

Égégátolt önerősített kompozitok fejlesztése

A hagyományos szálerősítéses polimer kompozitok környezetbarát alternatíváiként újrahasznosítható önerősített polipropilén kompozitokat állítottunk elő égégátolt formában. Megvalósítottuk a legszigorúbb éghetőségi kritériumoknak is megfelelő (UL-94: V-0) égégátolást a mechanikai tulajdonságok jelentős befolyásolása nélkül. Rámutatunk, hogy nagy mechanikai teljesítőképességű (szakítószilárdság: ≈ 80 MPa, perforációs energia: ≈ 16 J/mm) önerősített kompozitok állíthatók elő kizárólag másodlagos nyersanyag (vegyes poliolefin hulladék) felhasználásával égégátolt formában is. A műanyag hulladékokból történő kompozitgyártás során egyúttal jelentősen nő a felhasznált műanyag hulladékok műszaki- és piaci értéke egyaránt. Az erősített kompozitok egy másik alternatíváján - az önerősített politejsav példáján - azt mutatjuk meg, hogy teljes mértékben megújuló, biodegradálható nyersanyagokból kiindulva is gyárthatók nagy műszaki értékű kompozitok, amelyekkel egy lépéssel közelebb kerülhetünk a zárt ciklusú erőforrás gazdálkodás megvalósulásához.

Recyclable self-reinforced polypropylene composites are the environmentally friendly alternatives of the conventional fiber reinforced polymer composites, which have been successfully manufactured in flame retarded form. Even the most stringent flammability criteria (UL-94: V-0) could be met, without any limitation regarding their mechanical properties. We draw attention to the possibility of preparing self-reinforced composites of high mechanical performance (tensile strength: ≈ 80 MPa, perforation energy: ≈ 16 J/mm) by using exclusively secondary raw materials (mixed polyolefin waste), even in flame retardant form. In addition, the preparation of self-reinforced composites from plastic waste contributes to technical upgrade and valorization of waste plastics. Another alternative to reinforced composites is presented through the example of self-reinforced polylactic acid composites showing that composites of high technical value can be prepared even from fully renewable and biodegradable raw materials, and thus we can take a step forward for the closed loop resource efficiency.

Bevezetés

A ma már igen nagy volumenben gyártott szálerősített kompozitok mintegy 35-40%-a hőre lágyuló polimerekből készül, erősítőszálként pedig leggyakrabban üvegszálát vagy természetes szálakat alkalmaznak. A szálerősített hőre lágyuló kompozitoknak számos előnye van a hagyományos (pl. acél, alumínium) szerkezeti anyagokkal szemben, mint pl. korrózióállóságuk, kis sűrűségük, kiváló szilárdság/tömeg arányuk és alacsony áruk. Ennek következtében számos felhasználási területen (pl. gépjármű-, és építőipar) fokozatosan kiszorítják a fémeket. Mindemellett, a korszerű környezetvédelmi és fenntarthatósági megfontolások tekintetében ma még néhány hátrányos tulajdonság is említhető a műanyag kompozitok alkalmazásával szemben. Hátrány például, hogy a

polimer gyártás alapját fosszilis eredetű kőolajtermékek képezik, amelyekből végesek a készleteink; hogy a kompozitok többkomponensű rendszerek, amelyek a hulladékhasznosítás során az egynemű anyagoknál nehezebben kezelhetők; továbbá egyes potenciális felhasználási területen alkalmazhatóságuknak nagyfokú éghetőségük is gátat szab. A műanyagipari szakembereknek ezért az erősített polimer kompozitok fejlesztésénél egyúttal ezen hátrányos tulajdonságok kiküszöbölésére is törekedniük kell.

