



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
SZERVES KÉMIA ÉS TECHNOLÓGIA TANSZÉK
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA

Súlycsökkentett politejsav kompozitok kifejlesztése és értéknövelő módosítása

Tézisfüzet

Szerző: Vadas Dániel

Témavezető: Dr. Bordácsné Bocz Katalin, tudományos munkatárs

Konzulens: Dr. Marosi György, egyetemi tanár

FirePharma Kutatócsoport
Szerves Kémia és Technológia Tanszék

Budapest
2021

1 BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK

Ahogy a társadalom és a döntéshozók környezettudatossága évről évre növekszik, a *fenntartható fejlődés* és a *körforgásos gazdaság* terminus technicusok egyre divatosabb kifejezéseként ivódnak bele a köznyelvbe. Szerencsére akadémiai és ipari részről már évtizedek óta folynak kutatások a hatékony, kis környezeti terhelésű alapanyagok és gyártási módszerek kifejlesztésére. Az olcsó, kevés energiával előállítható, tartós polimerek és kompozitjaik évről évre növelik az emberiség életszínvonalát és mérséklék az energiafogyasztást – többek közt az élelmiszerbiztonságban, szállító-, jármű- illetve építőiparban betöltött szerepüknek köszönhetően. Az újrahasznosítás megkönnyítése érdekében folyik az önerősített kompozitok fejlesztése, melyekben az erősítő szálak és az azokat beágyazó mátrix ugyanabból a polimer típusból készül. Így a hagyományos (üveg- bazalt- vagy szénszállal erősített) kompozitoknál jóval könnyebbek, ráadásul anyagukban újrafeldolgozhatók, mivel nem kell az erősítőszálakat elválasztani a mátrixtól. Súlycsökkentést a polimer alapanyag habosításával is elérhetünk, ilyenkor a termék akár 90-97%-át levegővel teli pórusok adják. A polimer habok hőszigetelésként az előállításukhoz használt energia több mint 140-szeresét takarítják meg, csomagolásként pedig náluk több nagyságrenddel értékesebb termékeket védhetnek a tönkremeneteltől.

Sajnos a műanyagok előnyös tulajdonságai (olcsók, egyszerű előállítani, tartósak és könnyűek) egyben lehetőséget adnak súlyos környezeti károk előidézésére is. Ennek hírhedt példái az öt óceáni hulladéksziget, melynek 98%-a az Észak-Amerikán és az EU-n kívüli alacsony jövedelmű országok problematikus (vagy nem létező) hulladékkezelési gyakorlatának következménye [1]. Bár ez elsődlegesen hulladékgazdálkodási kérdés, az elmúlt évtizedben egyre nagyobb figyelem irányult a biológiai úton lebomló polimerekre is. Ezek közül a legnagyobb mennyiségben a politejsavat (PLA) gyártják, mely ráadásul megújuló forrásból származik.

Kutatásom célja olyan kompozit rendszerek fejlesztése volt, melyek kisebb sűrűségük révén a jövőben környezetbarát alternatívát nyújthatnak a terméktervezők számára, így megadva a lehetőséget a jelenleg használt megoldások és alapanyagok kiváltására. Célul tűztem ki a PLA értéknövelő módosítását, amely a polietilén-tereftaláthoz (PET) hasonló tulajdonságú intenzíven kutatott, ígéretes alapanyag. Nagy szakítószilárdsága és modulusa mellett azonban kis szakadási nyúlás és rossz ütésállóság jellemzi, így ezen tulajdonságok javítása elengedhetetlen. Önerősített kompozitok és nagy porozitású habok kifejlesztése ezen a hátrányok kiküszöbölésével kecsegtet, miközben a súlycsökkentési célkitűzések is megvalósíthatóak. A PLA viszonylag kis ömledékszilárdsága és lassú kristályosodása a habosíthatóságot befolyásolja negatívan, így ezeket a jellemzőket is korrigálni kell. Emellett a habosított PLA még az alapanyagnál is gyúlékonyabb, tehát egy biztonságos termék előállításához szükség van egy megfelelő égésgátló adalékrendszerre. Mivel a szakirodalom alapján égésgátolt PLA habokat még nem gyártottak folyamatos (extrúziós) technológiával, a megvalósítás módja bővelkedik megválaszolandó kérdésekben.

Fontos, hogy az életciklusának végén járó termék alapanyagára is értékes erőforrásként tekintsünk, ezért a biopolimer termékek újrafeldolgozása is a fejlesztés kérdéskörébe tartozik. Önerősítéses kompozitok gyártásánál ezt már a tervezés során figyelembe veszik (*design for recycling*), a PLA esetében a legfőbb kihívás a sorozatos melegalakítási lépések (extrúzió, fröccsöntés) során bekövetkező hidrolitikus degradáció megakadályozása. Mivel az önerősített kompozitok erősítő- és mátrixanyaga is hasonló (vagy azonos) polimerből készül, ezek olvadási

¹ J. R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T. R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, K. L. Law: *Plastic waste inputs from land into the ocean*. Science, 347(6223), (2015) 768–771.

hőmérsékletei (T_m) között is kis különbség van (ún. feldolgozási ablak). Eszerint kell beállítani a gyártási paramétereket, hogy megfelelő szál-mátrix adhézió jöjjön létre, de a szálak ne veszítsenek erősítő funkciójukból. A feldolgozási ablakot bizonyos esetekben csak a szálak kristályos részarányának növelésével tudjuk szélesíteni, ezért a PLA szálak gyártása és utókristályosítása során létrejövő kristályszerkezet döntően befolyásolja a végtermék tulajdonságait.

Doktori munkám során csökkentett súlyú biopolimer kompozit rendszerek előállítását, vizsgálatát, illetve alkalmazásorientált továbbfejlesztését végeztem, a kutatómunka során szintetikus, technológiai, analitikai és módszertani fejlesztésekre is szükség volt. A téma aktualitását az adja, hogy a termékek tömegének – így a felhasznált alapanyag mennyiségének – csökkentése számos iparág fenntarthatóságának egyik legkézenfekvőbb fejlődési iránya. Kompozitok létrehozásakor a különféle alapanyagok előnyös tulajdonságait ötvözzük; az összetétel és a szerkezet megfelelő megválasztásával nagy hozzáadott értékű termékek állíthatók elő. Az önerősített kompozitok és a polimer habok egyaránt megfelelnek ezeknek a szempontoknak, kutatómunkám célja tehát csökkentett súlyú (önerősített vagy habosított) heterogén rendszerek funkcionális jellemzőinek javítása az összetétel, illetve a szerkezet célzott módosításával, továbbá gyártástechnológiájuk továbbfejlesztése, valamint széleskörű jellemzése volt.

2 SZAKIRODALMI HÁTTÉR

2.1 Szuperkritikus szén-dioxiddal segített extrúziós habosítás

Fizikai habosítás során nyomás alatt gázokat vagy folyadékokat (pl. nitrogén, pentán, hexán) keverünk habosítószerként a polimer ömledékbe, majd a nyomást csökkentve a gázok felszabadulnak az ömledéken belül, térfogatuk kiterjed, ezáltal idézve elő a polimer habosodását [2]. A széndioxidot (CO_2) is használják habosított polimer termékek előállítására, mivel nem reagál a polimerekkel, nem mérgező és nem is gyúlékony [3]. Extrúziós habosítás során az ömledéket általában nagy nyomáson és hőmérsékleten dolgozzák fel, ilyen körülmények között a CO_2 szuperkritikus állapotban van. A CO_2 kritikus nyomása 7.38 MPa, kritikus hőmérséklete pedig 31,1 °C, ha a feldolgozási paraméterek meghaladják ezeket az értékeket, a szuperkritikus CO_2 (sc- CO_2) diffúziós koefficiense és viszkozitása a gázokéhoz hasonló, sűrűsége és oldékonysága viszont inkább a folyadékokéhoz mérhető.

