

Környezetbarát égésgátolt polimer kompozitok fejlesztése

BORDÁCSNÉ BOCZ Katalin^{a,*}

^a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szerves Kémia és Technológia Tanszék, Budafoki út 8., 1111 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

Napjainkban a polimer kompozitok egyre növekvő mértékű és egyre szélesebb körű alkalmazásának lehetünk tanúi, amely elsősorban a kompozitok kiváló szilárdság/tömeg arányának, korrózióállóságának és viszonylag alacsony árának köszönhető. A szálerősített kompozitok mintegy 35-40%-a hőre lágyuló polimerekből készül, amelyekben erősítőszálként leggyakrabban üveg-, szén- vagy természetes szálakat alkalmaznak; míg a másik részt a high-tech szén- vagy üvegszállal erősített hőre keményedő kompozitok teszik ki. Többségüket a közlekedés- és az elektronikai iparban alkalmazzák. Vítathatatlan kedvező tulajdonságaik mellett azonban ma még néhány komoly környezetvédelmi és fenntarthatósági hátrány, illetve biztonsági kérdés is felmerül a polimer kompozitok alkalmazásával szemben:

(1) A kőolaj alapú polimer gyártás hozzájárul a fosszilis erőforrások kimerüléséhez.

(2) A kompozitok többkomponensű rendszerek, amelyek a hulladékhasznosítás során az egynemű anyagoknál nehezebben kezelhetők. A keletkező óriási mennyiségű műanyag hulladék – kis sűrűségük és az újrahasznosítás hiányosságai miatt – jelentősen terheli a lerakókat.

(3) A műanyag-felhasználás robbanásszerű növekedésével drámaian megnőtt a tüzesetek száma és veszélyessége, ezáltal a mindennapi életünk is kockázatosabbá vált.

A fenntartható fejlődés megvalósítása érdekében az egyre szigorúbb környezetvédelmi szabályozás az ipart a hagyományos (pl. üvegszál erősítésű) polimer kompozitjaik környezetbarátabb alternatívákkal történő helyettesítésére fogja kényszeríteni, és újrahasznosítható vagy biodegradálható anyagok alkalmazását szorgalmazza. Ezért napjaink műanyagipari szakembereinek jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkező, egyúttal környezetbarát újrahasznosítható és biodegradálható polimer kompozitok kifejlesztésére kell törekedniük. Mindazonáltal, a tüzesetek számának és veszélyességének csökkentése érdekében az újonnan kifejlesztésre kerülő kompozitok esetében a mechanikai tulajdonságok javítását és az égésgátolást szolgáló fejlesztéseket egyszerre kell végrehajtani.

Kutatómunkám során környezetbarát polimer kompozitok versenyképességének növelését szolgáló fejlesztéseket végeztem. Az ún. „eco-design”, azaz környezetbarát tervezés elveit követve, újrahasznosítható önerősített kompozitokat (SRC) és megújuló erőforrásból származó és biodegradálható kompozitokat állítottam elő. A kompozitfejlesztés során a versenyképes mechanikai tulajdonságok elérésére való törekvés mellett biztonsági, környezetvédelmi és gazdasági

szempontokat is figyelembe vettem annak érdekében, hogy az újrahasznosítható és megújuló erőforrásból származó kompozitok a hagyományos kőolaj alapú versenytársak valós (vagy jobb) alternatívájaként szolgálhassanak.

2. Önerősített polipropilén kompozitok roncsolásmentes vizsgálata polarizált Raman spektrometriával

2.1. Bevezetés

Az önerősített kompozitok koncepcióját 1975-ben *Capiati* és *Porter* vezette be, „one polymer composite” néven¹. Az önerősítés lényege olyan nagymértékben rendezett molekuláris illetve szupramolekuláris (erősítő) szerkezetek létrehozása, amelyek mechanikai tulajdonságai jobbakként az izotróp (mátrix) polimeré. Szemikristályos polimerek esetében az önerősítés az orientált kristályosodáson alapul. Az orientált kristályosodás alapfeltétele a nagy molekuláris orientáció, amelyet szilárd fázisú deformációval lehet elérni.

Hőre lágyuló polimer erősítő szálak és hőre lágyuló polimer mátrixok kombinálása esetén a hasonló olvadási hőmérsékletek miatt komoly kihívást jelent a jó konzolidáltságú kompozit szerkezet rendszerint hőalakítással történő – kialakítása. A kompozit mechanikai teljesítőképességének maximalizálása érdekében elengedhetetlen a gyártás során az erősítőanyag mechanikai tulajdonságainak romlását minimalizálni. Ehhez a feldolgozási ablak amely tartományon a kompozit gyártás megvalósítható szélesítésére van szükség. Az önerősítéses kompozit gyártáshoz szükséges megfelelően széles feldolgozási ablak biztosítására számos lehetőség kínálkozik, pl. a molekulatömegek, a takticitás vagy a kristályosság variálása, vagy a kopolimerizáció esetleg a polimorfia nyújtotta lehetőségek kiaknázása. A vonatkozó szempontokat a közelmúltban *Karger-Kocsis* és munkatársai² review közleményben foglalták össze.