A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szerves Kémia és Technológia Tanszéke a Polimertechnika Tanszékkal szoros együttműködésben környezetbarát önerősített polimer kompozitok kifejlesztését tűzte ki célul. Ma már jól ismert, hogy önerősített kompozitok gyártásával

az erősítetlen műanyagokhoz képest jelentős javulás érhető el szilárdságban, merevségben és ütésállóságban egyaránt anélkül, hogy a termék tömegét növelnénk, vagy annak újrafeldolgozhatóságát megnehezítenénk. Kutatómunkánk azonban rávilágít az önerősítésben rejlő további lehetőségek sokrétűségére, vagyis hogy vegyes műanyag hulladék, vagy akár különböző biopolimerek (pl. politejsav) szintén (gyakorlatilag módosítás nélkül) felhasználhatók megnövelt műszaki értékű, önerősített kompozitok nyersanyagaként, továbbá hogy az önerősített polimer kompozitok tűzveszélyessége hagyományos égésgátlási módszerekkel - a vártnál hatékonyabban is - mérsékelhető.

Önerősített kompozitok égésgátlása

A polimer kompozitok növekvő mértékű és egyre szélesebb körű alkalmazása fokozódó tűzveszélyforrást jelent, hatékony égésgátlásuk megvalósítása ezért mindenképpen kiemelten fontos és aktuális feladat, amelyre halogénmentes eljárást dolgoztunk ki [1].

Az újonnan kifejlesztett – elsősorban műszaki alkalmazásokra szánt – önerősített kompozitok égésgátlását szintén kizárólag környezetbarát, foszfortartalmú égésgátló adalékokkal történő módosításával kívántuk megvalósítani. A kísérleteink során felhasznált ammónium-polifoszfát alapú (Exolit AP766, Clariant GmbH), felhabosodó égésgátló (intumescent flame retardant, IFR,) hatását a kompozitok éghetőségi- és mechanikai tulajdonságaira egyaránt széleskörűen vizsgáltuk.

Növekvő mennyiségű (0, 9, 13, 17 és 21%) IFR-t tartalmazó önerősített PP kompozitok (SRC-IFR) éghetőségi jellemzőit azonos kémiai összetételű, azonban erősítetlen PP kompaundokéval (PP-IFR) összevetve igen meglepő eredményeket kaptunk (1. Táblázat). Azonos IFR típusú égésgátló adalék tartalom mellett az önerősített kompozitok esetében rendre jelentősen magasabb oxigénindexeket (LOI) mértünk, mint az egyszerű bekeveréssel készített égésgátló PP minták esetében. A megfigyelt jelenség talán még jobban érzékelhető, amennyiben az UL-94 éghetőségi vizsgálá-

lat eredményeit tekintjük. Látható, hogy önerősített kompozitok esetében mindössze 9% égésgátló adalékkal elértővé vált a kompozit önkioltó viselkedése, azaz a legjobb, V-0 éghetőségi besorolás, míg PP keverékek esetében 18% ugyanilyen típusú égésgátló sem volt elegendő, ez esetben a szakirodalmi adatokkal megegyezően [2] legalább 15-20% IFR alkalmazására volt szükség.

1. Táblázat Növekvő égésgátló (IFR) tartalmú egyszerű PP keverékek és önerősített PP kompozitok oxigénindexének és szabványos UL-94 éghetőségi vizsgálat szerinti besorolásának összehasonlítása

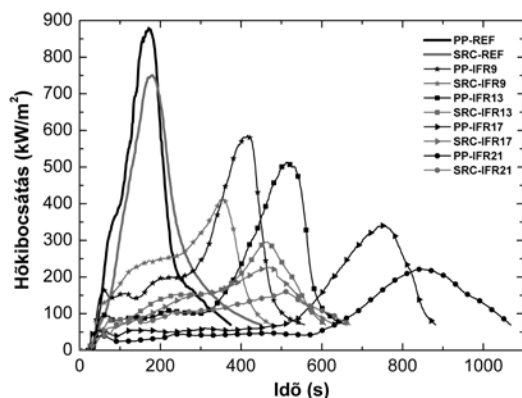
PP kompaund	LOI*	UL-94**	SRC önerősített	LOI	UL-94
	(v/v%)	Éghetőségi fokozat		(v/v%)	Éghetőségi fokozat
PP-REF	18	HB	SRC-REF	19	HB
PP-IFR9	24	HB	SRC-IFR9	26	V-0
PP-IFR13	27	HB	SRC-IFR13	30	V-0
PP-IFR17	31	V-2	SRC-IFR17	36	V-0
PP-IFR21	35	V-0	SRC-IFR21	42	V-0

