



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM  
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR  
SZERVES KÉMIA ÉS TECHNOLOGIA TANSZÉK

OTDK DOLGOZAT

# FRÖCCSÖNTÉSEL GYÁRTHATÓ ÖNERŐSÍTETT POLIPROPILÉN KOMPOZITOK ÉGÉSGÁTLÁSA

Készítette:

VADAS DÁNIEL

Vegyésszmérnök BSc

Műanyag, Textil és Anyagtudomány Szakirány

Témavezető:

DR. MAROSI GYÖRGY, egyetemi tanár

BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék

Konzulens:

BORDÁCSNÉ BOCZ KATALIN, PhD hallgató

BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék

Budapest

2014

## Tartalomjegyzék

|        |                                                                     |    |
|--------|---------------------------------------------------------------------|----|
| 1      | Bevezetés és célkitűzés .....                                       | 3  |
| 2      | Szakirodalmi áttekintés .....                                       | 6  |
| 2.1    | Polipropilén és kompozitjai .....                                   | 6  |
| 2.2    | Önerősítéses polipropilén kompozitok .....                          | 9  |
| 2.3    | Égés gátolt polipropilén kompozitok .....                           | 12 |
| 2.4    | Szakirodalmi előzmények összefoglalása .....                        | 15 |
| 3      | Kísérleti rész .....                                                | 17 |
| 3.1    | Kísérleti anyagok .....                                             | 17 |
| 3.2    | Kompozit gyártás .....                                              | 18 |
| 3.3    | Vizsgálati eszközök és módszerek .....                              | 23 |
| 3.3.1  | Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) .....                    | 23 |
| 3.3.2  | Fénymikroszkópos vizsgálat .....                                    | 23 |
| 3.3.3  | Sűrűségmérés .....                                                  | 24 |
| 3.3.4  | Polarizált Raman spektroszkópia .....                               | 24 |
| 3.3.5  | Termogravimetria (TGA) .....                                        | 25 |
| 3.3.6  | UL-94 éghetőségi tesztek .....                                      | 25 |
| 3.3.7  | Oxigén index mérés (LOI) .....                                      | 26 |
| 3.3.8  | Cone kaloriméteres vizsgálat .....                                  | 26 |
| 3.3.9  | Dinamikus mechanikai analízis (DMA) .....                           | 27 |
| 3.3.10 | Szakítóvizsgálat .....                                              | 28 |
| 3.3.11 | Ejtősúlyos vizsgálat .....                                          | 28 |
| 3.3.12 | Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat (SEM) .....                 | 29 |
| 4      | Kísérleti eredmények és értékelésük .....                           | 30 |
| 4.1    | Feldolgozási ablak vizsgálata (DSC) .....                           | 30 |
| 4.2    | Erősítetlen és önerősítéses kompozitok minősítő vizsgálatai .....   | 31 |
| 4.2.1  | Kompozitok szerkezetének jellemzése .....                           | 31 |
| 4.2.2  | Kompozitok termikus és éghetőségi tulajdonságainak jellemzése ..... | 35 |
| 4.2.3  | Kompozitok mechanikai tulajdonságainak jellemzése .....             | 40 |
| 5      | Összefoglalás .....                                                 | 49 |
| 6      | Köszönetnyilvánítás .....                                           | 51 |
| 7      | Irodalomjegyzék .....                                               | 52 |

## Jelölésjegyzék

|                    |                                                                                   |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| PP                 | polipropilén                                                                      |
| GMT                | <i>glass mat thermoplastic</i> – üvegszálpaplannal erősített hőre lágyuló polimer |
| LFT                | <i>long fibre thermoplastic</i> – hosszúszállal erősített hőre lágyuló polimer    |
| SRC                | <i>self-reinforced composit</i> – önerősített kompozit                            |
| IFR                | <i>intumescent flame retardant</i> – felhabosodó égésgátló adalékrendszer         |
| TPE                | termoplasztikus elasztomer                                                        |
| iPP                | izotaktikus polipropilén (homopolimer) szál                                       |
| iPP <sub>100</sub> | eredeti (maximális) molekuláris orientáltságú izotaktikus PP szál                 |
| iPP <sub>0</sub>   | teljes mértékben relaxált izotaktikus PP szál                                     |
| APP                | ammónium-polifoszfát                                                              |
| DSC                | <i>differential scanning calorimetry</i> – differenciális pásztázó kalorimetria   |
| UL-94              | szabványos éghetőségi teszt (UL: Underwriters Laboratories)                       |
| HB<V-2<V-1<V-0     | besorolás az UL-94 teszt alapján (könnyen éghető< ...< ...<önkioltó)              |
| LOI                | <i>limiting oxygen index</i> – limitált oxigén index                              |
| DMA                | <i>dynamic mechanical analysis</i> – dinamikus mechanikai analízis                |
| SEM                | <i>scanning electron microscope</i> – pásztázó elektronmikroszkóp                 |
| TGA                | <i>thermogravimetric analysis</i> – termogravimetrikus analízis                   |
| $\sigma_M$         | húzószilárdság                                                                    |
| E                  | rugalmassági modulus                                                              |
| $\varepsilon_M$    | maximális erőnél vett relatív megnyúlás                                           |
| E <sub>p</sub>     | perforációs energia                                                               |
| D <sub>r</sub>     | duktilitási index                                                                 |
| UD                 | unidirekcionálisan (egy irányban) erősített kompozit                              |
| SR.0-10-15%        | önerősített próbatestek 0, 10, vagy 15% égésgátló tartalommal                     |
| Ref.0-10-15%       | erősítetlen (referencia) próbatestek 0, 10, vagy 15% égésgátló tartalommal        |

## 1 Bevezetés és célkitűzés

A napjainkban egyre nagyobb mennyiségben és egyre sokrétűbb alkalmazási területeken közkezdvelten alkalmazott műanyagipari termékek környezetvédelmi szempontú megítélése meglehetősen negatív. Ez nem véletlen, hiszen köztudott, hogy annak ellenére, hogy minden évben újabb és újabb kőolaj-lelőhelyeket fedeznek és tárnak fel, a műanyagok alapanyagául is szolgáló nem megújuló energiaforrások előbb-utóbb kimerülnek. A műanyagok évről évre növekvő mértékű előállításával és felhasználásával egy időben a szárazföldi szeméthyegyek és az óceáni szemétszigetek fokozatos gyarapodásának lehetünk szemtanúi. A leginkább elterjedt hulladékkezelési módszer ugyanis továbbra is a szemétklerakókban való elhelyezés, bár számos törekvés irányul részarányának folyamatos csökkentésére. A műanyag hulladék felhasználás egyik alternatívájának számító energetikai hasznosítás (energy recovery) azonban szintén nem kedvező, mivel a polimerek és adalékainak elégetése az üvegházhatás fokozódásához járul nagyban hozzá.

A műanyaggyártáshoz illetve felhasználáshoz kapcsolódó erőforrások ilyen ütemű elpazarolása – amivel ráadásul bolygónkat is mindinkább beszennyezzük – összeegyeztethetetlen a fenntartható fejlődés ideológiájával. Ennek következményeképp az Európai Unió is egyre szigorúbb környezetvédelmi rendelkezéseket és irányelveket fogalmaz meg, többek között az autógyártás területén. A 2000/53/EK direktíva [1] szerint egy elhasznált jármű tömegének 85%-át (2006-ig), majd 95%-át (2015-ig) kell újrahasználni vagy visszanyerni. Az irányelv arra ösztönzi az európai uniós járműgyártókat, illetve importőröket, hogy a járművek tervezése és gyártása során törekedjenek az újrahasználat és a visszanyerés megkönnyítésére, illetve, hogy nagyobb mennyiségű visszanyert anyagot használjanak fel. A Bizottság 2009-es jelentéséből [2] azonban kiderül, hogy a 85%-os célértéket mindössze 13 tagállam teljesítette határidőre. Látható tehát, hogy az újrafelhasználás területén további kutatómunkára van szükség. Napjainkban típustól függően 12-15 m/m% műanyag kerül beépítésre a személygépjárműkbe, aminek a visszanyerését gazdaságossá kell tenni. Erre kínálnak megoldást az anyagokban erősített (önerősített), legtöbbször polipropilén alapú kompozitok, melyek életciklusuk lejártá után egyszerű termomechanikai eljárásokkal, kis értékcsökkenés mellett újra feldolgozhatóak. (A hagyományos üvegszálat tartalmazó kompozitok esetében ez csak nehezen megoldható, mivel az újrafeldolgozás során az üvegszálak tördelődnek, erősítő hatásuk nagymértékben csökken.)

Az önerősítéses polipropilén (PP) rendszerek kiváló mechanikai tulajdonságaiknak és alacsony árúknak köszönhetően a hagyományos szerkezeti anyagok és kompozitok versenytársai lehetnek a járműipari felhasználásban. A nagy modulusú, kristályos PP szálak merevsége ötvözhető akár egy elasztomer mátrixanyag rugalmasságával, amely a rideg törés lehetőségét csökkenti. Mindazonáltal, az anyagukban erősített PP kompozitok nagyipari eljárásai során (kompaktálás, koextrúzió, rétegeléses eljárás) jellemzően kétdimenziós előgyártmányok, és az azokból melegalakítással készülő lapszerű termékek állíthatók elő. A háromdimenziós alkatrészek fröccsöntéssel történő gyártása még fejlesztési fázisban tart, nagy technológiai kihívásokat állítva a kutatók elé.

A műanyagok autóipari használatánál viszont nem csak a jó mechanikai tulajdonságok a meghatározó tényezők, a kompozitoknak számos biztonságtechnikai előírásnak is meg kell felelniük. Ezek közül a legfontosabb az égésgátlás megoldása; a műanyagoknak sok esetben önkioltó tulajdonsággal kell rendelkezniük, de a csökkentett éghetőség szinte mindig alapkövetelmény. A fröccsöntött, önerősítéses PP kompozitok égésgátlását mindenképpen fontos megoldani annak érdekében, hogy a járműiparban széleskörűen elterjedhessenek a hasonló újrahasznosítható polimer kompozit rendszerek.

TDK munkám célja egy termoplasztikus PP elasztomer mátrixanyagú, nagymértékben nyújtott, izotaktikus PP szállal anyagában erősített, valamint megfelelően égésgátolt kompozit fröccsöntéssel történő legyártása és széleskörű jellemzése volt. A lehető legjobb mechanikai tulajdonságok elérése érdekében a kompozitokat minimális (10 és 15%) égésgátló tartalommal terveztem elkészíteni. Az éghetőség és a mechanikai tulajdonságok összehasonlításához az önerősítéses, égésgátolt kompozitokon kívül referencia próbatestekre is szükség volt, így feladatom részét képezte az égésgátló nélküli erősített kompozit lapok, valamint az erősítés nélküli (0, 10 és 15% égésgátló tartalmú) elasztomer lapok gyártása is. A termoplasztikus PP elasztomer égésgátlóval történő adalékolását extrúzióval kívántam elvégezni, az extrudátumból készülő granulátumokat pedig fröccsöntéshez (referencia elasztomer lapok), valamint síkfólia gyártáshoz (önerősítéses előgyártmányok készítése) terveztem felhasználni. Az önerősített előgyártmányokat rétegeléses (film-stacking) technikával szándékoztam elkészíteni, amelyek később szálirányban darabolva, majd üvegesedési hőmérséklet alatt granulálva a kompozitok fröccsöntéséhez szükséges szálerősített (égésgátolt és referencia) granulátum formára alakíthatók. Az elkészült kompozit lapok morfológiai, termoanalitikai, továbbá mechanikai és éghetőségi tulajdonságainak széleskörű jellemzését, továbbá a kompozitok szerkezet-tulajdonság összefüggéseinek feltérképezését terveztem.

Bízom benne, hogy a kutatásom során gyártott kompozitok előnyös tulajdonságaik révén nem csak a gépjárműiparban, de számos más ágazatban is teret nyerhetnek, ezzel nagyban elősegítve a hagyományos, nehezen újrahasznosítható szerkezeti anyagok lecserélését környezetbarát alapanyagokra.

## 2 Szakirodalmi áttekintés

### 2.1 Polipropilén és kompozitjai

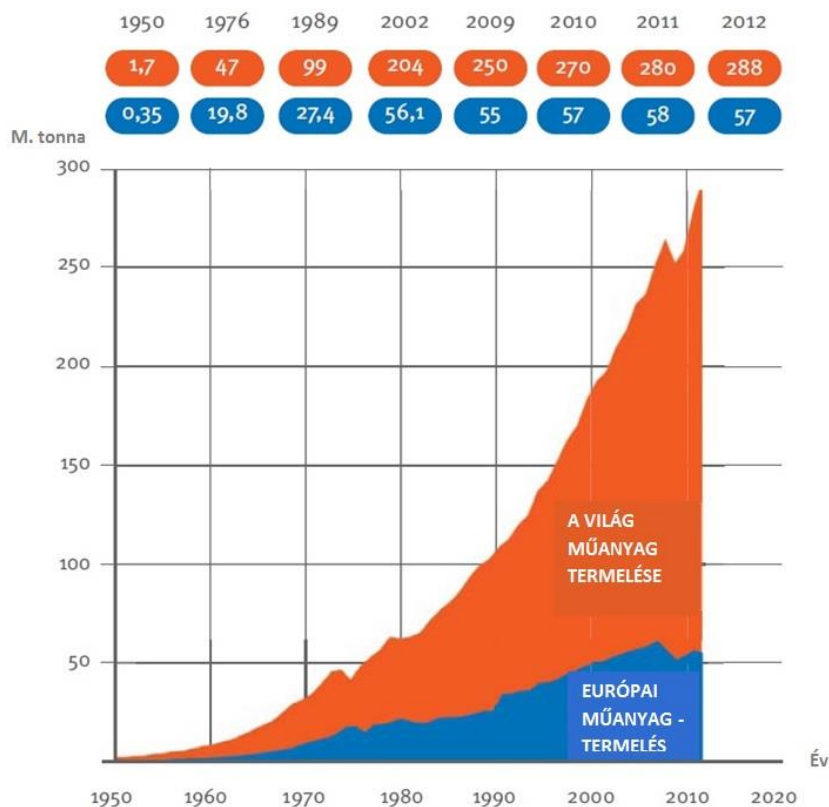
Több mint 50 éve, 1963-ban kapta meg Karl Waldemar Ziegler és Giulio Natta a kémiai Nobel-díjat a PP alumínium- és titánbázisú katalizátorokkal történő előállításáért [3]. A PP azóta is az egyik legelterjedtebb, legközismertebb műanyag, mely a hétköznapi életben is jelentős teret nyert magának. A viszonylag olcsó alapanyag és előállítás miatt tömegpolimernek nevezhetjük [4].

A PP egy szemikristályos anyag, kristályossági foka és kristályszerkezete a sztereokémiai szerkezettől, a feldolgozás és a kristályosodás körülményeitől, valamint az adalékanyagok jelenlététől is nagymértékben függ. A szabályos (homopolimer) lánc magasabb kristályossági fokot eredményez, a sztereokémiai rendellenességek (elágazó lánc, láb-láb addíció a polimerizáció során, vagy kopolimer, pl. etilén jelenléte) azonban csökkentik a kristályos hányad arányát [5].

A világ PP-gyártásának 70%-a homopolimer, 20%-a blokk-kopolimer (20%-ig terjedő etiléntartalommal), 10%-a random kopolimer (2-6% etiléntartalommal). A propilénláncba beépített etilén lágyító nélkül is lágyabbá, rugalmassá teszi az eredetileg meglehetősen merev PP-t. A fejlett ipari országokban az összes PP kb. 50%-át fröccsöntéssel dolgozzák fel; ebből 50-60% a gépkocsikba beépített alkatrész. A világ más részeiben a fröccsöntött PP részaránya csak kb. 30%. Világátlagban a PP 35%-ából szál, 17%-ából fólia, 15%-ából más extrudált termék, 2%-ából fűjt üreges test készül (a fröccsöntött termékeken kívül). A PP felhasználási területei a fóliák és más csomagolóeszközök gyártásától a csöveken, lemezeken, szálon, orvosi eszközökön át a nagy igénybevételnek kitett műszaki cikkekig terjednek. Az utóbbiak között egy sikertörténet a gépkocsik lökhárítója, ma már ezeknek több mint 90%-a PP-ből készül [6].

Az erősített műanyagok (kompozitok) fokozatosan háttérbe szorítják a hagyományos szerkezeti anyagokat (acél, alumínium) a járműiparban, de egyre nagyobb szerepet kapnak a magánházak, utak, hidak építésében is [7]. A műanyag kompozitok rendkívül széles skálája számos alkalmazási módot tesz lehetővé, így felhasználásuk a világ műanyagtermelésével párhuzamosan (1. ábra) évről évre nagyobb teret nyer. Ez a nagy volumenben, alacsony áron rendelkezésre álló tömegműanyagok hozzáférhetősége és az azokból előállított kompozitok

kiváló tulajdonságaira (jó korrózióállóság, előnyös szilárdság/tömeg és keménység/tömeg arány stb.) vezethető vissza [8].



1. ábra: A világ műanyagtermelése 1950-től 2012-ig [9]

Olyan esetekben, amikor szigorú mechanikai követelményeket támasztanak a szerkezeti anyagokkal szemben, legtöbbször szállal erősített műanyagokat használnak. A szálerősítés hagyományos módja az, hogy valamilyen szálas anyagot, pl. vágott üvegszálat vagy természetes szálat juttatnak a műanyagmátrixba. Ha még további szilárdságnövelésre van szükség, növelik a bevitt szálak hosszát, esetleg végtelen szálat használnak, pl. szövetek formájában [10]. A szálerősítésű műanyagok megjelenési formái - és ebből következően feldolgozási technológiáik is - az évek során egyre bővültek. A verseny eredményeképpen valamennyi technológia fejlődik, a termékek egyre több alkalmazási terület követelményeinek felelnek meg. Például az üvegszálaplannal erősített hőre lágyuló polimerek (glass mat thermoplastics: GMT) versenyeznek a hosszú szállal erősített termékekkel (long fibre thermoplastics: LFT). Ma már a fő versenyerület az autóipar a korábbi építőipar helyett [11].

A hosszú üvegszálakat egyre szélesebb körben alkalmazzák PP erősítéseként, ugyanis a nagyobb hossz/átmérő arányú (alaki tényezőjű) szálakkal nagyobb szilárdságot és ütésállóságot lehet elérni. [12] A Ticona cég a Volkswagen Golf autóhoz kifejlesztette a Celstran+ nevű hosszú szállal erősített kompaundot. A Celstran+-t pultrúziós eljárással állítják elő. En-

nek során 20-60% aramid, üveg, szén, vagy acél szálát ágyaznak be különböző mátrixba: polietilénbe, PP-be és poliamidba [13]. *Thomason* és munkatársai már fröccsöntéssel készült LFT kompozitok tulajdonságait vizsgálták a száltartalom függvényében. 40-50 m/m% hosszú üvegszál-tartalomnál mérték a legnagyobb ütésállóságot és szakítószilárdságot, utóbbi értéke elérte a 120 MPa-t, ami az erősítetlen PP szakítószilárdságának mintegy négyszerese [14].