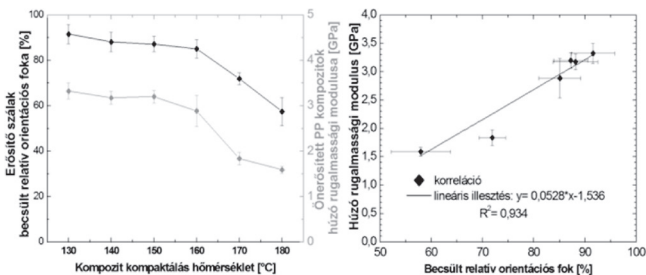
Kimutatták, hogy az önerősített kompozitoknak számos előnyük van a hagyományos kompozitok felett, köztük a kiváló mechanikai teljesítőképesség/tömeg arány és az újrahasznosíthatóság, azonban a különleges, szabályozást igénylő gyártástechnológiáik megdrágítják az előállításukat, amely jelenleg jelentősen korlátozza versenyképességüket. Ezért az önerősített előgyártmányok és alkatrészek minőségbiztosításában új megoldásokra van szükség. Nagy áteresztőképességű, in-line minőségellenőrzés megvalósításához kizárólag roncsolásmentes technikák jöhetnek szóba, mégis ilyen módszerekkel csak elvétve találkozhatunk a szakirodalomban.

* e-mail: boczkatalin@gmail.com

2.2. Eredmények

Vizsgálataink célja egy a gyártási és alkalmazási körülményekre különösen érzékeny önerősített kompozitok jellemzésére alkalmas új, roncsolásmentes vizsgálati módszer kidolgozása volt.

A polarizált Raman spektrometria alkalmas módszernek bizonyult önerősített PP kompozitok erősítő szálainak gyors és roncsolásmentes szerkezetvizsgálatára. A mátrixba ágyazott izotaktikus polipropilén (iPP) szálak molekuláris orientáltságát valós referenciáspektrumokból épített, a legkisebb négyzetek módszerén (CLS) alapuló modellezés³ segítségével határoztuk meg. Az önerősített PP kompozitok húzó rugalmassági modulusa és a Raman spektrumok alapján becsült orientációs fokok között erős korrelációt mutatunk ki (1. ábra), amely a kidolgozott módszer alkalmazását bizonyította. A polarizált Raman spektrometrián alapuló folyamatszabályozás alkalmazást találhat az önerősített kompozitok gyártásában és minőség-ellenőrzésében, továbbá minden olyan területen, ahol a makromolekulák rendezettsége kiemelten fontos.



1. Ábra. a) CLS modellel becsült relatív orientációs fok és b) erős korreláció a húzó rugalmassági modulusok és a becsült relatív orientációs fok értékek között.

3. Újrahasznosítható önerősített polipropilén kompozitok égésgátlása

3.1. Bevezetés

Az önerősített polimer kompozitok elsősorban a közlekedés- és elektronikai iparban találtak alkalmazásra, ahol fokozott a tűzveszély. Bár ilyen szempontból a teljes mértékben gyúlékony polimer komponensekből felépülő önerősített kompozitok jelentős kockázatot jelentenek, a kutatók máig nem vizsgálták az égésgátlási lehetőségeiket.

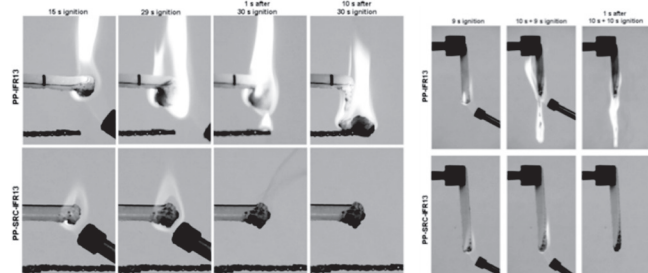
Égésgátolt önerősített kompozitok kifejlesztése volt a célunk, az éghetőségi és a mechanikai tulajdonságok együttes szem előtt tartása mellett. Elsődleges polipropilénből és reciklált polilefinből készült többrétegű önerősített kompozitok égésgátlási lehetőségeit, továbbá fröccsöntéssel gyártott égésgátolt önerősített kompozitokat vizsgáltunk. A teljes mértékben polipropilénből (PP) felépülő kompozitok éghetőségének csökkentése érdekében minden esetben kereskedelmi forgalomban kapható ammónium-polifoszfát (APP) alapú felhabosodó égésgátoló adalékrendszert alkalmaztunk a kompozitok mátrixanyagában.

