

Égés gátolt szövet erősíté ses kompozitok fejlesztése vegyes műanyag hulladékból  
Bocz K., Bodzay B., Toldy A., Bárány T., Marosi Gy.

Accepted for publication in Műanyag és Gumi  
Published in 2011

DOI:

# Égésgátolt szöveterősítéses kompozitok fejlesztése vegyes műanyag hulladékból

*Bocz Katalin*\* PhD hallgató, *Bodzay Brigitta*\* PhD hallgató, *Dr. Toldy Andrea*\*\* egyetemi adjunktus, *Dr. Bárány Tamás*\*\* egyetemi docens, *Dr. Marosi György*\* egyetemi tanár

## 1. Bevezetés

A hulladékgyűjtési hierarchia (2008/98/EK Irányelv) értelmében előnyben kell részesíteni az anyagában történő újrahasznosítást, amelyre leginkább az autóiipari-, az elektronikai- és a csomagolási hulladékokból kinyerhető, másodlagos poliolefin frakciók alkalmasak. Vegyes műanyag hulladékból kinyert, nagy tisztaságú, homogén poliolefin frakciók azonban ma még csupán laboratóriumi körülmények között állnak rendelkezésre. Ezért a jelenleg iparilag is alkalmazott újrahasznosítási technológiákkal előállított termékek mind esztétikai, mind mechanikai tulajdonságaikban elmaradnak az eredeti anyagból készült termékektől, szinte eladhatatlanok. Megoldást csak a műanyag hulladék értékét növelő újrahasznosítási technológiák kidolgozása jelenthet.

A vegyes hulladékokban található különböző műanyag típusokat a lehető leghatékonyabb módszerekkel szét kell választani. A másodlagos poliolefin keverékekből történő jó minőségű termék gyártásához BAKKER és munkatársai szerint [1] a polipropilén (PP) és polietilén (PE) frakciók tisztaságának 97%-nál nagyobbak kell lennie.

A reciklátum műszaki értékének növelése érdekében célszerű pl. mechanikai, stabilitási, éghetőségi jellemzőinek javítása. A hagyományosan alkalmazott üvegszál erősítés (glass fibre reinforcement – GF) mellett az ipari gyakorlatban ma még újdonságnak számító önerősítés (self-reinforcement – SR) [2] lehetősége merült fel, mivel az azonos anyagból készült erősítő szál és mátrix között erős határfelületi kapcsolódás lép fel, továbbá az önerősített rendszerek homogén anyagösszetételük miatt egyszerűen újrafeldolgozhatók, ami környezetvédelmi szempontokból előnyös.

A szerkezeti anyagok versenyében a műanyagok fémekekkel szembeni térhódításának többek között a könnyű éghetőségük szabhat gátat. Bár ma már számos lehetőség nyílik a poliolefinék éghetőségének hatékony csökkentésére, nem hagyhatjuk figyelmen kívül, hogy az égésgátoló adalékok (sokszor nagy mennyiségben alkalmazva) jelentősen lerontják a polimerek mechanikai jellemzőit, így a kompozitokkal szemben támasztott mechanikai- és

éghetőségi kritériumok látszólag ellentétes követelmények. Ezt az ellentmondást erősítő szövetekből és égésgátolt (flame retarded – FR) mátrixrétegekből felépülő többrétegű kompozitok kialakításával lehet feloldani.

## 2. Kísérleti rész

### 2.1. Kísérleti anyagok

A reciklált kompozitok mátrixanyagaként autóiipari shredderhulladék 1–5 mm szemcseméretű,  $\rho < 0,92 \text{ g/cm}^3$  sűrűségű poliolefin frakcióját (REC) használtuk. Analitikai vizsgálataink alapján (TG, DSC, infravörös- és Raman spektrometria) a választott frakció fő tömegében (legalább 78%-ban) polipropilént és 1%-nál kevesebb töltőanyagot (talkum,  $\text{CaCO}_3$ , rövid üvegszál) tartalmaz, MFI értéke 190°C-on 2,14 g/10 perc. Az aprított és fémmentesített, műanyagban és elasztomerben feldúsult könnyűfrakciót sűrűség szerint partnerünk, a MISKOLCI EGYETEM NYERSANYAG-ELŐKÉSZÍTÉSI ÉS KÖRNYEZETI ELJÁRÁSTECHNIKAI INTÉZETE válogatta szét nehéz szuszpenziós dúsító berendezéssel, amihez az autóiipari hulladékokat az ALCUFER KFT. fémvárcsúrgói shredderüzeme biztosította.