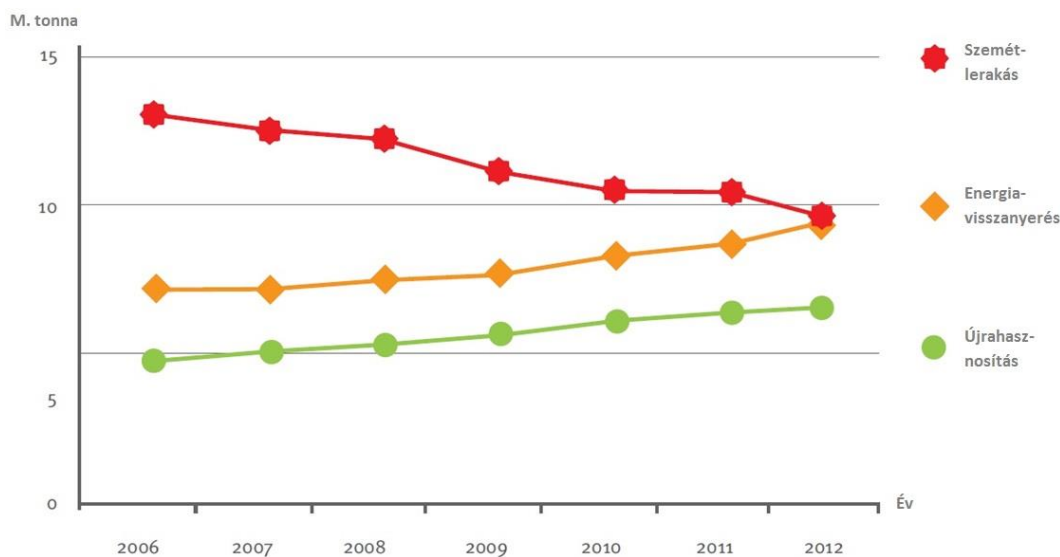
Az GMT kompozitok PP alapú, 20-50 m/m% üvegszál paplannal erősített anyagok. Az üvegpaplan tipikusan vágott, vagy végtelen üvegszálból tevődik össze. Ezeket a kompozitokat elsősorral alkalmazzák az autóipar félstrukturális alkatrészeiként, például ajtókeretek, lökhárítók és ülésvázak anyagaként, de szállítókonténerek és hangszertokok is készülnek belőlük [15]. A GMT termékek fő gyártója a Quadrant cég, a félkész kompozit táblák legfőbb célterülete az autók acél, alumínium és funérlemez alkatrészeinek helyettesítése [16]. „Fröccsöntött termoplasztikus műanyagok részleges erősítése textilszerkezettel” néven kutatási program indult Németországban a chemitzi egyetem (TU Chemitz) vezetésével. A projekt célja, hogy szériagyártásra érett fröccsöntési technológiát dolgozzanak ki termoplasztikus könnyű szerkezeti elemek előállítására, amelyeket nem a szokásos homogén módon bekevert rövid vagy hosszú vágott szálakkal, hanem textilszerkezettel erősítenek. Természetesen ennek az erősítésnek az optimális kialakítása érdekében figyelembe kell venni mind a használat során, mind a fröccsöntésnél fellépő erőhatásokat [17]. *Hufenbach* és társai több rétegű vetülék-kötött üvegszövetből háromdimenziós textilerősítésű PP kompozitot készítettek a járműipar számára. Ez az anyag a hagyományos autóipari szöveterősítésű kompozitokhoz képest az ütésállósági vizsgálatok során jelentősen több energiát nyelt el, elsősorban a Z irányban, amely a 3D struktúrának köszönhető [18].

A gépkocsikban egyre több beltéri elem készül természetes szálakkal erősített kompozitokból. Környezetvédelmi és költségcsökkentési szempontok indokolják a kiterjedt fejlesztéseket. A kompozitok mátrixanyaga mintegy kétharmadában hőre lágyuló műanyag, és elsősorban újrahasznosíthatósági megfontolások miatt ez az arány várhatóan növekedni fog. A Ford Mondeo belső ajtóborításának középső része 2 kg kenafszállal erősített PP-ből készül. A kenafszálból előállított paplan könnyebb az eddig használtaknál és ütközésnél elnyeli az energiát, nem törik szilánkosan. A Mercedes is élenjár a természetes szálakat tartalmazó egységek alkalmazásában: a 2006-os S modellje 27 ilyen alkatrészt tartalmaz, autónként 43 kg tömeggel. [19] Látható tehát, hogy az autógyártók a mechanikai tulajdonságok javítása mellett nagy hangsúlyt fektetnek a felhasznált anyagok költségeinek és súlyának csökkentésére, valamint a környezetvédelemre is. Azonban az eddig tárgyalt anyagok újrahasznosítása többnyire nem

gazdaságos, az elhasználódott alkatrészek kezelésének problémája a vállalati felelősségvállalás (*Corporate social responsibility*) elve szerint a gyártókat terheli.

## 2.2 Önerősítéses polipropilén kompozitok

Európában az egyre szigorodó környezetvédelmi jogszabályok és irányelvek hatására a múlt századbéli állapotokhoz képest jelentősen javult a műanyag hulladékok újrahasznosítási aránya (2. ábra). A hulladék-feldolgozó technológiák nagy része azonban még mindig csak az életciklusuk végén járó műanyagok energiatartalmát nyeri vissza hő formájában, nem pedig magát az értékes alapanyagot. Ennek értelmében kiemelt fontosságú a könnyen újrafelhasználható műanyagok gyártástechnológiáinak továbbfejlesztése, gazdaságossá tétele. Az előzőekben tárgyalt többkomponensű rendszerek nehezen kezelhetők a hulladékhasznosítás és ártalmatlanítás során. Ezzel szemben az úgynevezett önerősített rendszerek (*self-reinforced composites*: SRC) anyagösszetétele homogén, és így hulladékuk hasznosítása nem okoz problémát [20].



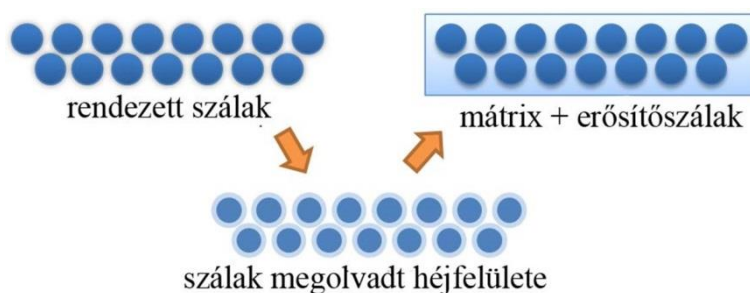
2. ábra: Műanyag hulladék újrafelhasználás és energia visszanyerés Európában (2006-2012) [9]

Az önerősítéses kompozitok esetében az erősítő fázis és a mátrix anyaga ugyanabba a polimercsaládba tartozik. Sokan az egyfázisú, vagy homokompozit nevet is használják rájuk szinonimaként. Az önerősítés alapkonceptiója egy-, két-, vagy háromdimenziós szerkezet létrehozása a mátrixon belül. Az erősítés alapfeltételei, hogy az erősítő fázis a mátrixnál jóval nagyobb merevségű és szilárdságú legyen, valamint hogy erősen „kötődjön” a mátrix polimeréhez. Ennek következtében a terhelés átadódik a gyenge mátrixról a szívós erősítő szerkezetre, amely a kompozit mechanikai tulajdonságainak jelentős javulását eredményezi.

Önerősítéssel kompozitok előállítása során az erősítő fázis kialakítása történhet a mátrix anyagán belül egy (in situ), vagy több technológiai lépésben (ex situ) [21].

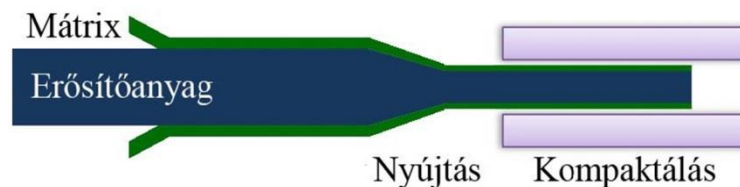
Megkülönböztetünk egykomponensű és többkomponensű önerősített kompozitokat, mindkét típuson belül léteznek egy- és több lépésben előállítható rendszerek. Az önerősített PP kompozitok kutatása az egykomponensű, in situ eljárásokkal kezdődött. Song és társai [22] egy hagyományos egycsigás extrúderrel ( $L/D=30$ , nyomás szabályzóval, maximális nyomás: 100 MPa), állítottak elő önerősített PP kompozitot. A  $45^\circ$ -ban keskenyedő szerszámban a molekulák orientálódtak, a szerszám külső, hűtési szakaszában pedig siskeb formában kristályosodtak. Az így kapott extrudátum jóval felülmúlta a hagyományos módon készült termék mechanikai tulajdonságait. Guan és munkatársai [23] oszcillációs fröccsöntéssel (OPIM) állítottak elő önerősített PP kompozitot. A módszer alapja, hogy a fröccsszerszámban megszilárduló PP ömledéket hűlés közben két dugattyú folyamatosan oszcillálja (nyírja), aminek következtében az orientált makromolekulák relaxációja visszaszorul. Egy másik megoldás a vibrációs fröccsöntés (VIM), melyet Li és társai [24] fejlesztettek ki. Itt a fröccsöntés és az utónyomás lépéseinél a csiga vibrációja miatt az ömledék kompressziós-dekompressziós periódusokon megy keresztül, amik a szilárd-ömledék határfelületen hatékony nyírást, ezáltal molekuláris orientációt eredményeznek.

Az egykomponensű önerősített kompozitok több lépéses (ex situ) történő előállítására számos módszer ismert (szilárd fázisú extrúzió [25], hengerelés [26], gél spinning [27]), a lefontosabb azonban a kompaktálós (hot compaction) eljárás. A technikát El-Maaty [28] alkalmazta PP kompozitok gyártására. Ennek során nagymértékben nyújtott PP szálak felülete nyomás és hőmérséklet hatására megolvadt, és újrakristályosodva mátrixként funkcionált (3. ábra). A feldolgozási hőmérsékletet nagyon pontosan kellett beállítani, hogy a szálak belseje ne olvadjon meg, hanem biztosítsa az erősítést. A rendkívül szűk ( $4-5^\circ\text{C}$ ) feldolgozási ablak miatt a technológia viszonylag nehezen ültethető át az iparba, mivel már nagyon kis hőmérséklet-eltérés hatására rohamosan romlanak a termék mechanikai tulajdonságai.



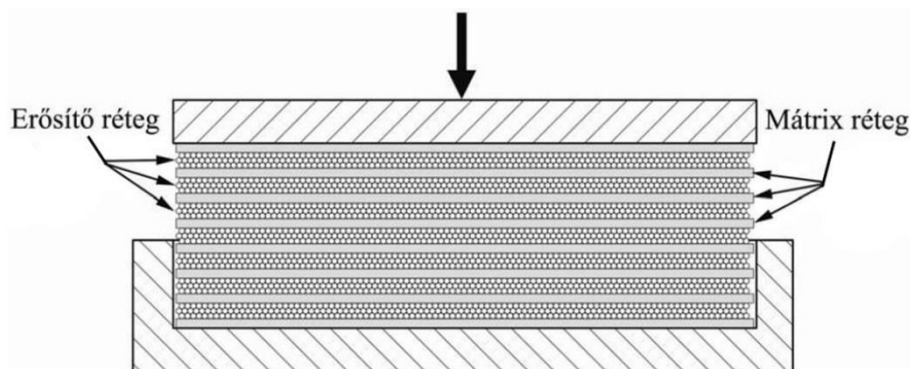
3. ábra: Kompaktálás folyamata unidirekcionális erősítés esetén [29]

A többkomponensű önerősített kompozitokban bár a mátrix és az erősítő fázis nem ugyanaz a műanyag, viszont a polimerek azonos családjába tartoznak. Legnagyobb előnyük, hogy a komponensek eltérő olvadáspontja miatt széles feldolgozási ablakkal lehet dolgozni. A többkomponensű önerősített kompozitok előállítását meg lehet oldani egy lépésben is (többkomponensű extrúzió [30], többkomponensű oszcillációs fröccsöntés [31]), azonban a több lépésben gyártott rendszerek jobban elterjedtek. Ezek közé tartozik a koextrúzióval, majd kompaktálással készülő SRC. Peijs [32] koextrúzió során (4. ábra) PP kopolimerrel bevont homopolimer szalagot nyújtott két lépésben, majd a nagy modulusú szalagokat szövetek formájában forró sajtolással konszolidálta. Így az erősítő fázis (mag) aránya a kompozitban elérte a 80%-ot. A különféle műanyagoknak köszönhetően a feldolgozási ablak szélessége itt már elérheti a 20-30°C-ot is.



4. ábra: Koextrúzió folyamata [29]

A többkomponensű SRC-k másik fontos csoportja a rétegeléses technikával (*film stacking*) előállított kompozitok. Itt az erősítő rétegek és a mátrixanyag fóliája szendvicsszerű rétegekben helyezkednek el (5. ábra). Ezeket fűtve nyomás alá helyezve az alacsonyabb olvadáspontú mátrix műanyag megolvad, és kitölti az erősítő szálak közti teret.



5. ábra: Rétegeléses (*film stacking*) kompozit keresztmetszeti rajza [26.]

Houshyar és Shanks [33] PP homopolimer szálakból készült paplan (50 m/m%) és PP kopolimer mátrix felhasználásával készített rétegelt SRC-t. Az alapanyagok olvadáspontja közti különbség DSC vizsgálatok alapján 16°C volt, az optimális konszolidációt 155-160°C körül érték el. Ezt követő tanulmányukban [34] azt találták, hogy a szabad térfogat csökken a

PP szál átmérőjének növekedésével. A kompozitokban a szál heterogén gócképzőként is funkcionált, elősegítette a transzkrisztallin réteg növekedését a szál és a mátrix anyaga között.

Az előzőekben bemutatott három főbb előállítási módszer (kompaktálás, koextrúzió, rétegelés) során az iparban egy félkész terméket kapnak lemez formában, melyből a végtermék alakos préssel, vagy ún. diafragma (membrán) módszerrel készül [20]. Ezekben a termékekben az erősítő szálak orientáltsága két dimenzióban (2D) jellemző, ezért csak ebben az irányban fejtik ki erősítő hatásukat.

A közelmúltban *Kmetty* és munkatársai [35, 36] eredményesen hoztak létre fröccsöntéssel önerősítéses PP kompozitokat. Mátrixanyagként random PP kopolimer (etilénnel) szolgált, míg erősítőanyagnak nagymértékben orientált PP homopolimer szálakat választottak. A feldolgozási ablak elérte a rendkívül nagy, 90°C körüli értéket, mely az eddig tárgyalt technológiáknál 50-70°C-al magasabb. A mátrix és a szálak között jó adhézió jött létre, a kompozitok folyási feszültsége és rugalmassági modulusa a mátrixhoz képest jelentősen megnőtt. A kompozitok ütésállóságban is felülmúlták a kereskedelmi PP termékeket, amely az elasztomer típusú mátrix alkalmazásának volt köszönhető.

Az önerősítéses kompozitok nem csak az újrahasznosíthatóság miatt bizonyulnak előnyösebbnek a hagyományos töltőanyagokat tartalmazó műanyagoknál. Mivel a tömegcsökkentés továbbra is az autógyártók fontos célkitűzése, kis sűrűségük is az autóipar nagy számára válhat. Ököltszábként elfogadott becslés, hogy 5% súlycsökkenés 3%-kal csökkenti az üzemanyag-fogyasztást [37]. Á. Bánhegyiné Tóth tanulmánya szerint [10] az üvegszállal erősített PP-hez képest az anyagában erősített PP-vel akár 20-30%-os tömegcsökkenés is elérhető, továbbá a kiegyenlített tulajdonságprofilnak köszönhetően a falvastagságok is 20-30%-al mérsékelhetők, ami a késztermékben már kb. 50%-os tömegcsökkenést is okozhat.

## 2.3 Égésátolt polipropilén kompozitok

Napjainkban a magas fejlettségű technika a feltörekvő kompozitoktól nem csak kiváló mechanikai tulajdonságokat, hanem fokozott biztonságot is követel. Ez elsősorban az elektromos és elektronikai (E&E) termékekre, közöttük is elsősorban az információs technikára (IT: audio- és videoberendezések, laptopok, nyomtatók, mobiltelefonok), a háztartási gépekre (konyhai eszközök, hűtőgépek, vasalók), a műszaki alkatrészekre (áramköri lapok, kapcsolók, csatlakozók, biztosítékrendszerek), továbbá a kábelekre és vezetékekre vonatkozik. Nagyon szigorúak a követelmények a közlekedésben is, a mai tömegközlekedés ugyanis nagy sebességű vasutakon, nagy befogadóképességű repülőgépeken zajlik. Egy 2008-as hamburgi autó-

busztűz húsz halálos áldozata a városi tömegközlekedés biztonságának növelésére hívta fel a figyelmet. A német építőiparban már régóta szigorú szabályok írják elő az építőanyagok éghetőség szerinti besorolását és alkalmazását, ezt a rendszert azóta az EU más tagállamaiban is bevezették [38].

A műanyagok égése erősen exoterm folyamat, melynek során a polimer láncokat alkotó szénhidrogének széndioxiddá és vízzé oxidálódnak. Az égés egy gázfázisú reakció, ezért a PP meggyulladásához is bomlástermékeinek gáz halmazállapotú jelenléte szükséges. Ez 320-400°C környékén valósul meg, ezen a hőmérsékleten a makromolekula egyes hidrogénjei akkora termikus energiával rendelkeznek, hogy hidrogén gyökként (a kovalens kötés egyik elektronjával) kiszakadnak a polimer láncból. Oxigén jelenlétében a hidrogén gyök oxigén- és hidroxil gyökké ( $\text{HO}^*$ ) alakul, ami szénmonoxiddal reagálva széndioxidot ( $\text{CO}_2$ ) és újabb hidrogén gyököt ( $\text{H}^*$ ) eredményez. A hidrogén gyök újabb oxigén molekulákkal reagálhat, így a kör kezdődik előlről. Az exoterm reakció során képződő hő fokozza a polimer hőbomlását, a szabad gyökök elreagálása pedig fenntartja a reakciót.

Égésgátló adalékok alkalmazásával csökkenthető a polimerek gyúlékonysága, illetve éghetősége. Ezeknek az adalékoknak számos típusa létezik aszerint, hogy hogyan gátolják a műanyag égését. Néhány égésgátló az égést fenntartó reakcióhoz szükséges szabad gyököket köti meg. E csoport fő képviselői a halogéntartalmú (Cl, Br) szerves vegyületek, melyek az égés hőmérsékletén a gázfázisban szabad gyökökké disszociálnak, majd a halogenid gyökök ( $\text{X}^*$ ) a gáznemű bomlástermékekből hidrogént elvonva hidrogén-halogenidekké ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ) alakulnak. Ezek a gázok hatékony égésgátlók, mivel a  $\text{H}^*$  és  $\text{HO}^*$  gyökökkel reagálva  $\text{H}_2$  és  $\text{H}_2\text{O}$  gázokká és  $\text{X}^*$  gyökké alakulnak, s így módon lezárják az égési láncreakciót. A halogéntartalmú égésgátlókat azonban környezetkárosító hatásaik miatt mára a legtöbb országban betiltották.

Más égésgátló típusok magas hőmérsékleten endoterm reakcióban nem éghető gázokká alakulnak, ezáltal hűtik és hígítják a reakcióteret. Ebbe a csoportba tartoznak a fémhidroxidok. A magnézium-hidroxid és az alumínium-trihidrát (ATH) endoterm hőbomlása során fém-oxidok és víz képződik. A vízgőz hígítja a reakcióteret, a hőbomlás során keletkezett szilárd magnézium- valamint alumínium-oxid pedig az égő műanyagon felületi védőréteget hoz létre. A magnézium-hidroxidot a hatékony égésgátláshoz nagy mennyiségben kell alkalmazni, ami többnyire a termék mechanikai tulajdonságainak romlásával jár. A felhasználás másik korlátja, hogy a magnézium-hidroxid bomlási hőmérséklete a PP feldolgozási techno-

lógiaiánál alkalmazott hőmérséklet-tartományba esik ezért, körültekintően kell megválasztani a feldolgozás lépéseit [5].

