

Önerősített politejsav kompozit kifejlesztése és égésgátlása
Bocz K., Domonkos M., Igricz T., Kmetty Á., Bárány T., Marosi Gy.

Accepted for publication in Műanyag és Gumi
Published in 2013

DOI:

Önerősített politejsav kompozit kifejlesztése és égésgátlása

*Bocz Katalin** PhD hallgató, *Domonkos Martina** MSc hallgató, *Igricz Tamás** tudományos munkatárs, *Dr. Kmetty Ákos***,** egyetemi adjunktus, *Dr. Bárány Tamás***,** egyetemi docens, *Dr. Marosi György** egyetemi tanár

1. Bevezetés

A fenntartható fejlődés megvalósítása érdekében, a megújuló alapanyagból előállított és biodegradálható polimerek iránti igény fokozatosan növekszik, ennek ellenére napjainkban csak a csomagolóipar alkalmazza ezeket nagyobb mennyiségben. Annak érdekében, hogy a biopolimerek műszaki – akár építő- és autóiipari – alkalmazásokhoz is megfelelő alapanyagul szolgálhassanak, számos módosításra van szükség, pl. erősítésükre és égésgátlásukra.

Az önerősített polimer kompozitok esetén az erősítő szál és az azt beágyazó mátrix azonos anyagcsoportba tartozik, ezért mechanikai teljesítőképességük és egyszerű újrahasznosíthatóságuk miatt a hagyományos szálerősítéses kompozitok környezetbarát alternatíváit jelentik [1]. Kutatómunkánk célja, hogy a megújuló nyersanyagforrásból gyártható politejsavból (PLA) állítsunk elő égésgátló önerősített kompozitokat, amelyek életciklusuk lejártá után egyúttal teljes mértékben biodegradálhatók is lesznek.

Első lépésként önerősített kompozit gyártáshoz alkalmas PLA alapanyagokat (erősítő szál és beágyazó mátrix alapanyag) választottunk ki, majd morfológiai-, termikus analitikai- és mechanikai vizsgálati módszerekkel széleskörűen jellemeztük ezeket. Meghatároztuk a kompozitgyártás technológiai lépéseit (fóliagyártás, tekerceselés, konzolidálás stb.), valamint optimalizáltuk a gyártási paramétereket (összetétel, réteges szerkezet, préselési hőmérséklet, hőtartási idő stb.). A megfelelő mechanikai tulajdonságok (húzószilárdság és ütésállóság) elérése mellett az égésgátlás is kiemelt cél volt. Az Európai Unió irányelvek értelmében az éghetőség csökkentésére kizárólagosan halogénmentes, foszfortartalmú égésgátló adalékokat alkalmaztunk. Az égésgátlók hatását a kompozitok morfológiai-, éghetőségi- és mechanikai tulajdonságaira széleskörűen vizsgáltuk.

2. Kísérleti rész

2.1. Felhasználás aEgyak

Ingeo™ Biopolymer 6302D típusú (NATUREWORKS

LLC, Minnetonka, MN, USA), teljes mértékben amorf szerkezetű PLA-t alkalmaztunk mátrixként (MFI = 20 g/10 perc, 190°C/2,16 kg). Erősítő anyagként az *Ingeo™ Biopolymer PLA Yarn* márkanévű (NOYFIL SA – RADICI GROUP, Stabio, Switzerland), folytonos, fonalaként 144 elemi szálból álló (330 dtex) PLA multifilamentet használtuk. A mintegy 20,5±0,8 µm átmérőjű filamentek 102,4±5,8 MPa folyási feszültséggel, és mintegy 258,3±8,3 MPa húzószilárdsággal jellemezhetők. A mátrixfóliák égésgátlásához *Exolit AP462* típusú (CLARIANT GMBH, Frankfurt am Main, Németország), melamin formaldehid gyantával mikrokapszulázott ammónium-polifoszfát (APP) alapú égésgátló adalék és felületkezeletlen montmorillonit (MMT) agyagásvány (*Nanofil® 116*, ROCKWOOD CLAY ADDITIVES GMBH, Moosburg, Németország) kombinációját használtuk. Előkísérleteink során az APP/MMT = 10:1 arányú keverékét találtuk optimálisnak az égésgátló mátrixfóliák gyártásához.