2.2 Természetes szálak hatása PLA habokban

A PLA két legjelentősebb hátrányos tulajdonsága a viszonylag kis hőállósága és a ridegsége. Ezek kiküszöbölésére gyakran társítják a PLA-t természetes szálakkal, amelyek erősítőanyagként járulhatnak hozzá a mechanikai tulajdonságok javulásához. Például Tábi és tsai. [4] bazalt szálak kiemelkedő gócképző hatását kihasználva tudtak magas HDT-vel jellemezhető, kristályos PLA-kompozitokat előállítani. Cellulóz mikro- és nanoszálakat nagy felületük, nagy rugalmassági modulusuk és nagy alaki tényezőjük miatt PLA habok lehetséges erősítő anyagaiként vizsgálták, elsősorban sc- CO_2 -dal segített szakaszos eljárással előállított

² A. Praller: *Foaming Plastics with Inert Gases*. *Kunststoffe*, 95(6) (2005) 96–99.

³ M. Sauceau, J. Fages, A. Common, C. Nikitine, E. Rodier: *New challenges in polymer foaming: A review of extrusion processes assisted by supercritical carbon dioxide*. *Progress in Polymer Science*, 36(6) (2011) 749–766.

⁴ Tábi T., Tamás P., Kovács J. G.: *Chopped basalt fibres: A new perspective in reinforcing poly(lactic acid) to produce injection moulded engineering composites from renewable and natural resources*. *Express Polymer Letters*, 7 (2013) 107–119.

habok esetében [5]. Ha természetes szálakat adunk egy könnyű habszerkezethez, akkor a mechanikai tulajdonságok más kívánatos tulajdonságokkal történő egyidejű javítása meglehetősen komplex feladat. Ennek oka, hogy a habok végső tulajdonságait számos tényező közvetlenül befolyásolja; beleértve a töltőanyag eloszlását a polimer mátrixban, a szálak orientációját, a porozitást, a cellaszerkezetet, az adhéziót, a töltőanyag és a polimer mátrix közötti kölcsönhatásokat, valamint az alkalmazott töltőanyag részarányát [6]. Ennek megfelelően Ding és tsai. azt találták, hogy a PLA biokompozit habok cellasűrűsége növekszik, míg expanziós arányuk csökken a cellulóz nanoszál tartalmuk növekedésével [7]. Cellulóz tartalmú, ugyanakkor nagy porozitású PLA habok extrúziós eljárással történő gyártására csak elvétve található utalás az irodalomban. A cellulóz szállal erősített PLA sc-CO₂-dal segített folyamatos üzemű habosítása a multifunkcionális adalék égésgátlásban betöltött kedvező szerepére tekintettel tudományos szempontokból is érdekes.

2.3 PLA habok égésgátlása

Napjainkban a magas fejlettségű technika a polimerektől nemcsak kiváló mechanikai tulajdonságokat, hanem fokozott biztonságot is követel. A tűzbiztonság garantálása alapvetően fontos a polimer termékek előnyeinek maximális kihasználása szempontjából, különös tekintettel a műszaki jellemzőkre és a fenntarthatóságra [8]. A könnyen éghető polimerekből készült habok sokkal gyúlékonyabbak, mint alapanyagaik: a habcellák kiváló hőszigetelése miatt az égéshez szükséges magas lokális hőmérséklet a begyújtás után gyorsabban kialakul, és a mátrix anyaga sem vezeti el a hőt. A nagy porozitású habok fajlagos felülete nagy, ami szintén növeli az éghetőséget.

A szakirodalomban előszeretettel alkalmaznak felhabosodó égésgátlókat (*intumescent flame-retardant*, IFR) a tömbi PLA éghetőségének csökkentésére [9]. Az IFR rendszerek hatékonysága tovább növelhető, ha nanorészecskékkel, például montmorillonittal együtt alkalmazzák őket [10]. Továbbá a különféle megújuló forrású adalékok, mint például a cellulóz szenesedést segítő hatását is vizsgálták az IFR adalékok hatékonyságára.

Mindazonáltal a PLA habok égésgátlása egy speciális, új kutatási terület, ezért csak korlátozott számú irodalmi forrás létezik, amelyek ráadásul kizárólag a szakaszos habosítási technológiákkal foglalkoznak. Ezen úttörő kutatásokat Zhai és tsai. [11, 12] végezték, akik foszfortartalmú égésgátlóval, keményítővel és grafénnal adalékolt PLA habokat készítettek szilárd halmazállapotú habosítással. Az előállított habok cellaszerkezete nem egységes, amit a felhasznált égésgátló adalék gyenge göcképző képességével és a gyenge részecske-mátrix

⁵ Matuana L. M., Faruk O.: *Effect of gas saturation conditions on the expansion ratio of microcellular poly(lactic acid)/wood-flour composites*. Express Polymer Letters, 4, 621–631 (2010).

⁶ K. Oluwabunmi, N.A. D'Souza, W. Zhao, T.-Y. Choi T. Theyson: *Compostable, fully biobased foams using PLA and micro cellulose for zero energy buildings*. Scientific Reports, 10 (2020) 17771.

⁷ W. D. Ding, T. Kuboki, A. Wong, C. B. Park, M. Sain: *Rheology, thermal properties, and foaming behavior of high D-content polylactic acid/ cellulose nanofiber composites*. RSC Advances, 5 (2015) 91544–91557.

⁸ Q. de Hults, M. El Houssami: *A European framework to ensure fire safety in taller buildings*. 3rd International Symposium on Fire Safety of Facades, (2019)

⁹ G. Fontaine, S. Bourbigot: *Intumescent poly (lactic acid): a nonflammable material*. Journal of Applied Polymer Science, 127 (2013) 4967–4973.

¹⁰ S. Li, H. Yuan, T. Yu, W. Yuan, J. Ren: *Flame-retardancy and anti-dripping effects of intumescent flame retardant incorporating montmorillonite on poly (lactic acid)*. Polymers for Advanced Technologies, 20 (2009) 1114–1120.

¹¹ J. Wang, Q. Ren, W. Zheng, W. Zhai: *Improved Flame-Retardant Properties of Poly(lactic acid) Foams Using Starch as a Natural Charring Agent*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 53 (2014) 1422–1430.

¹² K. Wang, J. Wang, D. Zhao, W. Zhai: *Preparation of microcellular poly(lactic acid) composites foams with improved flame retardancy*. Journal of Cellular Plastics, 22 (2016) 1–19.

kölcsönhatásokkal magyaráznak. Ezért továbbra is kihívás a mikrocellás PLA habok előállításának égségátolt formában, lehetőleg az iparilag relevánsabb extrudálási technológia segítségével.

2.4 Önerősített polimer kompozitok

Az önerősített kompozitok (*self-reinforced composites*, SRCs) koncepciója a hőre lágyuló polimer szálak erősítő hatásán alapul egy azonos (vagy hasonló) kémiai összetételű izotróp hőre lágyuló mátrixanyagon belül. Tágabb értelemben mind az erősítő-, mind a mátrixanyag ugyanahhoz a polimercsaládhoz tartozik [13]. Az SRC rendszerek előnye, hogy a kémiaiailag hasonló komponensek között kiemelkedő adhézió érhető el [14]. A kompozitok egyszerű újrahasonosítását is ki kell emelni, mivel feltehetően a legjobban újrafeldolgozható lehetőséget jelentik, ha az egyszerű megolvasztással történő újrafeldolgozás a cél. Az önerősítés ígértes eszköz ütésálló és súlycsökkentett kompozitok előállítására biopolimerekből anélkül, hogy befolyásolnánk azok újrafeldolgozhatóságát vagy biológiai lebonthatóságát.