Az égésgátló adalékok újabb csoportjába tartozó vegyületek védőréteget képeznek az égő polimer szilárd felülete és a gáz halmazállapotú bomlástermékei között annak érdekében, hogy csökkentsék a felületet érő hőáramot, ezzel lehűtik azt, továbbá gátolják a hőbomlást. A foszfortartalmú égésgátlók például oxigéntartalmú polimerek szilárd fázisában foszforsavvá alakulnak, ami a polimerből vizet von el, ezáltal egy elszenesedett réteget képződik. A foszfortartalmú égésgátlók bomlástermékei a halogéntartalmú égésgátlókkal szemben kevésbé károsak az egészségre és a környezetre, ráadásul a tűz során keletkező füstgáz mennyisége sem olyan jelentős. Szenesedésre nem hajlamos, oxigént nem tartalmazó polimerekben (pl. poliolefinek) önmagukban általában nem hatásosak, azonban néhány foszfát sót tartalmazó rendszer alkalmazható polipropilénben is. Azon adalékokat, amelyek ammónium-polifoszfátból, többértékű alkoholokból (pl. pentaeritrit) és valamilyen nitrogénforrásból (pl. melamin) tevődnek össze, összefoglaló néven felhabosodó égésgátló adalékrendszereknek nevezzük [39]. Az összetevők a műanyag pirolízise során keletkező nagy mennyiségű hő hatására cellás szerkezetű, elszenesedett habréteget hoznak létre, mely 700-800%-os vastagságnövekedéssel is járhat. A felszabaduló inert nitrogéntartalmú gáztól felhabosodó réteg elválasztja a polimert a lángtól, miközben a keletkezett foszforsav katalizálja a vízelvonást a poliolból, ami további elszenesedett cellákat hoz létre [40]. Marosi és munkatársai [41] felhabosodó égésgátló adalékrendszert használtak PP égésgátlásához. 34% ammónium-polifoszfát és pentaeritrit 3:1-es arányú keverékével készült égésgátlót tartalmazó polipropilén kompozitok esetében 29-es oxigén indexet sikerült mérniük.

Az iparban egyre nagyobb igény mutatkozik olyan anyagtársítások kifejlesztésére, melyek a csökkentett éghetőség mellett lehetőség szerint erősítéssel és kedvező újrahasznosíthatósággal rendelkeznek. Mint azt a 2.2. pontban is láttuk, a két utóbbi tulajdonságra kiváló megoldást jelent a polipropilén önerősítése. Bocz és munkatársai [42] ezt használták ki munkájukban, amiben autóipari műanyag hulladék értéknövelő újrahasznosítását tűzték ki célul. A fejlesztés során sikeresen önerősítették a túlnyomórészt PP-t tartalmazó hulladékot, a többretegű kompozitot ráadásul 18 m/m% felhabosodó égésgátló adalékrendszerrel (IFR) is ellátták. Annak ellenére, hogy az ide vonatkozó irodalom [43] szerint a PP-be legalább 20-22 m/m% IFR-tartalom szükséges a V-0 besorolás (UL-94-es teszt) eléréséhez, a többretegű önerősített kompozitokban 18 m/m% is elegendőnek bizonyult. A cone kaloriméteres vizsgálatok során a hőkibocsátás maximuma az erősítetlen, azonos égésgátló tartalmú próbatesthez képest 75%-al

csökkent, és időben eltolódott. További munkáikban Bocz és munkatársai [44, 45] azt találták, hogy az önerősítéses PP kompozitok alacsony IFR-tartalomnál is kiváló égésgátlási eredményei a nagymértékben orientált erősítő fázis hőrelaxációjának következtében történő összehúzódnásának köszönhetők. A összehúzódnás ugyanis az IFR habosodásával együtt szinergikusan, egymást erősítve hat a lángterjedés megállítására az UL-94-es tesztekénél. A kísérletek során már 9 m/m% égésgátló tartalom is elég volt a V-0 besoroláshoz. Mindazonáltal a kísérletekben szereplő próbatestekben az erősítő szálak csak két dimenzióban fejtik ki erősítő hatásukat, a szinergikus égésgátló hatás csak az ehhez hasonló, hosszú szállal erősített kompozitokra bizonyított.

## 2.4 Szakirodalmi előzmények összefoglalása

Az áttekintett szakirodalmi források és adatok arra engedtek következtetni, hogy az önerősített PP kompozitok fejlesztése kiemelkedő fontosságú kutatási terület. Kiváló tulajdonságainak köszönhetően a PP alapanyagként történő felhasználása évről évre növekszik, az újabb termékek tervezésekor azonban a fenntartható fejlődés szempontjait is figyelembe kell venni. Az önerősített PP anyagtársítások erre kínálnak megoldást, jó mechanikai tulajdonságaik hosszú élettartamot, homogén alapanyaguk pedig könnyű újrahasznosíthatóságot biztosít az ebből készülő termékeknek. Könnyű szerkezetükből adódóan a gyártók súlycsökkentés céljából is egyre gyakrabban alkalmazzák ezeket a kompozitokat. Mindemellett, mivel az iparban a csak két dimenzióban erősített termékek gyártására alkalmas lassú technológiák terjedtek el, gyártásuk mind a mai napig meglehetősen költséges. Annak ellenére, hogy az önerősítéses kompozitok gyártására vonatkozó irodalom rendkívül szerteágazó, ezeknek a modern, három dimenzióban erősített változatai csak a közelmúltban kerültek kifejlesztésre. A Kmetty és munkatársai [35, 36] által kifejlesztett többlépcsős előállítási módszer automatizálásával megnyílhat az út a nagy sorozatban, fröccsöntéssel gyártott önerősített PP termékek piaci elterjedésének.

A számos kedvező tulajdonság mellett azonban meg kell említeni, hogy megfelelő égésgátlás hiányában a PP alapanyagú termékek könnyen meggyulladhatnak, a fokozott tűzveszély csökkentése érdekében szinte minden esetben szükség van égésgátlók alkalmazására. Mivel az önerősített kompozitok erősítő szálai is éghető PP-ből készültek, ezek a hagyományos szálerősítésű kompozitoknál is tűzveszélyesebbek. A vizsgált szakirodalom alapján úgy találtam, hogy a PP és kompozitjainak hatékony égésgátlása már megoldott, a kifejlesztett égésgátlási módokat az iparban is széleskörűen alkalmazzák. Az önerősítéses kompozitok

égésgátlására számos hazai kutatás is irányult, melyek az orientált erősítő fázis és a felhabosodó égésgátló adalékrendszer szinergikus égésgátló hatásáról számoltak be. Bocz és munkatársai [44, 45] hosszú PP szálakkal két dimenzióban önerősített és égésgátolt mintákat vizsgáltak, azonban rövid szálas és háromdimenziós erősítésű kompozitokról nem találtam hasonló tanulmányokat. A szakirodalomban nem található fröccsöntéssel készült önerősítéses kompozitokra vonatkozó adat, így érdekes kihívásnak találtam az ilyen módon gyártható rendszerek előállítását és vizsgálatát.

### 3 Kísérleti rész

A következőkben az alkalmazni kívánt anyagok kiválasztását és feldolgozását tárgyalom. Bemutatásra kerül a kompozit lapok gyártása, valamint az alkalmazott vizsgálati módszerek és eszközök.

#### 3.1 Kísérleti anyagok

A felhasználandó anyagok kiválasztásánál elsődleges szempont volt a mátrix és az erősítő fázis olvadáspontja közti hőmérsékletkülönbség, azaz a feldolgozási ablak nagysága. A feldolgozási hőmérsékleten a mátrix anyagának meg kell ömlenie az erősítő szálak megfelelő konszolidációjának érdekében, az erősítő fázis viszont nem (vagy csak részben) olvadhat meg ezen a hőmérsékleten. Emellett az égésgátló adalék termikus bomlása sem kezdődhet meg a feldolgozás során.

Mátrixanyagként a Dow Chemical Company (Horgen, Svájc) által gyártott Versify 4200 típusú PP alapú termoplasztikus elasztomert (TPE) használtam (1. táblázat).

1. táblázat: Mátrixanyag tulajdonságai

|                                                    | Mérési szabvány | Érték |
|----------------------------------------------------|-----------------|-------|
| Folyásindex (230°C/2,16 kg) [g/10 perc]            | ASTM D1238      | 25    |
| Rugalmassági modulus [MPa]                         | ASTM D790       | 112   |
| Sűrűség [g/cm <sup>3</sup> ]                       | ASTM D792       | 0,876 |
| Kristályosság [%]                                  | Dow Method      | 29    |
| Üveges átmeneti hőmérséklet (T <sub>g</sub> ) [°C] | Dow Method      | -23   |
| Vicat lágyuláspont [°C]                            | ASTM D1525      | 41    |
| Húzószilárdság [MPa]                               | ASTM D638       | 22,7  |
| Szakadási nyúlás [%]                               | ASTM D638       | 3,36  |
| Keménység (Shore A)                                | ASTM D2240      | 93    |
| Keménység (Shore D)                                | ASTM D2240      | 41    |
| Olvadási hőmérséklet [°C]                          |                 | 84    |
| Lágyulási hőmérséklet [°C]                         |                 | 61    |

Erősítő anyagként a Stradom S. A. (Czestochowa, Lengyelország) által gyártott nagymértékben nyújtott, izotaktikus PP (iPP) homopolimer multifilamentet alkalmaztam. A multifilament körülbelül 400 darab egyedi PP homopolimer szálból áll, melyek átmérője átlagosan 50 µm (2. táblázat).

2. táblázat: Erősítő szál tulajdonságai

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| Lineáris sűrűség [g/den]   | 7,2   |
| Olvadáspont [°C]           | 170,5 |
| Átmérő [μm]                | 50    |
| Szakítószilárdság [MPa]    | 620   |
| Rugalmassági modulus [GPa] | 7,7   |

Égégátló adalékként a Clariant (Muttenez, Svájc) cég Exolit AP 766 típusú, ammónium-polifoszfát (APP) alapú felhabosodó rendszerét használtam.

### 3.2 Kompozit gyártás

Kísérleteimhez 0, 10 és 15% égégátló tartalmú, 50% száltartalmú önerősített PP kompozitokat terveztem gyártani, amelyek tulajdonságait azonos égégátló tartalmú erősíten TPE lapokéval terveztem összehasonlítani.

Az önerősített kompozitok össztömegére vetítve 10 és 15 m/m% égégátló tartalom biztosítása érdekében (mivel a várhatóan 50% száltartalmú kompozitok szálanyagát nem lehet égégátlolni) a Versify 4200 típusú TPE mátrixanyaghoz mintegy kétszeres mennyiségű, 20, illetve 30 m/m% APP égégátlót kevertem. Labtech Scientific LTE 26-44 moduláris, ikercsigás extrúder (6. ábra) segítségével 20% illetve 30% égégátló tartalmú extrudátumokat gyártottam, amelyeket levegőn történő hűtés után Labtech LZ-120/VS berendezésen (9. ábra) mintegy 3 mm méretűre granuláltam.



6. ábra: Labtech Scientific LTE 26-44 ikercsigás extrúder

Az égésgátolt és égésgátlómentes (referencia) mátrixanyagok granulátumaiból filmextrúziós technikával, Labtech LF-400 berendezésen (7. ábra) 50  $\mu\text{m}$  vastag fóliákat gyártottam 22 rpm-es extrúder fordulatszám, 10 mm/min-es elhúzási sebesség és a 3. táblázatban látható hőmérsékleti beállítások mellett.

3. táblázat: Az extrúder és a fóliagyártó berendezés zónahőmérsékletei

| Extrúder zónahőmérsékletei [°C] |         |         |         |         | Fóliagyártó zónahőmérsékletei [°C] |         |         |
|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|------------------------------------|---------|---------|
| 1. zóna                         | 2. zóna | 3. zóna | 4. zóna | 5. zóna | 1. zóna                            | 2. zóna | 3. zóna |
| 215                             | 215     | 205     | 205     | 205     | 235                                | 230     | 235     |



7. ábra: Labtech LF-400 berendezés

A mátrix fóliákat és a PP multifilament szálakat *film stacking* technikával egymásra rétegelttem. Egy 300 × 300 mm felületű alumínium lap két oldalára ráhelyeztem két-két négyzet alakú mátrix fóliát, majd a lapot forgatva három réteg multifilament szálát tekercseltem rá. Ezeket a lépéseket négyszer megismételve megfelelő vastagságú, egy irányban tekercselt (unidirekcionális) kompozit előgyártmányokhoz jutottam. A multifilament szálát a berendezés előfeszíti, ezzel a szálnak préselés során bekövetkező relaxációja csökken.



8. ábra: Schwabentan Polystat 300 S hidraulikus prés

A  $300 \times 300$  mm-es kompozit előgyártmányokat Schwabentan Polystat 300 S típusú prés gép (8. ábra) segítségével 1,6 mm vastag kompozit lapokká préseltem a következőkben leírt módon. A prés keretét és a fedőlapját szárítószekrényben  $145^{\circ}\text{C}$ -ra fűtöttem, majd az előgyártmányokat a köztük lévő alumínium maggal együtt az előmelegített préskeretbe tettem. Ráhelyeztem a fedőlapot és a  $140^{\circ}\text{C}$ -os présbe helyeztem a keretet. A réteges szerkezetet 240 másodpercig hőn tartottam, miközben a mátrix anyaga elérte az olvadáspontját, és megömlött. Ezután 480 s konszolidálás következett 5,26 MPa nyomáson, ami lehetővé tette az ömledék állapotban lévő mátrixanyag bejutását a szálak közé, azaz a multifilament impregnálódását. A prés (még nyomás alatt)  $45^{\circ}\text{C}$ -ra hűlt, majd kivettem a keretből az elkészült kompozit lapokat, amiket végül eltávolítottam a tekercseléshez használt alumínium lapról. Egy ciklus során két darab kompozit lapot kaptam, kompozit típusonként 6-9 pár lapot préseltem. A gyártott kompozitok össztömegét és átlagolt összetételét a 4. táblázat foglalja össze.

4. táblázat: A gyártott kompozitok össztömege és átlagos összetétele

| Referencia |            | 20% Égésgátolt fóliával |            |        | 30% Égésgátolt fóliával |            |        |
|------------|------------|-------------------------|------------|--------|-------------------------|------------|--------|
| tömeg [g]  | mátrix [%] | tömeg [g]               | mátrix [%] | ÉG [%] | tömeg [g]               | mátrix [%] | ÉG [%] |
| 1700,9     | 49,33      | 2233                    | 48,05      | 9,61   | 2218,35                 | 48,92      | 14,68  |

A préselt kompozit lapokat a száliránnyal párhuzamosan egy karos ollóval  $\sim 5$  mm széles csíkokra vágtam, majd ezeket a csíkokat folyékony nitrogénben négy percet termosztálva a TPE üvegesedési hőmérséklete ( $-38^{\circ}\text{C}$ ) alá hűtöttem. A rideg csíkokat Labtech LZ-120/VS granuláló berendezés (9. ábra) segítségével 140 m/min sebességgel 5 mm hosszú granulátumokra vágtam fel. Így kb.  $1,6 \times 5 \times 5$  mm dimenziójú granulátumokat kaptam (10. ábra), melyek értelemszerűen 5 mm hosszú orientált szálakat tartalmaztak.



9. ábra: Labtech LZ-120/VS granuláló berendezés, hűtés folyékony nitrogénben



**10. ábra: Szálerősített granulátumok**

A szálerősített granulátumokból Arburg Allrounder 370S 700-290 fröccsgép (11. ábra) segítségével 2 mm vastag,  $80 \times 80$  mm felületű égésgátolt, önerősített kompozit lapokat fröccsöntöttem.



**11. ábra: Arburg Allrounder 370 S berendezés**

A fröccsöntés során 2 mm vastag legyező alakú filmgát kialakítást alkalmaztam. A fröccsöntési paramétereket az 5. táblázatban közlöm:

5. táblázat: kompozitok fröccsöntési paramétereit

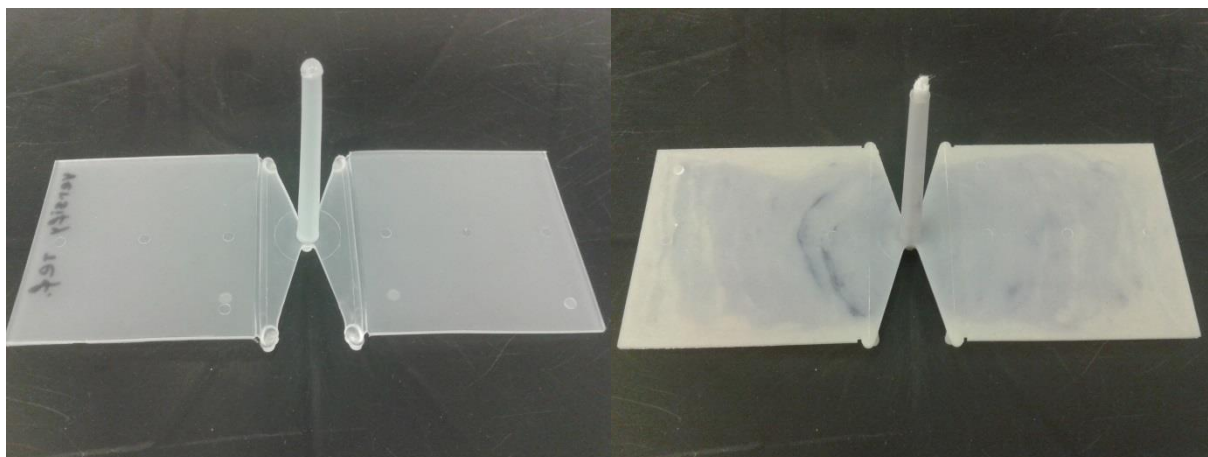
| Fröccsöntési paraméterek  |                      |     |
|---------------------------|----------------------|-----|
| Adagsúly                  | [cm <sup>3</sup> ]   | 44  |
| Fröccsöntési sebesség     | [cm <sup>3</sup> /s] | 50  |
| Átkapcsolási pont         | [cm <sup>3</sup> ]   | 10  |
| Utónyomás                 | [bar]                | 400 |
| Utónyomás ideje           | [s]                  | 10  |
| Maradék hűtési idő        | [s]                  | 15  |
| Csiga fordulatszám        | [m/min]              | 15  |
| Utónyomás (back pressure) | [bar]                | 20  |
| Dekompressziós térfogat   | [cm <sup>3</sup> ]   | 5   |
| Dekompresszió sebessége   | [cm <sup>3</sup> /s] | 5   |
| 1. zóna hőmérséklete      | [°C]                 | 140 |
| 2. zóna hőmérséklete      | [°C]                 | 135 |
| 3. zóna hőmérséklete      | [°C]                 | 130 |
| 4. zóna hőmérséklete      | [°C]                 | 125 |
| 5. zóna hőmérséklete      | [°C]                 | 120 |
| Szerszám hőmérséklet      | [°C]                 | 20  |

Az orientált szálak erősítő hatásának vizsgálatára *erősítés nélküli (referencia) próbatesteket* is fröccsöntöttem. Ennek érdekében a tiszta Versify 4200 típusú mátrixanyagot, valamint a Labtech Scientific LTE 26-44 extrúder segítségével készült 10, valamint 15 m/m% égésgátlóval adalékolt granulátumokat használtam fel. Az erősítés nélküli polimer lapok előállításához felhasznált alapanyagok mennyiségét a 6. táblázat tartalmazza.

6. táblázat: Erősítetlen polimer lapok alapanyagai

| Referencia   | 10% Égésgátló |               | 15% Égésgátló |               |
|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Versify 4200 | Versify 4200  | Exolit AP 766 | Versify 4200  | Exolit AP 766 |
| 3 kg         | 2,7 kg        | 0,3 kg        | 2,55 kg       | 0,45 kg       |

A szerszám kialakítása miatt a fröccsöntött próbatestek párban készültek (12. ábra), a további vizsgálatok elvégzése előtt a mintalapokat olló segítségével távolítottam el a legyező alakú filmgát beömlőnyílásáról. A jobb oldali képen egy olyan próbatest-pár látható, melyek fröccsöntésénél színezett granulátumot tettem az alapanyagba, ezáltal jól megfigyelhető a szerszámkitöltődés folyamata, valamint a szálorientáltság iránya.