Az éghetőség csökkentése érdekében az újrahasznosított mátrixrétegeket foszfortartalmú felhabosodó égésgátoló adalékkal, *Exolit AP766* (CLARIANT GMBH) típusú ammónium-polifoszfáttal (APP) módosítottuk.

A reciklált kompozitok szilárdsági jellemzőit önerősítéssel – nagyszilárdságú, szőtt polipropilén szövetekkel (STRADOM S. A.) – növeltük. Az erősítő szövetek fajlagos tömege 180 g/m<sup>2</sup>, vastagságuk 180 µm. Az erősítőszál olvadási hőmérséklete 172,4°C, húzószilárdsága 465±32 MPa (elemi szalagra mérve). Az önerősített kompozitok mechanikai- és éghetőségi tulajdonságait a HEXCEL Co. által gyártott, 1717 típusszámú, 160 g/m<sup>2</sup>-es, 120 µm vastagságú, szőtt üvegszövetrel erősített kompozitokkal hasonlítottuk össze.

### 2.2. Kompozitok készítése

A szöveterősítéses kompozitokat rétegeléssel [3] készítettük. Az egyes kompozitok mátrixrétegeihez a megfelelő összetételű reciklált anyagot BRABENDER *Plastog-*

\*BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar Szerves Kémia és Technológia Tanszék

\*\*BME Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék

raph PL 2000 kétszigás gyúrókamrájában kompaundáltak. A keveréket 190°C-on, 10 percig, 30/perc fordulatszámmal homogenizáltuk. A gyúrókamrából kinyert anyagból SCHWABENTHAN *Polystat 300 S* típusú présben 190°C-on 180 µm vastag rétegeket préseltünk. Az újrahasznosított rétegeket (11 darab) és a polipropilén- vagy üvegszövet előgyártmányokat (10 darab) felváltva egymásra helyeztük, majd 162°C-on, 6 MPa nyomáson préseléssel egyesítettük. Az önerősítéses kompozit lapok névleges mérete 305×305×3,78 mm, üvegszövet erősítés esetén pedig 305×305×3,18 mm.

### 2.3. Kísérleti módszerek

A szakítóvizsgálatokat ZWICK Z020 típusú, számítógéppel vezérelt, univerzális szakítógépen, 5 mm/perc szakítási sebességgel, szobahőmérsékleten hajtottuk végre.

A kompozitok éghetőségét szabványos UL-94 lángterjedési vizsgálatokkal, oxigénindex mérésel, valamint cone kaloriméteres (50 kW/m<sup>2</sup>-es hőfluxus mellett) hőkibocsátási vizsgálatokkal jellemeztük.

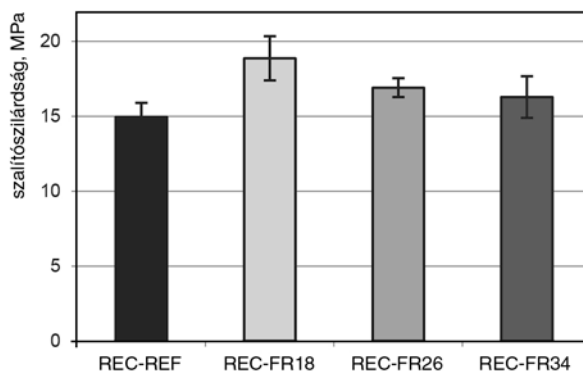
### 3. Kísérleti eredmények és értékelésük

Műanyag hulladékokból magasabb műszaki értékű, piacképes termék fejlesztése során a reciklátumot speciális funkciókkal kell ellátni [4]. Az autóipari poliolefin hulladék minőségjavítását erősítéssel és egyidejű égésgátlással oldottuk meg.