A szakirodalomban a PLA SRC-k megerősítését többnyire hagyományos szálgyártási technológiával, azaz szálhúzással állították elő [15]. A mikro- vagy nanoszálak PLA szövetékek előállításának népszerű gyártási módszerei az elektrosztatikus szálképzés (*electrospinning*, ES) és az olvadékfúvás (*melt-blowing*, MB). *Tsuji* és *tsai*. sztereokomplex ES nanoszálakat állítottak elő, amivel a T_m 222 °C-ra nőtt, a PLLA szálakkal szemben ($T_m=178$ °C) [16]. *Kurokawa* és *tsai*. átlátszó SRC-ket hoztak létre préselt PLLA fóliák és sztereokomplex ES PLA szálak felhasználásával 8 MPa nyomáson és 180 °C [17]. *Somord* és *tsai*. is az ES technikát használták SRC termékük PLA erősítőszálának előállítására [18]. *Kurokawa* és *Somord* is kihasználta a hőkezelés adta lehetőségeket, a termékek jellemzése a szárítási lépés (100 °C, 2 h [17]; illetve 50°C, etanol jelenlétében [18]) után történt meg. Míg *Somord* figyelmen kívül hagyta a hőkezelés közben végbemenő kristályosítás szerepét, *Kurokawa* megemlítette az utókristályosítás szerepét és WAXS vizsgálattal igazolta az ES-el gyártott szálak teljesen amorf állapotát. A kompozitok a PLA szálak forró kompaktálásával (165 °C, 6 MPa), 10–60 s préselési idővel készültek.

A közelmúltban nagysebességű elektrosztatikus szálképzési (*high-speed electrospinning*, HSES) technikát fejlesztettek ki a folyamat termelékenységének növelése érdekében [19]. Legjobb tudásunk szerint a HSES eljárást még nem alkalmazták PLA szálak előállítására, és MB PLA szálakat sem használtak SRC-k erősítő fázisaként. Döntő fontosságúnak találtam az erősítő szálak kristályos szerkezetének átfogó vizsgálatát, mivel a PLA különböző kristálymódosulatai vagy akár a sztereokomplex szerkezet is kulcsfontosságú tényezők lehetnek az önerősített PLA kompozitokban [17].

¹³ B. Alcock, T. Peijs: *Technology and Development of Self-Reinforced Polymer Composites*. In: A. Abe, H. H. Kausch, M. Möller, H. Pasch (Eds.) *Polymer Composites – Polyolefin Fractionation – Polymeric Peptidomimetics – Collagens*, Advances in Polymer Science, vol. 251 Springer, Berlin, Heidelberg (2011) 1–76.

¹⁴ C. Gao, L. Yu, H. Liu, L. Chen: *Development of self-reinforced polymer composites*. Progress in Polymer Science, 37(6) (2012) 767–780.

¹⁵ K. Bocz, M. Domonkos, T. Igricz, Á. Kmetty, T. Bárány, G. Marosi: *Flame retarded self-reinforced poly(lactic acid) composites of outstanding impact resistance*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 70 (2015) 27–34.

¹⁶ H. Tsuji, M. Nakano, M. Hashimoto, K. Takashima, S. Katsura, A. Mizuno: *Electrospinning of poly(lactic acid) stereocomplex nanofibers*. Biomacromolecules, 7(12) (2006) 3316–3320.

¹⁷ N. Kurokawa, A. Hotta: *Thermomechanical properties of highly transparent self-reinforced polylactide composites with electrospun stereocomplex polylactide nanofibers*. Polymer, 153 (2018) 214–222.

¹⁸ K. Somord, O. Suwantong, N. Tawichai, T. Peijs, N. Soykeabkaew: *Self-reinforced poly(lactic acid) nanocomposites of high toughness*. Polymer, 103 (2016) 347–352.

¹⁹ Z. K. Nagy, A. Balogh, B. Démuth, et al.: *High speed electrospinning for scaled-up production of amorphous solid dispersion of itraconazole*. International Journal of Pharmaceutics, 480 (2015) 137–142.

3 MÓDSZEREK

3.1 Minták előállításához használt berendezések

Alapanyagok bekeverése

Labtech Scientific LTE 26-44 moduláris ikercsigás extruder (26 mm csigaátmérő, L/D=44).

PLA szuperkritikus CO₂-al segített extrúziós habosítása természetes szálakkal

Rheoscam, SCAMEX egycsigás extruder (30 mm csigaátmérő, L/D=35) Teledyne Isco 260D pumpával.

Égégátolt PLA szuperkritikus CO₂-al segített extrúziós habosítása

Collin Teach-Line ZK 25T típusú, együttforgó ikercsigás extruder 25 mm csigaátmérő, L/D=24) Teledyne Isco 260D pumpával.

Ömledékfúvás (*melt-blowing*, MB)

Quick Extruder QE TS16 02/2016A típusú ikercsigás gyógyszeripari extruder (L/D arány: 25).

Nagysebességű elektrosztatikus szálképzés (*high-speed electrospinning*, HSES)

A Quick2000 Ltd. HSES berendezés: rozsdamentes acél szórófej, 330 µm átmérőjű lyukakkal, nagysebességű motorhoz, nagyfeszültségű táphoz (45 kV) és perisztaltikus pumpához csatlakoztatva.

Utókristályosítás (hőmérséklet-indukált)

A PLA szöveteket hagyományos szárítószekrényekbe helyezve 85 °C-on hőkezeltet azokat, a minta hőmérsékletét egy termoelemmel és digitális multiméterrel folyamatosan mérve.

Utókristályosítás (oldószer-indukált)

A PLA szöveteket egy 99.5%-os tisztaságú etanol tartalmazó, fedett Petri csészébe helyeztem. Az oldószert a kísérleteket megelőzően 40°C-on temperáltam.

Préselés

Collin GmbH Teach-Line Platen Press 200E hidraulikus prés négyzet alakú présszerszámmal felszerelve.

3.2 Vizsgálati módszerek

Reológia

TA Instruments AR 2000 típusú rotációs reométer, 25 mm átmérőjű mérőfej, lap-lap elrendezés.

Pásztázó elektronmikroszkópia (*scanning electron microscopy*, SEM)

JEOL JSM-6380 LA típusú berendezés energiadisziperzív (EDS) detektorral.

Porozitás meghatározása

A habok porozitását és expanziós arányát víz piknometriával (Archimedes method) határoztam meg.

Differenciális pásztázó kalorimetria – habok, MB szálak

TA Instruments Q2000 típusú DSC (*differential scanning calorimetry*) berendezés.

Differenciális pásztázó kalorimetria – HSES szálak

Mettler Toledo DSC3+ típusú berendezés

Modulált differenciális pásztázó kalorimetria (MDSC)

Mettler Toledo DSC3+ típusú berendezés TOPEM® módban.

Termogravimetriai analízis (TGA)

TA Instruments Q5000 típusú berendezés.

UL-94 éghetőségi vizsgálatok

A vizsgálatokat az ASTM D 635 és ASTM D 3801 szabványok szerint végeztem.

Oxigénindex meghatározása (*limiting oxygen index, LOI*)

Az ASTM D 2863 szabvány szerint.

Pyrolysis combustion flow calorimetry, PCFC)

Fire Testing Technology FAA Micro Calorimeter, a ASTM D-7309 szabvány szerint.

Fourier transzformációs infravörös spektrometria (FTIR)

Bruker Tensor 37 típusú FTIR spektrométer 4 cm^{-1} felbontású DTGS detektorral.

Röntgen diffrakció (XRD)

PANalytical X'pert Pro MDP diffraktométer, Cu-K α sugárzást (1.541 Å) és Ni filtert felhasználva, 30 mA áramerősség, 40 kV feszültség. A mintákat Si lapokra helyeztem és 4° és 44° 2θ szögek közt vizsgáltam.

Raman mikro-spektroszkópia

Horiba Jobin-Yvon LabRAM rendszer Olympus BX41 típusú optikai mikroszkóppal és 532 nm frekvenciájú kettős Nd-YAG lézer sugárforrással.

Lokális termomechanikus analízis (LTMA)

TA Instruments μ TA 2990 Micro-Thermal Analyzer termikus mérőfejjel.

Nyomóvizsgálatok

TA Instruments AR2000 típusú reométer lap-lap elrendezéssel.

