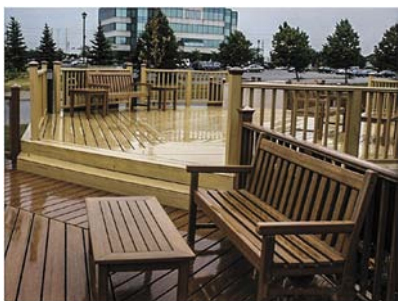


Farosttal társított polipropilén módosítása üvegszállal és nanorészecskékkel

Szakács József* MSc gépészmérnök hallgató, Dr. Mészáros László* egyetemi adjunktus,
Dr. Czvikovszky Tibor* professor emeritus

1. Bevezetés

Amikor bő két évtizeddel ezelőtt az első cikkek és szakbadalmak megjelentek a fa és a polipropilén társított rendszereiről [1, 2], még kevesen gondolták, hogy ezekből a kompozitokból egy negyedszázaddal később évi 1 millió tonnát meghaladó volumenben felhasznált szerkezeti anyag lesz. Bár ez a hőre lágyuló kompozit kitűnő melegformázhatósága és emelt hőtürése alapján először az autóipart hódította meg, az utóbbi időben építőipari alkalmazása is egyre terjed [3, 4]. A farosttal társított polipropilén rendszerekből kiváló kül- és beltéri burkolati elemek készülnek (1. ábra), [5]. Mint a legtöbb polimer esetében, így a fánál és a farosttal társított poliolefineknél is, az egyik alapvető probléma az éghetőség [6]. Ennek csökkentésére kiváló megoldást nyújthatnak a nanorészecskék, hiszen ezek rontják a polimerek égési tulajdonságait, viszont a mechanikai jellemzőket pozitívan is befolyásolhatják.



1. ábra. Farost töltésű műanyag kültéri alkalmazásban [5]

A farost társítóanyagként történő felhasználásával csökkenthető a kompozitban a szintetikus polimer hányad, ezáltal a környezetterhelés is, valamint egy olyan természetes rostot alkalmazunk, melynek költsége alacsonyban tartható, hiszen pl. a fűrészipar egyik mellékterméke, a fűrészpor is felhasználható ilyen célra [7].

A farost alkalmazása a mechanikai tulajdonságokra önmagában csekély hatással van: a hajlítószilárdság és a modulusz nőhet, de a húzószilárdság inkább csökken. Megfelelő kompatibilizáló szer hozzáadásával – ami a higroszkópos, poláros farost, és a hidrofób, apoláros polipropilén közötti összeférhetőséget javítja – a szilárdsá-

gi tulajdonságok értékeinek csökkenése megállítható. Mindössze 2 tömeg% maleinsav-anhidriddel ojtott PP (PP-g-MA) alkalmazásával a kompozit húzószilárdsága közel azonos értéken tartható a mátrixéval [8]. Az általánosan elterjedt PP-g-MA mellett más reaktív kapcsolószerekkel, pl. akrilát oligomerekkel is kedvező eredmények érhetők el [9].

A polimer kompozitok alkalmazása során, különösen, ha az erősítőanyag is éghető, figyelembe kell venni az égési tulajdonságokat, hiszen az építészetben komoly problémákat okozhat az éghető anyagok jelenléte. A polipropilén nagyon gyorsan és viszonylag füstmentesen ég, nem hagy maga után salakot, azonban az égés során folyik, csöpög, és ezzel is hozzájárulhat a láng terjedéséhez [6, 10]. Igaz, hogy magas az öngyulladás hőmérséklete (570°C), de a gyors bomlásból kifolyólag igen tűzveszélyes anyag, ezért jelentős erőfeszítéseket tesznek a polimerek, ezen belül a polipropilén égésének gátlására is. Számos anyag csökkentheti a polimerek éghetőségét, és növelheti a hőstabilitásukat: nehézfémionok, halogén és szilikon tartalmú égésgátlók, fémoxidok és hidroxidok [10]. A felsorolt égésgátlók túlnyomó többsége környezet- és egészségkárosító hatású, így használatuk kerülendő [11].

A nano mérettartományban található erősítő/töltő anyagoknak is lehetnek égésgátló tulajdonságaik, valamint növelhetik a polimerek hőstabilitását. Pl. a rétegszilikátok pozitív hatását bizonyította *Isitman* [12], aki ütésálló polisztirolhoz adott felületkezelt montmorillonitot, valamint alumínium-trihidroxid (ATH) égésgátló adalékot. Megállapította, hogy 15 ömeg% ATH tartalom mellett a rétegszilikát hatására tovább csökken az égés sebessége, valamint 3 tömeg% nanorészecske hozzáadása eredményesebb, mint 20 tömeg% fölé emelni az égésgátló adalék tartalmát. Az elosztatás fontosságát is hangsúlyozták, hiszen a jobb elosztatás lassabb égést eredményezett.

