

Új típusú égésgátolt polipropilén rendszerek fejlesztése

Ph.D. értekezés tézisei

Készítette:

Fazekasné Márton Andrea

okl. vegyészmérnök

Témavezető:

Dr. Marosi György

egyetemi docens

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Szerves Kémiai Technológia Tanszék

2004

1. Bevezetés, célkitűzések

Az utóbbi évtizedben főleg azon műanyagok és szálanyagok alkalmazási köre bővült jelentősen, amelyek valamely speciális, új tulajdonságuk révén az általános termékek közül kiemelkednek. Az új alkalmazási területek jelentős részénél – gépjárműgyártás, elektromos ipar, építőipar, védőruházat – alapvető követelmény a termékek csökkent éghetősége, esetleg teljes égésgátoltsága.

A különböző polimer típusok közül egyre inkább előtérbe kerülnek a poliolefinok, kedvező áruk, kedvező fizikai és kémiai tulajdonságaik és egyszerű, sokoldalú feldolgozhatóságuk miatt.

Az égésgátolt típusok fejlesztése azért is fontos, mivel a fejlett országok többségében a szigorodó biztonságtechnikai rendelkezések a poliolefinokat számos felhasználási területen kizárólag égésgátolt formában engedik alkalmazni. A csökkent éghetőségű polimerek iránti igény az építőipar és a gépjárműgyártás területén már ma is jelentős, és a kereslet fokozatosan növekszik.

Az égésgátlás kutatása Magyarországon az 1970-es években kezdődött. A polimerek éghetőségének üzemi ellenőrzésére a Műanyagipari Kutatóintézetben fejlesztettek ki módszereket. A Budapesti Műszaki Egyetemen pedig *Simon Judit* és munkatársai publikáltak számos cikket 1976-1987 között, melyekben halogén-, foszfor-, illetve nitrogén-tartalmú égésgátló adalékokat, valamint az égés során a gázfázisban lejátszódó folyamatokat vizsgálták termoanalitikai és atomabszorpciós módszerekkel.

A vonatkozó szakirodalom és szabadalmi irodalom nagy része azonban a közelmúlt nemzetközi kutatómunkájának eredményeihez kapcsolódik. Ezek áttekintését és rendszerezését követő **kísérleti munka** során ammónium-polifoszfát alapú felhabosodó égésgátló adalékrendszer módosításával, hátrányos tulajdonságainak (pl. stabilitási, feldolgozási problémák) megszüntetésével olyan stabil és halogénmentes égésgátló adalékrendszert kívántunk létrehozni, amely egyszerű technológiával állítható elő, és bizonyos területeken drága műszaki műanyagok helyettesítésére is alkalmas lehet.

A komponensek alapvető jellemzése után azok **hidro-termikus stabilitásának javítását** elsősorban felületmódosítási módszerek alkalmazásával kívántuk elérni. A kísérletek során az ammónium-polifoszfát tárolás közben bekövetkező nedvesség-adszorpcióját, valamint a felhabosodó adalékrendszer komponensei között lejátszódó, vízfejlődéssel járó reakciót szándékoztuk visszaszorítani, mert e nélkül az égésgátolt rendszer megfelelő minőségű terméké nem dolgozható fel.

A kémiailag, illetve fizikailag módosított adalékok minősítését felületanalitikai módszerekkel, a hidrolitikus és termikus stabilitásra gyakorolt hatásokat pedig termoanalitikai és konduktometriás vizsgálatokkal kívántuk jellemezni.

A módosított adalékanyagok hidro-termikus stabilitásának jellemzését ill. javítását követően segítségükkel poliolefin alapú égésgátló rendszerek kidolgozását terveztük. Ennek során fontosnak tartottuk azt is vizsgálni, hogy a keverékkészítéskor fellépő nyíróerők az égésgátló adalékok szerkezetét hogyan befolyásolják.

Megfelelő hidro-termikus stabilitású adalékrendszerek **égésgátló hatékonyságának növelése** érdekében az égésgátló adalékok és egyéb szinergetikus segédanyagok kombinációjával az anyagtranszport korlátozását kívántuk megvalósítani az égő polimer felületén. Az újszerű módosítások segítségével az égésgátló adalékrendszerek hatásmechanizmusának jobb megértéséhez is hozzá kívántunk járulni.

Célkitűzéseink közé tartozott a **nanokompozitok** hatásmechanizmusában rejlő lehetőségek kihasználása **az égésgátló hatás megnövelésére**, ezért az általunk kifejlesztett adalékrendszerek és agyagásványok kombinálása, valamint a kombinált égésgátló nanokompozit rendszer hatásmechanizmusának vizsgálata is fontos részét képezte terveinknek.