2.2. Kompozitok készítése

Az amorf szerkezetű PLA granulátumból (*Ingeo™ 6302D*) *Labtech LCR 300* (LABTECH ENGINEERING CO. Samutprakarn, Thaiföld) típusú síkfólia gyártósor segítségével 65±5 µm vastagságú fóliákat készítettünk. Az égésgátló fóliák esetében – az adalékok megfelelő eloszlásának biztosítása érdekében – a síkfólia gyártást megelőzően az égésgátló adalékokat (20% APP + 2% MMT, illetve 30% APP + 3% MMT) ikercsigás extruderrel (*Labtech Scientific LTE 26-44*, LABTECH ENGINEERING CO. Samutprakarn, Thaiföld) előhomogenizáltuk a PLA-val, majd a granulált, égésgátló extrudátumból állítottuk elő a fóliákat.

Az önerősített kompozit gyártásához szükséges feldolgozási ablakot – a PLA szál olvadáspontja (174°C) alatt – elsősorban a mátrixanyag hőmérsékletfüggő folyóképessége határozta meg. (Differenciális pásztázó kalorimetriás vizsgálatok szerint, a mátrixfóliák égésgátló formában is teljes mértékben amorfnek bizonyultak.) A 140°C-os hőmérsékletet találtuk a legalkalmasabbnak az önerősített kompozit gyártásra.

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

**Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Polimertechnika Tanszék

***MTA–BME Kompozittechnológiai Kutatócsoport

11 réteg $65 \pm 5 \mu\text{m}$ vastag mátrix fóliát és 10 PLA szál réteget $0/90^\circ$ „cross-ply” elrendezésben tekerceslés segítségével rögzítettünk egy $300 \times 300 \text{ mm}$ méretű, teflonbevonatú alumínium maglemezhez. A rétegeket *Schwabenthan Polystat 300 S* (SCHWABENTHAN-MASCHINEN GMBH & CO. KG., Berlin, Németország) laboratóriumi présgépnél 140°C -on 3 percig történő hőntartással, majd $5,26 \text{ MPa}$ présnyomással szintén 3 percig (végül nyomás alatt 45°C -ig visszahűtve) konszolidáltuk. Ily módon $2,2 \pm 0,15 \text{ mm}$ vastag és $52,5 \pm 2,5\%$ névleges erősítő-tartalmú önerősített PLA kompozit lapokat (PLA-SRC) készítettünk. Az adalékmentes és égésgátolt (22 és 33%) mátrixrétegek felhasználásával a kompozitok össztömegére vetítve rendre 0 (PLA-SRC), 9,9 (PLA-SRC_FR10) és 15,8% (PLA-SRC_FR16) égésgátoló tartalmú kompozitokat állítottunk elő.

2.3. Vizsgáló módszerek

2.3.1. Morfológiai vizsgálat

A kompozitok konszolidáltságát gyantába ágyazott próbatetek keresztmetszeti csiszolatáról készített optikai mikroszkópi (*Olympus BX 51M*, OLYMPUS Co., Tokyo, Japan) képekkel minősítettük.

2.3.2. Éghetőségi vizsgálatok:

Oxigénindex mérés: azt a minimális oxigéntartalmat határoztuk meg szabványos sebességgel áramló oxigén-nitrogén gázelegy térfogatszázalékában kifejezve, amelyben – előírt vizsgálati körülmények között – az anyag meggyullad és égése fennmarad.

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

Mass loss típusú cone kaloriméteres vizsgálat: 50 kW/m^2 -es hőfluxus és szikragyújtás alkalmazása mellett hasonlítottuk össze az előállított kompozit minták gyulladási idejét, az égésük során kibocsátott hőmennyiségeket, valamint az égési maradékokat.