***Oxigénindex:** A meghatározott sebességgel áramló oxigén-nitrogén gázelegynek az a minimális oxigéntartalma térfogatszázalékban kifejezve, amelyben meghatározott vizsgálati körülmények között a meggyulladt anyag égése fennmarad.

****UL-94 éghetőségi vizsgálat:** Szabványos éghetőségi teszt, elsősorban a minták gyúlékonyságának jellemzésére, ill. lángterjedési sebességének meghatározására alkalmas. A teszt eredményeként a vizsgált próbatestek jól definiált éghetőségi osztályokba sorolhatók: HB (könnyen éghető) < V-2 < V-1 < V-0 (önkioltó).

Cone kaloriméteres [3] vizsgálataink során is megfigyelhettük az önerősített kompozitokban alkalmazott IFR adalék kimagasló égésgátló hatékonyságát. Az égésgátló önerősített kompozitok égését átlagosan 40%-kal alacsonyabb hőkibocsátási maximum, és mintegy 25%-kal kevesebb összes kibocsátott hőmennyiség jellemezte (1. ábra).

Mivel az előállított kompaundok és önerősített kompozitok kémiai összetételükben megegyeztek, arra következtettünk, hogy az önerősített kompozitok esetében megfigyelt égésgátlási mechanizmusban valamely fizikai jelenség játszik fontos szerepet. Számos paraméterre kiterjedő ki-



1. ábra Azonos IFR tartalmú PP keverékek és önerősített kompozitok cone kaloriméterrel mért (50 kW/m^2) hő kibocsátási görbéi

sérlet sorozat elvégzése után a különleges éghetőség csökkentő effektust a hő hatására kialakuló – az önerősített kompozitok esetében – különleges, kompakt szenes habszerkezet (2. ábra) kiemelkedő égésgátló hatására vezettük vissza. Feltártuk, hogy a speciális, szenes hőszigetelő réteg kialakulásában a nagymértékben nyújtott, orientált PP szálak játszanak kulcsfontosságú szerepet. A hő hatására zsugorodó orientált PP szálak és a hő hatására felhabosodó (táguló) égésgátló adalékrendszer kedvező együttes hatását, mint az égésgátlási mechanizmus egy új elemét értelmeztük [4].



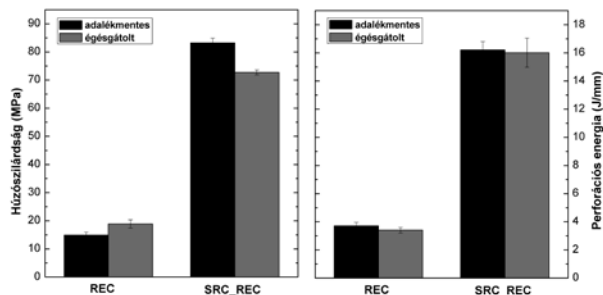
2. ábra 17% IFR-t tartalmazó egyszerű PP keverék és önerősített kompozit égési maradékai

Az önerősített kompozitok égésgátlására irányuló kutatásaink azt bizonyítják, hogy a megfigyelt különleges éghetőség-csökkentő hatásnak köszönhetően a kívánt éghetőségi szint eléréséhez csak jóval kevesebb égésgátló adalékot szükséges felhasználni, amelynek következtében az égésgátló kompozit megtartja kiindulási, kiváló mechanikai tulajdonságait, s egyúttal a kompozit előállítási költsége is csökken.