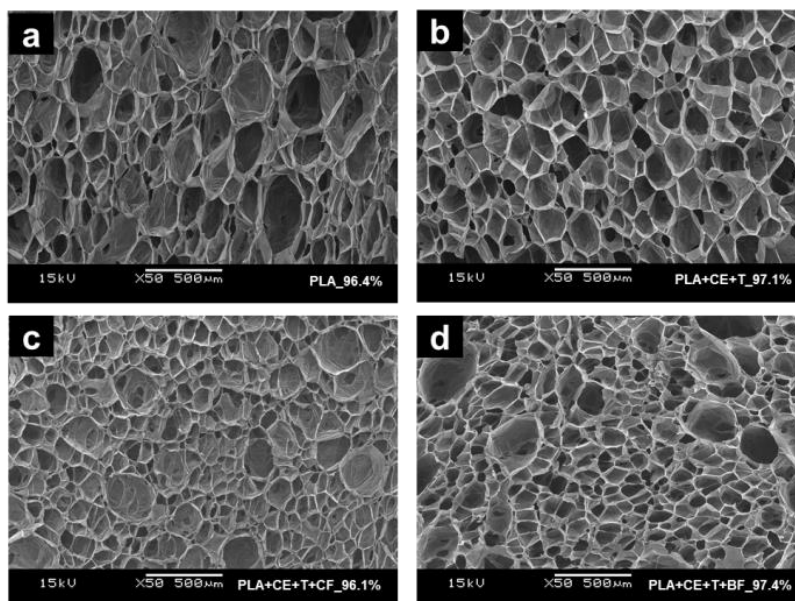
Szakítóvizsgálatok

ZWICK Z005 univerzális berendezés 20 N és 5 kN méréshatárú mérőcellákkal.

4 EREDMÉNYEK

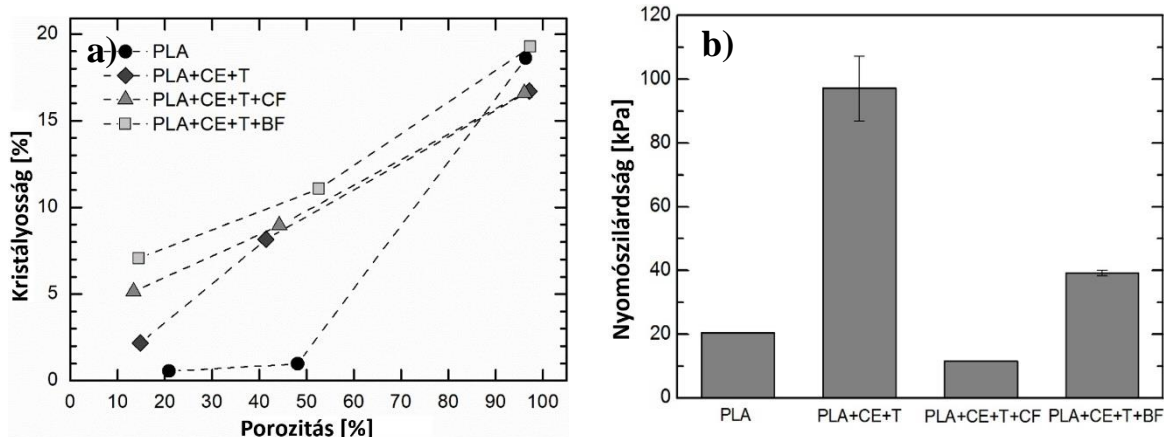
4.1 Biokompozit PLA habok folyamatos előállítás és jellemzése

A kutatás során természetes szálakat tartalmazó PLA habokat, mint a kőolaj-alapú habok ígéretes helyettesítőit vizsgáltuk. Nagy porozitású, mikrocellás biokompozit habokat (1. ábra) állítottunk elő folyamatos, sc-CO₂-dal segített extrúziós eljárással, mely könnyen méretnövelhető ipari léptékre. Az egységes, nagy cellasűrűségű habszerkezet elérése érdekében epoxi-funkcionalizált lánchossznövelőt (*chain extender*, CE) és talkumot alkalmaztunk. Vizsgáltuk a cellulóz- és bazaltszálak hatását a PLA habok morfológiájára és mechanikai tulajdonságaira.



1. ábra: Nagymértékben expandált ($V_f > 95\%$) PLA habok SEM felvételei.

Megállapítottuk, hogy 5 tömeg% cellulóz- vagy bazaltszál hozzáadása alacsonyabb feldolgozási hőmérsékleten teszi lehetővé a PLA habosítását (2. ábra a). A szakirodalommal összhangban a természetes szálak növelték az ömledékviszkozitást és elősegítették a heterogén göcképződést. Ennek eredményeként olyan kompozit habszerkezetek nyerhetők, amelyeknek kisebb cellaátmérője és porozitása meghaladja a 95%-ot. Azonban a szálak eloszlása és a gyenge szál-mátrix adhézió miatt a száltartalmú habokban szélesebb cellaátmérő-eloszlást tapasztaltunk, illetve megnövekedett a nyílt cellák aránya a szálmentes (csak CE-t és talkumot tartalmazó) habhoz képest (1. ábra). A cellulóz esetében feltételezhető, hogy a megnövekedett viszkozitás és ezáltal a makromolekulák mobilitásának akadályozása csökkentette a kristályosodást. A bazaltszálak a PLA haboknál nagyobb nyomószilárdságot biztosítanak, így erősítésként is szolgálhatnak (2. ábra b). A legjobb mechanikai jellemzőket azonban természetes szálak nélkül, csak a CE és a talkum alkalmazásával értük el, ennek a habnak a nyomószilárdsága eléri a 100 kPa-t. Úgy gondoljuk, hogy további kémiai vagy fizikai értéknövelő módosításokkal – mint például a szálerősítés és az égésgátlás – a PLA habok piaci térnyerése elősegíthető akár a műszaki alkalmazások területén is. A multifunkcionális cellulóz felhabosodó égésgátló adalékrendszerekkel kombinálva szénésítő hatásuknak köszönhetően nemcsak az erősítő fázis szerepét tölthetik be PLA habokban, hanem a termék tűzbiztonságát növelő adalékként is működhetnek.

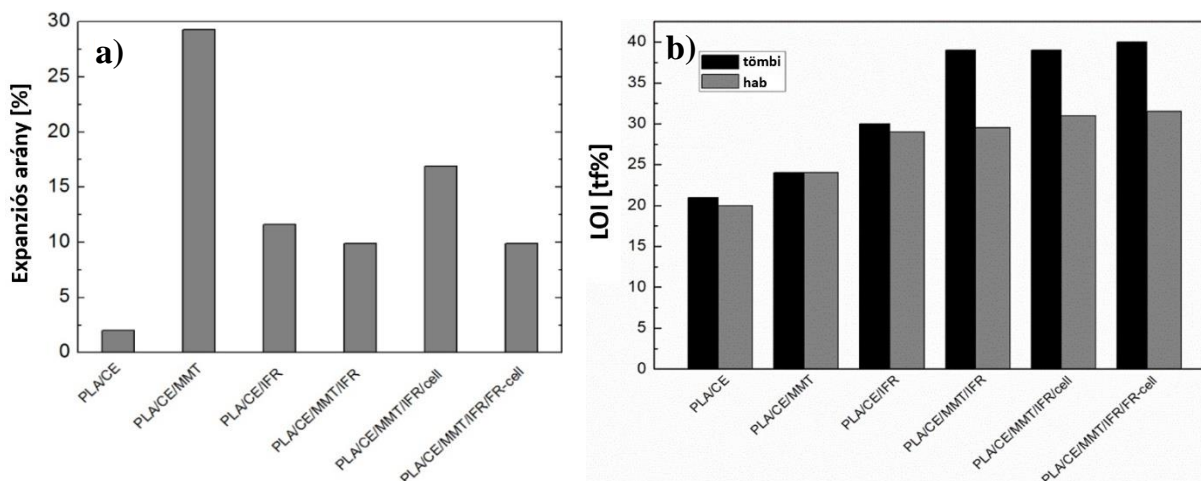


2. ábra: a) szerszámhőmérséklet hatása a PLA habok porozítására 8% CO₂-al b) nagymértékben expandált ($V_f > 95\%$) PLA habok nyomószilárdsága

Kapcsolódó publikációk: I, VI, XVI

4.2 Égésátolt PLA habok kifejlesztése

Ebben a munkaszakaszban égésátolt (*flame retarded*, FR) mikrocellás PLA habokat állítottunk elő sikeresen sc-CO₂-al segített extrúziós habosítási technológiával. A gyártás során az ömledékszilárdság javítására CE-t alkalmaztunk, illetve göcképzőként montmorillonitot (MMT) használtunk a jobb habképződés érdekében és potenciális FR-szinergistaként. Annak ellenére, hogy a polimer habok gyúlékonyabbak, mint a tömör alapanyaguk, jelentős égésátoló hatást értünk el ammónium-polifoszfát (APP) alapú felhabosodó égésátoló (*intumescent flame-retardant*, IFR) adalék habszerkezetbe építésével. Az IFR hatékonyságát fokoztuk FR-kezelt cellulózzsalakkal, ami észrevehetően növelte a habok szenesedését, amint azt a termogravimetriai analízis (TGA) eredményei és a *pyrolysis combustion flow calorimetry* (PCFC) mérések mutatták.