Munkánk célja PP mátrixú farost, üvegszál és rétegszilikát erősítésű hibridkompozitok fejlesztése. Ennek érdekében vizsgáltuk a nanorészecskék és üvegszál jelenlétének, valamint a kompatibilizáló szernek hatását a kompozitok mechanikai és égési tulajdonságaira.

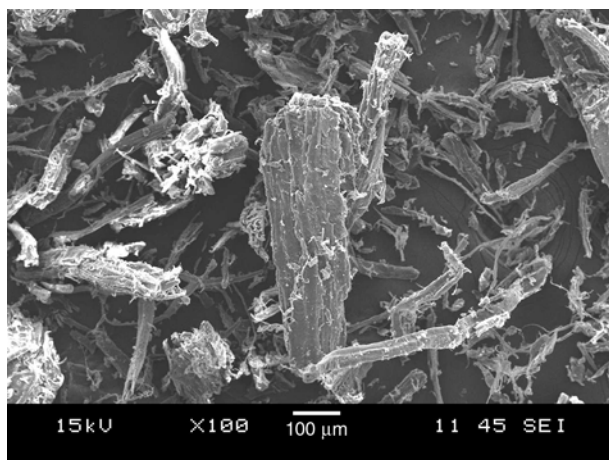
*BME Polimertechnika Tanszék

2. Kísérleti rész

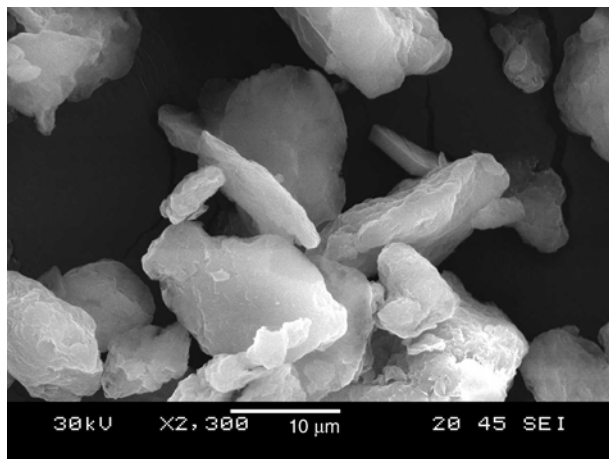
2.1. Felhasznált anyagok

Mátrixanyagként a TVK által gyártott polipropilén homopolimert használtuk (*Tipplen H 388F*). Sűrűsége 0,9–0,91 g/cm³, MFI értéke 9 g/10 perc (2,16 kg, 230°C), ezt az alapanyagot a gyártó extrúzióhoz ajánlja. A kompozitok előállításánál a J. RETTENMAIER & SÖHNE által gyártott *Fibrocel EFC 1000* farostot (WF) választottuk. A rostok jellemző mérete 70–350 µm, az ömlesztett alapanyag térfogatsúlya pedig 0,075–0,18 g/cm³ között mozog. A rostokról készült elektronmikroszkópos (SEM) felvétel a 2. ábrán látható.

A hibridkompozitok elkészítéséhez a *Nanofil SE 116* (NC) rétegszilikátot alkalmaztunk. A por formájú rétegszilikát ömlesztett térfogatsúlya 0,34 g/cm³. A rétegszilikát aggregátum jellemző mérete 10 µm körüli (3. ábra).



2. ábra. Fibrocell EFC farost SEM felvétele



3. ábra. Nanofil SE rétegszilikát SEM felvétele

1. táblázat.

Az előállított anyagkombinációk

Megnevezés	Polipropilén tömeg%	Farost [tömeg%	Üvegszál tömeg%	Rétegszilikát [tömeg%	MA tömeg%
PP	100	–	–	–	–
PP/2NC	98	–	–	2	–
PP/10GF	90	–	10	–	–
PP/30WF	70	30	–	–	–
PP/10GF/0,5MA	89,5	–	10	–	0,5
PP/30WF/1,5MA	68,5	30	–	–	1,5
PP/30WF/2NC/2MA	66	30	–	2	2
PP/30WF/10GF/2MA	56	30	10	–	2
PP/30WF/10GF/2NC/2MA	56	30	10	2	2

