

Bioalapú epoxigyanta kompozitok környezetkímélő égésgátlása

SZOLNOKI Beáta*

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szerves Kémia és Technológia Tanszék,
Budafoki út 8., 1111 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A rendelkezésünkre álló kőolaj-tartalmú mennyiségének csökkenésével, és a környezettudatos gondolkodásmód elterjedésével egyre erőteljesebb az igény olyan polimer kompozitok kifejlesztésére, amelyek megújuló nyersanyagforrásból származnak és az életciklusuk végén újrahasznosíthatók, vagy biodegradálhatók. Míg a hőre lágyuló műanyagok között egyértelmű a politejsav térnyerése, addig a hőre keményedő polimerek esetében még várat magára az ipari környezet számára is megfelelő megoldás. A növényi olaj alapú vegyületeknek,^{1,2} valamint a ligninből előállítható epoxi monomereknek^{3,4} szerteágazó irodalma van, ugyanakkor mindkét vegyületcsaládnak vannak olyan hátrányos tulajdonságai⁵ (az előbbieket esetén az alacsony üvegesedési hőmérséklet, utóbbiaknál a nehezen reprodukálható szerkezet), amelyek akadályozzák az elterjedésüket műszaki alkalmazásokban. A cellulózszármazékok közül az izoszorbid-alapú epoxi monomer áll a kutatók figyelmének középpontjában,^{6,7} ugyanakkor eddig még ezzel a vegyülettel sem sikerült átütő eredményt elérni. Kutatócsoportunkban sikeresen állítottunk elő D-glükóz alapú epoxigyantákat⁸, melyek mechanikai tulajdonságaikban megközelítik az elterjedten alkalmazott biszfenol-A alapú epoxigyanta értékeit⁹.

Az epoxigyantákat kedvező tulajdonságaiknak köszönhetően (pl. szívósság, kémiai, mechanikai és elektromos ellenállás) szerteágazóan alkalmazzák a különböző iparágak, elsősorban azok, ahol az epoxigyanták által kínált műszaki előnyök kompenzálni tudják a többi hőre keményedő gyantához képest magasabb árakat (pl. elektronikai, ill. szállítási, fuvarozási ipar). Az egyre szigorodó biztonsági követelmények miatt felmerült az igény olyan megújuló nyersanyagforrásból származó, égésgátló kompozitok előállítására, amelyek a fent említett iparágak mechanikai és égésgátlási követelményeit egyaránt kielégítik.

A korábban széles körben elterjedt, de az egészségre káros és korrozív hatású halogéntartalmú égésgátló anyagokkal szemben elsősorban a foszforszármazékok jelentenek a környezetre kevésbé ártalmas hatású alternatívát. A foszforszármazékokat adalék vagy monomer formában alkalmazva viszonylag kis mennyiségben is kedvező hatás érhető el. A foszfortartalmú égésgátló rendszerek a szilárd- vagy a gázfázisban, illetve sok esetben mindkettőben kifejtik a hatásukat. Az égés során keletkező foszfortartalmú gázok kevésbé toxikusak, mint a halogéntartalmú égésgátlók bomlástermékei,¹⁰ valamint a keletkező foszforsav a degradálódott polimerrel reagálva egy stabil, elszenesedett felületi réteget alkot.¹¹ E tulajdonságok miatt a foszfortartalmú égésgátlók jelentősége egyre nagyobb.

A szorbit a glükóz hidrogénezésével előállított cukoralkohol, amely hat OH-csoportot tartalmaz hat C-atomon. A hidroxilcsoportok epiklórhidrinnel történő reakciójával a már kereskedelmi forgalomban kapható szorbit poliglicidil éterhez (SPE) jutunk. A következőkben az SPE-alapú gyanták és kompozitok környezetbarát égésgátlási lehetőségei kerülnek bemutatásra.