12. ábra: Párban fröccsöntött próbatestek

### 3.3 Vizsgálati eszközök és módszerek

#### 3.3.1 Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)

A feldolgozási ablak (az erősítő szál és a mátrix olvadáspontjai közti hőmérséklet-különbség) megállapításának érdekében az orientált szálon és a mátrixanyagon is DSC vizsgálatokat végeztem. A mérésekhez Setaram Labsys TG-DTA/DSC berendezést használtam, a 10-20 mg mennyiségű mintákat 100  $\mu$ l-es alumínium mintatartóban, 25-250°C-ig, 5°C/min felfűtési sebességgel, 30 ml/min térfogatáramú nitrogén atmoszférában vizsgáltam.

#### 3.3.2 Fénymikroszkópos vizsgálat

Fénymikroszkópos képek készítéséhez Olympus BX51M optikai mikroszkópot (13. ábra) használtam, a 10 mm széles mintákat a szállal erősített kompozit lapoknak (12. ábra) a beömlési nyílással ellentétes oldaláról vettem. A mintákat epoxi gyantába ágyaztam, majd a gyanta térhálósodása után Struers LaboPol-5 polírozó berendezésen (13. ábra) egyre finomabb csiszolólapokat alkalmazva keresztmetszeti csiszolatokat készítettem. A használt szilícium-karbid csiszolólapok érdességei rendre 320, 1000, 2000, 4000 voltak, a polírozás bárszony polírozó fej és gyémánt szuszpenzió használatával történt. A három féle égésgátló tartalmú szálerősített kompozitról 5 $\times$ , 10 $\times$ , 20 $\times$  és 100 $\times$  nagyítású objektívekkel készítettem képeket.



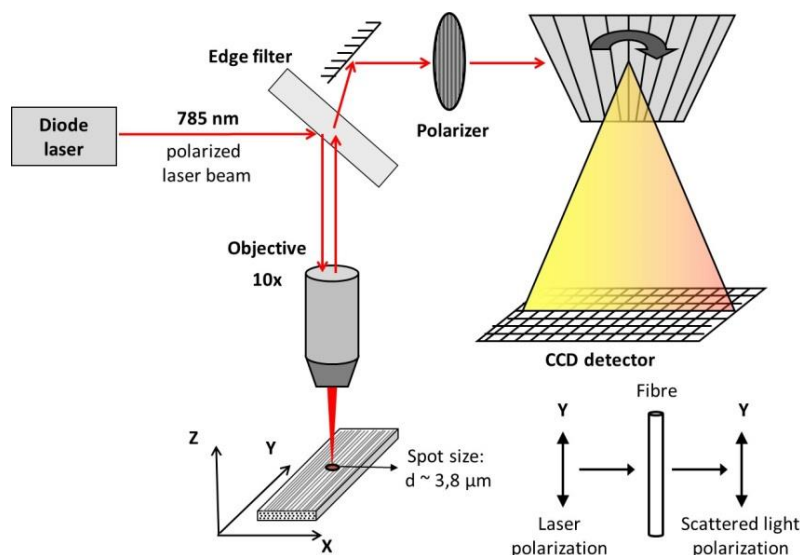
13. ábra: Struers LaboPol-5 polírozó berendezés és Olympus BX51M optikai mikroszkóp

### 3.3.3 Sűrűségmérés

A kompozitok konszolidáltságát sűrűségméréssel vizsgáltam: minél jobb a konszolidáltság, annál kevesebb a szabad térfogat (levegő) a kompozitban [30]. A 6 féle fröccsöntött PP lapból 3-3 db,  $10 \times 10$  mm-es minta lett kimunkálva vízsugaras vágással. Analitikai mérlegem megmértem a próbatestek tömegét levegőn, majd absz. etanolba merítve is. A mérésekhez a mérleg „alap tartozék” feltétén kívül egy kiegészítő feltétet is használtam, aminek segítségével mérni tudtam a minta látszólagos tömegét. A mérés közben nyomon követtem az etanol hőmérsékletét, ami végig  $23,6^{\circ}\text{C}$  volt. Ezen a hőmérsékleten az etanol sűrűsége  $0,7863 \text{ g/cm}^3$ , aminek ismeretében a próbatestek sűrűsége számítható.

### 3.3.4 Polarizált Raman spektroszkópia

Polarizált Raman spektroszkópiai módszerrel vizsgáltam a fröccsöntéssel készült ön-erősített kompozitok erősítő szálainak szerkezetét. A vizsgálatokhoz Horiba Jobin-Yvon LabRAM spektrométert használtam, melyet Olympus BX-40 optikai mikroszkóp egészít ki. A 14. ábrán bemutatott reflexiós mérési elrendezés szerint a 785 nm-es lézerdióda segítségével keltett, Y irányban polarizált (-Z irányban terjedő) lézersugár 10×-es objektíven keresztül jutott a kompozit mintákra, a +Z irányban reflektálódó fotonok pedig ugyanezen az objektíven, az aluláteresztő szűrőn (edge filter), majd egy szintén Y irányú polarizátoron, végül a monokromátoron keresztül jutottak a CCD detektorra. A spektrumokat  $150\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$  hullámhossz tartományban,  $2 \text{ cm}^{-1}$  felbontással vettem fel.



14. ábra: Raman spektrométer (reflexiós mérési elrendezés)

Referencia Raman spektrumokat vettem fel a TPE mátrixanyagról, továbbá az iPP szárlól az eredeti, nagymértékben nyújtott (maximális molekuláris orientációval jellemezhető) formájában (iPP<sub>100</sub>), valamint 180°C-on, 20 percig tartó hőkezelés, azaz teljes mértékű relaxáció után (iPP<sub>0</sub>). A referencia spektrumokat 100×-os objektívvel vettem fel, 90 másodperces adatgyűjtéssel adatgyűjtési idő, és háromszoros átlagolás mellett. Ezek a spektrumok szolgáltak az önerősítéses kompozitokban lévő erősítő szálak orientáció fokának becslésére alkalmazott CLS (*classical least squares*) modell referenciaként.

### 3.3.5 Termogravimetria (TGA)

A termogravimetriai vizsgálatokhoz TA Instruments TGA Q500 típusú berendezést használtam. A készülék kiizzított platina tégelyébe megközelítőleg 20 mg tömegű mintákat mértem be, a méréseket 50 ml/min és 10 ml/min térfogatáramú nitrogén atmoszférában, 800°C véghőmérsékletig, 10°C/min felfűtési sebességgel végeztem.

### 3.3.6 UL-94 éghetőségi tesztek

Az ASTM 1356-90, ASTM D 635 és ASTM D 3801 szabványok alapján végeztem el az UL-94 szabványos éghetőségi teszteket, melyek alapján a vizsgált próbatestek jól definiált éghetőségi kategóriákba sorolhatók (HB: könnyen éghető < V-2 < V-1 < V-0: önkioltó). A vízszintes és függőleges lángterjedési vizsgálatokhoz 80 × 10 × 2 mm méretű próbatesteket használtam, melyeken 5 és 55 mm hosszúságnál megjelölve mértem az 50 mm-re vonatkoztatott lángterjedési sebességet.

### 3.3.7 Oxigén index mérés (LOI)

A limitált oxigén index (LOI) vizsgálat a műanyagok éghetőségének jellemzésére szolgál. Az oxigén index az ASTM D 2863 szabvány definíciója szerint az oxigén gáznak az a minimális koncentrációja (oxigén-nitrogén elegyben, százalékosan kifejezve), ami a műanyag égését még éppen táplálja. Nagyobb oxigén indexű anyagok az égéssel szemben ellenállóbbak. A vizsgálatot  $80 \times 10 \times 2$  mm méretű próbatesteken végeztem. A mérőberendezés (15. ábra) egy hőálló üvegcsőben található mintatartóból és az alulról érkező gázelegy keveredését szolgáló szemcsés töltetből áll. A palackokból érkező nitrogén és oxigén gázok megfelelő aránya kalibrált rotamétereken állítható be.



15. ábra: Oxigén index mérőberendezés

### 3.3.8 Cone kaloriméteres vizsgálat

A mérésekhez használt Mass Loss kaloriméter (16. ábra) különböző összetételű anyagok (jelen esetben eltérő égésgátó- és száltartalmú kompozitok) éghetőségének összehasonlítását teszi lehetővé. A berendezés mintatartója egy mérlegen helyezkedik el, mellyel az alumínium csónakba helyezett  $80 \times 80 \times 2$  mm-es minta égés közbeni tömegveszteségét detektálhatjuk. A minta fölött kúp (angol: cone) alakú elektromos ellenállásfűtés található, ami lehetővé teszi az ASTM E 906 szabvány szerinti  $50 \text{ kW/m}^2$  ( $780^\circ\text{C}$ ) állandó hőfluxus biztosítását. A kúp belsejében termoelemeket helyeztek el a minta hőkibocsátásának közvetett mérésére. A mérleg és a termoelem elektromos jelét számítógéppel követtem nyomon. A gyulladási és égési időket stopperórával mértem.

Mivel a ASTM E 906 szabvány  $100 \times 100 \times 4$  mm-es mintára vonatkozik, a laboratórium mintatartóját továbbfejlesztettem  $80 \times 80 \times 2$  mm-es minták méréséhez.



16. ábra: Mass Loss (Cone) kaloriméter az égő kompozittal

### 3.3.9 Dinamikus mechanikai analízis (DMA)

A DMA vizsgálatokat TA Instruments DMA Q800 berendezésen (17. ábra) végeztem. A  $60 \times 10 \times 2$  mm méretű próbatestek vízszintes vágással kerültek kimunkálásra a kompozit lap beömlési nyílásával ellentétes oldalról. A méréseket hárompontos hajlítással, 50 mm befogópofa távolsággal, 1 Hz frekvenciával, 0,08% nyúlással,  $-100 - 70^\circ\text{C}$  hőmérséklet tartományban,  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  felfűtési sebességgel végeztem.



17. ábra: DMA Q800 berendezés

### 3.3.10 Szakítóvizsgálat

Vízugaras vágással az EN ISO 8256 szabvány szerinti 3. alakú próbatestek lettek ki-munkálva a kompozit lapoknak a beömlési nyílással ellenkező oldalából. A kompozitok min-degyikéből legalább 5 darab próbatestet készült, melyeket ZWICK Z020 típusú szakítógépen (18. ábra), 80 mm kezdeti keresztfej távolsággal, 5 mm/perc sebességgel vizsgáltam. A mé-rőhelység hőmérséklete 20°C, a relatív páratartalom 44% volt. A vizsgálatok MSZ EN ISO 527/1 szabvány alapján kerültek kiértékelésre, minden próbatest esetében húzószilárdságot ( $\sigma_M$ ), rugalmassági modulust (E), illetve a maximális erőnél vett relatív nyúlást ( $\varepsilon_M$ ) számol-tam.



18. ábra: ZWICK Z020 (bal) és CEAST Fractovis 3789 (jobb) berendezések

### 3.3.11 Ejtősúlyos vizsgálat

Az ejtősúlyos vizsgálatot Fractovis 3789 (Ceast, Italy, (18. ábra)) típusú berendezésen végeztem. A maximális energia 131,84 J, a dárda átmérője 20 mm, a dárda tömege 13,62 kg, az alátámasztás átmérője 40 mm, az ejtési magasság 1 m volt. A szabványos vizsgálatot szo-bahőmérsékleten (24°C), 25,5% relatív páratartalom mellett, kompozitonként 7 db (az eredeti, 80 × 80 × 2 mm-es) próbatesten végeztem el. A fraktogramok alapján perforációs energia ( $E_p$ ) és duktilitási index ( $D_t$ ) értékeket számoltam.

### 3.3.12 Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat (SEM)

Az elszakított próbatestek szakadási felületét, az erősítő szálak konszolidációját, valamint az égésgátló szemcsék elhelyezkedését a mátrixban JEOL JSM-6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével vizsgáltam (19. ábra).



19. ábra: JEOL JSM-6380LA készülék és a vizsgálandó szakított próbatestek

A három erősítő szálát tartalmazó mintát a mintatartó felületén kétoldalú vezető ragasztószalagra helyeztem, majd vákuumban  $2 \times 30$  másodpercig tartó katódporlasztással arany vékonyréteggel vontam be (20. ábra). 15 keV gyorsítófeszültség alkalmazása mellett és  $27 - 2000 \times$  nagyítással készítettem képeket a próbatestekről.

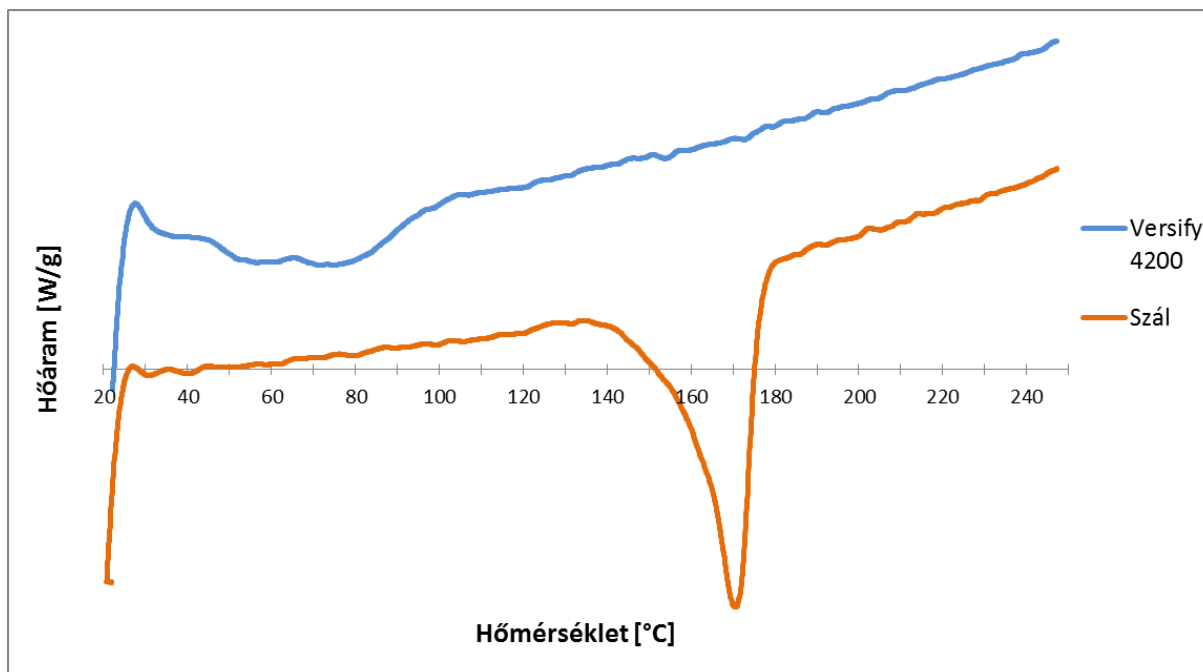


20. ábra: A három minta elhelyezkedése a mintatartón aranyozás előtt és után

## 4 Kísérleti eredmények és értékelésük

### 4.1 Feldolgozási ablak vizsgálata (DSC)

A többkomponensű önerősített kompozitok elkészítésének alapfeltétele a mátrixanyag és az erősítő szálak olvadáspontjai közti megfelelően nagy különbség, azaz feldolgozási ablak. Ennek megállapításának érdekében felvettem a mátrixanyag és az erősítő szál DSC görbéjét. A két anyag termogramjait (1. diagram) vizsgálva megállapítható, hogy az elasztomer (kopolimer) mátrix-anyag olvadása 50-80°C környékén, elnyújtottan jelentkezik, míg a nagymértékben kristályos iPP (homopolimer) szál olvadása 140°C után kezdődik csak meg. Mivel a mátrix anyaga 100°C-on gyakorlatilag már teljes mértékben ömledék állapotban van, a feldolgozási ablak szélessége kb. 40°C-nak mondható. E tartományon belül az UD kompozit előgyártmányok előállításához a lehetséges legmagasabb préselési hőmérsékletet (140°C) választottam, mivel ebben a technológiai lépésben kell a megfelelő szál-mátrix adhéziót kialakítani, amelyet a részlegesen megolvadt érintkező felületek közötti makromolekuláris diffúzió biztosíthat. A szálerősített granulátumok fröccsöntését az iPP szálak relaxációjának minimalizálása érdekében már ennél alacsonyabb hőmérsékleten érdemes végezni.



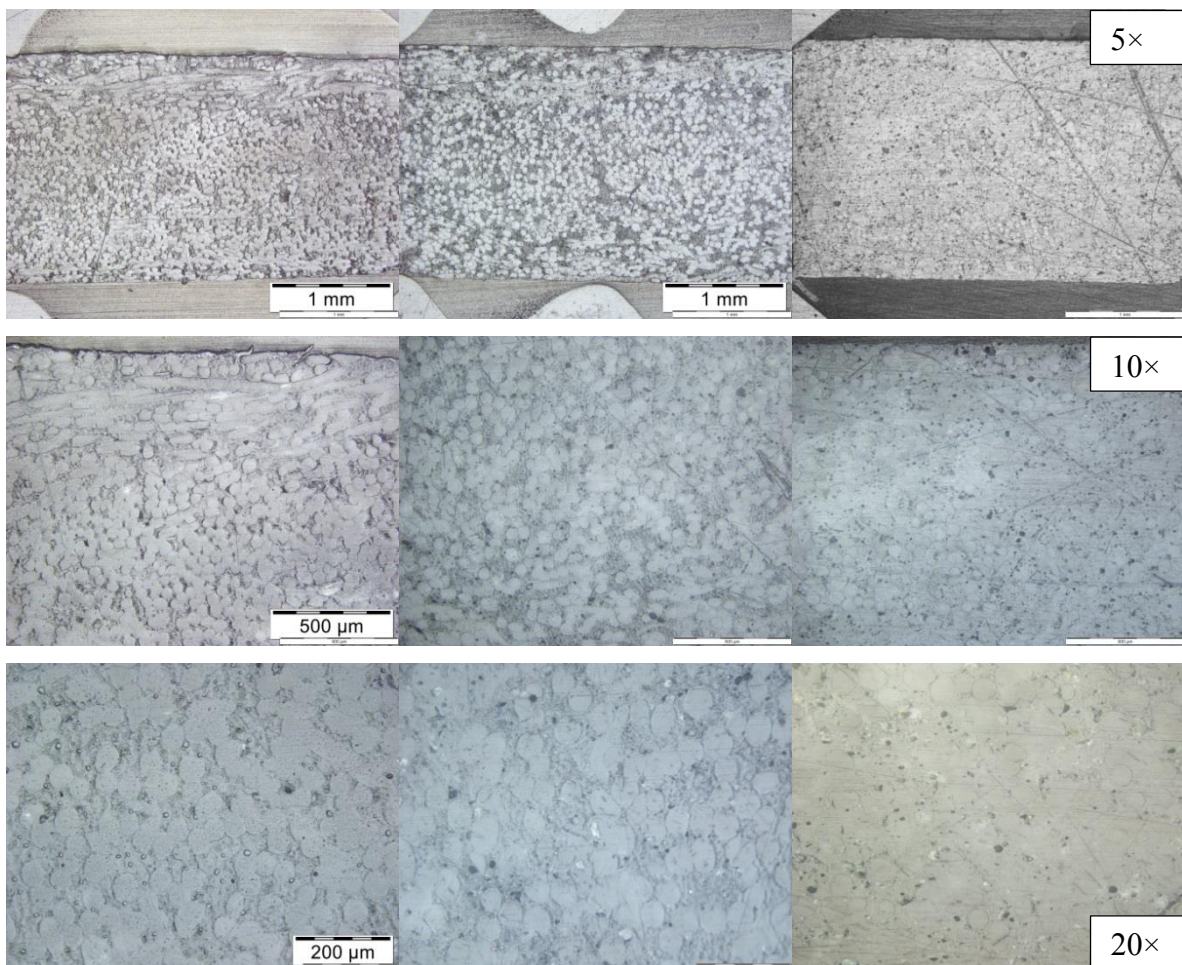
1. diagram: A mátrixanyag és a szál DSC görbéi

## 4.2 Erősítetlen és önerősítéses kompozitok minősítő vizsgálatai

### 4.2.1 Kompozitok szerkezetének jellemzése

#### 4.2.1.1 Fénymikroszkópos vizsgálat:

A fröccsöntött kompozit lapok a beömlési nyílással ellentétes oldalából kivágott minták keresztmetszeti csiszolatairól készült optikai mikroszkópos képeket a 21. ábra mutatja. A kisebb nagyítású képeken jól megfigyelhető a kompozitok mag-héj szerkezete; az iPP szálak a széleken a szerszám fallal párhuzamosan orientálódtak, míg a kompozit belsejében a folyási irányra merőlegesen rendeződtek, ezért az innen kivágott próbatestek feltételezhetően jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Szintén jól látszik, hogy a vágott szálak egyenletesen oszlanak el a mátrix anyagban, aggregátum képződése nem megfigyelhető. A mátrixban az elemi szálak jól konszolidáltak, a fehér pontok feltehetően égésgátló szemcsék, a fekete pontok pedig az égésgátló szemcsék helyét jelentik (ezek a polírozás közben kifordulhattak a mátrixból). A 15% égésgátló tartalmú kompozitban a szálak csak nehezen kivehetőek, valószínűleg a fröccsöntés közben részlegesen megolvadtak.