A hibridkompozitok gyártása során vágott üvegszálat (GF) is használtunk, ennek célja a jobb mechanikai tulajdonságok elérése mellett, a rétegszilikát jobb eloszlása volt, hiszen az üvegszálak a látszólagos ömledékvizkozitást növelő hatásuk révén segíthetnek a jobb diszperzió elérésében. Az üvegszál felületi kezelését polipropilénnel történő társításhoz ajánlották. A szálak átlagos hossza 5 mm, jellemző átmérője 16 µm, sűrűsége pedig 2,5 g/cm³. A farost és rétegszilikát tapadásának növelése érdekében maleinsav-anhidriddel ojtott polipropilént alkalmaztunk. A SCONA *TPPP 8012 FA*-t a gyártó alapvetően üvegszálhoz ajánlja, de a kutatások eredményei szerint mind farosthoz, mind pedig a rétegszilikátnál is hatásos. A por 0,9% maleinsav-anhidridet tartalmaz. MFI értéke 50–100 g/10 perc (190°C, 2,16 kg). Az elkészült anyagkombinációkat és jelölésüket az 1. táblázat mutatja.

2.2. A kompozitok előállítása

A próbatesteket két lépcsőben állítottuk elő. Először keverékeket extrudáltunk, majd az így kapott granulátumból próbatesteket fröccsöntöttünk. A farostot a feldolgozás előtt minden esetben 80°C-on, 4 órán keresztül szárítottuk. Az összemérés és fizikai keverése után, az alapanyagot LABTECH *LZ-120/VS* típusú ikeresigás extruderrel 12 fordulat/perc fordulatszámmal granuláltuk, anyagtól függően 2,5–3,5 mm méretben állítottuk elő. A zónák hőmérséklete rendre (a behúzó zónától kezdve a szerszám felé): 180–180–185–185–190–195–195–195–200–200–200°C. A granulátumokat ARBURG *All-rounder Advance 370S 700-290* géppel fröccsöntöttük.

2.3. Vizsgálati módszerek

A vizsgálatok megkezdéséig a próbatesteket MEMMERT *HCP153* típusú klímasekrényben 25°C hőmérsékleten és 50% páratartalom mellett kondicionáltuk.

A hárompontos hajlító vizsgálatokhoz ZWICK *Z020* típusú univerzális szakítógépet használtunk, a kompozitok határhajlító feszültségét határoztuk meg. A próbatesteket 7 mm-es értékig hajlítottuk, a vizsgálati sebesség 5 mm/perc volt.

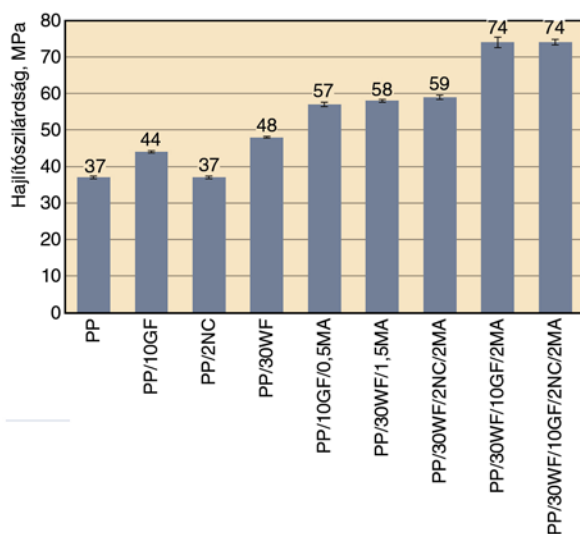
A SEM felvételeket JEOL *JSM 6380LA* pásztázó elektronmikroszkóppal készítettük, a minták felületére a jó vizsgálhatóság érdekében 10 nanométeres vastagságban arany-palládium ötvözetet gőzöltünk.

Az éghetőség jellemzésére az UL-94 szabvány [3] irányelveit használtuk. Minden esetben 5 próbatestet vizsgáltunk, amelyek mérete $10 \times 120 \times 4$ mm volt. Az „A” vizsgálathoz a próbatest egyik végétől 25, illetve 105 mm-re jelet tettünk. A 25 mm magasra állított Bunsen-lánggal 30 másodpercig kell meggyújtani a próbatest végét. Ha mind az 5 próbatesten eljutott a láng a második jelig, akkor a vizsgálat befejezettnek tekinthető.

3. Eredmények

3.1. A hajlító vizsgálatok eredményei

Az extrudált farost-polipropilén szerkezeti elemek egyik legjellemzőbb igénybevétele a hajlítás. A mért hajlítószilárdság értékeit a 4. ábra mutatja.