2. Kísérleti anyagok és módszerek

2.1. Felhasznált anyagok

A bioepoxi mátrix előállításához Erisys GE-60 (Emerald Performance Materials) típusú, 160-195 g/ekv epoxi ekvivalensű, 25°C-on 8000-18000 mPas viszkozitású szorbit poliglicidil étert (SPE) térhálósítottuk. Térhálósító komponensként négyféle amin típusú vegyületet alkalmaztunk: egy aromás, egy cikloalifás, egy alifás és egy foszfortartalmú amin. Aromás vegyületként a Sigma-Aldrich által gyártott 4,4'-diaminodifenilmetánt (DDM, amin hidrogén ekvivalens: 49,6 g/eq, op. 88-92°C), cikloalifásként az IPOX Chemicals MH3122 típusú, 464-490 mg KOH/g aminoszáma, 25°C-on 80-120 mPas viszkozitású 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciklohexilmetánt (korábbi kereskedelmi neve **T-58**) használtuk. Az alifás térhálósító a Dow Chemical Company által gyártott DEH 24 márkanevű trietilén-tetramin (TETA, amin hidrogén ekvivalens: 24 g/eq, 25°C-on mért viszkozitás: 19,5-22,5 mPas, és sűrűség: 0,981 g/cm³) volt, míg foszfortartalmú vegyületként a korábban előállított¹² N,N',N''-tris(aminoetil)foszforsavtriamidot (TEDAP, aminoszám: 500 mg KOH/g) alkalmaztuk.

Égésgátló adalékanyagként **APP**-t (ammónium-polifoszfát), **RDP**-t (rezorcín-bisz(difenilfoszfát)), vörös foszfort (**RP**), DOPO-sav ammónium sóját (9,10-dihidro-10-hidroxi-9-oxa-10-foszfafenantrén-10-oxid ammónium só, **DXA**) és DOPO-sav melamin sóját (9,10-dihidro-10-hidroxi-9-oxa-10-foszfafenantrén-10-oxid melamin só, **DXM**) alkalmaztunk. Tulajdonságaikat az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat. Az alkalmazott égésgátló adalékok tulajdonságai

Jelölés	Márkanév	Gyártó	Megjelenés	P-tartalom (%)
APP	NORD-MIN JLS APP	Nordmann Rassmann	fehér por	31-32
RDP	Fyrolflex RDP	ICL Industrial Products	sárgás folyadék	10,7
RP	RP 6500	Clariant	vörösbarna paszta	43-47
DXA	DXA-12	Metadynea	fehér por	12,0-12,5
DXM	DXM-11	Metadynea	fehér por	8,4-8,7

* e-mail: bszalnoki@mail.bme.hu

Természetes szálerősítésként vászonszövésű lenszövetet, míg szénszál erősítésként a Zoltek Zrt. által gyártott PX35FBUD0300 típusú, módosítatlan unidirekcionális 50k-s rovingokból álló kötött kelmét alkalmaztuk. Előbbi esetben a kompozitok száltartalma 40%, míg utóbbinál 60% volt. A természetes lenszövet égésgátló kezeléséhez diammonium-foszfátot és bórsavat (Sigma-Aldrich) használtunk.

2.2. Alkalmazott mérési módszerek

A térhálósító komponensek kiválasztásához a térhálósodási jellemzőket differenciális pásztázó kalorimetriával (TA Instruments DSC Q2000) tanulmányoztuk. Az első felfűtésből a térhálósodás reakcióentalpiáját határoztuk meg, majd lehűtés után a második felfűtésből az üvegesedési átmeneti hőmérsékletet.

A minták termikus stabilitását termogravimetriával vizsgáltuk, TA Instruments Q5000 típusú berendezésben, 10°C/perc fűtési sebességgel N₂ atmoszférában 25-800°C-ig. Mérésenként 15-20 mg mintát használtunk.

Az oxigénindex (OI) meghatározását az MSZ EN ISO 4589-1 és 4589-2 (2000) szabvány szerint végeztük.

UL-94 vizsgálat (ISO 9772 és ISO 9773) során a nehezen éghető, vízszintesen, ill. függőlegesen befogott minták gyújtása alulról történik és mérni kell a láng kialakulásához szükséges időt. Éghető anyag esetén a minta jellemzésére vízszintben mért lángterjedési sebesség szolgál. Csökkenő égési idővel az égésgátoltsági fokozat V2<V1<V0 irányban nő.