3.2. Eredmények

3.2.1. Nagymértékben orientált polipropilén szálak és felhabosodó égésgátoló adalékrendszer közti szinergizmus vizsgálata

Többrétegű önerősített (SR) kompozitokban különleges szinergikus égésgátoló hatást figyeltünk meg az APP alapú felhabosodó égésgátoló és a nagymértékben orientált PP szövetek fizikai kölcsönhatásának eredményeként. Hasonló kölcsönhatást éghető polimer és égésgátoló adalék között – amely rendszerint csak jóval kevésbé hatékony, mint a vizsgált önerősített rendszerekben még nem figyeltek meg. Önerősített kompozitok esetében mindössze 9% égésgátoló ami kevesebb, mint fele a rendszerint szükséges IFR adalékmenységnek elegendőnek bizonyult az UL 94 szabvány szerinti V-0 besorolás eléréséhez. Emellett az azonos égésgátoló tartalmú, orientálatlan PP mintákhoz képest rendre magasabb oxigénindex (LOI) értékeket és jelentősen lecsökkenttük hőkibocsátási maximum értékeket mértünk.

Az égésgátolt önerősített kompozitok gyúlékonyságát, szenesedési folyamatát, égési viselkedését és égési maradékát vizsgáló széleskörű analitikai vizsgálatok alapján fontos következtetéseket tudunk levonni, melyek nagyban segítettek a kiemelkedő égésgátoló hatás megértését. Megállapítottuk, hogy a nagymértékben nyújtott PP szálak hő hatására bekövetkező jelentős zsugorodása kulcsfontosságú szerepet tölt be a meglepően kis égésgátoló tartalmú (mindössze 9%) önerősített PP kompozitok önkiló viselkedésében. A vízszintes és függőleges vizsgálat során egyaránt jól megfigyelhető (2. ábra) zsugorodás következtében a megolvadt próbatestek nyúlása és ezáltal új polimer felületek formálódása korlátozott. Ebben az esetben tömörebb szenes felületek alakulnak ki, amelyek hatékonyan szabnak gátat a hő és anyagtranszporttal szemben, s ily módon a láng azonnali kialvását eredményezik. Kis mértékben relaxált PP szövetekkel erősített önerősített kompozitok vizsgálatai megerősítették, hogy az égésgátoló adalékrendszer szenesedési mechanizmusát befolyásoló szálak molekuláris orientáltsága kulcsfontosságú paraméter⁵.



2. Ábra. 13% IFR-t tartalmazó erősítetlen (PP-IFR13) és önerősített PP kompozitok (PP-SRC-IFR13) vízszintes és függőleges éghetőségi vizsgálatai.

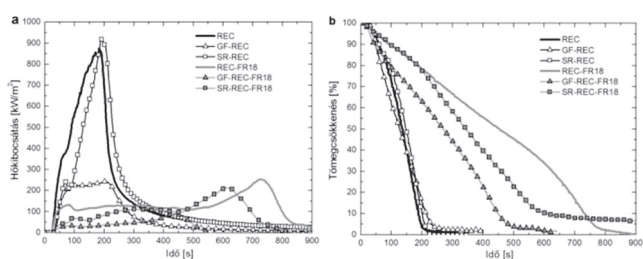
Az előállított égésgátolt önerősített kompozitok – az IFR adalékolás ellenére – kiemelkedő mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek: húzószilárdságuk 90 MPa, perforációs energiájuk 24 J/mm, mintegy 38%-os duktilitási faktor mellett.

Arra következtettünk, hogy adalékmentes, nagymértékben nyújtott (orientált) szálak polimer mátrixba történő ágyazása alapvetően megváltoztathatja egy égésgátló polimer rendszer égési viselkedését (gyúlékonyságát, szenesedési folyamatát, migrációs folyamatait, stb.). Feltételezéseink szerint a leírt kedvező jelenség más polimer típusokban/rendszerekben, más égésgátló adalékokkal vagy más erősítő struktúrák mellett (pl. fröccsöntött önerősített kompozitokban) is kiaknázható.

3.2.2. Égésgátló önerősített polipropilén kompozitok fejlesztése műanyag hulladékból

Poliolefin hulladék mechanikai tulajdonságait sikeresen javítottuk PP erősítő szövetek alkalmazásával: 5-szörös szakító szilárdságot, 2-szeres hajlító szilárdságot és 4-szeres perforációs energia értékeket értünk el. Bár a reciklált mátrix húzó- és hajlítószilárdságát üvegszövet erősítéssel némileg hatékonyabban tudtuk növelni, az önerősített kompozitok környezetvédelmi szempontokból – kisebb sűrűségük és egyszerű újrahasznosíthatóságuk miatt – előnyben részesítendőek.