4. ábra. A kompozitok hajlítószilárdság értékei

Az üvegszál- és farosterősítés külön-külön növeli a hajlítószilárdságot, viszont a rétegszilikát önmagában nem okoz érdemi változást. Az eredmények kedvezőbben alakultak, amennyiben az erősítőszálak mellett PP-g-MA is volt a rendszerben (a PP-g-MA arányát a felhasznált erősítőanyag mennyiségével arányosan változtattuk). A kapcsolóanyag tehát hatásosan növelte az adhéziót az erősítőanyag és a mátrixanyag között.

A nanorészecskék jelenléte a farosttal társított rendszerben sem változtatta meg a hajlítószilárdsági értékeket. Kedvező hatás érvényesült a farost és az üvegszál, valamint a farost, üvegszál és nanorészecske együttes alkalmazásakor, ugyanis ekkor a hajlítási-

lárdság értékek elérték a 74 MPa-os szintet, ami kétszerese az alapmátrixénak. Az erősítőanyagok növelték a hajlítószilárdságot. A vizsgálat során egyetlen próbatest sem tört el a határlehlátsig, azaz a megnövekedett szilárdság ellenére a kompozitok viszonylag szívósak maradtak.

3.2. Éghetőségi vizsgálatok

A vizsgálatot elszívó kamrában végeztük, amely $400 \text{ m}^3/\text{h}$ légmennyiséget szállított. A próbatesteket a szabványos szakító próbatestekből alakítottuk ki, azok megfelelő méretre vágásával, melyeket PB gázégővel gyújtottunk meg.

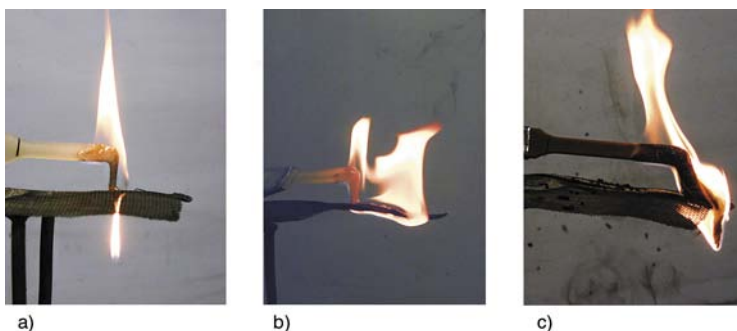


5. ábra. A polipropilén égése

A polipropilén nagyon jól ég, folyik és csöpög, a cseppek átfolynak a próbatest alatti dróthálón, ami veszélyes, mert segíti a tűz terjedését (5. ábra).

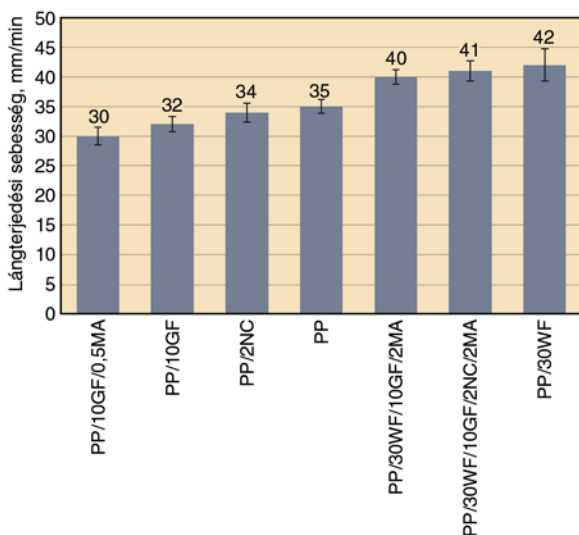
Égésgátlás szempontjából a hibridkompozit sokkal előnyösebb. A töltő/erősítő anyagok hatását a 6. ábra szemlélteti.

Nanorészecske alkalmazásával az ömledék viszkozitása növekszik, de még így is át tud folyni a dróthálón. Üvegszál használatakor az anyag már nem folyik át a dróthálón, azaz az UL-94 szabvány szerint jobb besorolás adható, mivel a láng terjedése korlátozott. Ugyanez figyelhető meg a farost tartalmú kompozit esetén is: annak ellenére, hogy a farost jól éghető anyag, alkalmazásával mégis megszüntethető a polipropilén csepegve égése. A hibridkompozitoknál is hasonló jelenséget figyeltünk meg.