A kaloriméteres éghetőségvizsgálatokat „mass loss” típusú Cone kaloriméterrel végeztük, ami az égés komplex jellemzőinek meghatározására szolgáló berendezés. A valós tüzesetekhez hasonló körülmények között meghatározható a minta gyulladási ideje, a kibocsátott hőmennyiség és az égés folyamata alatt a minta tömegvesztése. Méréseink során 25 kW/m² sugárzó hőnek tettük ki a 2 mm vastagságú mintákat (ISO 13927).

3. Eredmények és értékelésük

3.1. Térahálósító komponens választása

A megfelelő típusú térahálósító komponens kiválasztásához a szorbit-alapú epoxi monomert DSC-ben többféle kémiai szerkezetű aminnal reagáltattuk. Vizsgáltuk az amin vázának hatását a térahálósodásra, valamint az üvegesedési átmeneti hőmérsékletre (2. táblázat). Az alkalmazott aminok között található alifás (TETA), cikloalifás (T-58), aromás (DDM), valamint a korábban előállított égésgátló hatású TEDAP¹² is.

Ahogy várható, a térahálósodás kezdeti hőmérséklete az alifás<cikloalifás<aromás irányban nő, az aminocsoportok mozgékonyasága és hozzáférhetősége miatt. Az alifás aminok (TETA és TEDAP) esetén már szobahőmérséklet körül elkezdődik a térahálósodás, a cikloalifás T-58 esetén ehhez magasabb hőmérséklet szükséges, míg a szilárd halmazállapotú, aromás DDM (op. 88-92°C) esetén mért közel 75°C arra utal, hogy próbatetek előállítása során

mindenképp hőkezelésre van szükség a térahálósodási reakció beindításához. Az aromás és cikloalifás aminok alkalmazásakor meghatározott üvegesedési átmeneti hőmérsékletek lényegesen magasabbak, mint az alifás vegyületek esetén. Ez nyilvánvalóan az aminok szerkezetével függ össze: az aromás és cikloalifás gyűrűk merevebb szerkezete jobban gátolja a szegmensmozgást a térahálós gyantákban. A két alifás amin, a TETA és az égésgátló hatású TEDAP alkalmazásakor mért különbség szintén a molekulaszervezetre vezethető vissza: az előbbi szénlánc az aminocsoportok között rövidebb, mint a P-tartalmú TEDAP esetében. A gélesedési idők tendenciája jó egyezést mutat a térahálósodás kezdeti hőmérsékletében megfigyelhető hatásokkal. A két alifás szerkezetű amin másfél-két perc alatt eléri a gélesedésnek megfelelő térahálósűrűséget, a cikloalifás T-58 esetén ehhez majdnem 5 perc szükséges, míg a DDM-mel térahálósított rendszer esetén több, mint 25 percre van ehhez szükség.

2. táblázat. Az alkalmazott égésgátló adalékok tulajdonságai

Térahálósító	TETA	T-58	DDM	TEDAP
aminszám/amin-hidrogén ekvivalens	1440/24	480/60	-/49,6	500/-
térahálósodás kezdete (°C)	33,3	51,5	74,6	36,4
exoterm csúcs (°C)	66,3	87,2	106,8	68,0
mért térahálósodási entalpia (J/g)	331,7	346,4	376,6	228,5
üvegesedési átmeneti hőmérséklet (°C)	98,6	124,4	133,7	74,0
gélesedési idő 80°C-on (sec)	98	395	1550	130

Az elsődleges cél az égésgátlás volt, ezért a megfelelő térahálósító komponens kiválasztásához az egyes aminok éghetősége gyakorolt hatását is tanulmányoztuk. Ehhez oxigénindex, és UL-94 éghetőségvizsgálatoknak vetettük alá a négyféle aminnal térahálósított mintákat. A vizsgálatok eredményét a 3. táblázat tartalmazza.

Az eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy az alifás, illetve cikloalifás aminnal térahálósított minták könnyen éghetőek. Az oxigénindex értékek kicsik, illetve az UL-94-es vizsgálat esetén vízszintesen végigégtek, a lángterjedési sebességük 29, illetve 20 mm/perc. Az aromás, és a foszfortartalmú aminok esetén a mért oxigénindexek nagyobbak, valamint vízszintesen nem égtek végig a minták. A csökkent éghetőség várható volt, ugyanakkor kiemelkedő eredményt egyik esetben sem sikerült elérni.