#### 3.1. Poliolefin hulladék égésgátlása

A szöveterősítéses kompozitok éghetőségének hatékony csökkentéséhez első lépésben a poliolefin hulladékból (REC) készült mátrixlapokhoz szükséges, mechanikai szempontból is optimális égésgátló mennyiséget kellett megállapítanunk. Korábbi kísérleteink során hatásosnak bizonyuló APP alapú égésgátló adalék (FR) felhasználásával a reciklált shredder könnyűfrakcióban koncentrációsorozatot (0, 18, 26 és 34% FR tartalmú minták) készítettünk. Vizsgálataink célja az volt, hogy összefüggést állapítsunk meg az adalékanyag-tartalom és a mechanikai-, illetve éghetőségi tulajdonságok között.

A szakítószilárdság értékek változását az égésgátló adaléktartalom függvényében az 1. ábra oszlopdiagramjai szemléltetik. A várakozásnak megfelelően az újrahasznosított referencia mátrix (REC-REF) átlagos szakítószilárdsági értéke (15 MPa) jelentősen elmaradt egy átlagos, tiszta polipropilén homopolimerétől (25–40 MPa), ami elsősorban a hulladék inhomogenitásának következménye. Meglepő módon az égésgátló adalékot tartalmazó reciklált mátrixok szakítószilárdsága (még a 34% adaléktartalmú is) nagyobb, mint az adalékmentes hulladéké, ami alapján arra következtettünk, hogy a polipropilén égésgátlásához kifejlesztett égésgátló adalék (*Exolit*



1. ábra. A poliolefin hulladék (REC) szakítószilárdságának változása az égésgátló-tartalom (FR) függvényében

*AP766*) egyben kompatibilizátorként is hat a poliolefin hulladék korlátozottan elegyedő komponensei között, jelentősen (akár 20%-kal is) javítva ezáltal a reciklátum mechanikai tulajdonságait.

A különböző mennyiségű égésgátló adalékot tartalmazó reciklált minták oxigénindex értékeit, és az UL-94 éghetőségi vizsgálatok eredményeit az 1. táblázat tartalmazza. Az égésgátló minták oxigénindexei az égésgátló-tartalommal közel egyenes arányban nőttek. A referencia kompozit (REC-REF) égését gyors lángterjedés és intenzív csepegés jellemezte, ami már 18% égésgátló adalék hatására (REC-FR18) megszűnt (V-1 besorolás), 26% *Exolit AP 766* tartalom esetén (REC-FR26) pedig az égési idők is a legjobb, V-0 besorolásnak megfelelő mértékben rövidültek le.

#### 1. táblázat.

#### Az égésgátló, reciklált mátrixú minták oxigénindex értékei és UL-94 vizsgálat szerinti éghetőségi besorolásai

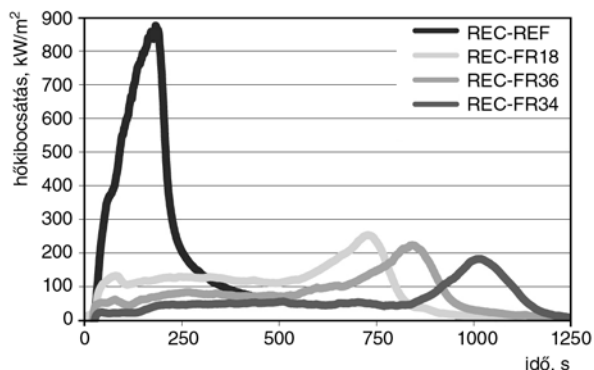
Minták	LOI	UL-94	
		Besorolás	Vláng, mm/min
REC-REF	20	HB	31,5
REC-FR18	26	V-1	–
REC-FR26	29	V-0	–
REC-FR34	35	V-0	–

A reciklált mátrixú égésgátló mintasorozat tagjainak cone kaloriméterrel mért hőkibocsátási görbéit a 2. ábra mutatja. A hőkibocsátási görbék alapján a várt tendencia jól látható, az égésgátló-tartalom növekedésével a hőkibocsátási maximum értékek rendre csökkentek és időben is eltolódtak (2. táblázat), ami az egyre több égésgátló adalékot tartalmazó mintákon kialakult hőszigetelő habrétegek időben egyre hosszabbodó védőhatásának következménye.

