizsgálataim eredményeként egyértelműen bebizonyosodott, hogy a végtermékek éghetőségét két szerkezeti állapot együttesen határozza meg:

1. *A mikroszerkezet*: a mikroszerkezeti jellemzőket a kábelszálak hordozzák. A szálak mikroszerkezetét alkotó polimer láncok hőkezelés folyamán egyre inkább összekapcsolódnak azáltal, hogy veszítenek az oxigén, a hidrogén és a nitrogén tartalomból. Ez a folyamat eredményezi a széntartalom relatív növekedését. Az oxigénnel szembeni ellenállás növekedés, vagyis az éghetőség csökkenése, a szerkezeti átalakulás következménye.

2. *Makroszerkezet:* ez alatt értjük a késztermék végső megjelenését.

3. LOI méréssel érzékenyen lehet követni az oxidált szálak mikroszerkezeti változásait. Ezzel a technológiai folyamat során a gyártásközi ellenőrzések olcsóbbá és egyszerűbbé tehetők.

Javaslom:

1 Az általam bevezetett új minősítő paraméterek (LOI(1), LOI(2), LOI(3) alkalmazását a termékek minősítésére, mivel ezekkel az éghetőséget pontosabban lehet jellemezni.

2. Oxidált és szénszálak előállítási technológia során a konverzió követésére a szokásos drága és hosszadalmas nagyműszeres vizsgálatok helyett alkalmas az oxigén index mérése.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

OXIGÉN INDEX SZEREPE AZ OXIDÁLT- ÉS SZÉNSZÁLAK ÉGHETŐSÉGÉBEN

Munkám során olyan anyag szerkezetét és éghetőségét kutattam, amely a legkorszerűbb szerkezeti anyagok, közé tartozik. A szénszálaknak és az oxidált szálaknak a kiváló mechanikai tulajdonságok mellett, egyre inkább szigorodó tűzvédelmi követelményeknek is meg kell felelni. A szálak (kábelek) végső felhasználása piaci termékek (szőtt és nemszőtt textíliák) formájában jelenik meg, így az égetőségre vonatkozó minősítésük is szorosan a megoldandó feladatok közé tartozott.

Kutatásom első részében felmértem azt, hogy milyen égési jelenségeket mutatnak a minták. A vizsgálati körülményeket az égéshez szükséges különböző oxigéntartalmú (21- 95 %) atmoszféra jelentette, amelyet szabványos oxigén index mérő berendezésben állítottam elő. A vizsgálatokat a Szent István egyetem Ybl Miklós Építéstudományi kar, Tűzvédelmi és Biztonságtechnikai Intézet, Tűzvédelmi Vizsgáló laboratóriumában végeztem. Az oxidált szálak normál levegőben nem égnek, de mesterségesen megnövelt oxigén tartalomban sajátságos égésekkel bírnak: felületi láng, lánggal égés és láng nélküli égés. Ezekhez a jellemző égésekhez egy-egy oxigén index rendelhető, így az éghetőségüket LOI tartománnyal is minősítettem.

A további célom az volt, hogy összefüggéseket keressek az éghetőség és a mikro (szál) - illetve a makroszerkezeti (feldolgozott) állapotok között. Mérésekkel igazoltam, hogy az LOI jellemzően lehet a stabilitás mértéke.

A kutatásom területe nem tekinthető lezártnak, mivel az oxidált szálas anyagok makroszerkezetének hatása az oxigéndús atmoszférában való égésekre még nincs teljesen feltárva.

7. A TÉMAKÖRHÖZ KAPCSOLÓDÓ KIEMELT PUBLIKÁCIÓK

Lektorált cikk világnyelven:

1. **Kerekes Zs.**, Beda L., Szabó A. (2003): Comparative Testing of the Efficiency of Flame Extinguishing Powders in Propane-Butane-Air Premixed-flame Burner, Annuel News Vol.1. pp.27-31.

2. **Kerekes Zs**. (2003): The oxygen index of oxidised fibres and influencing factors**,** Annuel News, Vol.1. pp.50-54.

3. **Kerekes Zs.**, Szakál B., Tatár A..(2003): Risk Assessment Procedures of Major Industrial Accidents, Annuel News, Vol.1. pp.42-49

4. **Kerekes Zs**..Beda L.(2005): Alterration in fire protection caracteristics of oils in the mineralwool matrix, Annuel News, Vol. I. pp. 94-97.

5. **Kerekes Zs**., Beda L. (2007): Characteristics Influencing the Limited Oxygen Index (LOI) of Carbon Fibers I, Annuel News, Vol 7(1). pp. 133-137.

6. **Kerekes Zs**., Beda L.(2012): Effect of the macro-structure on the flammability of the oxidized PAN fibre based woven textiles, TEXTIL (elfogadva 2012, május)

Lektorált cikkek magyar nyelven:

7. **Kerekes Zs.**: Műanyagok befolyása a szénszál alapú textíliák éghetőségére, SZIE Tudományos közlemények, I.évf., 1.sz., 28-31.o.

8. **Kerekes Zs.**, Tálos Jánosné (2006): A pyron oxidált szál a műszaki textíliák egyik fontos alapanyaga, Magyar Textíltechnika, LIX..évf., 1.sz., 9-11.o.

9. **Kerekes Zs**., Tálos Jánosné (2006): Oxidált szálak éghetőségének vizsgálata és minősítése, Magyar Textíltechnika LIX. évf., 3.sz., 84-87.o.

10. **Kerekes** Zs.(2008): Építőanyagok új „Euroclass" szerinti tűzveszélyességi minősítése és hazai bevezetése, SZIE Tudományos közlemények V.évf.,1.sz.,.47-57.o.