3. táblázat. A különböző aminokkal térahálósított SPE éghetősége

Térahálósító	OI (tf%)	UL-94
TETA (alifás)	23	HB (29 mm/perc)
T-58 (cikloalifás)	20	HB (20 mm/perc)
DDM (aromás)	30	HB (függ. 1. gyújtás)
TEDAP (P-tartalmú)	29	HB (függ. 1. gyújtás)

A térhálósodás és az éghetőségi jellemzők meghatározása után a DDM-et választottuk térhálósítóként, mivel a legmagasabb üvegesedési hőmérsékletet ezzel az aminnal kaptuk, valamint az éghetőségi jellemzői is kedvezőek.

3.2. SPE – DDM rendszer égésgátlása

Az előkísérletek során az égésgátló hatású térhálósító komponens (TEDAP) esetén mért üvegesedési hőmérsékletet lényegesen alacsonyabb volt, mint az aromás, vagy cikloalifás aminok esetén mért, ugyanakkor a DDM-mel térhálósított minták éghetősége közel azonos volt a TEDAP-os mintáékival, ezért az SPE – DDM rendszer additív égésgátlása mellett döntöttünk. A DDM szobahőmérsékleten szilárd vegyület, olvadáspontja 88-92°C, ezért a megfelelő elegyedés érdekében olvadáállapotban kevertük össze az epoxi monomerrel. Amennyiben szilárd égésgátló adalékot alkalmaztunk, a térhálósodási reakció a szemcsék hatására jelentősen felgyorsult, a gyanta pillanatszerűen térhálósodott, így nem lehetett próbatestet önteni. A folyékony halmazállapotú RDP alkalmazása esetén ez a probléma nem jelentkezett, ezért a rendszer égésgátlására ezt a vegyületet használtuk.

A szükséges égésgátló mennyiségét úgy határoztuk meg, hogy az összfoszfortartalmat egy-egy tömegszázalékkal fokozatosan megnöveltük. Ehhez az alkalmazott gyanta (epoxi monomer és térhálósító komponens) mennyiségét csökkentettük annyival, amennyi égésgátló adalékban a megfelelő mennyiségű foszfor található. (100 g-os bekeverésnél 3% P-tartalmú minta esetén ez azt jelenti, hogy a gyanta mennyisége 72,25 g, az égésgátlóként alkalmazott RDP pedig 27,75 g.) A mért oxigénindex és UL-94 eredményeket a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat. SPE – DDM minták éghetősége

Minta	OI (tf%)	UL-94
SPE-DDM referencia	30	HB (függ. 1. gyújtás)
SPE-DDM-RDP 1%P	35	HB (függ. 2. gyújtás)
SPE-DDM-RDP 2%P	37	V-1
SPE-DDM-RDP 3%P	38	V-0

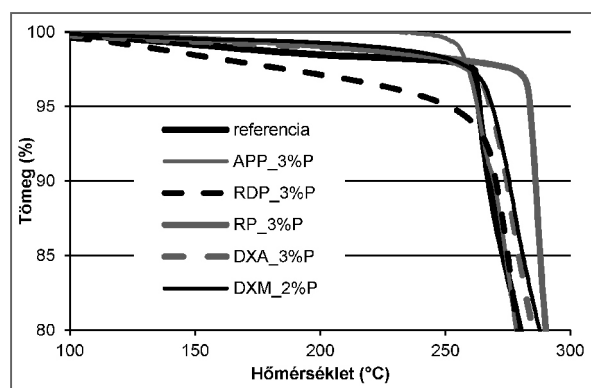
A táblázat adatai alapján megállapítható, hogy növekvő P-tartalommal fokozatosan, de csökkenő mértékben nő a minták oxigénindexe. A legnagyobb lépcső a referencia minta és az 1%-os között figyelhető meg: 1% foszforatom bevétele a rendszerbe 5 tf%-kal növelte meg az OI-t, míg 3% P-vel mindösszesen további három tf%-ot nött a minta oxigénindexe. UL-94-es vizsgálat során 1% P alkalmazása esetén a besorolás HB marad, bár a függőleges vizsgálat során csak a 2. gyújtás után ég befogásig a próbatest. 2% esetén a besorolás V-1-re javul, de a legjobb, V-0 fokozat eléréséhez szükséges a 3% foszforatom bevétele a rendszerbe.