Felhabosodó égésgátló adalékrendszer alkalmazásával jelentősen csökkentettük a többrétegű kompozitok éghetőségét, mindazonáltal az újrahasznosított többrétegű kompozitok kiváló mechanikai tulajdonságait nem befolyásolta számottevően a mátrixrétegekben alkalmazott égésgátló adalék. A speciális égésgátló mechanizmus³ érvényesült az újrahasznosított égésgátló önerősített kompozitokban is; 18% égésgátló tartalom esetén vízszintes és függőleges éghetőségi vizsgálatokon is (UL 94) önkiló viselkedést mutatnak a kompozitok, oxigénindexük magas, 30 v/v%-os, továbbá időben elnyújtott és (mintegy 75%-kal) csökkent hőbocscsátási maximummal jellemezhető (3. ábra) az adalékmentes, erősítetlen referenciához képest.⁶

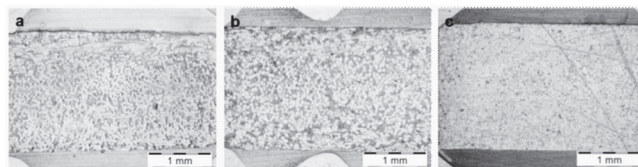


3. Ábra. Égésgátló újrahasznosított minták (a) hőbocscsátás és (b) (éghetőanyag-tartalomra vonatkozó) tömegcsökkenés görbéi.

3.2.3. Fröccsöntéssel gyártott önerősített polipropilén kompozitok éghetőségi tulajdonságainak vizsgálata

Elsőként állítottunk elő égésgátló önerősített kompozitokat fröccsöntéssel⁷. Ily módon a hagyományos technológiákkal gyártható 2D lapok mellett 3D termékek előállítására is megvalósítható. Az önerősített PP kompozitok polírozott keresztmetszetről készített optikai mikroszkópos képek az erősítő szálak és az égésgátló adalék homogén eloszlását tanúsítják (4. ábra). Ezen termékek mechanikai és éghetőségi

szempontokból egyaránt megfelelnek az egyre szigorodó biztonsági előírásoknak, továbbá hulladékká válásuk után egyszerűen újrahasznosíthatók.



4. Ábra. (A) SR-PP, (B) SR-PP_FR10 és (C) SR-PP_FR15 kompozitok (folyásirányra merőleges) polírozott keresztmetszetről készített fénymikroszkópos képek.

Mindazonáltal, a rövid szálakkal erősített fröccsöntött lapok esetében a végtelen orientált szálak és a felhabosodó égésgátló adalékrendszer között kimutatott szinergizmus³ csak mérsékelten érvényesült. Ebből arra következtettünk, hogy az égésgátló önerősített kompozitok éghetőségi tulajdonságai szempontjából az erősítő szálak hossza, iránya és elrendezése (szerkezete) kulcsfontosságú paraméterek.

4. Biodegradálható kompozitok égésgátlása

4.1. Égésgátló keményítő-alapú kompozitok kifejlesztése

4.1.1. Bevezetés

A keményítő termoplasztikus keményítővé (TPS) egy olcsó hőre lágyuló biopolimerré – alakítható lágyítók (mint például glicerín, glikol, szorbit és cukrok) továbbá magas hőmérséklet és nyírás alkalmazásával. Számos cellulóz alapú szál (mint például a szizál, pamut, bambusz, juta, szalma, farost) használtak a TPS alapú kompozitok merevségének és szívósságának növelésére, valamint vízfelvételének csökkentésére. A TPS-t gyakran blendelik más (bio) polimerekkel, hogy ezáltal csökkentsék a végső termék árát. A társított polimer ridegségének csökkentése által a TPS egyúttal szívósságot növelő adalékként is működhet⁸. Ezen kívül, *Reti* és munkatársai a keményítő egy speciális funkcióját használták ki, amikor felhabosodó égésgátló adalékrendszer szenesedő komponenseként alkalmazták⁹.

4.1.2. Eredmények

Természetes szálakkal erősített TPS kompozitok égésgátlási lehetőségeit vizsgáltuk. A keményítőt glicerín és egy foszfortartalmú poliól (OP560 modellvegyület) keverékével lágyítottuk annak érdekében, hogy égésgátló TPS mátrixot kapjunk. Az OP560 alkalmazása a glicerín lágyítóhoz képest mintegy 11 perccel elnyújtotta a zselatinizációs folyamat kezdetét. Az OP560 szilárd fázisú szenesítő hatását termogravimetria (TGA) és lézerpirolízis-infravörös spektroszkópia (LP-FTIR) kapcsolt módszerekkel egyaránt kimutattuk, amiből arra következtettünk, hogy az OP560 lágyító égésgátló hatást fejt ki TPS-ben. 15% OP560 alkalmazásával készített égésgátló TPS (TPS-GOP) az UL 94 vizsgálat szerint V-2 kategóriába tartozik, továbbá 8 v/v%-kal magasabb az oxigénindexe, mint a glicerinnel lágyított TPS-é (1. táblázat).