2.3.3. Mechanikai vizsgálatok:

Szakítóvizsgálat: a kész kompozit lapokból 20 mm széles szakító próbateteket alakítottunk ki, s azok szakító jellemzőit *Zwick Z020* típusú univerzális szakítógépen (ZWICK GMBH & Co.

KG, Ulm, Németország), 50 mm/perc szakítósebességgel, 70 mm befogási hossz esetén határoztuk meg.

Ejtősúlyos vizsgálat: $70 \times 70 \text{ mm}$ méretű kompozit lapok ütészállóságát *Ceast Fractovis 7685* típusú ejtősúlyos berendezés (CEAST, INSTRON LTD., High Wycombe, Egyesült Királyság) segítségével jellemeztük a következő mérési paraméterek mellett: dárda átmérője 20 mm , dárda tömege $23,62 \text{ kg}$, maximális energia 450 J , alátámasztás átmérője 40 mm , ejtési magasság 1 m . A vizsgálati eredményekből a perforációs energia (E_p [J/mm]) és duktilitási index (D_r [%]) értékeket számítottunk.

$$E_p = \frac{E_{\max}}{h} \left[\frac{\text{J}}{\text{mm}} \right] \quad (1)$$

$$D_r = \frac{E_{\max} - E_{F_{\max}}}{E_{\max}} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (2)$$

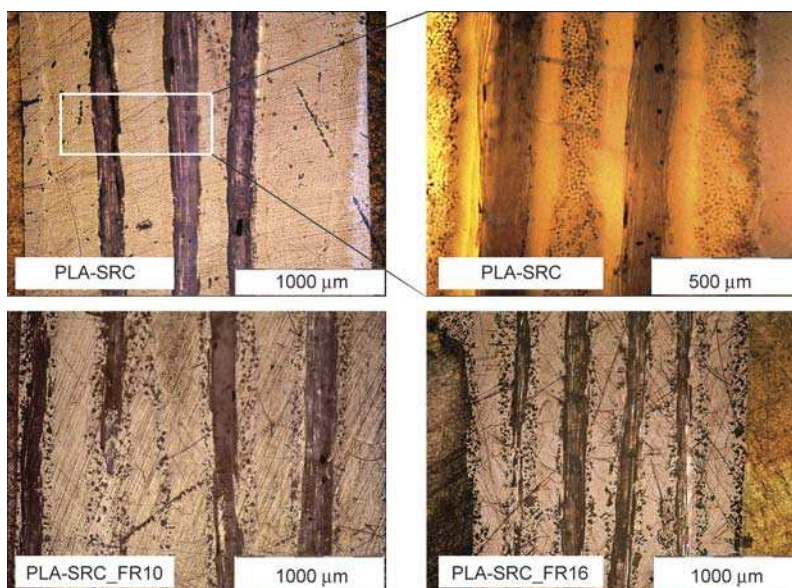
ahol E_{\max} a teljes törés energiája, J ; h a próbatest vastagsága, mm ; $E_{F_{\max}}$ energia az erő maximumánál, J .

A mechanikai vizsgálatokat szobahőmérsékleten, legalább 6 párhuzamos mintán végeztünk.

3. Kísérleti eredmények és értékelésük

3.1. Égésgátolt önerősített politejsav kompozitok morfológiája

Optikai mikroszkóppal vizsgáltuk az előállított önerősített kompozitok morfológiáját. Az erősítő szálak minden esetben összefüggő, jól azonosítható és a mátrixszal egybeépült fázist alkotnak (1. ábra). Az adalékmentes és égésgátolt kompozitok esetében egyaránt jól konszolidált szerkezet figyelhető meg, amit sűrűségmérések eredményei is alátámasztottak.