Újrahasznosított önerősített kompozitok

A közelmúltban rámutattunk arra [5], hogy az önerősített kompozitokat alkotó – azonos polimer családba tartozó – mátrix- és erősítő anyagok között fellépő rendkívül erős adhéziós kölcsönhatás lehetőséget biztosít arra, hogy akár hulladék műanyagok (pl. autóiipari vegyes poliolefin hulladék, REC) felhasználásával is sikeresen előállíthatók legyenek nagy mechanikai teljesítőképességű kompozitok (SRC_REC).

A 3. ábra jól szemlélteti, hogy a nagyszilárdságú PP szövetekkel történő erősítés hatására, az adalékmentes, vegyes poliolefin hulladék húzószilárdsága mintegy 5,5-szeresére, perforációs energiával jellemezhető ütészilárdsága pedig közel 4,5-szeresére nőtt. Szintén megállapítható, hogy a reciklált önerősített kompozitok égésgátló formában történő előállítása (18 m/m% IFR adalék-tartalom) sem befolyásolta jelentősen a végső kompozit kiemelkedő mechanikai tulajdonságait.



3. ábra Reciklált kompaundok (REC) és önerősített reciklált kompozitok (SRC_REC) húzószilárdságának és perforációs energiájának összehasonlító diagramja

A műanyag hulladékból kompaundálással (REC és REC-IFR18), illetve önerősítéssel (SRC_REC és SRC_REC-IFR18) előállított minták éghetőségi vizsgálati eredményeit a 2. táblázatban foglaltuk össze. Bár kisebb mértékben, de reciklált mátrixanyag alkalmazása esetén is tapasztaltuk az IFR adalék és a nagyszilárdságú PP szálak együttes hatásának köszönhető, a várnál magasabb égésgátlási szintet. A 18 m/m% IFR-t tartalmazó, reciklált önerősített kompozit (SRC_REC-IFR18) ugyanis már megfelelt az UL-94 szerinti V-0 besorolás kritériumainak, továbbá az azonos összetételű erő-

Minta	Cone kaloriméteres vizsgálat				LOI	UL-94
	Begyulladási idő (s)	Hőbocsátási maximum (kW/m ²)	Teljes hőbocsátás (MJ/m ²)	Égési maradék (%)	(v/v%)	Éghetőségi fokozat
REC	23	875,0	109,5	0,3	20	HB
REC-IFR18	24	253,1	107,6	3,7	26	V-1
SRC_REC	27	922,4	105,2	0,1	19	HB
SRC_REC-IFR18	25	213,1	78,0	8,1	30	V-0

2. Táblázat Műanyag hulladékból gyártott kompaundok és önerősített kompozitok éghetőségi vizsgálatainak

síttelen párjához képest (REC-IFR18) 4-gyel magasabb oxigénindex és jelentősen csökkent mértékű hőbocsátás jellemezte égését. A jelentősen nagyobb mennyiségű égési maradék (és annak jellege) szintén alátámasztotta a primer nyersanyagokból készült önerősített kompozitoknál feltételezett, speciális felhabosodási és szenesedési mechanizmus érvényesülését.

A másodlagos nyersanyagokból történő önerősített kompozitgyártás valós megoldást jelenthet a nagy mennyiségben keletkező műanyag hulladékok értéknövelő újrahasznosítására.