1. Táblázat. Természetes szállal erősített TPS kompozitok UL-94 besorolása and LOI értékei

Minta	UL 94 besorolás	LOI v/v%
TPS-G	HB	23
TPS-GOP	V-2	31
TPS-GOP_Biofibre	HB	29
TPS-GOP_Biofibre_AP	V-0	32
TPS-GOP_Biofabric	HB	30
TPS-GOP_Biofabric_AP	V-0	32

Vágott lencsázakat és vászonkötésű len-kender szövetekeket alkalmaztunk erősítőanyagként az előállított égésgátolt TPS mátrixokban. A kezeletlen természetes szákkal erősített TPS kompozitok éghetősége megnőtt, úgymint UL 94 besorolásuk HB maradt és oxigénindexül csökkent (1. táblázat), ezért a bioszálat mátrixba ágyazás előtt ammónium-foszfát (AP) modellvegyülettel kezeltük. TGA vizsgálati eredményeink azt mutatták, hogy az égésgátoló felületkezelés csökkentette a bioszálat kezdeti bomláshőmérsékletét, azonban mintegy 14%-kal növelte a szén maradék mennyiségét. Az AP-val kezelt szálat cone kaloriméterben, 50 kW/m²-es hőfluxus hatására nem gyulladtak be.

Az AP-kezelés hatására a természetes szálat kompozitokban mutatott kanóc hatása megszűnt, amelynek eredményeként a TPS kompozitok elérik a legjobb V-0 besorolást, oxigénindexük magas (32 v/v%) (1. táblázat), továbbá égésüket csökkent hőkibocsátás érték és nagy mennyiségű szén maradék képződése jellemzi. A TPS kompozitok égésgátolása szempontjából az AP-tal kezelt vágott len szálat a szöveteknél kedvezőbbnek bizonyultak, azonban a szöveterősítés nagyobb húzószilárdságot és ütésállóságot eredményezett. A természetes szöveterősítésű, önkiló TPS kompozitok húzó szilárdsága és modulusa mintegy 3-szoros, perforációs energiája pedig közel 8-szoros az erősítetlen referencia TPS-hez képest. Ilyen környezetbarát és égésgátolt biokompozitok széleskörű műszaki alkalmazásra tehetnek szert a közeljövőben¹⁰.

Égésgátoló hatású lágyító és égésgátolt természetes szálat együttes alkalmazása ígéretes koncepciónak bizonyult égésgátolt biodegradálható TPS kompozitok előállítására, ezért mindenképpen érdemesnek tartottuk további polimer rendszerekben, mint pl. PLA-alapú kompozitokban is tovább vizsgálni.

4.2. Politejsav-alapú kompozitok égésgátolása multifunkcionális adalékrendszerrel

4.2.1. Bevezetés

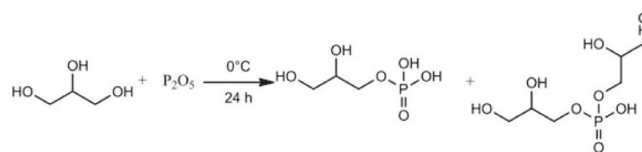
A politejsav (PLA) napjaink egyik legintenzívebben kutatott biodegradálható poliésztere. Ez elsősorban a kedvező mechanikai tulajdonságainak köszönhető, a hagyományos szintetikus polimerekkel ugyanis összevethető szilárdság és merevség jellemzi, emellett jól feldolgozható, UV-álló, nem toxikus, gyártása alacsony energiafelhasználást igényel, továbbá bioegradálható. Szilárdsága és merevsége alapján a PLA műszaki alkalmazásokhoz (pl. építő- vagy közlekedéssipar) is ígéretes jelölt lenne, azonban

szívósságának jelentős növelésére van szükség annak érdekében, hogy a PLA és kompozitjai dinamikus illetve üté igénybevételekkel szemben is ellenállóak legyenek.