3. ábra: a) Referencia és égésátolt PLA habok expanziós aránya b) Tömbi és habosított minták LOI értékei

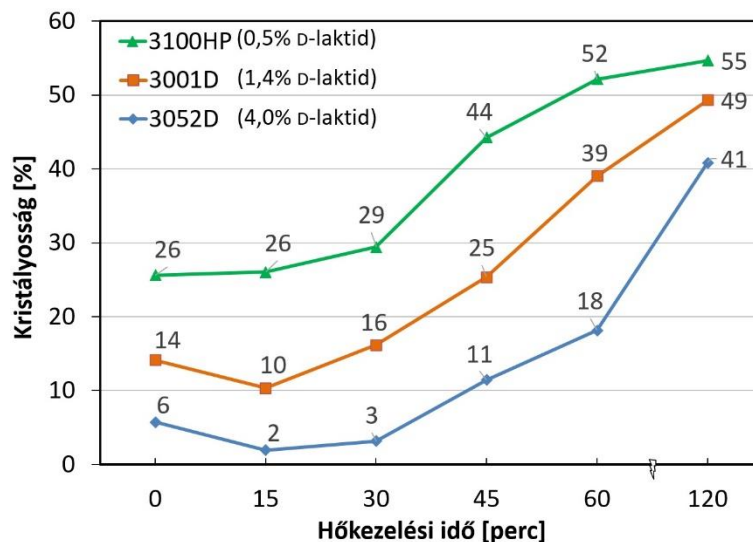
A sc-CO₂-al segített extrúzió kis sűrűségű habokat eredményezett, amelyek porozítása még viszonylag nagy égésátoló-tartalom (15,0% APP, 1,5% MMT, 3,0% cellulóz) esetén is meghaladta a 90%-ot, expanziós arányuk 10-20 körül adódott (3. ábra a) a töltőanyag-mátrix kompatibilitástól függően. Az FR cellulózt és IFR-t is tartalmazó minta maximális fajlagos hőkibocsátását 40%-al csökkentettük, miközben UL94 V-0 besorolást és 31,5 tf% LOI értéket értünk el (3. ábra b). A habok kristályossági foka elérte a 19%-ot, amely a stabilabb α

módosulatból állt, jelezve az alkalmazott bioalapú elszesenedő komponens göcképző hatását. Az előállított FR biokompozit habok alkalmazási lehetőségei között a párnázóanyagon kívül a nagyobb hozzáadott értékű elektronikai vagy közlekedési iparágak különféle termékeit is megtalálhatjuk. A SEM képek azt mutatták, hogy a hatékonyan égésgátolt PLA habok cellaszerkezete egységes, jellemző cellaátmérőjük 100-150 μm . Megállapítottuk, hogy az FR részecskék nagy része cellafalak találkozásánál látható, ami kulcsfontosságú az expandálhatóságot és a szesenedő hatást tekintve. Ebből a szempontból az extrúziós habosítást kedvezőbbnek találtuk a szakaszos technológiákhoz képest, mivel a komponensek folyamatos keverése és a habképzés során alkalmazott magasabb hőmérséklet lehetővé teszi a részecskék számára, hogy a cellanövekedéssel egyidejűleg a polimer ömledékben rendeződjenek. Ennek eredményeként a vékony sejtfaalak mentén (a töltőanyag-mátrix határfelületeken) kevesebb hibahely képződik, így kevesebb nyílt cella és nagyobb expanziós arány érhető el. Az égésgátó tulajdonságokat tekintve több polimer áll rendelkezésre a jól beágyazott FR adalékok számára, amelyek a sejtfaal kötéseiben találhatóak, és ezáltal fokozott szesenedés, illetve jobb égésgátó hatás biztosítható.

Kapcsolódó publikációk: II, VII, XVII, XXIII, XXIV, XXV, XXVI

4.3 Ömledékfúvással gyártott PLA szálak felhasználása önerősített PLA kompozitok előállítására

Ebben a tanulmányban bemutatom az egykomponensű mikroszálás PLA szövedékek gyártási módszerét oldószermentes olvadékfúvási technikával, különös tekintettel a D-laktid-tartalomnak és a hőkezelésnek az előállított PLA szálak morfológiai, termikus és mechanikai tulajdonságaira gyakorolt hatásaira. A kapott nemszőtt szövedékeket forró kompaktálással önerősített PLA kompozitokká alakítottuk, ezek tulajdonságait is részletesen jellemeztük.



4. ábra: PLA szálak kristályossága a hőkezelési idő függvényében

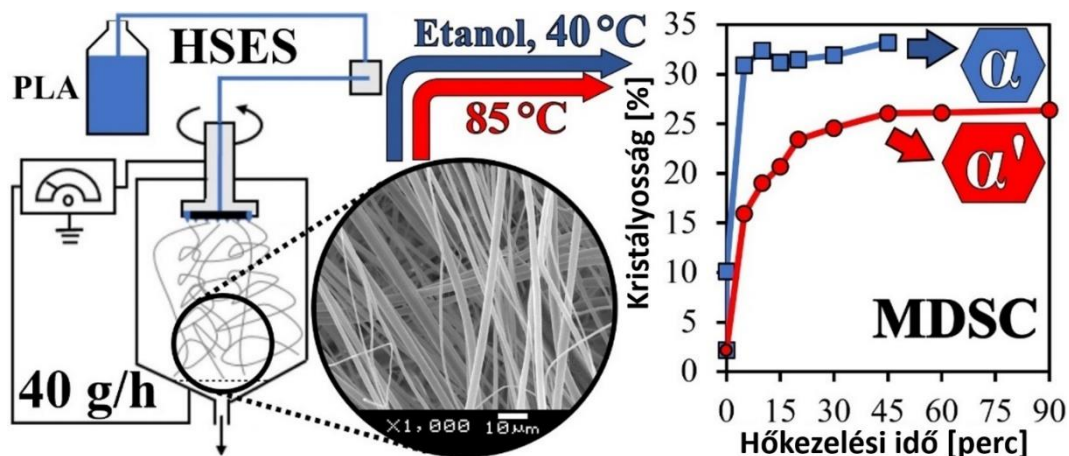
A PLA mikroszálás szövedékeket, amelyek az önerősített kompozitok alapanyagaként szolgáltak, ömledékfúvással készítettük. A három féle, eltérő D-laktid tartalmú PLA típusból 2–14 μm közötti átmérőjű szálakat gyártottunk 36 g/h termelékenységgel. A kapott szálak kristályos hányadát jelentősen megnöveltük 85 °C-on 2 órán át tartó hőkezeléssel, a hőállóságuk javításának céljából (4. ábra). A hőkezelés azonban a szálak relaxációját idézte elő, a gyártás során kialakult molekuláris orientáció csökkent, így kisebb modulus értékek jellemezték az utókristályosított szálakat. Ennek ellenére jó mechanikai tulajdonságú és

megfelelő morfológiájú önerősített kompozitok csak hőkezeléssel előkezelt szálakból nyerhetők. A nagymértékben kristályos PLA mikroszálak megnövekedett hőállósága kulcsfontosságúnak bizonyult a részleges olvadás (azaz a mátrixképzés) és a forró kompaktálással létrehozható megfelelő konszolidáció elérése szempontjából. Következtetésként a jövőbeni kutatások során a kis D-laktid tartalmú PLA típusokat érdemes erősítőfázisként alkalmazni. Az hőkezelési körülményeket gondosan kell megválasztani, biztosítva a minimális relaxációt és a maximális kristályosságot. Annak érdekében, hogy megakadályozzuk a PLA degradációját – és ennek következtében a molekulatömeg és a mechanikai tulajdonságok súlyos romlását – a feldolgozás során, érdemes megfontolni az enyhébb szálgyártási módszerek, például az oldószeres szálképzés használatát. Az SRC gyártásának további optimalizálása érdekében a PLA szálak termomechanikai tulajdonságainak és kristályos formáinak alaposabb elemzését is terveztük.