Önerősített biokompozitok

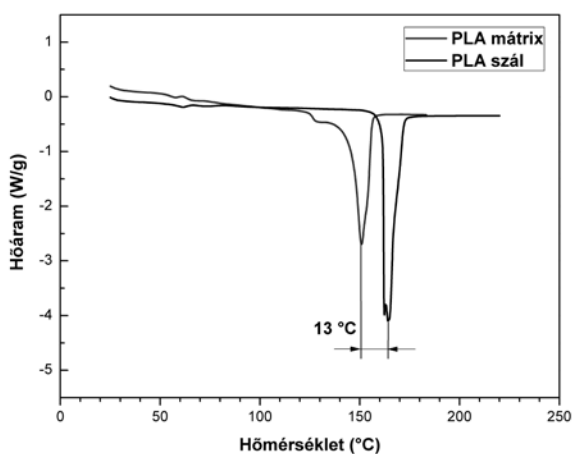
A fenntartható, zárt ciklusú erőforrás gazdálkodásra törekvés értelmében a megújuló alapanyagokból készülő és biodegradálható polimerek iránti igény napról napra fokozódik. Ahhoz, hogy a biopolimerek (pl. politejsav (PLA), polikaprolaktám, termoplasztikus keményítő stb.) a közeljövőben akár olyan műszaki alkalmazási területeken is kiválthassák a hagyományos petrokémiai bázisú termékeket, mint a gépjármű- vagy az építőipar, mechanikai tulajdonságainak javítása elengedhetetlen. A biopolimerek erősítését elsősorban a végső kompozit környezetbarát jellegének megtartása mellett (pl. növényi rostokkal) célszerű végrehajtani. Bár a természetes szálerősítésű biokompozitok esetében mind az erősítő szál mind a befoglaló mátrix alapanyaga a természetben általában nagy mennyiségben hozzáférhető és egyúttal biodegradálható (azaz kíméli a kimerülő természeti erőforrásokat és megoldást jelent a műanyag hulladék-problémára), feldolgozásuk ma még sokszor körülményes, továbbá a késztermékek tulajdonságai (sza-

kítószilárdságuk, merevségük, hőállóságuk stb.) gyakran elmaradnak a tömegműanyagokétól. Az önerősítés nyújtotta lehetőségek kihasználása biopolimerek mechanikai tulajdonságának javítására szintén kézenfekvő környezetbarát megoldásnak tűnik, a szakirodalomban azonban ma még csak elvétve találunk utalást ennek megvalósítására [6].

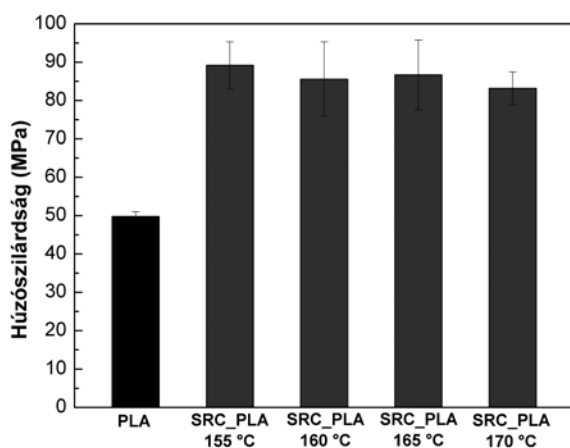
A biopolimerek piacának exponenciális bővülésének köszönhetően mára már a PLA termékek (granulátumok, szálak stb.) meglehetősen széles palettája vált elérhetővé a vásárlók számára. Rétegeléses eljárással [7] készülő, önerősített PLA kompozitok mátrixanyagához kis kristályos hányadú és alacsony olvadási hőmérsékletű politejsav terméket választottunk (Ingeo Biopolymer 3052D, Natureworks LLC). A végső kompozit megfelelő konszolidáltságának (összeépülésének) biztosítása érdekében továbbá fontos szempont volt, hogy a választott mátrixanyag folyóképessége a kívánt feldolgozási hőmérsékleten megfelelően nagy legyen. Erősítő komponensként viszont sodrás nélküli, nagy kristályosági fokú, nagymértékben nyújtott (orientált) szálakat kerestünk (Ingeo Biopolymer PLA Yarn, Noyfil SA-Radici Group). Fontos szempont volt, hogy a multifilamentben az elemi szálak párhuzamosan fussanak, ne legyenek összegabalyodva, mivel az erősítésben csak a terhelés irányában fekvő szálak vesznek részt. E megfontolások alapján kiválasztott PLA szál-mátrix kombináció esetében 13°C-os „technológiai ablakot” sikerült biztosítanunk a kompozit gyártáshoz (4. ábra). Első kísérleteink során önerősített PLA kompozitok gyártásával (SRC_PLA) közel kétszeresére sikerült növelnünk a kiindulási PLA mátrixanyag hú-