Az *Exolit AP 766* adalékkal készített mintasorozat tagjainak szakítószilárdsága és éghetősége alapján a szöveterősítéses kompozitok mátrixfóliáihoz a legkisebb, 18%-os égésgátló adalék mennyiséget választottuk. Reciklált

2. táblázat.  
Az égésgátolt, újrahasznosított mátrixú minták  
cone kaloriméterrel mért jellemzői

Minta	Begyulladás- szükséges idő s	Hőkibocsátási maximum		Teljes hőkibocsátás MJ/m <sup>2</sup>	Égési maradék %
		értéke kW/m <sup>2</sup>	megjelenése s		
REC-REF	23	875,0	182	109,5	0,3
REC-FR18	24	253,1	728	107,6	2,0
REC-FR26	19	223,0	842	93,0	16,8
REC-FR34	21	182,1	1011	71,9	19,4



2. ábra. A reciklált mátrixú, égésgátolt koncentrációsorozat  
hőkibocsátási görbéi

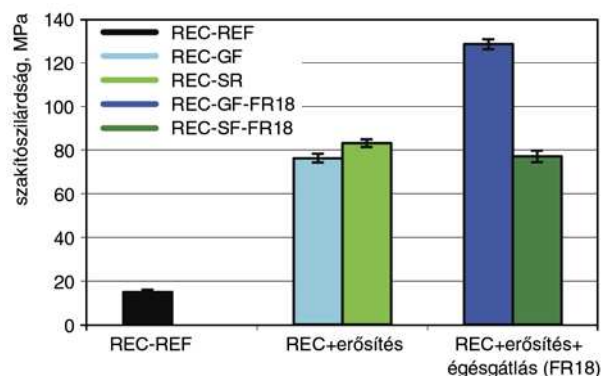
mátrix esetében ugyanis ez az égésgátoló-tartalom, az adalék kompatibilizáló hatásának köszönhetően, 21%-kal nagyobb szakítószilárdságot (amely az erősített kompozitok egyik legfontosabb jellemzője) eredményezett, továbbá 26-os oxigénindex értéket és UL-94 vizsgálat szerinti V-1 fokozatot biztosított. A másodlagos polipropilén hőkibocsátási maximuma 18% égésgátoló adagolásával kb. 1/3-ára csökkent, és 9 perccel később jelentkezett. A hőkibocsátási értékek további égésgátoló adagolásával sem csökkentek jelentősen, ezért, gazdasági szempontokat is figyelembe véve, nem érdemes 18%-nál nagyobbra növelni a hulladék égésgátlásához felhasznált adalék mennyiségét.

### 3.2. Poliolefin hulladékból készített, égésgátolt, szöveterősítéses kompozitok és tulajdonságaik

Égésgátolt önerősítéses kompozitokat készítettünk polipropilén erősítő szövetek és 18% égésgátoló adalékot tartalmazó, autóiipari poliolefin hulladék mátrixrétegek felhasználásával. Az önerősítéses kompozitok tulajdonságait azonos paraméterek mellett készített üvegszövet erősítésű kompozitokéval vetettük össze. Fontos megjegyezni, hogy a szöveterősítéses kompozitoknak csak mintegy 50%-át teszik ki a mátrixrétegek, ezért a mátrixrétegek 18% égésgátoló-tartalma a szöveterősítéses kompozitok össztömegére vetítve csupán 9%-ot jelent.