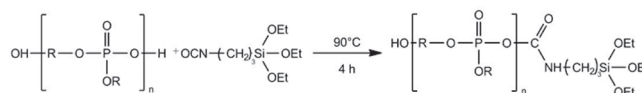
Az irodalomkutatás rámutatott, hogy mostanáig csupán néhány cikk foglalkozott a PLA – a tartós alkalmazásokra legígéretesebb biopolimer – égésgátolásával. A legkedvezőbb éghetőségi tulajdonságokat felhabosodó égésgátoló adalékokkal érték el. A hagyományos kőolaj-alapú szénesező komponensek helyettesítése megújuló erőforrásból származó polioloikkal ígéretes útnak bizonyult a zöldebb égésgátoló rendszerekhez. Mindazonáltal jellemzően nagy adalékmenyiségre volt szükség (20-30 %) a kívánt égésgátolási szint eléréséhez. Ezért új megközelítések alkalmazása illetve új mechanizmusok kiaknázása a PLA égésgátolásában mindenképpen forró kutatási terület. Szintén fontos megemlíteni, hogy természetes szálerősítésű biopolimer kompozitok égésgátolására eddig csak kevés kutatás irányult. A terület kutatóinak a kis termikus stabilitással, a természetes szálat kanóc hatásával, valamint kompatibilitási problémákkal kell szembenéznük.

4.2.2. Eredmények

Természetes szálatkal erősített PLA/TPS biokompozitok égésgátolásához új foszfortartalmú multifunkcionális adalékokat állítottunk elő. Égésgátolt TPS előállítása érdekében foszfortartalmú poliolt, glicerin-foszfátot (GP) (5. ábra) alkalmaztunk a keményítő lágyítására. A módosított keményítő megnövelt szénesező hatást fejtett ki PLA-ban, és ezáltal csökkent éghetőségi PLA/TPS keverékek keletkeztek. Másrésztől egy olyan új reaktív felületkezelőszert (PSil) állítottunk elő (6. ábra), amellyel a lencsázakat kezelve a foszfor-szilícium szinergizmus kiaknázható. A PLA/TPS és PLA/TPS-GP keverékek oxigénindexe egyaránt csökkent, amikor kezeletlen lencsázakkal társítottuk őket. Ez a szálat anyagokra jellemző, hátrányos kanóchatás teljes mértékben megszűnt, amikor az előállított foszforos szilánnal felületkezeltük a szálat. A bioszálat esetében nagyméretű szénesezőt értünk el (TGA-ban 500 C-on 47% szén maradék) anélkül, hogy a cellulóz alapú szálat hőstabilitása számottevően csökkent volna.

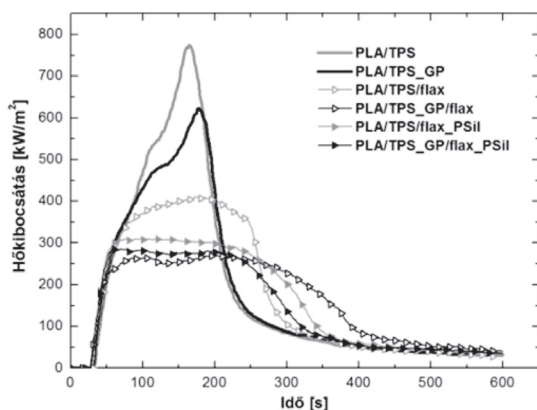


5. Ábra. Glicerin-foszfát előállítása.



6. Ábra. A foszfortartalmú reaktív szálat felületkezelőszert (PSil) előállítására.

Ha az égésgátoló lágyítót kombináltuk a PSil-kezelt len szálatkal, a referencia biokompozitokhoz képest 30%-os hőkibocsátási maximum csökkenést értünk el (7. ábra). A lágyító és a szálat kezelőszert foszfortartalma (mintegy 0,65%) önmagában azonban kevésnek bizonyult ahhoz, hogy önkiló kompozitokat kapjunk. Mindazonáltal, alkalmazásuk mellett mindössze 10% APP elegendő volt a V-0 kategória, és magas 33 v/v%-os oxigénindex eléréséhez.



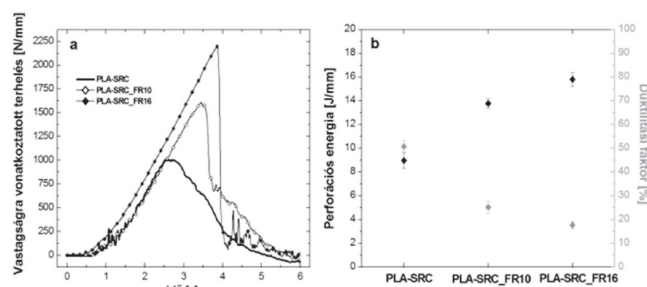
7. Ábra. Az előállított PLA/TPS alapú biokompozitok hőkibocsátási görbéi.

Amennyiben foszfortartalmú vegyületet alkalmaztunk az erősítő szálak felületén és a biodegradálható mátrixanyagban egyaránt, megfelelő szilárdságú és merevségű, hatékonyan égésgátolt kompozitokat állítottunk elő. Általános elmondható, hogy az előállított égésgátolt biokompozitok húzó- és hajlító mechanikai tulajdonságai összevethetőek egy átlagos polipropilénnel¹¹.