zószilárdságát (5. ábra), de számos további paraméter optimalizálási kísérletet tervezünk a módszerben rejlő lehetőségek minél hatékonyabb kiaknázása érdekében.

Reményeink szerint kísérleteink hozzájárulhatnak olyan kizárólag megújuló alapanyagokból gyártható, és teljes mértékben biodegradálható, megnövelt mechanikai teljesítőképességű, ugyanakkor égésgátolt biokompozitok előállításához, amelyek a közeli jövőben számos alkalmazási területen kiválthatják a kevésbé környezetbarát, kőolaj alapú versenytársaikat.



4. ábra Olvadási hőmérséklet-eltérés - „feldolgozási ablak”- kereskedelmi forgalomban kapható PLA típusok esetén



5. ábra Különböző préselési hőmérsékleteken gyártott, önerősített PLA kompozitok húzószilárdsága

Alkalmazási lehetőségek

Az autóipar eddig csak kisebb mechanikai igénybevételnek kitett alkalmazásokban használt végtelen szállal erősített, hőre lágyuló mátrixú kompozitokat, mert vagy a mechanikai (szilárdsági és merevségi) jellemzők nem voltak megfelelőek, vagy túl drágának, vagy túlságosan éghetőnek bizonyultak. Mindaddig a leggyakrabban használt hőre lágyuló mátrix polimer a polipropilén volt, de ellenállása a magas hőmérséklettel és tűzforrással szemben korlátozta alkalmazhatóságát az autóipar számára [8]. Az általunk kifejlesztett égésgátolt önerősített kompozitok mechanikai- és éghetőségi tulajdonságai lehetővé teszik az alkalmazási területek bővítését. Hőre lágyuló szálerősített kompozitokat az autógyártásban csomagtartófedélként, ajtóelemként belső borításként, különféle biztonsági elemekhez, hangszórók foglalatához, karosszéria-lemezekhez, frontmodulokhoz, tetőelemekhez, lökhárító elemekhez, sőt motortéri elemekhez alkalmaznak, egyre nagyobb mennyiségben. Ezen alkatrészeknek helyettesítői, sőt, csökkentett éghetőségük miatt akár előnyösebb alternatívái is lehetnek a munkánk során kifejlesztett kompozitok. Az autóiparon kívül is számos felhasználási lehetőség kínálkozik, különféle gépfedelek, biztonsági elemek, sport- és védelmi felszerelések gyártásában.

Összefoglalás

Napjainkban, amikor a műanyagok rohamos térhódításának lehetünk tanúi, kénytelenek vagyunk szembesülni azzal a ténnyel, hogy a növekvő ütemű műanyag gyártás- és felhasználás a műanyag hulladékok mennyiségének szintén exponenciális növekedését vonja maga után, amelynek kezelése egyre nagyobb gondot okoz. A hulladékká vált műanyag termékek növekvő mértékű újrahasznosítása ezért napjaink egyik kiemelt feladata. Leghatékonyabb módon úgy támogathatjuk az újrahasznosítást, ha már a műanyag termékek tervezésébe beleavatkozunk („ecodesing”), az egyszerűbb felépítést, egynemű anyagfajták használatát (ezáltal egyszerű újrafeldolgozhatóságot), illetve megújuló és/vagy biodegradálható alapanyagok felhasználását szorgalmazzuk. Mindemellett egy-

re bővül azoknak az ipari alkalmazásoknak a köre, amelyeknél alapvető követelmény a termékek csökkentett éghetősége, esetleg teljes égésgátoltsága. Kutatómunkánk során azt találtuk, hogy mindezen felvetésekre megoldást nyújthatnak a megfelelően tervezett, önerősített kompozitok.