21. ábra: Kompozitok optikai mikroszkópos képei: SR.0% (bal), SR.10% (közép), SR.15% (jobb)

#### 4.2.1.2 Sűrűségmérés

A próbatestek sűrűsége a következő képlettel számítható:

$$\rho_{\text{próbatess}} = \frac{m_{\text{levegő}}}{m_{\text{levegő}} - m_{\text{alkohol}}} * \rho_{\text{alkohol}} \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$$

ahol:  $\rho_{\text{próbatess}}$ : a minta sűrűsége [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ],  $m_{\text{levegő}}$ : a minta levegőn mért tömege,  $m_{\text{alkohol}}$ : a próbatest látszólagos tömege etanolban mérve,  $\rho_{\text{alkohol}}$ : az etanol sűrűsége [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

Az alapanyagok sűrűsége a gyártók adatlapja szerint:

- Versify 4200 (mátrix) [46]:  $0,876 \text{ g}/\text{cm}^3$
- Exolit AP 766 (égésgátló) [47]:  $1,6 \text{ g}/\text{cm}^3$
- PP homopolimer (szál):  $0,91 \text{ g}/\text{cm}^3$

Típusonként 3 db próbatestet mértem, a sűrűségük átlagait a 7. táblázat tartalmazza. Megállapítottam, hogy az égésgátlómentes minták esetében a mért és elméleti sűrűség értéke közel azonos. Növekvő égésgátló tartalommal azonban a minták sűrűsége a gyakorlatban nem nő olyan ütemben, mint azt az elméleti értékek alapján várnánk (az égésgátlónak a PP-nél jóval nagyobb a sűrűsége). Ez a tendencia az erősített és erősítetlen mintáknál egyaránt megfigyelhető, tehát az elméleti és mért sűrűség értékek különbsége a kompozitoknál nem a szálak közti szabad térfogat [30] következménye, hanem feltehetően a poláris égésgátló apoláris mátrixtól történő elválásából adódik. A sűrűségmérés eredményeiből összességében arra következtettem, hogy a fröccsöntött kompozitok jól konszolidáltak, a mátrix megfelelő mértékben impregnálta a szálakat.

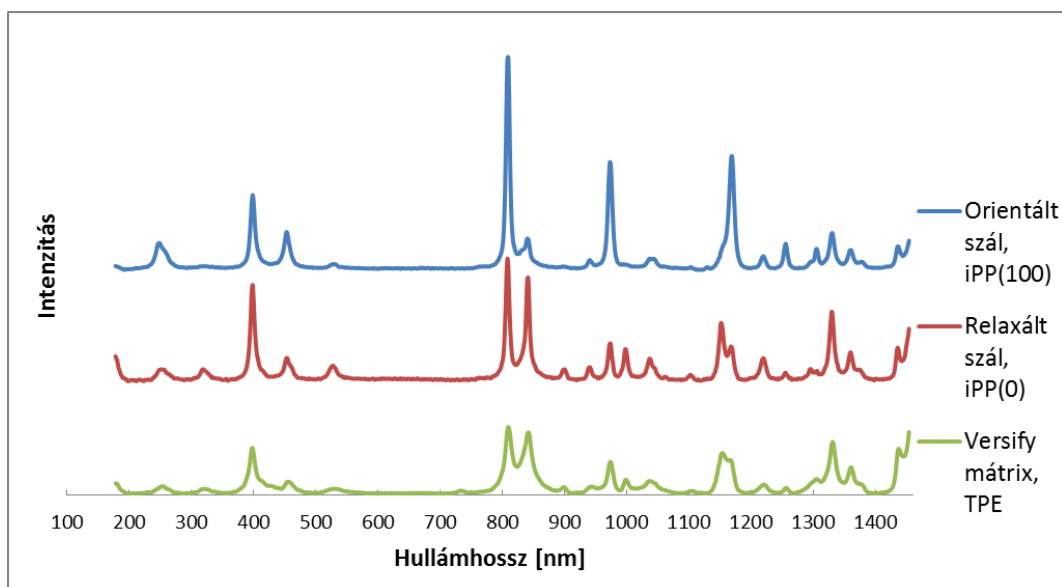
7. táblázat: Próbatestek mért és elméleti sűrűsége

| Minta                                       | Ref.0% | Ref.10% | Ref.15% | SR.0%  | SR.10% | SR.15% |
|---------------------------------------------|--------|---------|---------|--------|--------|--------|
| Elméleti sűrűség [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] | 0,8760 | 0,9484  | 0,9846  | 0,8932 | 0,9632 | 0,9997 |
| Mért sűrűség [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]     | 0,8739 | 0,9154  | 0,9349  | 0,8901 | 0,9302 | 0,9540 |
| Differencia [%]                             | 0,244  | 3,480   | 5,045   | 0,351  | 3,430  | 4,562  |

#### 4.2.1.3 Polarizált Raman spektroszkópia

A három referenciaként szolgált anyagról (TPE, iPP<sub>0</sub> és iPP<sub>100</sub>) felvett polarizált Raman spektrumokat a 2. diagram mutatja. A nagymértékben nyújtott, jelentős molekuláris orientáltsággal jellemezhető szálról (iPP<sub>100</sub>) felvett spektrum jó egyezést mutat az iPP szál irodalomban azonosított rezgési sávjaival (8. táblázat) [48], ugyanakkor az egyes sávok intenzitása jelentősen különbözik a teljes mértékben relaxált (iPP<sub>0</sub>) szál spektrumától. A két kémia-

ilag azonos (iPP), ám szerkezetében különböző (relatív molekuláris orientáltság 100% illetve 0%) anyag polarizált Raman spektrumai közti különbség teszi lehetővé számunkra a kompozitjainkat erősítő iPP szálak szerkezetének Raman spektrum alapján történő becslését. Minogianni és társai [48] a 808 és 841  $\text{cm}^{-1}$ -nél jelentkező Raman csúcsok aránya alapján becsülték különböző nyújtási arányokkal készített iPP szálak orientáció fokát. Ez a becslési módszer esetünkben nem bizonyult hatékonynak, ugyanis kiértékelésünket nehezítette, hogy a szálakat beágyazó TPE mátrix spektruma nagy hasonlóságot mutat a relaxált szál (iPP<sub>0</sub>) spektrumával; új módszert kellett kidolgoznunk.



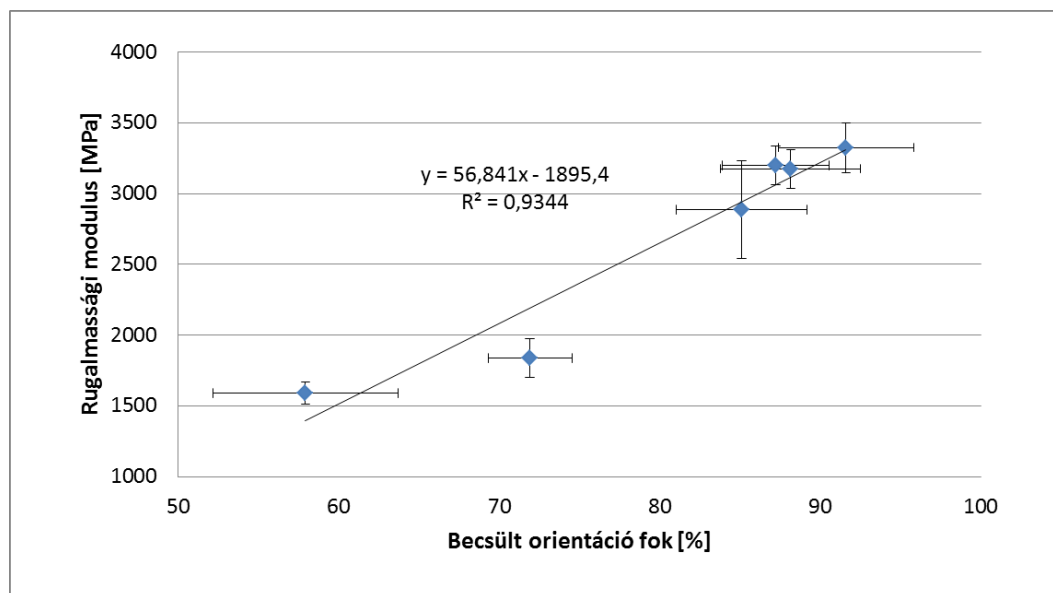
2. diagram: Referencia Raman spektrumok

8. táblázat: iPP szál Raman spektrumának azonosított rezgési sávjai

| $\omega$ (cm <sup>-1</sup> ) | vibrational assignment              |
|------------------------------|-------------------------------------|
| 808                          | r(CH <sub>2</sub> ), n(C-C)         |
| 841                          | r(CH <sub>2</sub> )                 |
| 972                          | r(CH <sub>3</sub> ), n(C-C)         |
| 998                          | r(CH <sub>3</sub> )                 |
| 1151                         | n(C-C), d(CH)                       |
| 1168                         | n(C-C), r(CH <sub>3</sub> ), w(C-C) |
| 1220                         | t(CH <sub>2</sub> ), w(CH), n(C-C)  |

Minogianni munkájával ellentétben, mi a teljes vizsgált hullámszám tartományra (150-1450  $\text{cm}^{-1}$ ) alkalmazott, a referencia spektrumok alkotta CLS modell segítségével modelleztük a kompozitokat erősítő szálak szerkezetét. E modell fejlesztésére folyamatos intenzív kutatómunka folyik a kutatócsoportunkban. A módszer validálását a közelmúltban Versify 4200

és a Stradom S. A. által gyártott multifilamentből készített unidirekcionálisan (UD) erősített kompozitokon végezték. A kompozitok húzó rugalmassági modulusa és Raman spektrumaik alapján kalkulált orientáció fokok között rendkívül jó korrelációt kaptak (22. ábra)



22. ábra: UD önerősített kompozitok Raman spektrumaik alapján becsült orientáltsági fok és a kompozitok rugalmassági modulusa közötti korreláció vizsgálata

5-5 polarizált Raman spektrumot vettem fel a fröccsöntéssel gyártott önerősített kompozitok erősítő szálairól, majd alkalmaztam a kutatócsoportunk által kidolgozott modellt az orientáció fokok becslésére. A becsült relatív (az eredeti iPP szál 100%-os orientáltságára vonatkoztatott) orientáltsági fokokat a 9. táblázat tartalmazza.

9. táblázat: A fröccsöntéssel készült önerősített kompozitok erősítő szálainak becsült relatív orientáltsági foka

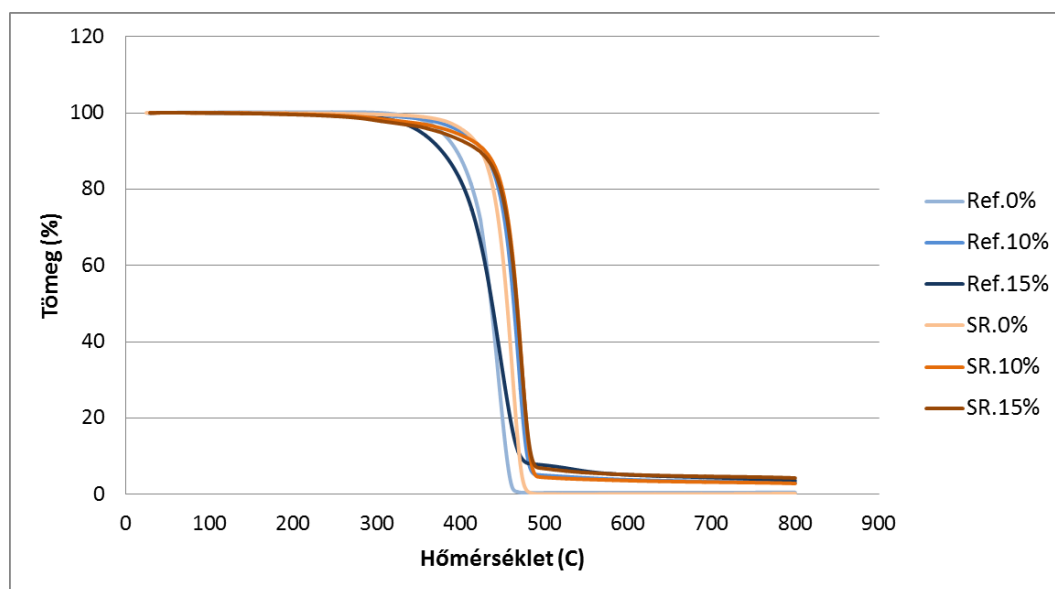
| Kompozit | becsült relatív orientáltsági fok (%) | szórás      |
|----------|---------------------------------------|-------------|
| SR.0%    | <b>69,72</b>                          | <b>2,46</b> |
| SR.10%   | <b>75,35</b>                          | <b>6,78</b> |
| SR.15%   | <b>64,40</b>                          | <b>4,20</b> |

Megállapítható, hogy az erősítésre használt nagymértékben nyújtott iPP szálak szerkezete a magas hőmérsékleten (140°C) végzett technológiai lépések során (kompozit előgyártmány préselés, fröccsöntés) relaxálódott. A orientáció fok csökkenése a mechanikai tulajdonságok (rugalmassági modulus, szakítószilárdság) romlását vonja maga után, ugyanakkor a megfelelő konszolidáltság biztosítása érdekében elkerülhetetlen [10]. Az optikai mikroszkópos képek alapján megfigyeltekkel megegyezően, a Raman spektroszkópiai vizsgálati eredmények is a 15% égésgátló tartalmú kompozit erősítő szálainál mutatják a rendezettség legnagyobb mértékű csökkenését.

## 4.2.2 Kompozitok termikus és éghetőségi tulajdonságainak jellemzése

### 4.2.2.1 Termogravimetria

A fröccsöntött önerősített és erősítetlen minták termikus viselkedését termogravimetriai módszerrel (TGA) vizsgáltam (3. *diagram*). A TGA vizsgálatok során az égésgátló nélküli minták a várakozásoknak megfelelően 100%-os tömegvesztéseget szenvedtek. A kapott tömegcsökkenési görbéken ugyanakkor egyértelműen látszik az égésgátló tartalmú minták szilárd maradéka, 600°C-ig a 10% égésgátlót tartalmazó minták ~97%-ot, a 15% égésgátlót tartalmazó minták pedig ~96%-ot vesztek tömegükből. Ebből arra következtethetünk, hogy az alkalmazott égésgátló adalék hatására a minták szenesednek, amely alapján az éghetőségi tulajdonságok javulását várhatjuk. Fontos megfigyelés, hogy az önerősített minták termikus bomlása átlagosan mintegy 30-40°C-kal magasabb hőmérsékleten kezdődik, mint az erősítetlen mintáké. Ez feltehetően a nagymértékben kristályos iPP erősítő szálak a propilén-etilén kopolimer mátrixhoz viszonyított jobb termikus stabilitásával magyarázható. A legalacsonyabb hőmérsékleten (már 330°C körül) a 15% égésgátlót tartalmazó TPE minta hőbomlása kezdődik, ami a viszonylag alacsony bomlási hőmérséklettel jellemezhető [39] APP hatásával magyarázható, a termikus bomlás maximális sebessége ugyanakkor ezen minta esetében a legkisebb.



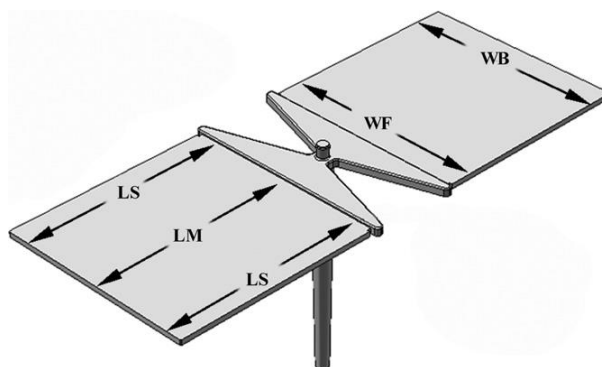
3. *diagram*: A minták TGA görbái

#### 4.2.2.2 UL-94 szabványos éghetőségi vizsgálatok

A szabványos UL94 éghetőségi tesztek eredményeit a 10. táblázatban foglaltam össze. Mivel – ahogy azt az optikai mikroszkópos képeken is láthattuk (21. ábra)– a kompozitokban a szálak elrendeződése és orientáltsága a fröccsöntött lapok egyes részein változik (pl. maghéj szerkezet), az éghetőségi vizsgálatokat minden egyes minta esetében a fröccsöntött lap megkülönböztetett részeiből kimunkált próbatesteken is elvégeztem. A próbatestek származási helyét a 23. ábra alapján lehet beazonosítani. A 0 és 10% égésgátló tartalmú próbatestek a vízszintes vizsgálatok során lángoló cseppekkel égtek, így lángterjedési sebességüktől függetlenül HB (gyúlékony) besorolást kaptak. Érdekes megfigyelés, hogy a vizsgált próbatestek elhelyezkedése a fröccsöntött lapon jelentősen befolyásolta a horizontális lángterjedési sebességet. Az LS-sel jelölt „héj” szerkezetnél a beömléssel párhuzamosan elhelyezkedő szálak növelték a lángterjedési sebességet, míg a WF-fel jelölt próbatestek esetében - ahol a szálak a lángterjedés irányára merőlegesen állnak - mértük rendre a lelassabb lángterjedést. A 15% égésgátló tartalmú próbatestek a vízszintes vizsgálatok során rendre kialudtak, de mivel a függőleges vizsgálatok alkalmával az égő olvadékcseppek meggyújtották a próbatestek alatt elhelyezett vattát, csak V-2 besorolást kaphattak. Az erősítetlen mintákhoz képest az önerősített minták némileg jobban teljesítettek az függőleges éghetőségi vizsgálatokon. Néhány önerősített próbatest ki is aludt a második 10 másodperces gyújtás után. Az önerősítéses kompozitok kedvezőbb éghetőségi viselkedése a kutatócsoportunk korábbi munkája folyamán, PP szövetekkel erősített PP kompozitok vizsgálata során kimutatott új égésgátló mechanizmussal magyarázható [44, 45]. A mechanizmus a felhabosodó égésgátló adalékrendszer és a hő hatására relaxálódó nyújtott PP szálak egyidejű szinergikus együttműködésén alapszik, melynek eredményeként az égésgátló önerősített PP kompozitok esetében mindössze 9% APP alapú égésgátló adalék elegendőnek bizonyult az UL94 szabvány szerinti V-0 besorolás biztosításához. Esetemben a rendezetlenül elhelyezkedő, vágott PP szálak szemmel láthatóan csak jóval kisebb mértékben tudtak hozzájárulni a felhabosodó égésgátló adalékrendszer hatékonyságának növeléséhez.