Kapcsolódó publikációk: III, VIII, XXII, XVIII, XIX, XX

4.4 Hőkezelés és oldószer által indukált kristályosodás hatása nagysebességű elektrosztatikus szálképzéssel gyártott PLA mikroszálak szerkezetére és tulajdonságaira

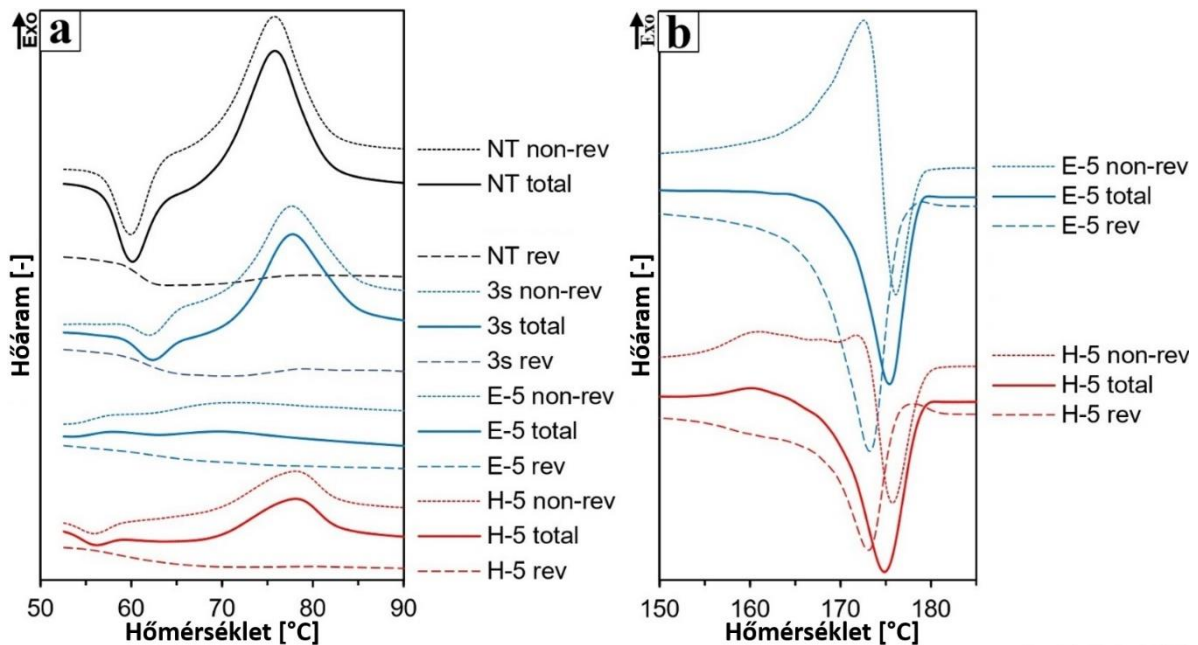
Ez a kutatás a PLA nano- és mikroszálak kristályos szerkezetének különböző utókristályosítási stratégiákkal elért különbségeire koncentrált (5. ábra). A mikroszálak PLA nemszótt szövedékeket nagysebességű elektrosztatikus szálképzéssel, figyelemre méltó (40 g/h) termelékenységgel állítottuk elő, ami még magasabb, mint az előző tanulmányban alkalmazott ömledékfúvás technikáé. A hagyományos hőkezelés és az etanollal segített kristályosítás hatásait vizsgáltuk az alacsony D-laktidot tartalmazó szálak termikus és mechanikai tulajdonságaira, valamint a mikroszálak morfológiájára és kristályszerkezetére. A SEM képek észrevehető relaxációt mutattak ki a 85 °C-on kezelt mintáknál; másfelől viszont az etanollal kezelt szálak többnyire megőrizték eredeti formájukat. A szálátmérők 0,25–8,5 µm tartományban voltak, amik a hő- és oldószeres kezelés eredményeként 0,6 és 0,3 µm-rel nőttek.



5. ábra: A téma grafikus összefoglalója (HSES szálgyártási módszer, kristályosítás hatása)

A hagyományos DSC azt mutatta, hogy az oldószer-indukált kristályosítás 2-3-szor gyorsabb, emellett a nagy felület/térfogat arány tovább növeli a módszerek hatékonyságát. A különböző kristályos formák hidegkristályosításának, átkristályosításának és olvadásának entalpiaértékeit felhasználva a kristályfrakció becslésére kifejlesztett új képlet pontosabb eredményeket szolgáltatott a korábban alkalmazott egyenlethez képest. Az α' módosulat megolvadása és az α formába történő átkristályosodás közötti különbségtétel egyetlen mintán belül hőmérséklet-modulált DSC módszerrel történt (6. ábra). Mivel ez az effektus hiányzott az

etanollal kezelt szálak MDSC görbéiből, bebizonyosodott, hogy ez a technika kizárólag a stabilabb α polimorf képződését segíti elő. Raman mikrospektroszkópia és XRD mérések megerősítették ezt a jelenséget, lehetővé téve az α és α' kristályszerkezetek közötti átalakulás in-line megfigyelését. Az egyedi szálakon alkalmazott LTMA mérések eredményei alapján mindkét átkristályosított minta kiváló hőállóságot mutatott, összehasonlítva a nem kezelt mikroszálakkal. Az etanollal végzett kezelés a magas α -kristallit tartalmuk miatt kissé magasabb olvadási hőmérséklet-tartományú szálakat eredményezett. A szakítóvizsgálatok azt mutatták, hogy az utókristályosítás 50-120%-kal (etanollal), illetve 120-200%-kal (hőkezelés) növelte a szövedékek szakítószilárdságát. Azt is megállapítottuk, hogy a jobb szerkezeti integritás kulcsfontosságú szerepet játszik a hőkezelt PLA nem szőtt textilek jobb mechanikai tulajdonságaiban.



6. ábra: MDSC görbék a következő hőmérséklet-tartományokon: (a) 50–90°C (b) 150–185°C

Az eredmények hozzájárulhatnak a súlycsökkentett PLA SRC-k további kutatásához: fontolóra lehet venni különbözően kezelt, vékony szövedékek több rétegének felhasználását. A szálgyártási módszer továbbfejlesztése is lehetséges, a különböző típusú PLA nagysebességű koaxiális vagy kettős elektrosztatikus szálképzés kiszélesítve az SRC gyártás feldolgozási hőmérsékleti ablakát. Az átkristályosított PLA szövedékek fokozott hőstabilitásuk és mechanikai tulajdonságaik révén várhatóan még szélesebb területeken is alkalmazhatók lesznek, például orvosi segédeszközök, csomagolások vagy ruházat területén.