2. Új tudományos eredmények

1. Az ammónium polifoszfátot glicerín-monosztearáttal kezelve kémiailag kötött felületi réteget állítottunk elő, amit felületanalitikai (XPS) vizsgálatokkal igazoltunk. A tenziddel bevont APP termogravimetriás vizsgálati eredményei bizonyították, hogy a tenzid alkalmazásával nő a hidro-termikus stabilitás és csökken az adszorbeált víz mennyisége, ami a feldolgozhatóság szempontjából jelentős előny.
2. Melamin alkalmazásával határréteget alakítottunk ki az ammónium polifoszfát körül, amelynek összetételét és rétegvastagságát felületanalitikai vizsgálatokkal és azokon alapuló számításokkal határoztuk meg. Megállapítottuk, hogy a részecskék felületén a kezelés hatására az ammónium polifoszfátnál nagyobb hidrolitikus stabilitású, melamin polifoszfáthoz hasonló összetételű, kb. 1,5 nm vastagságú réteg képződik.
3. Igazoltuk, hogy polisziloxán komponens alkalmazása az ammónium-polifoszfát és poliol közötti észterezési reakciót gátolja, ezáltal a rendszer

hidrolitikus stabilitását javítja. Polisziloxán alkalmazásával ez a vízfejlődéssel járó reakció 30-50°C-kal magasabb hőmérsékleten következik be, így nem jelent problémát a polimer feldolgozása során. A polisziloxán határréteg kialakulását TOF-SIMS és SEM-EDX technikával bizonyítottuk.

4. Kimutattuk, hogy szerves szilíciumszármazékok az APP/Pol égésgátló adalékrendszerrel szinergetikus hatásúak. Az alkalmazott bóroxosziloxán elasztomer kedvező hatását az égésgátlásra három tényezőre vezettük vissza: a tűzhatás hőmérsékletén elősegíti az égésgátló komponensek feldúsulását a felületen, gázzáró védőréteget alakít ki, és a polimer csepegési hajlamát csökkenti. Ezzel egyidejűleg a hidrolitikus stabilitás, a szakadási nyúlás és az ütőszilárdság is növekszik a határrétegmódosítás hatására.

Megállapítottuk, hogy a bóratom az elasztomer égésgátlást növelő hatásában lényeges szerepet játszik: egyrészt megnöveli a polisziloxán szilárd maradékát az égés során, másrészt összefüggő, üvegszerű-kerámiaszerű réteg kialakulását segíti elő. A bóroxosziloxán elasztomer tehát e kerámiaszerű anyag szerves prekursorának tekinthető. XPS vizsgálatokkal bizonyítottuk, hogy az átalakulás a láng hőmérsékletén csak részleges, ami azzal az előnnyel jár, hogy a felületi védőréteg nem válik törékennyé.

5. A határrétegmódosításra kidolgozott módszereket nanokompozitok kialakítására alkalmazva, lemez formájú nanorészecskékkel kombinált felhabosodó égésgátló adalékrendszert állítottunk elő. Újszerű megoldásként a nanorészecskék körül elasztomer határréteget alakítottunk ki és ezáltal a hatásmechanizmust kedvező irányba befolyásoltuk. Bóroxosziloxán és nanokompozitok kombinálásával olyan (önkioltó) égésgátlási fokozatot is sikerült elérni, amely a szigorúbb - függőleges gyújtást előíró - szabvány követelményeinek is megfelel. Ezt azzal magyaráztuk, hogy a szilikon határréteg nagy hőstabilitású adhezívként hatva a lemezek között, az égés

során megakadályozza elcsúszásukat. A hatásmechanizmusra vonatkozó elképzeléseinket WAXS, μ -TA, XPS és TG vizsgálatokkal igazoltuk.

6. Az égésgátló adalékrendszer poliol komponensének hidroxil csoportjait foszforilezéssel védve gátoltuk reakcióját az ammónium-polifoszfáttal, amit a vízérzékenység csökkenése igazolt. A foszfor-pentoxid részarányának csökkentése, illetve agyagásvány alkalmazása a hidrolitikus stabilitás javulását eredményezte. Megállapítottuk, hogy a foszforilezett adalék és agyagásvány kombinációja a polimer degradációját visszaszorítja, mivel a bomlás kezdeti szakaszában a felületen feldúsulva megszünteti az égést. A hatásmechanizmusra vonatkozó elképzeléseinket TG és XPS vizsgálatokkal igazoltuk.