10. táblázat: A szabványos UL-94 éghetőségi teszt eredménye

| Minta   | Hely | Horizontális<br>Lángterjedési<br>sebesség<br>[mm/perc] | Függőleges<br>vizsgálat | Besorolás | Minta  | Hely | Horizontális<br>Lángterjedési<br>sebesség<br>[mm/perc] | Függőleges<br>vizsgálat | Besorolás |
|---------|------|--------------------------------------------------------|-------------------------|-----------|--------|------|--------------------------------------------------------|-------------------------|-----------|
| Ref.0%  | LS   | 5,5                                                    | n.a.                    | HB        | SR.0%  | LS   | 4,2                                                    | n.a.                    | HB        |
|         | LM   | 5,1                                                    | n.a.                    |           |        | LM   | 4,1                                                    | n.a.                    |           |
|         | WF   | 4,0                                                    | n.a.                    |           |        | WF   | 3,8                                                    | n.a.                    |           |
|         | WB   | 4,4                                                    | n.a.                    |           |        | WB   | 3,5                                                    | n.a.                    |           |
| Ref.10% | LS   | 3,4                                                    | n.a.                    | HB        | SR.10% | LS   | 3,2                                                    | n.a.                    | HB        |
|         | LM   | 3,4                                                    | n.a.                    |           |        | LM   | 3,5                                                    | n.a.                    |           |
|         | WF   | 2,7                                                    | n.a.                    |           |        | WF   | 2,9                                                    | n.a.                    |           |
|         | WB   | 2,8                                                    | n.a.                    |           |        | WB   | 2,9                                                    | n.a.                    |           |
| Ref.15% | LS   | -                                                      | kialszik                | V-2       | SR.15% | LS   | -                                                      | kialszik                | V-2       |
|         | LM   | -                                                      | kialszik                |           |        | LM   | -                                                      | kialszik                |           |
|         | WF   | -                                                      | kialszik                |           |        | WF   | -                                                      | kialszik                |           |
|         | WB   | -                                                      | kialszik                |           |        | WB   | -                                                      | kialszik                |           |



23. ábra: A fröccsöntött lapok megkülönböztetett részei

#### 4.2.2.3 Oxigén index (LOI)

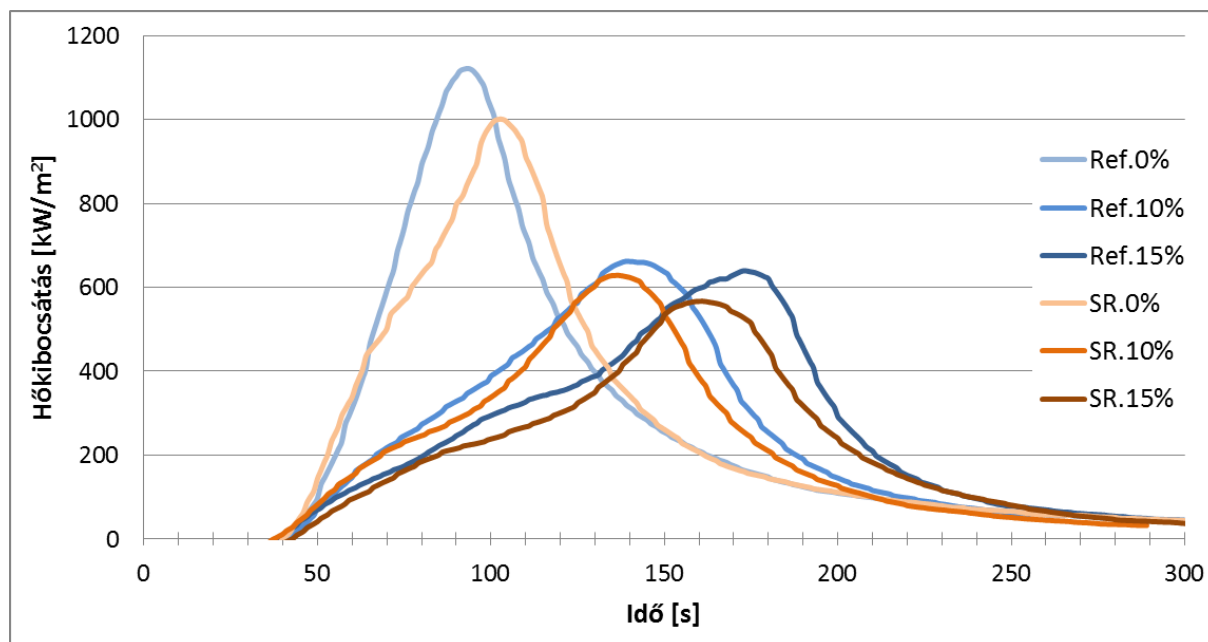
A hatféle minta éghetőségét oxigén index mérés segítségével is jellemeztem. Várakozásaimnak megfelelően a növekvő égésgátló tartalom növelte a polipropilén alapú minták oxigén indexét, azaz hatékonyan mérsékelte azok éghetőségét. Az erősítetlen próbatestek és a kompozitok viselkedése között azonban nem találtam nagy különbségeket, legfeljebb 0,5 vol/vol% eltérés volt az azonos égésgátló tartalmú minták között. 15%-os égésgátló tartalom mellett mindkét típus esetében igen kiemelkedő, 29,5-ös oxigén indexet mértem (11. táblázat). Összehasonlításképpen Bocz [42] PP szöveterősített, 18% égésgátló tartalmú hulladékból készült próbatesteinél 30-as oxigén indexet mért, míg Marosi és munkatársai [41] erősítetlen polipropilén minták esetében hasonlóan magas oxigén indexet csak 34% ammónium-polifoszfát alapú égésgátlóval értek el.

11. táblázat: Próbatestek oxigén index értékei

| Minta      | Ref.0% | Ref.10% | Ref.15% | SR.0% | SR.10% | SR.15% |
|------------|--------|---------|---------|-------|--------|--------|
| LOI [v/v%] | 18     | 24      | 29,5    | 18    | 24,5   | 29,5   |

#### 4.2.2.4 Cone kaloriméteres vizsgálat (Mass Loss kaloriméter)

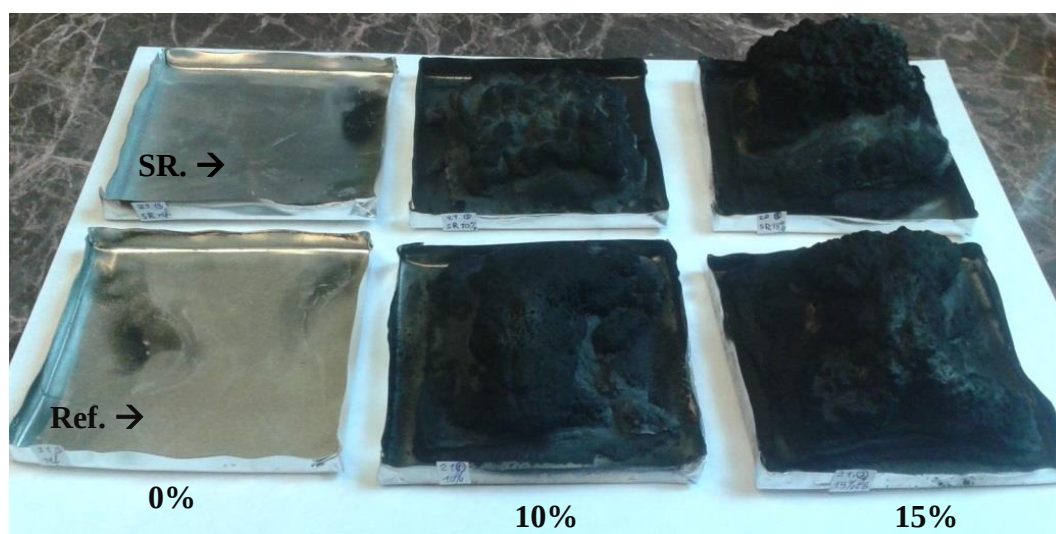
A fröccsöntött referencia és önerősített kompozit lapok éghetőségét cone kaloriméteres vizsgálatokkal meghatározott hőkibocsátásuk alapján is összehasonlítottam. Mind a hatféle próbatestből legalább 3-3 mintát vizsgáltam, a 4. *diagram* már csak a legjellemzőbb görbét ábrázolja. Megfigyelhetjük, hogy a minták közel azonos időpillanatban gyulladtak be, a növekvő égésgátló tartalom azonban a hőkibocsátási maximum megjelenését egyre jobban késleltette. A 12. táblázatban kiértékelt éghetőségi jellemzők alapján kijelenthetjük, hogy a 10 és 15% égésgátlót tartalmazó minták hőkibocsátási maximumai rendre kb. egy illetve másfél perccel később jelentkeztek és az égésgátlómentes próbatestekhez viszonyítva jóval alacsonyabbnak bizonyultak. Az önerősített kompozitok minden esetben némileg kisebb hőkibocsátási maximummal rendelkeztek, mint az azonos égésgátló tartalmú polimer lapok. Bocz tapasztalataihoz hasonlóan [44, 45] az erősítő szálak relaxációja következtében a kompozitok felhabosodó védőrétege kompaktabbnak bizonyult, mint az erősítetlen polimer lapoké. A viszonylag rövid (legfeljebb 5 mm-es) erősítő szálak azonban nem akadályozták meg olyan nagymértékben az elszenesedett réteg felhabosodását, mint Bocz hosszú szállal erősített kompozitjainak szerkezete, ezért a referencia mintákhoz viszonyított javulás sem volt olyan szembetűnő. 15% felhabosodó égésgátló adalék alkalmazásával a PP minták égése során kibocsátott összes hőmennyiséget közel 15%-kal, míg a hőkibocsátási maximum értéket mintegy 45%-kal sikerült mérsékelni. Bocz vizsgálatai során 13% égésgátló tartalmú kompozitoknál a referenciához képest 30%-kal kevesebb összes kibocsátott hőmennyiséget mért, a minta hőkibocsátási maximuma pedig mintegy 75%-al mérséklődött [44]. A 12. táblázat adatai és a 24. ábra alapján megfigyelhetjük a felhabosodó égésgátló adalékrendszerre jellemző égési maradékok szerkezetét, valamint mennyiségük növekedését is az égésgátló tartalom függvényében.



4. diagram: A változó égésgátló tartalmú referencia és kompozit lapok hőkiadásági görbéi

12. táblázat: A referencia és kompozit lapok begyulladás ideje (TTI), hőkiadásági maximuma (pkHRR), a hőkiadásági maximumának megjelenési ideje (pkHRR<sub>time</sub>), összes kibocsátott hőmennyisége (THR) és égési maradéka

| Típus   | TTI [s] | pkHRR [kW/m <sup>2</sup> ] | pkHRR <sub>time</sub> [s] | THR [MJ] | Égési maradék [%] |
|---------|---------|----------------------------|---------------------------|----------|-------------------|
| Ref.0%  | 35      | 1121,6                     | 93                        | 76,5     | 0,0               |
| Ref.10% | 40      | 662,3                      | 149                       | 64,2     | 1,7               |
| Ref.15% | 36      | 639,7                      | 183                       | 66,6     | 3,4               |
| SR.0%   | 34      | 1000,9                     | 103                       | 74,2     | 0,0               |
| SR.10%  | 28      | 628,4                      | 147                       | 55,6     | 1,3               |
| SR.15%  | 34      | 566,9                      | 171                       | 65,7     | 3,8               |

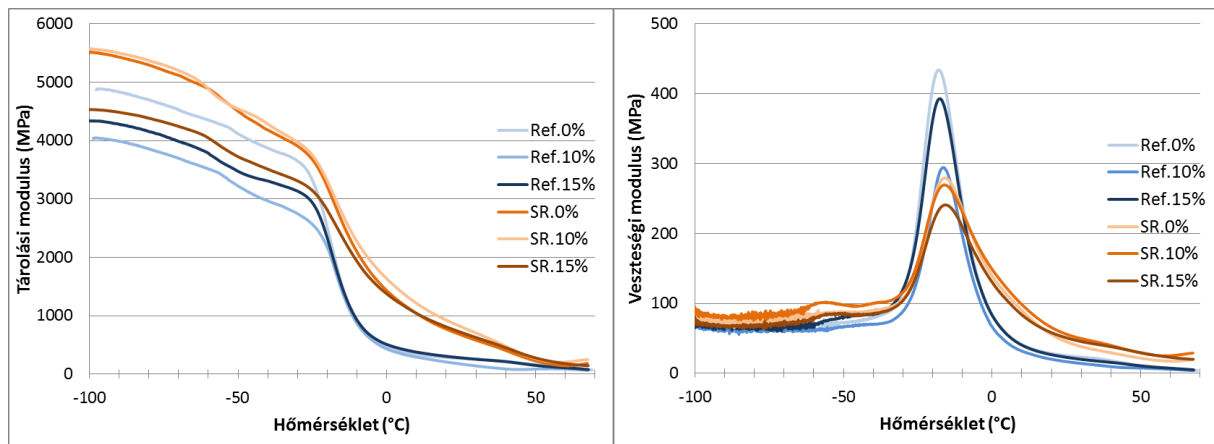


24. ábra: Cone kaloriméteres vizsgálat után nyert égési maradékok

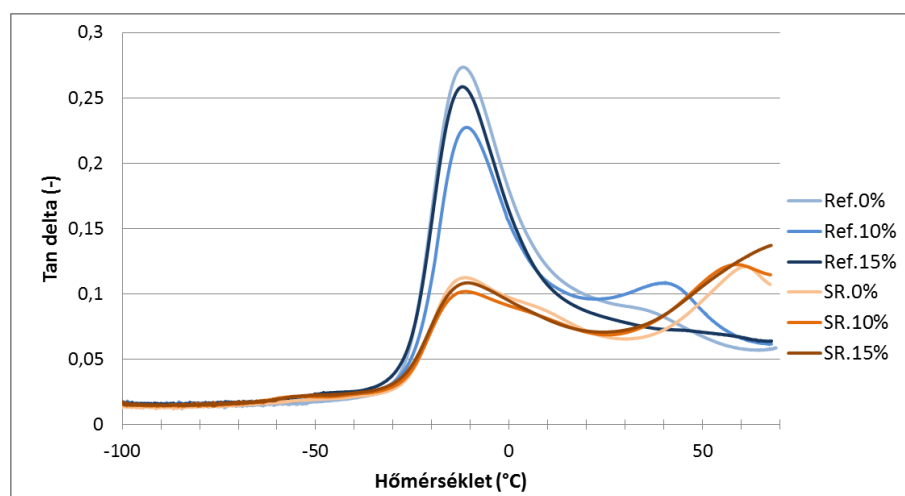
### 4.2.3 Kompozitok mechanikai tulajdonságainak jellemzése

#### 4.2.3.1 Dinamikus mechanikai analízis (DMA)

A referencia és az önerősített kompozit próbatestek mechanikus terhelhetőségi hőmérséklet-tartományának vizsgálatát és összehasonlítását DMA vizsgálatok alapján végeztem el. A 25. ábrán jól megfigyelhető a próbatestek tárolási modulusának drasztikus csökkenése már  $-25^{\circ}\text{C}$  környékén. Ez a minták TPE mátrixanyagának tulajdonágai alapján nem meglepő, az etilén kopolimer nagymértékben megtöri a PP lánc szabályosságát, ezzel lecsökkentve a kristályosságot és egyben az üvegesedési hőmérsékletet is. Mindemellett az önerősített kompozitok tárolási modulusa száltartalmukból következően sokkal kisebb ütemben csökken;  $0^{\circ}\text{C}$ -on az erősített és erősítetlen próbatestek tárolási modulusai között 1000 MPa, de még  $30^{\circ}\text{C}$ -on is mintegy 400 MPa különbség van. A veszteségi modulus és a tangens delta (veszteségi tényező: a tárolási és veszteségi modulus hányadosa) görbék maximumai viszonylag szűk hőmérséklet-tartományba ( $-15^{\circ}\text{C}$ -tól  $-12^{\circ}\text{C}$ -ig) esnek, ami az üvegesedési hőmérséklet meghatározásának jó reprodukálhatóságát jelzi. (Természetesen az önerősítéses kompozitok esetében az üvegesedési hőmérséklet csak a mátrix anyagára vonatkozik, a szálak még a mérés legmagasabb hőmérsékletén,  $70^{\circ}\text{C}$ -on is kristályos állapotban vannak.) Érdekes megfigyelni, hogy alacsonyabb hőmérsékleten ( $-100^{\circ}\text{C}$  és  $-25^{\circ}\text{C}$  között) a 15% égésgátló tartalmú kompozit tárolási modulusa nem haladja meg a 0%-os erősítetlen próbatest ugyanezen értékeit, ami a nagy égésgátló tartalommal, továbbá a minta fénymikroszkópos (21. ábra), valamint Raman spektrometriai (9. táblázat) vizsgálatok során is megfigyelt roncsolt, illetve nagyobb mértékben relaxálódott szálszerkezetével magyarázható. Mindazonáltal  $-10^{\circ}\text{C}$  felett ezek a különbségek megszűnnek, innentől kezdve kétféle mintatípus szerint (erősített és erősítetlen) alakulnak a minták tárolási modulus értékei. Az önerősített próbatestek nagyobb hőállóságának további bizonyítéka, hogy a veszteségi tényező értéke egészen  $50^{\circ}\text{C}$ -ig nem haladja meg a 0,11-et.



25. ábra: Kompozit és erősítetlen próbatestek tárolási és veszteségi modulusa

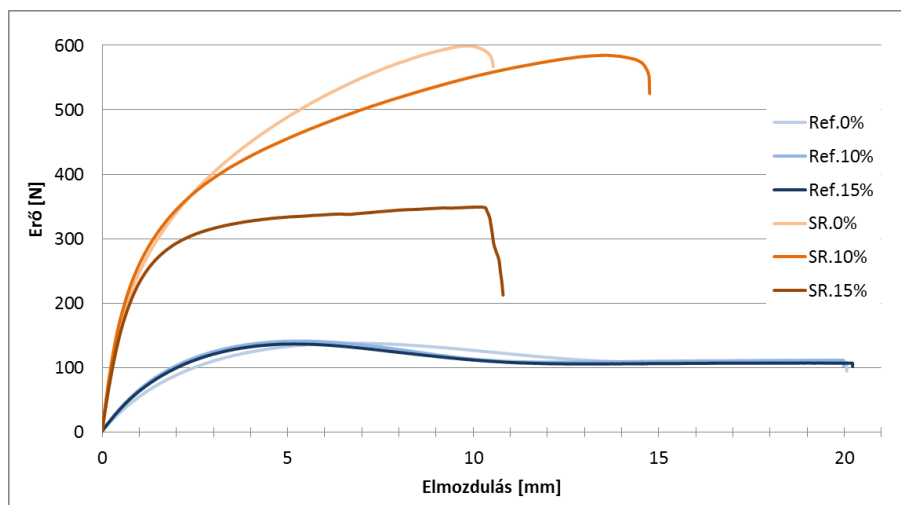


26. ábra: Kompozit és erősítetlen próbatestek tárolási és veszteségi tényezője (tangens delta)

#### 4.2.3.2 Szakítóvizsgálat

A fröccsöntött önerősítéses kompozitok és erősítetlen próbatestek mechanikai tulajdonságait szakítóvizsgálat segítségével hasonlítottam össze. Az elszakított próbatestek erő-elmozdulás görbéi közül kiválasztottam a legjellemzőbbeket, amelyeket az 5. diagramon ábrázoltam. Az erősítetlen minták a TPE mátrixanyag folyási feszültségének elérése után nyakképződéssel nyúltak, az előre beállított 20 mm maximális keresztfej-elmozdulás alatt egyik próbatest sem szakadt el. Az égésgátlóval történő adalékolás látszólag nem befolyásolta az erősítetlen minták erő-elmozdulás görbéit. A vizsgálatok és a szakítódiagram alapján azt találtam, hogy az erősített próbatestek csak jóval nagyobb deformáló erő hatására szakadtak el, a nyakképződés nem volt jellemző. A 10% égésgátló tartalmú kompozitok az égésgátló szemcsék jelenléte miatt azonos terhelés mellett jobban megnyúltak, mint az adalékmentes önerősí-

tett próbatestek, így csak hosszabb idő alatt, nagyobb megnyúlásnál szakadtak el. Azonban a 15% égésgátló tartalmú kompozitok már a 350 N-t sem érték el és viszonylag nagy deformációt követően mentek tönkre.