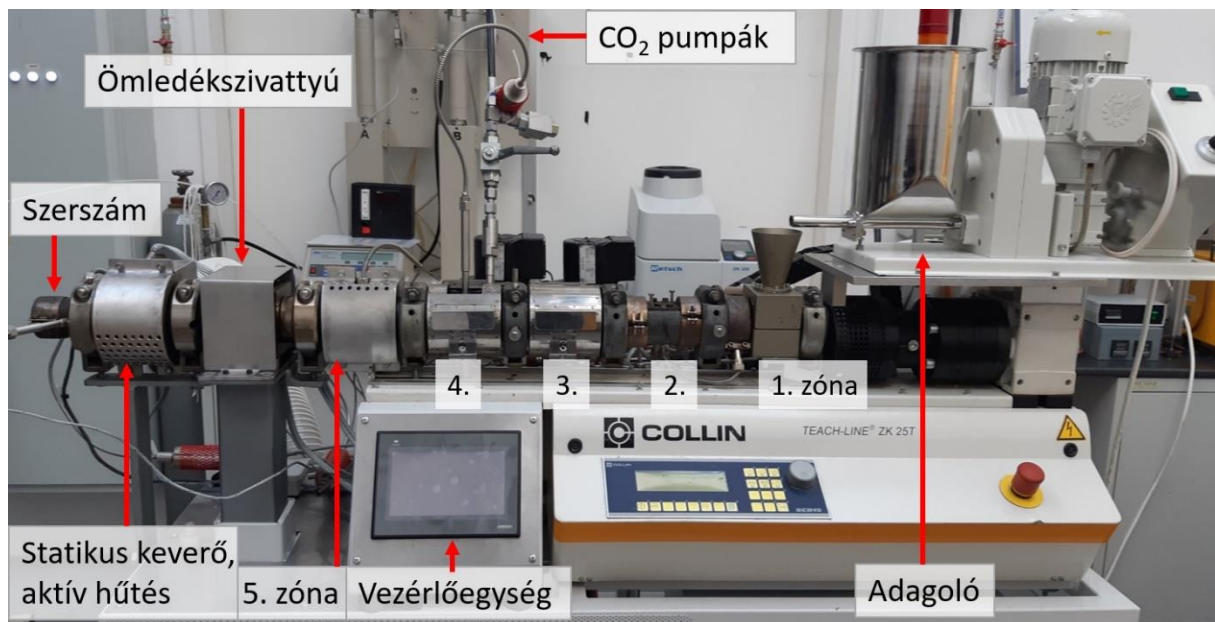
Kapcsolódó publikációk: IV, XX, XXI

5 TÉZISEK

1. Elsőként állítottam elő kis sűrűségű ($\rho < 0,05 \text{ g/cm}^3$), természetes szálakat tartalmazó politejsav (PLA) kompozit habokat szuperkritikus széndioxiddal segített extrúzióval. Kimutattam, hogy a szálakat nem tartalmazó alapanyaghoz képest 5% cellulóz- vagy bazaltszál hozzáadása szélesebb hőmérséklet-tartományon teszi lehetővé habcellák kialakulását. Ennek az előnynek és a biokompozit keverékek megnövekedett viszkozitásának eredményeként kisebb cellaátmérőket sikerült elérni a szálmentes PLA habokhoz képest. [I, VI, XVI]
2. Elsőként állítottam elő kis sűrűségű ($0,05\text{--}0,13 \text{ g/cm}^3$), mikrocellás PLA habokat égésgátolt formában, szuperkritikus szén-dioxiddal segített extrúzióval. Bár a nem égésgátolt PLA habok lényegesen gyorsabban égnek a tömbi anyagoknál, az általam kifejlesztett új, foszfor és bór-tartalmú vegyületekkel kezelt cellulózt tartalmazó felhabosodó égésgátló adalékrendszer használatával az égésgátlás a habok esetében kiváló hatékonyságúnak bizonyult. Az új égésgátló rendszerrel a PLA hab maximális hőkibocsátási sebességét 40%-kal mérsékeltem, UL-94 V-0 (önkioltó) fokozatot és 31,5 tf% oxigénindex értéket értem el. [II, VII, XVII, XXIII, XXIV, XXV, XXVI]
3. Ömledékfúvással 2-14 μm átmérőjű PLA szálakat gyártottam, amelyekből elsőként hoztam létre önerősített PLA kompozitokat. A környezetbarát, oldószermentes szálgyártási technológia nemzött szövetedékek előállítását tette lehetővé, amelyeket a további feldolgozhatóság és a termomechanikai tulajdonságok javítása érdekében utókristályosítottam. Az eredeti szövetedékeknél 2-7 szer nagyobb kristályos részarányú PLA mikroszálakból forró kompaktálásos módszerrel gyártott kompozitok szakítószilárdsága 47%-kal nagyobb, mint az utókristályosítási lépés nélkül készült önerősített kompozitoké. [III, VIII, XXII, XVIII, XIX, XX]
4. Nagysebességű elektrosztatikus szálképzéssel (high-speed electrospinning, HSES) az ismert egytűs szálképzésnél jóval nagyobb (40 g/h) termelékenységgel gyártott PLA szövetedékek lehetséges utókristályosítási technológiáit összevetve kimutattam, hogy hőkezelés hatására a kevésbé stabil α' kristálymódosulat alakul ki, etanolos kezeléssel viszont a stabilabb α módosulat képződése segíthető elő. A 40 °C-os etanolban kezelt szálakban nagyobb kristályosság érhető el gyorsabb kristályosodás mellett a hagyományos hőkezeléshez képest. [IV, XX, XXI]
5. Új számítási módszer alkalmazására tettem javaslatot politejsav bonyolult kristályos összetételeinek meghatározására, amely a korábban használt képleteknél pontosabb információt szolgáltat a minta kristályosságára nézve, mivel az eredményt a hőmérséklet-modulált differenciális pásztázó kalorimetria (MDSC) adatai alapján mindkét kristálymódosulatra meghatározott hidegkristályosodási, átkristályosodási és olvadási entalpia értékekből számolja. [IV, XX, XXI]

6 AZ EREDMÉNYEK GYAKORLATI ALKALMAZHATÓSÁGA

1. A BME, a DS Smith Packaging Hungary Kft. és a Polifoam Műanyagfeldolgozó Kft. konzorciumban megvalósuló projekt során többek között extrém kis sűrűségű, kiemelkedő nyomószilárdságú (111 ± 20 kPa) PLA párnázóanyagot fejlesztett. A hab jó mechanikai tulajdonságainak köszönhetően a szabványos ejtővizsgálat (4. ábra) során jobb energiaelnyelő képességet mutatott, mint az iparban elterjedten használt polisztirol párnázóanyag. A projekt keretei között a fizikai habosításra használt extruder továbbfejlesztése is megtörtént, egy ötödik zóna hozzáadásával az L/D arány 30-ra változott (**Hiba! A hivatkozási forrás nem található.** ábra). Az extrudert továbbá felszereltük egy ömledékszivattyúval a hőmérséklettől és nyomástól független, egyenletes anyagáram biztosítása céljából. Egy robosztus léghűtéssel szerelt statikus keverő is beépítésre került az ömledékszivattyú és a szerszám közé, ami biztosítja a hatékony hőelvonást a habosítandó ömledékből. Ezek a további elemek tovább javították a folyamatos habosítási eljárás irányíthatóságát. Az egyik ipari partner megkeresésének eleget téve lapos PLA habokat is gyártottam $0,5 \times 25$ mm dimenziójú szerszámmal.



7. ábra: Bővített ikerszágas habosító extruder

A lapos PLA habokat karton raklapokra vitték fel, amelyekre tesztcsomagokat helyeztek. PDT-56 Precision Drop Tester (precíziós ejtési vizsgálóberendezés) segítségével partnerünk 610 mm magasságból végzett csomagolás ejtési tesztek. Az előállított PLA párnázó hab kiemelkedő mikrocelluláris felépítése miatt jobb energiaelnyelést mutatott, mint az iparban széles körben alkalmazott polisztirol párnázó anyag. Gyorsított öregedési tesztheink alapján a párnázó anyag stabilitása megfelelő, és kompozitban teljesen lebomlik.

2. Az összegyűjtött tapasztalatok és a számos új felismerés alapján elasztikus és piezoelektromos PLA habokat fejlesztettem ki. Az eredmények hasznosítása céljából a témában a BME elsőbbségi bejelentést tett. (SZTNH ügyszám: P2000412). [V]

3. PLA dobozokat állítottunk elő vákuumformázással, hőkezelt PLA szálak felhasználásával. A HSES módszerrel előállított mikro- és nanoszálak szövetek nem roncolódtak a 80 másodpercig tartó 100 °C-os előmelegítés közben. A PLA szövetekkel módosított dobozok használhatók pl. abszorbensként vagy antioxidánsok és tartósítószer hordozójaként egy multifunkcionális csomagolási rendszerben.