5. Újrahasznosítható és biodegradálható, égésgátolt önerősített politejsav kompozitok kifejlesztése

Égésgátolt önerősített politejsav (PLA) kompozitok fejlesztésével a PLA két eredendően hátrányos tulajdonságát törékenységet és nagyfokú éghetőséget egyszerre tudtuk kiküszöbölni. Nagymértékben kristályos PLA multifilament és teljes mértékben amorf PLA mátrix filmek rétegelésével állítottunk elő adalékmentes és égésgátolt önerősített PLA kompozitokat. Az önerősítés kimagasló ütésállóságot kölcsönzött a PLA-nak anélkül, hogy hátrányosan befolyásolta volna annak szilárdságát, merevségét, újrahasznosíthatóságát vagy biodegradálhatóságát; míg az IFR adalék montmorillonittal kombinálva jelentősen csökkentette az eredendően igen gyúlékony PLA éghetőségét.

16% égésgátló tartalom mellett az önerősített PLA kompozitok vízszintes és függőleges gyújtás után is önkioltónak bizonyultak, azaz UL 94 V-0 kategóriába sorolandók, oxigénindexük magas, 34 v/v%, továbbá cone kaloriméterben mért hőkibocsátási maximum értékük 50%-kal, az égésük során kibocsátott összes hőmennyiségük pedig mintegy 40%-kal kisebb, mint az adalékmentes erősítetlen illetve önerősített PLA megfelelő értékei. Mivel a PLA szálak a fő teherviselők, az égésgátló szemcsék a mátrixban nem okoztak számottevő csökkenést az önerősített kompozitok húzó- illetve hajlítószilárdságában, ugyanakkor a kompozitok merevsége nőtt az adalékmentes kompozitokéhoz képest. Az égésgátló adalék hatására csökkent a mátrix rétegek viszkozitása, amely azonban az égésgátolt önerősített kompozitok esetében jobb konszolidáltságot eredményezett. Ennek következtében az önerősített PLA kompozitok ütésállósága nőtt az égésgátló tartalom függvényében; a hatékonyan égésgátolt kompozit (PLA-SRC_FR16) perforációs energiája igen kiemelkedő, 16 J/mm (8. ábra).



8. Ábra. Az önerősített PLA kompozitok a) ejtésúlyos vizsgálata során rögzített tipikus vastagságra vonatkoztatott terhelés-idő görbéi és b) perforációs energia és duktilitási faktor értékei.

Vitathatatlan környezeti előnyeik mellett úgymint megújuló erőforrás, újrahasznosíthatóság és valószínűsített biodegradálhatóság – az előállított önerősített PLA kompozitoknak különösen égésgátolt formában a hagyományos, kőolaj-alapú polimer kompozitokkal összevethető mechanikai jellemzőik vannak, mind a statikus (húzó- és hajlító- szilárdság és modulus) mind a dinamikus (ütésállóság és tárolási modulus) mechanikai tulajdonságok tekintetében¹².

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönettel tartozik a következő személyeknek a segítségükért: Marosi György témavezető, Víg András konzulens, Igricz Tamás, Szolnoki Beáta, Bárány Tamás, Kmetty Ákos. A munka kapcsolódik a „Minőség-orientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen” c. projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához (Új Széchenyi Terv TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002), valamint az OTKA K76346, OTKA K112644 és NN8246 projektjéhez.

Hivatkozások

1. Capiati, N. J.; Porter, R. S. *J. Mater. Sci.* **1975**, *10*, 1671–1677.
2. Karger-Kocsis, J.; Bárány, *Compos. Sci. Technol.* **2014**, *92*, 77–94.
3. Vajna, B.; Patyi, G.; Nagy, Zs.; Bódis, A.; Farkas, A.; Marosi, G. *J. Ramen. Spectrosc.* **2011**, *42*, 1997–1986.
4. Bocz, K.; Bárány, T.; Toldy, A.; Bodzay, B.; Csontos, I.; Madi, K.; Marosi G. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 79–86.
5. Bocz, K.; Igricz, T.; Domonkos, M.; Bárány, T.; Marosi, G. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 2445–2451.
6. Bocz, K.; Toldy, A.; Kmetty, Á.; Bárány, T.; Igricz, T.; Marosi, G. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97*, 220–227.
7. Vadas, D.: Szakdolgozat **2014**
8. Huneault, M. A.; Li, H. *Polymer* **2007**, *48*, 270–280.
9. Reti, C.; Casetta, M.; Duquesne, S.; Bourbigot, S.; Delobel, R. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19*, 628–635.
10. Bocz, K.; Szolnoki, B.; Wladyka-Przybylak, M.; Bujnowicz, K.; Harakály, G.; Bodzay, B.; Zimonyi, E.; Toldy, A.; Marosi, G. *Polimery* **2013**, *58*, 385–394.
11. Bocz, K.; Szolnoki, B.; Marosi, A.; Tábi, T.; Wladyka-Przybylak, M.; Marosi G. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *106*, 63–73.
12. Bocz, K.; Domonkos, M.; Igricz, T.; Kmetty, Á.; Bárány, T.; Marosi, G. *Compos. Part A* **2015**, *70*, 27–34.