Az eredmények gyakorlati alkalmazása

A tézisekben vázolt felismerések ipari kutatás-fejlesztési programokat iniciáltak, amelyek eredményeként új termékek kifejlesztésére került sor hazai (Pemü Rt., Ajka Alumínium Rt. Ikarusbus Rt.) és külföldi cégekkel, intézményekkel együttműködve (Clariant Co., Furukawa Electric Co., CREPIM, Brunel University). Az eredmények hasznosítása egy Európai Unió program keretében történt, melynek során nagyszámú autóbusz alkatrész, vonatülések, égésgátló zajcsökkentő lemezek és égésgátló szálanyagok, szálerősítésű kompozitok kerültek kidolgozásra.

3. Közlemények az értekezés témaköréből

- I. Marosi Gy., Anna P., Márton A., Bertalan Gy., Bóta A., Tóth A., Mohai M., Rácz I., Flame Retarded Polyolefin Systems of Controlled Interphase, *Polymers for Advanced Technologies*, 2002;13:1-9.
- II. Marosi Gy., Anna P., Csontos I., Márton A., Bertalan Gy., New Reactive Additives for Interface Modification in Multicomponent Polyolefin Systems, *Macromol. Symp.* 2001;176:189-198.
- III. Anna P., Bertalan Gy., Marosi Gy., Márton A., Zimonyi E. Flame retardant additive for polymer compounds with improved hydro-thermal stability Német Szabadalmi Bejelentés, Regisztrációs szám: R 4700, (13.03.2002.), Clariant GmbH
- IV. Marosi Gy, Márton A., Anna P., Bertalan Gy, Marosfői B. Szép A., Ceramic Precursor in Flame Retardant Systems, *Polym. Degrad. Stab.* 2002;7:59-265.
- V. Ravadits I., Tóth A., Marosi Gy, Márton A., Szép A., Organosilicon Surface Layer on Polyolefins to Achieve Improved Flame Retardancy through Oxygen Barrier Effect, *Polym. Degrad. Stab.* 2001;4:14-422.
- VI. Marosi Gy., Anna P., Bertalan Gy., Márton A., Hornsby P., Le Bras M., Delobel R, Tóth A., Development of Flame Retarded Polyolefins for Vehicles in. *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, XIII. (ed. Lewin M.) BCC. Inc., Stamford, USA, 2002;323-332.
- VII. Anna, P., Marosi, Gy,, Bertalan, Gy., Márton, A., Szép A. Structure-property Relationship in Flame Retardant Polymers *J. Polym. Sci. Polym. Phys* 2002;B41(4-6):1321-1330.
- VIII. Keszei S., Anna P., Marosi Gy., Márton A., Bertalan Gy., Valló F., Surface Modified Aluminium Hydroxide in Flame Retarded Noise Damping Sheets, *Macromolecular Symposia*, 2003;202:235-244.
- IX. Marosi Gy., Anna P., Márton A., Csontos I., Matkó Sz., Szép A., Kiss É., Reactive Surfactants – New Type of Additives for Polymers, *Progress in Colloid and Polym. Sci.* 2004;125:189-193.
- X. Marosi Gy., Anna P., Márton A., Matkó Sz., Szép A., Keszei S., Csontos I., Marosfői B., Mechanism of interactions in flame retarded polymer

nanocomposites, Proceedings of the 12th International Conference on Additives San Francisco, 2003 April, , Vol. 12, (ed. by C. Wilkie, S. Al-Malaika) ECM Ltd., 2003;203.

- XI. Marosi Gy., Keszei S., Márton A., Szép A., Le Bras M., Delobel R., Hornsby P., Flame Retardant Mechanisms Facilitating the Safety in Transportation, Fire Retardancy of Polymers: New Application of Mineral Fillers (eds M. Le Bras, S. Bourbigot, CA. Wilkie, S. Jama, S. Duquesne) The Royal Society of Chemistry, 2005. (elfogadva)
- XII. Márton A., Anna P., Marosi Gy., Szép A., Matkó Sz., Rácz I., Hornsby P., Ahmadnia A., Use of Layered Structures in Recycling of Polymers, Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology, 2004;20(1):97-104.
- XIII. Marosi Gy., Márton A., Szép A., Csontos I., Keszei S., Zimonyi E., Tóth A., Almeras X., Le Bras M., Fire Retardancy Effect of Migration in Polypropylene Nanocomposites Induced by Modified Interlayer, Polymer Degradation and Stability, 2003;82:379-385.