6. ábra. Különböző töltő/erősítőanyagok hatása a polipropilén égésére. (a) rétegszilikát (PP/2NC); (b) üvegszál (PP/10GF); (c) farost (PP/30WF)

A polipropilénhez adott erősítőanyagok hatására a lángterjedés sebessége is változott, azonban nem volt olyan kombináció, amely szükségessé tette volna, hogy függőleges elrendezésben végezzük el a vizsgálatokat, azaz mindegyik anyag HB (horizontál burning) minősítést kapott. A mért égési sebességek 7. ábrán láthatók.



7. ábra. Egyes anyagok lángterjedési sebessége

A láng terjedési sebessége üvegszál, illetve nanorészecske hatására csökken. Felületkezelő szer és üvegszál együttes alkalmazásával érték el a legkisebb lángterjedési sebességet. Ezzel szemben – nem meglepő módon – a farost gyorsította az égést, a legnagyobb égési sebességet a csak farostot tartalmazó kompozitnál tapasztaltuk. Amennyiben üvegszál, vagy üvegszál és nanorészecske együtt volt a rendszerben, akkor valamivel kisebb lángterjedési sebességet mértünk, mint a csak farostot tartalmazó kompozit esetén, azonban így is magasabbak az értékek, mint az alapmátrixé.

4. Összefoglalás

30 tömeg% farost tartalmú kompozitok esetén sikerült a hajlítószilárdság értékek jelentős növekedését elérni mind rétegszilártságot, mind üvegszál hozzáadásával. Emellett a töltőanyagok szerepe az égési tulajdonságok tekintetében is jelentős. Egyrészt csökkentik, vagy teljesen megszüntetik a csepegve égést, ami a lángterjedés megakadályozása szempontjából alapvető fontosságú, másrészt fény derült arra, hogy az üvegszál kis mértékben ugyan, de csökkenti a lángterjedési sebességet farost erősítésű kompozitokban is, amelyet a nanorészecskék jelenlétekevés befolyásol. Bár a nanorészecskék érdemben nem befolyásolták a vizsgált tulajdonságokat, azonban ömledékvizkozitás növelő hatásuk révén segítik,

hogy az égés kisebb területen menjen végbe, így alkalmazásuk ajánlott.

A munka szakmai tartalma kapcsolódik

– „Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen” című projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását az Új Széchenyi Terv TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 programja támogatja.

– az „Új tehetséggondozó programok és kutatások a Műegyetem tudományos műhelyeiben” című projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását a TÁMOP-4.2.2.B-10/1-2010-0009 program támogatja.

Köszönetet mondunk az ARBURG HUNGÁRIA KFT.-nek, hogy a kutatáshoz rendelkezésünkre bocsátotta az ARBURG Allrounder 370S 700-290 típusú fröccsöntő gépet.

Irodalomjegyzék

- [1] Czvikovszky, T.: Modifizierung von Polypropylen mit polyestervorbehandelter Holzfaser, Kunststoffe, 73, 710–713 (1983).
- [2] Czvikovszky, T.; Pazonyi, T.; Topolcai, L. I.; Kleban, J.: Process for the preparation of a material of composite structure, US Patent – 4.464.510 (1984).
- [3] Garas, S.: Fa-műanyag kompozitok, Műanyag és Gumi, 47, 228–231 (2010).
- [4] Tamrakar, S.; Lopez-Anido, R. A.: Water absorption of wood polypropylene composite sheet piles and its influence on mechanical properties, Construction and Building Materials, 25, 3977–3988 (2011).
- [5] <http://www.bambooindustry.com/blog/wood-plastic-composite.html> (2012.06.12.).
- [6] Garas, S.: Műanyagok égésgátlása I. Alapismeretek, Műanyag és Gumi, 48, 93–99 (2011).
- [7] La Mantia, F. P.; Morreale, M.: Green composites: A brief review, Composites Part A, 42, 579–588 (2011).
- [8] Kocsis, Z.: Farosttal erősített polimer kompozitok fejlesztése, PhD értekezés, BME Polimertechnika Tanszék (2008).
- [9] Czvikovszky T.: Wood-polypropylene composite, in: Polypropylene (ed. by Karger-Kocsis J.), Kluwer Academic Publ., Dordrecht-Boston, 1999.
- [10] Zhang, S.; Horrocks, A. R.: A review of flame retardant polypropylene fibres, Progress In Polymer Science, 28, 1517–1538 (2003).
- [11] Európa Parlament 2002/95/EC direktívája: Directive on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, Official Journal, L 037, 19–23 (2003).
- [12] Isitman, N., A.; Kaynak, C.: Tailored flame retardancy via nanofiller dispersion state: Synergistic action between a conventional flame-retardant and nanoclay in high-impact polystyrene, Polymer Degradation and Stability, 95, 1759–1768 (2010).