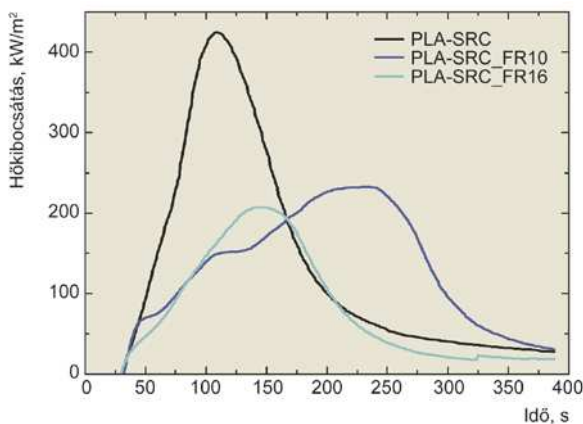
1. ábra. Adalékmentes és égésgátolt önerősített PLA kompozitok keresztmetszetéről készített optikai mikroszkópos képek

3.2. Égés gátolt öErősített politejsav kompozitok éghetőségi jellemzői

Az önerősített PLA kompozitok éghetőségi UL94 éghetőségi teszt, oxigénindex mérés, illetve mass loss típusú cone kaloriméter segítségével vizsgáltuk. A kompozitok UL94 szabvány szerinti besorolását és oxigénindex értékeit (LOI) az 1. táblázat foglalja össze. Az adalékmentes önerősített PLA kompozit (PLA-SRC) nagyfokú éghetőségi jól mutatja alacsony oxigénindexe (23 tf%), továbbá hogy a horizontális UL94 teszt során (vízszintesen gyújtva) nagy lángterjedési sebességgel ($v_{\text{láng}} = 43 \text{ mm/perc}$), valamint lángoló olvadékcseppek kíséretében befogásig ég – csupán a legrosszabb (HB) éghetőségi kategóriába sorolható.

Ezzel szemben, a kompozit összetömegére vetített 10% APP alapú égés gátoló adalék elegendőnek bizonyult ahhoz, hogy az önerősített PLA kompozit (PLA-SRC_FR10) oxigénindexe 30 tf%-ra növekedjen, továbbá hogy a próbatestek – horizontális és vertikális befogás esetén egyaránt – gyújtás után néhány másodperccel kialudjanak. Mivel azonban továbbra is kialakultak lángoló olvadékcseppek (amelyek a minta alatt elhelyezett vattát begyűjtötték), a PLA-SRC_FR10 jelű kompozit UL94 szerinti éghetőségi besorolása V-2-nek adódott. A 16% égés gátlót tartalmazó önerősített PLA próbatestek önkiló viselkedést mutattak és a csöpögésük is megszűnt. A PLA-SRC_FR16 kompozit teljesíteni tudja az UL-94 teszt szerinti legszigorúbb éghetőségi kategória (V-0) kritériumait, továbbá oxigénindexe eléri a 34 tf%-ot.

A kompozitok mass loss kaloriméterrel mért hőkibocsátási görbéit a 2. ábrán hasonlítottuk össze, a vizsgálat során nyert további éghetőségi jellemzőket pedig a 2. táblázat tartalmazza. A három vizsgált önerősített



2. ábra. Adalékmentes és égés gátolt önerősített PLA kompozitok hőkibocsátási görbéi

1. táblázat.

Adalékmentes és égés gátolt önerősített PLA kompozitok UL94 besorolása és oxigénindex értékei

		PLA-SRC	PLA-SRC_FR10	PLA-SRC_FR16
UL94	besorolás	HB	V-2	V-0
	$v_{\text{láng}}$, mm/perc	43,5	–	–
Oxigénindex	LOI, tf%	23	30	34

2. táblázat.