A szálerősített polimer rendszerek hatékony égésgátolása máig meg nem oldott feladat, ugyanis az additív típusú égésgátló adalékok a heterogén kompozitok mechanikai tulajdonságainak jelentős mértékű romlását okozzák. Ezt az ellentmondást nagyszilárd-ságú polipropilén erősítő szövetekből és égésgátolt mátrixrétegekből felépülő, többrétegű önerősített kompozitok kialakításával sikerült kiküszöbölni. Kutatómunkánk során azt tapasztaltuk, hogy önerősített polipropilén kompozitok éghetőségének hatékony csökkentéséhez jóval kevesebb égésgátló adalék felhasználása is elegendő, mint egyszerű, erősítetlen polipropilén mátrixok esetében. Az égésgátolt önerősített kompozitok éghetőségi jellemzőinek széleskörű vizsgálatával egy új égésgátló mechanizmus sikerült felderítenünk, amelynek előnyeit a későbbiekben más polimerek égésgátlásának gazdaságosabbá tétele érdekében is érdemes kihasználni. Közleményünkben példákat mutatunk arra, hogy műanyag hulladékból, vagy akár 100% megújuló nyersanyag (pl. politejsav) felhasználásával is készíthetők megnövelt műszaki értékű, egyszerűen újrahasznosítható, illetve teljes mértékben biodegradálható kompozitok. A bemutatott környezetbarát, önerősített kompozitok különösen vonzóvá válhatnak a környezetvédelemre és biztonságtechnikára egyre inkább odafigyelő ipar számára.

Bocz Katalin¹ PhD hallgató

László Zsófia² MSc hallgató

Dr. Bárány Tamás² egyetemi docens

Dr. Víg András³ egyetemi magántanár

Dr. Marosi György¹ egyetemi tanár

¹Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szerves Kémia és Technológia Tanszék

²Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Polimertechnika Tanszék

³Magyar Tudományos Akadémia Szerves Kémiai Technológia Tanszék Kutatócsoport

Irodalomjegyzék

- [1] Bodzay B., Fejős M., Bocz K., Toldy A., Ronkay F., Marosi Gy.: Upgrading of recycled polypropylene by preparing flame retarded layered composite, *Express Polymer Letters* **6** (2012) 895–902
- [2] Zhang S., Horrocks A. R.: A review of flame retardant polypropylene fibres, *Progress in Polymer Science* **28** (2003) 1517-1538
- [3] Huggett C.: Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements, *Fire and Materials*, **4**, (1980) 61-65
- [4] Bocz K., Bárány T., Toldy A., Bodzay B., Csonotos I., Madi K., Marosi Gy.: Self-extinguishing polypropylene with a mass fraction of 9% intumescent additive - A new physical way for enhancing the fire retardant efficiency, *Polymer Degradation and Stability* **98** (2013) 79-86
- [5] Bocz K., Toldy A., Kmetty Á., Bárány T., Igricz T., Marosi Gy.: Development of flame retarded self-reinforced composites from automotive shredder plastic waste, *Polymer Degradation and Stability* **97** (2012) 221-227
- [6] Li R., Yao D.: Preparation of single poly(lactic acid) composites. *Journal of Applied Polymer Science* **107** (2008) 2909-2916
- [7] Bárány T., Karger-Kocsis J., Czigány T.: Development and characterization of self-reinforced polypropylene composites. Carded mat reinforcement, *Polymers for Advanced Technologies* **17** (2006) 818–824
- [8] Bánhegyi Gy.: Tömegműanyagok fejlesztésének szlogenje: mindent a vevőkért, *Műanyagipari Szemle* **5** (2008)