5. diagram: Erősített és erősítetlen próbatestek erő-elmozdulás görbéi

Az erő-elmozdulás diagramok és a próbatestek pontos keresztmetszetének ismeretében kiszámoltam a kompozitok és a referencia próbatestek rugalmassági modulus ( $E$ ) és húzószilárdság ( $\sigma_M$ ), és a maximális erőnél vett relatív nyúlás ( $\varepsilon_M$ ) értékeit. Az alkalmazott összefüggések:

$$\sigma_M = \frac{F_{\max}}{A_0} \quad [\text{MPa}], \quad A_0 = b * h \quad [\text{mm}^2],$$

ahol:  $F_{\max}$  a mérés során detektált maximális erő [N], „b” a próbatest szélessége [mm], „h” a vastagsága [mm]

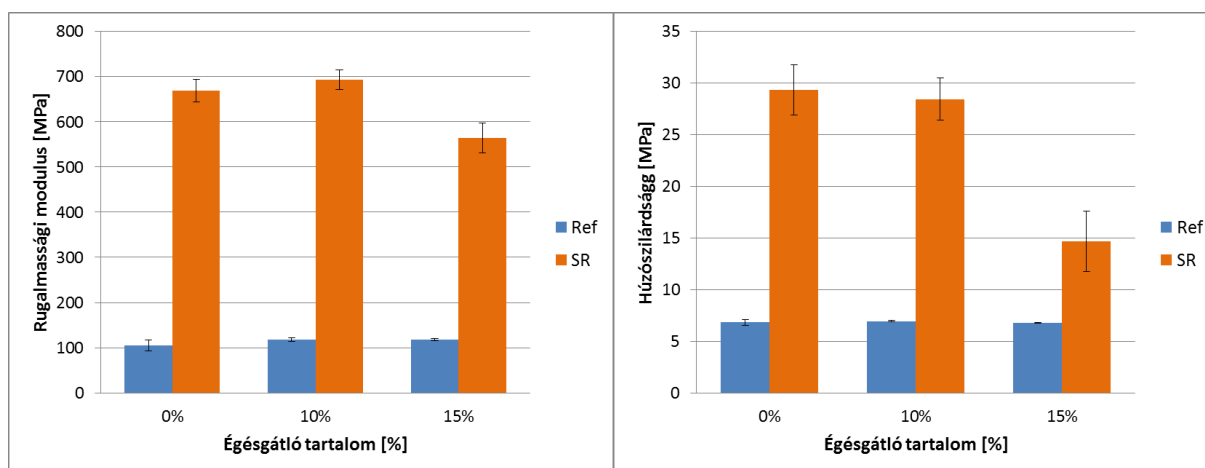
$$E = \frac{F_{0,25} - F_{0,05}}{A_0} * \frac{L_0}{\Delta l_{0,25} - \Delta l_{0,05}} \quad [\text{MPa}],$$

ahol:  $F_{0,05}$  és  $F_{0,25}$  a 0,05% és 0,025% relatív nyúlásértékhez tartozó erő [N],  $L_0$  a kezdeti keresztfej távolság [80 mm],  $\Delta l_{0,05}$  és  $\Delta l_{0,25}$  a 0,05% és 0,025% relatív nyúlásértékhez tartozó standard megnyúlás [mm].

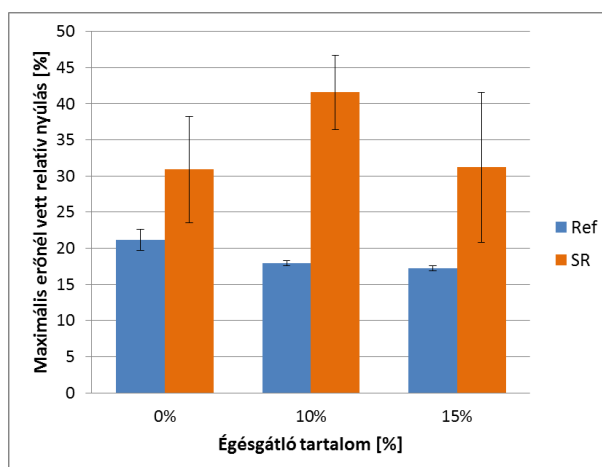
$$\varepsilon_M = \frac{\Delta l_{\max}}{L_0} \quad [\%],$$

ahol:  $\Delta l_{\max}$  a maximális erőnél mért megnyúlás [mm].

A számított mechanikai jellemzőket a 6. *diagramon* és 7. *diagramon* szemléltetem. A diagramokról leolvasható, hogy a referencia próbatestekhez képest a kompozitok rugalmassági modulusa mintegy 6-700%-kal nőtt és húzószilárdságuk is 2-4-szeresére változott. Arra következtethetünk, hogy a TPE mátrix és az iPP szál között kiemelkedően jó adhézió jött létre még 10% égésgátló tartalom mellett is, a homopolimer szál teljesítette az erősítő fázissal szemben támasztott követelményeket. A 15% égésgátló tartalmú kompozit – feltételezéseim szerint az erősítő szálainak roncsolódása következtében – gyengébb mechanikai tulajdonságokat mutatott, húzószilárdsága a kisebb égésgátló tartalmú kompozitokénak 50%-ára esett vissza. A 7. *diagramon* láthatjuk, hogy az erősítetlen TPE próbatestek már 18-20% relatív megnyúlásnál elérték a folyáshatárukat, az önerősített kompozitokban azonban a mátrix folyásának az erősítőszálak gátat szabtak, így ezeknél a feszültség növekedése a teljes erő-elmozdulás görbén megfigyelhető (lásd 5. *diagram*).



6. diagram: Önerősített és erősítetlen próbatestek rugalmassági modulusa és szakítószilárdsága

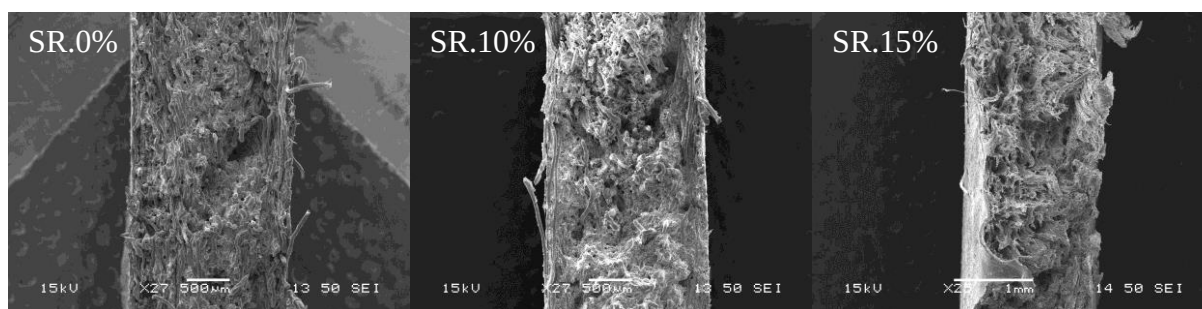


7. diagram: Erősített és erősítetlen próbatestek maximális erőnél vett relatív nyúlása

#### 4.2.3.3 Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat (SEM)

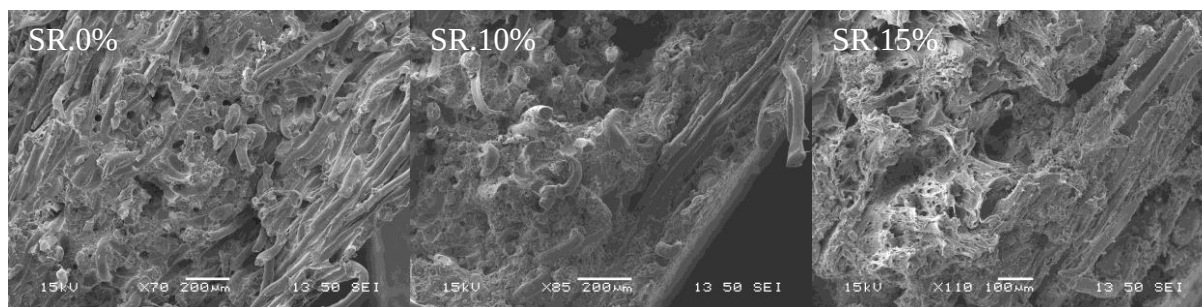
A szakítóvizsgálat során tönkrement próbatestek szakadási felületeit pásztázó elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltuk. Az elektronmikroszkópos pásztázás során képet kaphattunk a kompozitok konszolidáltságáról, a szálak orientációjáról és morfológiájáról, az égésgátló adalék eloszlásáról, valamint a mintára jellemző a tönkremenetel módjáról.

A legkisebb (27×) nagyítású képeken (alább) a szakadási felületet láthatjuk a kompozit teljes vastagságában. A 27. ábrán jól megfigyelhető a kompozitok mag-héj szerkezete, amint azt az optikai mikroszkópos képeknél (21. ábra) is láttuk.



27. ábra: Kompozitok elektronmikroszkópos pásztázása során készült képek: 27× nagyítás

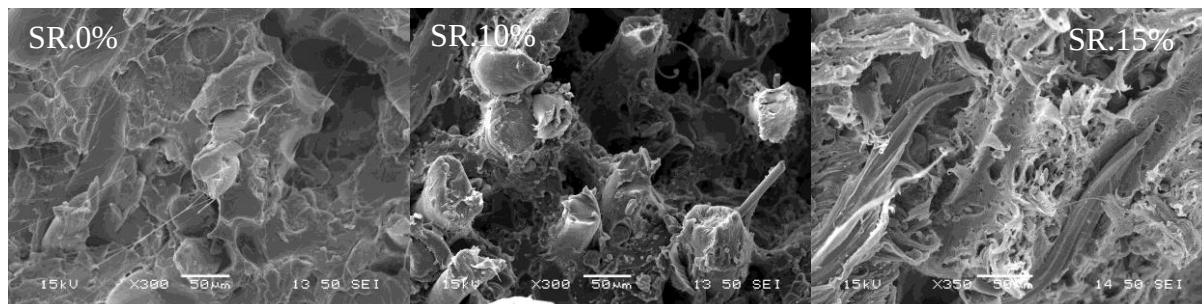
A 28. ábrán nagyobb nagyításban látszanak a kompozitok törtsfelületei. A 15% égésgátló tartalmú kompozit belsejében (mag) csupán nagyon kevés szálát találtunk. Mint ahogy azt a Raman spektroszkópia vizsgálati eredményei (9. táblázat) és az optikai mikroszkópos képek alátámasztják, e kompozit esetében volt a legnagyobb mértékű az erősítő szálak orientáltságának csökkenése. Míg a 15% égésgátló tartalmú kompozitok felületén főleg a TPE mátrix és a gyenge szálak szakadása figyelhető meg, a másik két kompozit tönkremenetelénél megfigyelhetünk három félé (száلتördelődés, kihúzóadás, elválás) mechanizmust is.



28. ábra: Kompozitok elektronmikroszkópos pásztázása során készült képek: 70-110× nagyítás

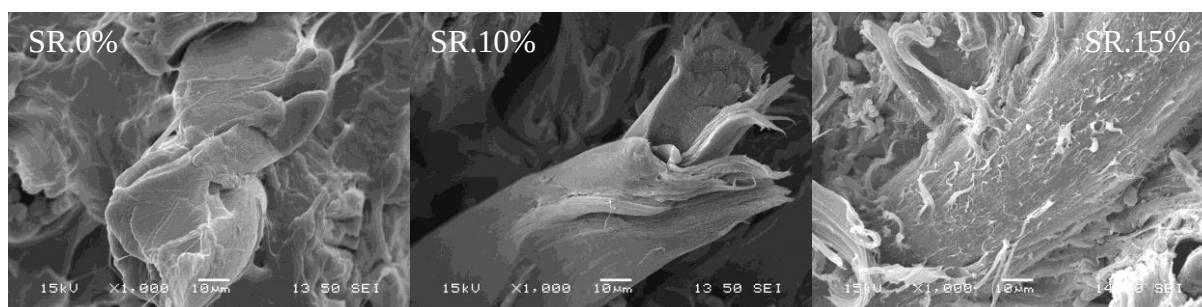
A 29. ábra képei azt bizonyítják, hogy a kompozitok konszolidáltsága rendkívül jó, a mátrix anyaga kellőképpen körbefolyta és impregnálta az erősítő szálakat. Szintén megfigyelhető, hogy a poláros égésgátló szemcsék a TPE mátrixban egyenletesen oszlanak el, húzó

igénybevételkor azonban az apoláros mátrix anyagától jól láthatóan elválnak, hibahelyként csökkentve az égésgátolt kompozitok szakítószilárdságát.



**29. ábra:** Kompozitok elektronmikroszkópos pásztázása során készült képek: 300× nagyítás

A SEM vizsgálatok során nyilvánvalóvá vált, hogy az önerősített kompozitok erősítő szálainak egy része a kompozitgyártás során valamilyen hőhatás következtében részlegesen megolvadt. A 30. ábra 1000× nagyítású SEM képein jól látszik, hogy a DMA és szakítóvizsgálatok során leggyengébben teljesítő, 15% égésgátlót tartalmazó kompozit (SR.15%) erősítő szálának felülete a feldolgozás során nagymértékben roncsolódott, a másik két kompozitban azonban hasonló jelenség nem volt megfigyelhető. Feltételezéseim szerint a nagy mennyiségben alkalmazott égésgátló adalék jelentősen módosíthatta a fröccsöntés során fellépő nyíróerőket és a hőmérsékleti viszonyokat is, amely az adott feldolgozási körülmények között az iPP szálak szerkezetének roncsolásához illetve részleges megolvadásához, ezáltal pedig jelentős tulajdonságromláshoz vezetett.

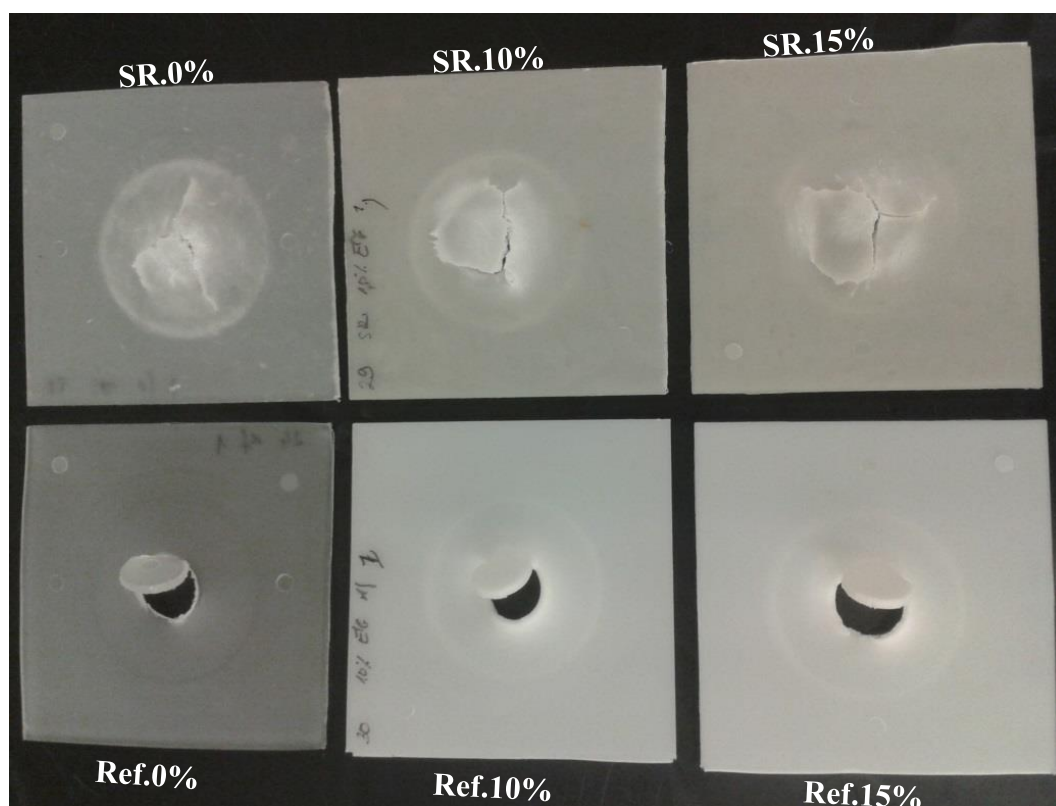


**30. ábra:** Kompozitok elektronmikroszkópos pásztázása során készült képek: 1000× nagyítás

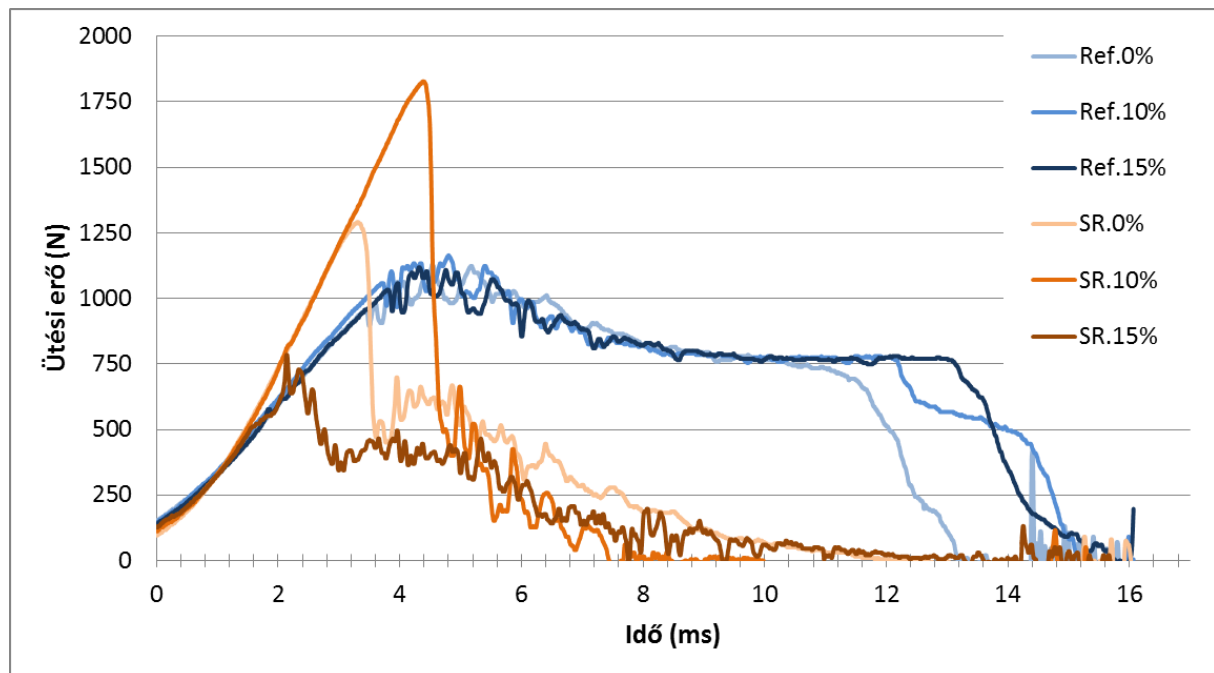
#### 4.2.3.4 Ejtősúlyos vizsgálat

Az önerősített kompozitok és a TPE mátrixanyagból fröccsöntött minták ütésállóságát, dinamikus teherbírását ejtősúlyos vizsgálatok segítségével vettem össze. Mivel a merevség növekedésével az ütésállóság rendszerint csökken, a mátrixénál 6-7-szer nagyobb modulusú kompozitoknak elkerülhetetlen megvizsgálni ezt a tulajdonságát is.