7 PUBLIKÁCIÓK

7.1 Tézisek alapjául szolgáló közlemények

- [I] K. Bocz, T. Tábi, D. Vadas, M. Sauceau, J. Fages, G. Marosi: *Characterisation of natural fibre reinforced PLA foams prepared by supercritical CO₂ assisted extrusion*. Express Polymer Letters, 10(9), **2016**, 771–779.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2016.71>
IF: 2.983, FI: 31
- [II] D. Vadas, T. Igricz, G. Marosi, K. Bocz: *Flame retardancy of microcellular poly(lactic acid) foams prepared by supercritical CO₂-assisted extrusion*. Polymer Degradation and Stability, 153, **2018**, 100–108.
<https://doi.org/10.1016/j.polyimdeggradstab.2018.04.021>
IF: 3.780, FI: 12
- [III] D. Vadas, D. Kmetykó, G. Marosi, K. Bocz: *Application of Melt-Blown Poly(Lactic Acid) Fibres in Self-Reinforced Composites*. Polymers, 10(7), **2018**, 766.
<https://doi.org/10.3390/polym10070766>
IF: 3.164, FI: 4
- [IV] D. Vadas, Z. K. Nagy, I. Csontos, G. Marosi, K. Bocz: *Effects of thermal annealing and solvent-induced crystallisation on the structure and properties of poly(lactic acid) microfibrils produced by high-speed electrospinning*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 25. January **2020**
<https://doi.org/10.1007/s10973-019-09191-8>
IF: 2.731, FI: 2

7.2 További kapcsolódó közlemények

- [V] Vadas D. (70%), Igricz T. (15%), Bocz K. (10%), Marosi Gy. (5%): *Politejsav alapú hab és ennek előállítására szolgáló eljárás*. Szellemi Tulajdon Nemzeti Hivatala ügyszám: P2000412 (a BME elsőbbségi bejelentést tett: **2020** dec. 4. 13:42)
- [VI] Bocz K., Igricz T., Kmetty Á., Tábi T., Szabó B., Vadas D., Kiss L., Vigh T., Marosi Gy.: *Funkcionalizált biopolimer habok fejlesztése szuperkritikus széndioxiddal segített extrúzióval*. Polimerek, 2(2), **2016**, 46–49.
- [VII] Vadas D., Bocz K., Igricz T., Tábi T., Szabó B., Marosi Gy.: *Égésgátolt politejsav habok előállítása szuperkritikus szén-dioxiddal segített extrúzióval*. Polimerek, 3(5), **2017**, 156–160.
- [VIII] Vadas D., Kmetykó D., Szabó B., Marosi Gy., Bocz K.: *Ömledékfúvással gyártott mikroszálak felhasználása önerősített politejsav kompozitok előállítására*. Polimerek, 4(7-8), **2018**, 245–250.

7.3 További közlemények

- [IX] D. Vadas, Á. Kmetty, T. Bárány, G. Marosi, K. Bocz: *Flame retarded self-reinforced polypropylene composites prepared by injection moulding*. Polymers for Advanced Technologies, 29(1), **2018**, 433–441.
<https://doi.org/10.1002/pat.4132>
IF: 2.162, FI: 4
- [X] K. Bocz, K. E. Decsov, A. Farkas, D. Vadas, T. Bárány, A. Wacha, A. Bóta, G. Marosi: *Non-destructive characterisation of all-polypropylene composites using*

small angle X-ray scattering and polarized Raman spectroscopy. Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing, 114, **2018**, 250–257.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.08.020>

IF: 6.282, FI: 1

- [XI] K. E. Decsov, K. Bocz, B. Szolnoki, S. Bourbigot, G. Fontaine, D. Vadas, G. Marosi: *Development of Bioepoxy Resin Microencapsulated Ammonium-Polyphosphate for Flame Retardancy of Polylactic Acid*. Molecules, 24(22), **2019**, 4123.
<https://doi.org/10.3390/molecules24224123>
IF: 3.267, FI: 2
- [XII] K. Bocz, B. Szolnoki, A. Farkas, E. Verret, D. Vadas, K. Decsov, G. Marosi: *Optimal distribution of phosphorus compounds in multi-layered natural fabric reinforced biocomposites*. Express Polymer Letters, 14(7), **2020**, 606–618.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.50>
IF: 3.083, C: 2
- [XIII] K. Bocz, F. Ronkay, B. Molnár, D. Vadas, M. Gyürkés, D. Gere, G. Marosi, T. Czigany: *Recycled PET foaming: supercritical carbon dioxide assisted extrusion with real-time quality monitoring*. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research (elfogadva: **2021.03.02.**)

7.4 Szóbeli előadások

- [XIV] D. Vadas, K. Bocz, G. Marosi: *Flame retardancy of injection moulded, self-reinforced polypropylene composites*. 12th International Conference Students for Students, (2015. ápr. 22–25.), Kolozsvár, Románia
- [XVI] D. Vadas, K. Bocz, G. Marosi: *Supercritical carbon dioxide aided extrusion foaming of biodegradable polymers*. 13th International Conference Students for Students, (2016. ápr. 13–17.), Kolozsvár, Románia
- [XVII] D. Vadas, K. Bocz, G. Marosi: *Supercritical carbon dioxide aided extrusion foaming of biodegradable polymers*. 3rd International Conference on Bio-based Polymers and Composites, (2016. aug. 28. – szept 1.), Szeged, Magyarország
- [XVIII] D. Vadas, D. Kmetykó, G. Marosi, Bocz K: *Application of melt-blown poly(lactic acid) filaments in self-reinforced composites*. Polymers 2018: Design, Function and Application, (2018. márc. 21–23.) Barcelona, Spanyolország
- [XIX] D. Vadas, D. Kmetykó, K. Bocz, G. Marosi: *Preparation of self-reinforced poly(lactic acid) composites using melt-blown microfibrinous mats*. 18th European Conference on Composite Materials, (2018. jún. 24–28.) Athens, Görögország
- [XX] D. Vadas, D. Kmetykó, K. Bocz, G. Marosi: *Comparison of fibre production methods for preparation of self-reinforced poly(lactic acid) composites*. 4th International Conference on Bio-based Polymers and Composites, (2018. szept. 2–6.), Balatonfüred, Magyarország
- [XXI] G. Marosi, B. Démuth, D. Vadas: *Thermal and spectroscopic evaluation of the applicability of biopolymers for pharmaceutical and engineering purposes*. 2nd Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference, (2019. jún. 18–21.) Budapest, Magyarország

7.5 Poszter prezentációk

- [XXII] D. Vadas, K. Bocz, M. Domonkos, T. Igricz, T. Bárány, G. Marosi: *Development of flame retarded self-reinforced composites from renewable resources*. International Conference on Bio-friendly Polymers and Polymer Additives, (2014. máj. 19–21.) Budapest, Magyarország
- [XXIII] D. Vadas, K. Bocz, T. Igricz, B. Szabó, G. Marosi: *Green flame retardancy of microcellular poly(lactic acid) foams*. 16th European Meeting on Fire Retardant Polymeric Materials, (2017. júl. 3–6.) Manchester, Egyesült Királyság
- [XXIV] D. Vadas, D. Kmetykó, K. Bocz, G. Marosi: *Phosphorus-based flame retardancy of microcellular poly(lactic acid) foams*. 22nd International Conference on Phosphorus Chemistry, (2018. júl. 8-13.) Budapest, Magyarország
- [XXV] D. Vadas, D. Kmetykó, K. Bocz, G. Marosi: *Physical and Chemical Foaming of Flame Retarded Poly(lactic acid)*. 17th European Meeting on Fire Retardant Polymeric Materials, (2019. jún. 26-28.) Turku, Finnország
- [XXVI] D. Vadas, D. Kmetykó, K. Bocz, G. Marosi: *Physical and Chemical Foaming of Flame Retarded Poly(lactic acid)*. XVII Conference of the George Olah Doctoral School - "Innovative research at the BME Faculty of Chemical Technology and Biotechnology" (2019. szept. 23.) Budapest, Magyarország
- [XXVII] K. Bocz, B.Szolnoki, A. Farkas, E. Verret, D. Vadas, G. Marosi: *Flame retardancy of flax fabric reinforced polylactic acid composites*. XVIII Conference of the George Olah Doctoral School (2020. szept. 28.) Budapest, Magyarország