A szöveterősítéses kompozitok szakítószilárdság értékeit a 3. ábra mutatja. Üvegszövet- és önerősítés alkal-

mazásával egyaránt több mint ötszörösére sikerült növelni a reciklátum szakítószilárdságát. A közel azonos szilárdsági értékek magyarázata, hogy az eredetileg nagyobb szilárdsággal rendelkező üvegszövet jóval érzékenyebbnek bizonyult a mátrixrétegek inhomogenitására, mint a polipropilén erősítő szálak, amelyek a reciklált mátrixszal is erős kohéziós és adhéziós kölcsönhatást képesek kialakítani. Az erősítetlen, újrahasznosított mátrixhoz AP 766 adalékot adva az égésgátoló hatékony kompatibilizáló hatását figyeltük meg (1. ábra), amelynek következtében az üvegszövetek erősítő hatása is jobban érvényesülhetett. Az égésgátolt, üvegszövet erősítéses, reciklált kompozit szakítószilárdsága jelentősen (68%-kal) megnőtt az adalékmentes kompozitéhoz képest. Az önerősítéses kompozit szakítószilárdságát nem befolyásolta számottevően mátrixrétegeinek égésgátoló-tartalma.



3. ábra. A szöveterősítéses kompozitok szakítószilárdsága

A szöveterősítéses kompozitok oxigénindex értékét, valamint az UL-94 szabvány szerinti éghetőségét a 3. táblázat tartalmazza. Az égésgátolt, üvegszövet erősítéses kompozit (REC-GF-FR18) oxigénindexe (26) megegyezik az égésgátolt, reciklált mátrix (REC-FR18) oxigénindexével (1. táblázat), hiszen az éghető anyagra vetített égésgátoló-tartalmukban is megegyeznek. Ezzel szemben, az önerősítéses kompozit – amely teljes égé-

3. táblázat.

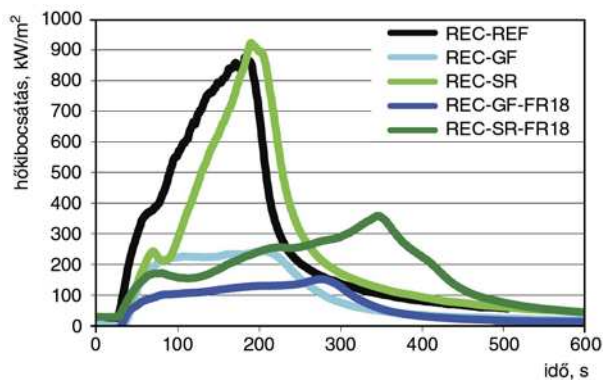
### A szöveterősítéses kompozitok oxigénindex értékei és UL-94 vizsgálat szerinti éghetőségi besorolása

Minták	LOI	UL-94	
		Besorolás	Vláng, mm/min
REC-REF	20	HB	31,5
REC-GF	21	HB	19,9
REC-SR	19	HB	34,6
REC-GF-FR18	26	HB	–
REC-SR-FR18	22	HB	17,6

szében éghető polimerből épül fel – esetében 9% ösztömgre vetített égésgátló mennyiség 22-es oxigénindexhez volt csupán elegendő (REC-SR-FR18). Mivel a mátrixrétegek égésgátló-tartalma a vizsgált kompozitok esetében nem befolyásolta jelentősen a mechanikai tulajdonságokat, lehetőség van az égésgátló adalék koncentrációjának további növelésére, amennyiben gazdasági szempontok ennek nem mondanak ellent.

Bár a szövet erősítéses kompozitok még égésgátolt formában is csupán HB besorolást értek el az UL-94 szabvány szerint, a 9% (össztömgre vetített) adalék elegendő volt ahhoz, hogy az üvegszövet erősítésű kompozit (REC-GF-FR18) lángja a vízszintes vizsgálat során spontán kialudjon, s az önerősítéses kompozit (REC-SR-FR18) vertikális lángterjedési sebessége a felére csökkenjen az adalékmentes kompozit (REC-SR) viszonyítva.