Előadások

- 1 X. Almeras, **A. Márton** , M. Le Bras, S. Bourbigot, G. Marosi, *Erősített és égésgátolt PP kompozitok*, MECHANOPLAST 2002, XIII. Műanyagok műszaki alkalmazása és feldolgozás-technológiája konferencia, Gyula, 2002
- 2 **A. Márton**, Gy. Marosi, P. Anna, Gy. Bertalan, I. Csontos, *Égésgátolt polipropilének*, XXV. Kémiai előadói napok, Szeged, 2002
- 3 **A. Márton**, Gy. Marosi, P. Anna, Gy. Bertalan, *Égésgátolt polipropilének*, VIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, 2002
- 4 **A. Márton**, Zs. Kenyeres, L. Kalafszky, J. Molnár, Z. Mihalkó, Gy. Marosi, *Hőálló, égésgátolt epoxigyanták*, Műanyag Kollokvium 2003, Balatonföldvár, 2003
- 5 **Márton A.**, Marosi Gy., Anna P., Szép A., *Természetes nyersanyagbázison alapuló polimer rendszerek előállítása, égésgátlása és vizsgálata*, Poszteres előadás, Vegyészkonferencia 2003, Hajdúszoboszló
- 6 Anna P., Marosi Gy., Bertalan Gy., **Márton A.**, Szép A., *Structure-property relationship in flame retardant polymers*, EPS konferencia, Eger 2001szept.

- 7 Marosi Gy., Anna P., **Márton A.**, Szép A., *Flame Retarded Polyolefin Systems of Controlled Interphase*, PAT konferencia, Eilat 2001 szept.
- 8 Marosi Gy., Anna P., **Márton A.**, Bertalan Gy., Szabó Sz. *Modification of Metal Hydroxide Containing Flame Retardant Compounds*, 8th European conference on Fire Retardancy of Polymeric Materials Alessandria, September 2001
- 9 Marosi Gy., Anna P., **Márton A.**, Bertalan Gy., Csontos I., Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R. *Surface and Interface Effects of Ceramic Precursors in Flame Retardant Systems*, 8th European conference on Fire Retardancy of Polymeric Materials Alessandria, September 2001.
- 10 Anna P., Marosi Gy., Szép A., **Márton A.**, Rácz I., Hornsby P., *Use of Layered Structures in Recycling of Polymers*, Poszteres előadás, 2nd MoDeSt International Conference, Budapest, 2002
- 11 Marosi Gy., **Márton A.**, Anna P., Szép A., Bertalan Gy., Keszei S. *Surface/Interface Approach to Fire Retardancy* 2nd MoDeSt International Conference, Budapest, 2002
- 12 Anna P., Zimonyi E., **Márton A.**, Matkó Sz., Marosi Gy., *Modification of Recycled Reinforcing Natural Fibers in Polyolefins*, Poszteres előadás, 2nd MoDeSt International Conference, Budapest, 2002
- 13 Csontos I., Anna P., Marosi Gy., **Márton A.**, Matkó Sz., Bertalan Gy., Zimonyi E., *Micro TA analysis of nanocomposites*, Poszteres előadás, 2nd MoDeSt International Conference, Budapest, 2002
- 14 Anna P., Marosi Gy., **Márton A.**, Keszei S., Bertalan Gy., Valló F. *Comparison of Various Metal Hydroxyde Flame Retardant Grades*, Poszteres előadás, 2nd MoDeSt International Conference, Budapest, 2002
- 15 Anna P., Marosi Gy., Szép A., Csontos I., **Márton A.**, Keszei S., Tóth A., *Surface Analysis of Nanocomposite Systems*, Poszteres előadás, 2nd MoDeSt International Conference, Budapest, 2002
- 16 Marosi Gy., Anna P., **Márton A.**, Csontos I., Matkó Sz., Szép A., Kiss É., *Reactive Surfactants – New Type of Additives for Polymers*, Keszthely, 2002
- 17 Gy. Marosi, P. Anna, **A. Márton**, Sz. Matkó. A. Szép, S. Keszei, I. Csontos, B. Marosfői, *Mechanism of interactions in flame retarded polymer nanocomposites*, Additives 2003 Conference, San Francisco, 2003
- 18 **A. Márton**, G. Marosi, P. Anna, Sz. Matkó, Gy. Bertalan, M. Zsuga, *Fire Retardancy of Biodegradable Polymers and Biocomposites*, Poszteres előadás, FRPM'03 Konferencia, Lille, Franciaország, 2003
- 19 **A. Márton**, Gy. Marosi, P. Anna, A. Szép, *Flame Retardant Effect of Interfacial and Intercalated Layers*, NATO-ASI Macromolecules 2003, Pisa, Olaszország, 2003
- 20 Gy. Marosi, S. Keszei, **A. Márton**, A. Szép, P. Hornsby, A. Ahmadnia,

M. Le Bras, R. Delobel, *Flame Retardant Mechanisms Facilitating the Safety in Transportation*, FRPM'03 Konferencia, Lille, Franciaország, 2003

- 21 **A. Márton**, Gy. Marosi, P. Anna, S Keszei, Gy. Bertalan, A. Tóth, *Functional Interfaces in Flame Retardant Composites, Conf. on Interfaces and Interphases in Multicomponent Materials*, Balatonfüred, 2003.