A 31. ábrán bemutatott fotókon látható, hogy a kompozitok ridegen, szabálytalanul törtek, a TPE mátrixanyagból fröccsöntött próbatestek viszont a dárda alakjával megegyező, szabályos kör alakban szakadtak át. A 8. diagram erősített próbatestekhez tartozó fraktogramjain is megfigyelhető, hogy a feszültség az időben közel lineárisan nő a minta töréséig, a háromszög alakú fraktogram tipikusan a rideg anyagokra jellemző. A törés iniciálása után a görbéken láthatunk egy csekély plasztikus zónát (feltehetőleg az elasztomer mátrix szakadása), mialatt a tönkremenetel 8 ms alatt befejeződik. A 15% égésgátló tartalmú kompozit roncsolt erősítő szálainak hátrányos következményei ennél a vizsgálatnál is szembetűnőek, az SR.15% jelű kompozit jóval kisebb ütési erő hatására tönkrement, mint a máris két önerősített minta. A referencia minták esetében a plasztikus deformáció dominál, a próbatestek állandósult energia elnyelés mellett (szakadással) mentek tönkre.



31. ábra: Kompozitok és referencia próbatestek az ejtősúlyos vizsgálatot követően



8. diagram: Kompozitok és referencia próbatestek fraktogramjai

A fraktogramok alapján perforációs energia ( $E_p$ ) és duktilitási index ( $D_r$ ) értékeket számoltam a következő összefüggésekkel:

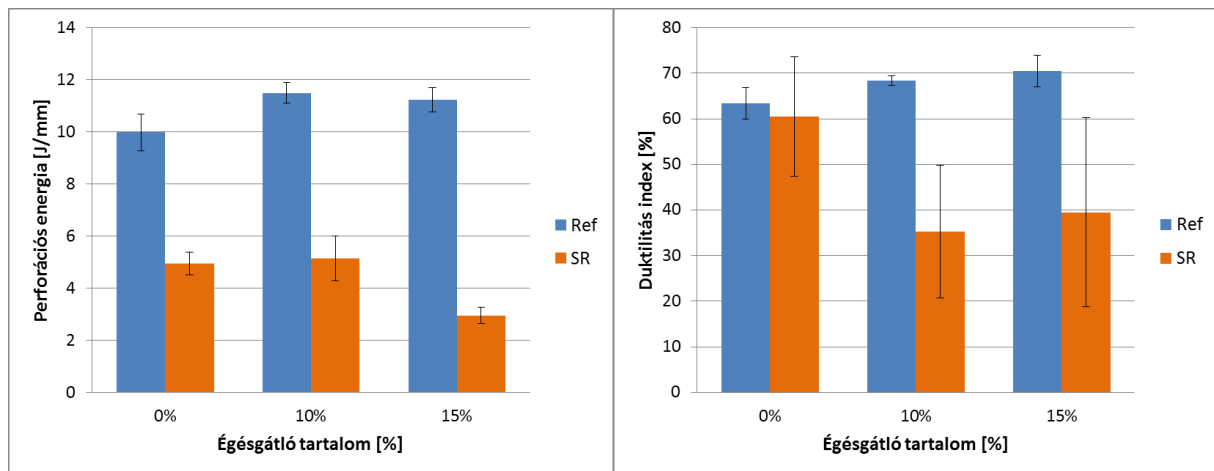
$$E_p = \frac{E_{\max}}{h} \left[ \frac{J}{mm} \right]$$

ahol  $E_{\max}$  [J] a teljes törési energia,  $h$  [mm] a próbatest vastagsága.

$$D_r = \frac{E_{\max} - E_{F\max}}{E_{\max}} [\%]$$

ahol  $E_{F\max}$  [J] az energia az erő maximumánál

A számított perforációs energia és duktilitási index értékeket a 9. diagramon ábrázoltam. Kitűnik, hogy a kompozitok perforációs energiája a referencia próbatestekhez képest mintegy 50%-al csökkent, a 15% égésgátló tartalmú kompozit azonban az azonos égésgátló tartalmú TPE mátrixanyag perforációs energiájának csupán 30%-át érte el. Várakozásaimnak megfelelően az elasztomer alapú minták plasztikus deformációjára magas duktilitási index értékek jellemzőek, míg a szálerősített minták ridegebb törését alacsonyabb duktilitási index értékek kísérik.



9. diagram: Kompozitok és referencia próbatestek perforációs energiája és duktilitási indexe az égésátló tartalom függvényében

## 5 Összefoglalás

TDK munkám során nagymértékben nyújtott, izotaktikus polipropilén szállal erősített polipropilén alapú termoplasztikus elasztomer mátrixanyagú (azaz önerősített) kompozit lapok gyártásával és égésgátlásával foglalkoztam.

A mátrixanyag és egy ammónium-polifoszfát alapú felhabosodó égésgátló rendszer felhasználásával háromféle (0, 10 és 15%) égésgátló tartalmú, erősítetlen elasztomer lapokat fröccsöntöttem. Az erősítő szálakat tartalmazó kompozit lapok előállítását egy hosszabb, többlépcsős gyártási folyamat szerint végeztem. A fröccsöntéshez nélkülözhetetlen szálerősített granulátum alakot a rétegeléses (égésgátolt mátrix fólia és erősítő szál rétegeinek magas hőmérsékleten történő összepréselése) eljárással készült, unidirekcionálisan önerősített kompozit előgyártmányok szálirányú darabolásával és granulálásával értem el. Az 50% száltartalmú fröccsöntött elasztomer lapokból az erősítetlen lapokhoz hasonlóan háromféle (0, 10 és 15%) égésgátló tartalmú kompozit készült, melyek mátrixanyagát rendre 0, 20 és 30% égésgátlóval adalékoltam az erősítetlen lapokkal egyező bruttó égésgátló-tartalom érdekében.

Kutatómunkám során a fröccsöntött termékeket termoanalitikai (DSC, TGA), morfológiai (optikai mikroszkópia, SEM), mechanikai (DMA, szakítópróba, ejtősúlyos ütésállósági vizsgálat), valamint éghetőségi (UL-94 teszt, LOI mérés, cone kalorimetria) vizsgálatoknak vetettem alá.

Várakozásomnak megfelelően, az önerősítéses próbatestek ütésállósága rendre alulmúlta az erősítetlen elasztomer alapú próbatestek perforációs energia értékeit. Az önerősítéses kompozitok szakítószilárdsága viszont az erősítetlen referencia próbatestekhez képest 4-szeresére nőtt, emellett a rugalmassági modulus is 5-6-szorosára emelkedett. A növekvő égésgátló tartalom azonban a mechanikai tulajdonságok romlásához vezetett, a 15% égésgátló tartalmú önerősített kompozit szakító szilárdsága mindössze 2-szeresre adódott a referenciához képest. A Raman spektrometriai vizsgálatok, az optikai mikroszkóppal készült keresztmetszeti képek és a szakított próbatestekről készült SEM-felvételek nagyban segítettek a kísérleti eredmények megértését: a 15% égésgátlót tartalmazó kompozitok belsejében a fröccsöntés során a szálak részlegesen megolvadhattak, amely magyarázhatja a gyengébb mechanikai teljesítőképességet.

Az éghetőségi vizsgálatok azt mutatták, hogy az önerősített kompozitoknak jóval kisebb a lángterjedési sebességük, az UL-94-es teszteken majdnem sikerült elérni a V-0 (önkiol-

tó) minősítést. Az oxigén index a 10% égésgátlót tartalmazó próbatestek esetében 24, a 15%-os próbatesteknél viszont már 29,5 lett az adalékmentes referencia 18-as értékéhez képest. Az égésgátló kompozitok mass loss kaloriméteren mért hőkibocsátása is jelentősen csökkent, az önerősített kompozitok némileg kedvezőbb eredményt produkáltak, mint az erősítetlen elasztomer lapok.

Kísérleteimmel demonstráltam, hogy megoldható az önerősített polipropilén rendszerek fröccsöntéssel történő gyártása akár égésgátló formában is, ezzel az eddigi kétdimenziós gyártási eljárások mellett három dimenzióban erősített termékek előállítása is megvalósítható. A termék a szigorúbb biztonságtechnikai előírásoknak is megfelel mind éghetőség, mind a mechanikai tulajdonságait tekintve, ezek mellett életciklusának lejártával könnyen újrafeldolgozható.

## 6 Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném kifejezni köszönetemet azok felé, akik időt és energiát nem sajnálva segítettek abban, hogy TDK dolgozatom elkészülhessen. Hálával tartozom a BME Szerves Kémia és Technológia Tanszéken, valamint a Polimertechnika Tanszéken dolgozó valamennyi munkatársnak, akik rendelkezésemre bocsátották a szükséges berendezéseket, illetve segítettek azok rendeltetésszerű használatában. Külön szeretném megköszönni Dr. Kmetty Ákos egyetemi adjunktusnak és Domonkos Martinának a próbatestek legyártásában, valamint a mechanikai vizsgálatokban nyújtott segítségét, továbbá Igricz Tamásnak a termoanalitikai, Szolnoki Beátának pedig az éghetőségi vizsgálatok terén adott tanácsait. Végül, de nem utolsósorban köszönet illeti Hajba Sándor és Király Anett doktoranduszokat, valamint Nyilassy Ádámot, akik a Polimertechnika Laboratóriumban való eligazodásban segítettek.

## 7 Irodalomjegyzék

- 
- [1] *Az Európai Parlament és a Tanács 2000/53/EK irányelve az elhasználadott járművekről (2000. szeptember 18.):*  
[http://europa.eu/legislation\\_summaries/internal\\_market/single\\_market\\_for\\_goods/motor\\_vehicles/interactions\\_industry\\_policies/121225\\_hu.htm](http://europa.eu/legislation_summaries/internal_market/single_market_for_goods/motor_vehicles/interactions_industry_policies/121225_hu.htm)
- [2] *A Bizottság jelentése a Tanácsnak, az Európai Parlamentnek, az Európai gazdasági és Szociális bizottságnak és a Régiók Bizottságának az elhasználadott járművekről szóló 2000/53/EK irányelv 2005–2008 közötti időszakban történő végrehajtásáról:*  
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/HU/TXT/PDF/?uri=CELEX:52009DC0635&from=HU>
- [3] K. Pál: *Kettős évforduló a PP történetében.* Műanyagipari Szemle 12 (2003)
- [4] K. Pál: *Műszaki műanyag félkész termékek (Ismertető sorozat 8. rész, Polipropilén).* Műanyagipari Szemle 5 (2006)
- [5] C. Maier, T. Calafut: *Polypropylene – The Definitive User’s Guide and Databook.* A volume in Plastics Design Library 11., 35-38.
- [6] K. Pál: *Változások a polipropilén gyártásában és forgalmazásában.* Műanyagipari Szemle 1 (2008)
- [7] Á. Perényi: *Civil építmények erősített műanyagok felhasználásával.* Műanyagipari Szemle 10 (2002)
- [8] C. Varga, N. Miskolczi, L. Bartha, G. Lipóczi, L. Falussy: *Szálerősített műanyag kompozitok tulajdonságainak javítása,* Műanyag és Gumi, 45 (2008) 148-152
- [9] PlasticsEurope’s Market Research and Statistics Group (PEMRG) – Plastics the facts – 2013:  
[http://www.plasticseurope.org/documents/document/20131014095824-final\\_plastics\\_the\\_facts\\_2013\\_published\\_october2013.pdf](http://www.plasticseurope.org/documents/document/20131014095824-final_plastics_the_facts_2013_published_october2013.pdf)
- [10] Á. Bánhegyiné Tóth: *Érdekes újdonságok az erősített hőre keményedő és hőre lágyuló műanyagok területén.* Műanyagipari Szemle 4 (2003)
- [11] Máthé Csabáné: *Technológiák és anyagok versenye a szállal erősített műanyagok feldolgozásában.* Műanyagipari Szemle 3 (2008)

- 
- [12] J. Hartikainen,, P. Hine, J. S. Szabó, M. Linder, T. Harmia, R.A. Ducjett, K. Friedrich: *Polypropylene hybrid composites reinforced with long glass fibres and particulate filler*. Composites Science and Technology 65 (2005) 257-267
- [13] Máthé Csabáné, S. Orbán: *Újdonságok és fejlesztések a hosszú üvegszállal és szénszállal erősített műanyag termékek körében*. Műanyagipari Szemle 3 (2006)
- [14] J.L. Thomason: *The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: 7. Interface strength and fibre strain in injection moulded long fibre PP at high fibre content*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 38 (2007) 210-216
- [15] Prasad Dasappa, Pearl Lee-Sullivan, Xinran Xiao: Temperature effects on creep behavior of continuous fiber GMT composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 40 (2009) 1071-1081
- [16] <http://www.quadrantplastics.com/eu-en/products/composite-material.html>
- [17] Máthé Csabáné: *Szálakkal erősített hőre lágyuló műanyagok a fejlesztések fókuszában*. Műanyagipari Szemle 4 (2010)
- [18] W. Hufenbach, R. Böhm, M. Thieme, A. Winkler, E. Mader, J. Rausch, M. Schade: *Polypropylene/glass fibre 3D-textile reinforced composites for automotive applications*. Materials & Design 32 (2011) 1468-1476
- [19] Máthé Csabáné: *Természetes szálakkal erősített kompozitok az autógyártásban*. Műanyagipari Szemle 3 (2006)
- [20] G. Bánhegyi: *Önerősített műanyagkompozitok*. Műanyagipari Szemle 1 (2009)
- [21] Á. Kmetty, T. Bárány, J. Krager-Kocsis: *Self-reinforced polymeric materials: A review*. Progress in Polymer Science 35 (2010) 1288-1310
- [22] J. Song, M. Prox, A. Weber, G.W. Ehrenstein: *Self-reinforcement of polypropylene*. in 'Polypropylene: Structure, Blends and Composites' (eds.: Krager-Kocsis J.) Chapman and Hall, London, 1 (1994) 271-291
- [23] Q. Guan, X.G. Zhu, D. Chiu, K.Z. Shen, F.S. Lai, S.P. McCarthy: *Self-reinforcement of polypropylene by oscillating packing injection molding under low pressure*. Journal of Applied Polymer Science, 62 (1996) 755-762

- 
- [24] Y.B. Li, J. Chen, K.Z.: *Shen Self-reinforced isotactic polypropylene prepared by melt vibration injection molding*. Polymer-Plastics Technology, 47 (2008) 673–677
- [25] N. Legros, A. Ajji, M.M. Dumoulin: *Ram extrusion of high-density polyethylene and polypropylene in solid state: process conditions and properties*. Polymer Engineering & Science, 37 (1997) 1845–1852
- [26] A. Galeski: *Strength and toughness of crystalline polymer systems*. Progress in Polymer Science, 28 (2003) 1643–1699
- [27] A.J. Pennings, R.J. Vanderhooft, A.R. Postema, W. Hoogsteen, G. Tenbrinke: *High-speed gel-spinning of ultra-high molecular weight polyethylene*. Polymer Bulletin, 16 (1986) 167–174
- [28] M.I.A. El-Maaty, D.C. Bassett, R.H. Olley, P.J. Hine, I.M. Ward: *The hot compaction of polypropylene fibres*. Journal of Materials Science, 31 (1996) 1157–1163
- [29] A. Izer, Á. Kmetty, T. Bárány: *Környezetbarát önerősítéses polimer kompozitok*, Műanyag és Gumi, 45 (2008) 463–467
- [30] J. Chen, W. Yang, G.P. Yu, M. Wang, H.Y. Ni, K.Z. Shen: *Continuous extrusion and tensile strength of self-reinforced HDPE/UHMWPE sheet*. Journal of Materials Processing Technology, 202 (2008) 165–169
- [31] G. Zhang, Q. Fu, K.Z. Shen, L. Jian, Y. Wang: *Studies on blends of high-density polyethylene and polypropylene produced by oscillating shear stress field*. Journal of Applied Polymer Science, 86 (2002) 58–63
- [32] T. Peijs: *Composites for recyclability*. Materials Today, 6 (2003) 30–35
- [33] S. Houshyar, R.A. Shanks: *Morphology, thermal and mechanical properties of poly(propylene) fibre–matrix composites*. Macromolecular Materials and Engineering, 288 (2003) 599–606
- [34] S. Houshyar, R.A. Shanks: *Tensile properties and creep response of polypropylene fibre composites with variation of fibre diameter*. Polymer International, 53 (2004) 1752–1759
- [35] Á. Kmetty, T. Bárány, J. Krager-Kocsis: *Injection moulded all-polypropylene composites composed of polypropylene fibre and polypropylene based thermoplastic elastomer*. Composites Science and Technology, 73 (2012)

- 
- [36] Á Kmetty, T. Tábi, J. G. Kovács, T. Bárány: *Development and characterisation of injection moulded, all-polypropylene composites*. Express Polymer Letters, 7 (2013) 134-145
- [37] L. Füzes: *Terjednek a műanyag szerkezetek az autóalkatrész-gyártásban*. Műanyagipari Szemle, 1 (2013)
- [38] K. Pál: *Égésgátlók a XXI. század második évtizedének elején*. Műanyagipari Szemle, 1 (2012)
- [39] M. Le Bras, S. Bourbigot: *Intumescent fire retardant polypropylene formulations*, In: *Polypropylene – An A-Z Reference* (ed. Karger-Kocsis, J.), Kluwer Academic Publishers, London, 1999, p.p. 357.
- [40] M.T. Huggard: *New Intumescent Phosphorus Fire Retardant Systems*. ANTEC 1993, conference proceedings – Society of Plastics Engineers, 1993.
- [41] G. Marosi, A. Márton, A. Szép, I. Csontos, S. Keszei, E. Zimonyi, A. Tóth, X. Almeras, M. Le Bras: *Fire retardancy effect of migration in polypropylene nanocomposites induced by modified interlayer*. Polymer Degradation and Stability, 82 (2003) 379–385
- [42] K. Bocz, A. Toldy, Á. Kmetty, T. Bárány, T. Igricz, Gy. Marosi: *Development of flame retarded self-reinforced composites from automotive shredder plastic waste*. Polymer Degradation and Stability, 97 (2012) 221-227
- [43] S. Zhang, A.R. Horrocks: *A review of flame retardant polypropylene fibres*. Progress in Polymer Science, 28 (2003) 1517-1538.
- [44] K. Bocz, T. Bárány, A. Toldy, B. Bodzay, I. Csontos, K. Madai, Gy. Marosi: *Self-extinguishing polypropylene with a mass fraction of 9% intumescent additive - A new physical way for enhancing the fire retardant efficiency*. Polymer Degradation and Stability, 98 (2013) 79-86
- [45] K. Bocz, T. Igricz, M. Domonkos, T. Bárány, Gy. Marosi: *Self-extinguishing polypropylene with a mass fraction of 9% intumescent additive II- Influence of highly oriented fibres*. Polymer Degradation and Stability, 98 (2013) 2445-2451
- [46] The Dow Chemical Company - Material Data Center Datasheet of VERSIFY™ 4200:

---

<http://www.materialdatacenter.com/ms/en/Versify/The+Dow+Chemical+Company/VERSIFY%E2%84%A2+4200/5e58fe2a/741>

[47] Clariant – Product datasheet Exolit AP 766:

[http://www.clariant.com/bu/additives/PDS\\_Additives.nsf/www/DS-OSTS-7SHEEW?open](http://www.clariant.com/bu/additives/PDS_Additives.nsf/www/DS-OSTS-7SHEEW?open)

[48] C. Minogianni, K. G. Gatos, C. Galiotis: *Estimation of Crystallinity in Isotropic Isotactic Polypropylene with Raman Spectroscopy*. Applied Spectroscopy, 59 (2005) 1141-1147