A szövet erősítéses kompozitok cone kaloriméterrel mért hőkibocsátási görbéin (4. ábra) szembevetve az üvegszövet erősítéses kompozitok (REC-GF és REC-GF-FR18) jóval kisebb hőkibocsátása, ami egyrészt a jóval kisebb (kb. 50 tömeg%-os) éghetőanyag-tartalomnak, másrészt az üvegszövetek horizontális hőelvezető képességének tulajdonítható. A mátrixrétegek égésgátlásával a referencia kompozitokhoz képest az üvegszövet- és az önerősítéses mintáknál egyaránt jelentős hőkibocsátás-csökkenést értünk el. Az égésgátolt önerősítéses kompo-



4. ábra. A szövet erősítéses kompozitok hőkibocsátási görbéi

zitok hőkibocsátási maximuma 57%-kal, míg az üvegszövettel erősítettéké 46%-kal csökkent, és időben 2–3 perccel később jelentkezett.

Csökkentett éghetőségű, reciklált kompozitok esetében is kiváló mechanikai tulajdonságok biztosíthatók (3. ábra), így megoldást jelenthetnek az autóiipari poliolefin hulladék értéknövelő újrahasznosítására.

#### 4. Összefoglalás

A közelmúltban egyre szigorodó európai uniós normáknak köszönhetően a műszaki anyagok fejlesztésében

a hatékonysági és gazdaságossági megfontolások mellett ma már a környezetvédelemi- és a biztonságtechnikai szempontok is hangsúlyosabb szerepet kapnak. Ennek következtében bővül azon műanyagipari alkalmazásoknak is a köre, amelyeknél alapvető követelmény a termékek csökkentett éghetősége és újrahasznosíthatósága.

Munkánk során sűrűség szerint válogatott, magas poliolefin tartalmú, gépjárműipari shredder könnyűfrakció értéknövelése céljából többrétegű kompozitokat fejlesztettünk. Az újrahasznosított kompozitok kiváló mechanikai tulajdonságait polipropilén erősítő szövetek biztosítják, míg a csökkent éghetőséget a másodlagos nyersanyagból készült mátrixrétegek foszfortartalmú égésgátló adalékkal történő módosításával értük el. A kompozitok környezetvédelmi szempontokból is előnyben részesítendők, hiszen életciklusuk után – mivel azonos anyagcsaládba tartozó anyagokból készültek – egyszerű fizikai módszerekkel újrafeldolgozhatók.

Eredményeink alapján bebizonyosodott, hogy égésgátlással értéknövelt önerősítéses kompozitok kialakításával másodlagos nyersanyagokból is nagy műszaki értékű termékek állíthatók elő.

*A munka szakmai tartalma kapcsolódik a „Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen” című projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását az ÚMFT TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 programja támogatja. A cikk megjelenését a „Roncsautók és elektronikai hulladékok szerves anyagainak hasznosítására szolgáló technológiák fejlesztése a jövőbeli deponálás elkerülésére” (RECYTECH, TECH\_08-A4/2-2008-0142) projekt, a „Magnetic sorting and ultrasound sensor technologies for production of high purity secondary polyolefins from waste” (W2PLASTICS, No. 212782) EU7 projekt és a Magyar Tudományos Akadémia Bolyai János Kutatási Ösztöndíja tette lehetővé.*

#### Irodalomjegyzék

- [1] Bakker, E. J.; Rema, P. C.; Fraunholz, N.: Upgrading mixed polyolefin waste with magnetic density separation, Waste Management, 29, 1712–1717 (2009).
- [2] Kmetty, Á.; Bárány, T.; Karger-Kocsis, J.: Self-reinforced polymeric materials: A review, Progress in Polymer Science, 35, 1288–1310 (2010).
- [3] Izer A.; Kmetty Á.; Bárány T.: Környezetbarát önerősítéses polimer kompozitok, Műanyag és Gumi, 45, 463–467 (2008).
- [4] Garas, S.; Marosi, Gy.; Matkó, Sz.; Anna, P.; Bárány, T.; Mészáros, L.; Zubonyai, F.; Bálint, S.: Újrahasznosított műanyag hulladék és gumiőrlemény alapú, nagy műszaki értékű termékek kifejlesztése, Műanyag- és Gumipari Évkönyv 6, 49–55 (2008).