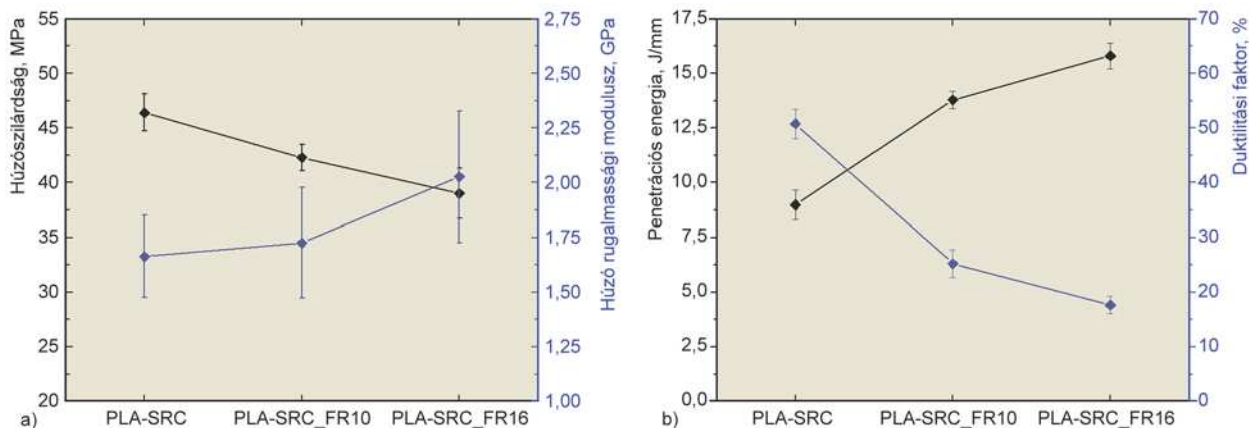
Adalékmentes és égés gátolt önerősített PLA kompozitok mass loss kaloriméteres vizsgálat során nyert éghetőségi jellemzői

	PLA-SRC	PLA-SRC_FR10	PLA-SRC_FR16
Meggyulladási idő, s	20	18	19
Hőkibocsátási maximum, kW/m²	425	233	207
Teljes hőkibocsátás, MJ/m²	49,5	47,8	29,4
Égési maradék, %	1,3	4,85	16,5

kompozit gyulladásáig közel azonos idő telt el, ugyanakkor megállapítható, hogy a referencia önerősített PLA kompozit (PLA-SRC) hőkibocsátási maximuma mintegy felére csökkent, amikor égés gátolt mátrixrétegeket alkalmaztunk (PLA-SRC_FR10 és PLA-SRC_FR16). Az égés során kibocsátott teljes hőmennyiség csupán 16% égés gátoló tartalom mellett mérséklődött számottevően (40%-kal), s ezzel összefüggésben jelentős mennyiségű szén maradék (16,5%) szintén csak a PLA-SRC_FR16 jelű minta égése során maradt vissza (2. táblázat). Korábbi megfigyeléseink szerint, a hő hatására zsugorodni képes, nyújtott polimer szálak számottevő szerepet játszhatnak a felhabosodó adalékrendszer égés gátolási mechanizmusában [2–4]. A 10, illetve 16% FR tartalmú kompozitok égési viselkedésében erre utaló jelet nem tapasztaltunk.

3.3. Égés gátolt öErősített politejsav kompozitok mechanikai tulajdonságai

Az önerősített PLA kompozitok mechanikai tulajdonságait és az alkalmazott égés gátoló adalékok hatását húzó- és ejtősúlyos vizsgálatokkal jellemeztük. A kompozitok húzószilárdság, húzó rugalmassági modulusz, perforációs energia és duktilitási faktor értékeit a 3. ábra mutatja. Az önerősített PLA kompozitok húzószilárdsága (3a. ábra) az égés gátoló tartalom függvényében csökken, de a hatékonyan égés gátolt PLA-SRC_FR16 esetén kapott ~40 MPa-os érték műszaki célokra megfelelőnek tekinthető. (Megjegyzendő, hogy az erősítő rétegek 0/90° „cross-ply” elrendezése miatt a nyújtott PLA szálaknak csupán 50%-a – azaz kb. 26% szál – viselte a terhelést.) Az égés gátoló adalékok ugyanakkor – a töltőanyagokhoz hasonló hatást kifejtve – növelték a kompozitok merevségét. Töltőanyag-szerű hatással nem magyarázható azon-