Development of environmentally friendly flame retarded polymer composites

To serve the realization of sustainable development, the industries will be forced by increasingly strict environmental-focused legislation to replace their conventional (e.g. glass fibre reinforced) polymer composites by more environmental-friendly alternatives; the use of recyclable or biodegradable polymeric materials is urged. Therefore, developments towards recyclable and biodegradable polymer composites with good mechanical properties and a low environmental impact are nowadays extensively examined by researchers. Nevertheless, in order to reduce the number and danger of fire risk scenarios, flame retardancy needs to be improved simultaneously with the mechanical performance of the newly developed polymer composites.

In this work, developments towards improvement in competitiveness of environmentally friendly polymer composites were addressed. Following the principles of "eco-design", recyclable self-reinforced composites, and bio-based composites with biodegradability potential were produced. During the composite development process, besides striving for achieving competitive mechanical performance, safety, environmental and economic aspects were considered as well.

Self-reinforced polymer composites have various advantages over conventional composites, including high mechanical performance to weight ratio and recyclability, however, the need for unique and well-controlled processing techniques makes their production rather costly, which currently largely reduces their competitiveness. Therefore, new solutions are required in the quality assurance of SRC prefabricates and parts. For high-throughput, in-line quality inspection, only non-destructive techniques can be considered, still these have been rarely studied in the literature.

In this work, Raman spectrometry is proposed as a new, non-destructive characterization method for the quality assessment of self-reinforced polymer composites.

Self-reinforced polymer composites have found mainly applications in transportation and electronics fields, where fire hazard is an issue. Although the application of self-reinforced composites, made entirely of highly flammable polymeric components, is accompanied with a high fire-risk, to date no research were conducted towards their flame retardation.

We have found that owing to a previously unknown flame retardant mechanism, namely the synergistic interaction between highly oriented polymer fibres and intumescent flame retardant system, for self-reinforced polypropylene composites high level of flame retardancy can be achieved at significantly lower loading level than required in non-reinforced polypropylene matrix. It was shown that

high-performance self-reinforced composites can be obtained by using secondary raw materials as well. Furthermore, on the example of preparation of flame retarded self-reinforced composites by injection moulding technique, an alternative, industrially relevant, production possibility was demonstrated.

The use of natural fibres as reinforcement in biopolymer matrix offers the advantage of creating fully bio-based and/or biodegradable ("green") composites of improved mechanical properties. A large variety of such natural fibre-biopolymer combinations are being investigated in the literature as potential materials for industrial applications.

The survey of the literature shows that up to now there are only few papers devoted to the flame retardancy of PLA, the most promising biopolymer for durable applications. The best fire retardant performance was reached by intumescent approach. Replacement of conventional petrol-based carbonizing agents with polyols originating from renewable resources proved to be a promising way towards green flame retardant systems. However, generally high loadings (20-30 wt%) were necessitated to reach the required level of flame retardancy. Therefore, exploring new approaches and mechanisms in the flame retardancy of PLA is a hot research area. It is also noteworthy, that the flame retardancy of green composites, composed of biopolymer matrix and natural fibre reinforcement, is barely studied in the literature. The researchers in this field have to face the challenges of low thermal stability and candlewick effect of natural fibres and compatibility issues as well.

In this work, multifunctional additives, having plasticizing, thermal stabilizing and/or compatibilising effect besides flame retardant action, were synthesized and applied with the aim to reduce the amount (and cost) of flame retardants required in bio-based polymer composites. Thermoplastic starch was used as cheap bio-based charring agent in polylactic acid, and its functionality could be further enhanced when a multifunctional phosphorus-polyol was used for plasticizing starch. In order to support the integrated approach not only the matrices but also the reinforcing biofibres were flame retarded. A new reactive modifier was synthesized for this purpose, which made the parallel improvement of fire retardancy and thermal stability possible.

In addition, the complex requirement of recyclability and fire retardancy of a biocomposite could be met by developing flame retarded self-reinforced polylactic acid composites. Besides their indisputable environmental benefits such as renewable source, recyclability and probable biodegradability, the manufactured self-reinforced polylactic acid composites prove to have competitive mechanical characteristics with conventional petrol-based polymeric composites, both in respect to static (tensile and flexural strength and stiffness) and dynamic mechanical properties (impact resistance and temperature dependent storage modulus), especially when flame retarded.