3. ábra. Adalékmentes és égésgátolt önerősített PLA kompozitok a) húzószilárdság és húzó rugalmassági modulusz, valamint b) perforációs energia és duktilitási faktor értékei

ban, hogy a PLA kompozitok perforációs energiával jellemzett ütészállósága jelentős mértékben nőtt az égésgátoló tartalmuk függvényében (3b. ábra). Mivel a tönkremenetekhez tartozó duktilitási faktorok rendre csökkentek, arra következtettünk, hogy az ütészállóság növekedése esetünkben nem a plasztikus deformációs képesség növekedésének, hanem a szál-mátrix közötti adhéziós kapcsolat felszakadásának (elválás) – mint igen jelentős energiaelnyelő folyamatnak – lehet a következménye. Feltételezéseink szerint, az égésgátolt mátrixrétegek feldolgozási hőmérsékleten (140°C) mért nagyobb folyóképessége miatt az égésgátolt kompozitok esetében azonos gyártási paraméterek mellett nagyobb felületeken alakulhatott ki adhéziós kapcsolat a szál- és a mátrixrétegek között, amelynek következtében a dinamikus törést kísérő határfelület elválása szintén nagyobb energiaelnyeléssel járt. A szobahőmérsékleten üveges állapotú erősitetlen PLA ütészállósága megközelítőleg 1 J/mm-es perforációs energiával jellemezhető, amelyhez viszonyítva a hatékonyan égésgátolt, önerősített PLA kompozit esetében mért 16 J/mm-t meghaladó perforációs energia érték az ütészállóság igen jelentős mértékű javulását jelzi.

4. Összefoglalás

Olyan egyszerű termomechanikai módszerekkel újrahasznosítható, hulladékká válás után pedig biológiailag lebomló önerősített politejsav kompozitot fejlesztettünk ki, amely kiváló mechanikai tulajdonságok (szakitószilárdság 40 MPa, húzó rugalmasság modulusz 2 GPa, perforációs energia 16 J/mm) mellett jelentősen csökkentett éghetőséggel (UL94: V-0 besorolás, LOI = 34 tf%, 50%-os hőkibocsátási maximum csökkenés) jellemezhető. Az önerősítés nyújtotta lehetőségek kihasználásával kiváló ütészállóságú PLA kompozitok készíthetők égésgátolt

formában is, ami műszaki célú felhasználás esetén nagy jelentőségű lehet.

A kutatást az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (NN 82426 és K 105257), az Európai Unió Hetedik Keretprogramjának (FP7/2007-2013) Clean Sky JTI 298090 szerződészámu alprojektje és az NFÜ EU_BONUS_12-1-2012-0026-os azonosítójú szerződése támogatta. A kutatás szakmai tartalma kapcsolódik az Új Széchenyi Terv „Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen” (TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002) és az „Új tehetséggondozó programok és kutatások a Műegyetem tudományos műhelyeiben” (TÁMOP-4.2.2.B-10/1-2010-0009.) című projektek szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. Bocz Katalin köszöni a SUZUKI FOUNDATION és a SUZUKI COMPANY által nyújtott kutatási támogatást.

Irodalomjegyzék

- [1] Kmetty, Á.; Bárány, T.; Karger-Kocsis, J.: Self-reinforced polymeric materials: A review, *Progress in Polymer Science*, 35, 1288–1310 (2010).
- [2] Bocz, K.; Toldy, A.; Kmetty, Á.; Bárány, T.; Igricz, T.; Marosi, Gy.: Development of flame retarded self-reinforced composite from automotive shredder plastic waste, *Polymer Degradation and Stability*, 97, 221–227 (2012).
- [3] Bocz, K.; Bárány, T.; Toldy, A.; Bodzay, B.; Csontos, 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, 79–86 (2013).
- [4] Bocz, K.; Igricz, T.; Domonkos M.; Bárány, T.; Marosi Gy.: Self-extinguishing polypoppropylene with a mass fraction of 9% intumescent additive II – Influence of highly oriented fibres, *Polymer Degradation and Stability* in press (2013).