3.3. SPE – T-58 rendszer égésgátlása

A folyékony halmazállapotú RDP égésgátlóval az SPE – DDM rendszer égésgátlása sikeres volt, ugyanakkor a térhálósító relatíve magas olvadáspontja miatt nagy méretben nehezen kezelhető elegyet kaptunk. A további kísérleteket ezért az üvegesedési átmeneti hőmérséklet szempontjából kedvezőbb cikloalifás T-58 alkalmazásával végeztük. Korábbi tapasztalatok szerint epoxigyanták esetén 3% foszforatom alkalmazásával megfelelő égésgátlás érhető el,¹³ ezért az egyes égésgátlók felhasználásával 3% P-tartalmú mintákat állítottunk elő,^{14,15} kivéve a DXM esetében, ahol a 3% P-tartalmú minta nagy viszkozitása lehetetlenné tette a próbatestek elkészítését.

3.3.1. Termikus stabilitás

Az egyes égésgátló minták termikus stabilitását TGA mérésekkel határoztuk meg, inert N₂ atmoszférában. Az 1. ábra a különböző minták hőbomlásának kezdetéről ad képet, míg a mérési adatokat az 5. táblázat tartalmazza.



1. ábra. Az égésgátló SPE – T-58 minták hőbomlásának kezdete

Az 1. ábrán bemutatott görbék közül kitűnik, hogy a vörös foszfort tartalmazó minta bomlása közel 20°C-kal magasabb hőmérsékleten kezdődik a többi mintához képest, azonban a bomlás hirtelen zajlik, a legnagyobb bomlási sebességet az RP esetén tapasztaltuk, ami (a referencia mintához hasonlóan) egybeesik a bomlás megindulásával. A többi égésgátló adalék hatására a bomlás lényegesen lassabban, elnyújtottan zajlott. A leglassabb bomlás az APP esetén volt tapasztalható, a referenciához képest közel harmadára esett vissza a tömegcsökkenés maximális sebessége. Az 50%-os tömegcsökkenéshez tartozó hőmérsékletek alapján megállapítható, hogy az égésgátlók hatására (az RDP kivételével) minden esetben nőtt ez az érték, ami egyértelműen a bomlást késleltető hatásnak tudható be. A maximális bomlási sebességhez tartozó hőmérsékletek az égésgátló minták esetében jellemzően 10-12°C-kal magasabbak a referencia gyantáénál, az RP alkalmazásával azonban 25°C-kal magasabb ez az érték. Ez alapján arra következtethetünk, hogy a vörös foszfor hatékonyan késlelteti a bomlás megindulását, ugyanakkor magasabb hőmérsékleten a gátló hatása nem érvényesül, így elnyújtott, kiegyensúlyozott tömegcsökkenés helyett, és hirtelen nagy mennyiségű bomlástermék keletkezik.

5. táblázat. 3% P-tartalmú SPE – T-58 minták termogravimetriai eredményei

Minta	T _{-5%} (°C)	T _{-50%} (°C)	dTG _{max} (%/°C)	T _{dTGmax} (°C)	maradék (%)
Referencia	263,5	322,1	-1,5	263,2	5,6
APP 3%P	262,7	330,2	-0,6	275,7	23,2
RDP 3%P	250,7	309,4	-1,5	277,3	16,6
RP 3%P	284,0	328,1	-2,3	288,1	17,7
DXA 3%P	268,1	330,9	-1,0	277,9	10,6
DXM 2%P*	268,9	344,6	-0,9	277,6	11,5

*legnagyobb elérhető P-tartalom

T_{-5%}: 5% tömegsökkenéshez tartozó hőmérséklet; T_{-50%}: 50% tömegsökkenéshez tartozó hőmérséklet; dTG_{max}: tömegsökkenés maximális sebessége; T_{dTGmax}: dTG_{max}-hoz tartozó hőmérséklet

A 800°C-on mért maradék tömeg minden égésgátolt rendszer esetében legalább kétszerese a referencia gyantának, a legnagyobb növekedést az APP esetében tapasztaltuk: 5,6%-ról 23,2%-ra nőtt a szén maradék mennyisége.

3.3.2. Éghetőségi vizsgálatok

Az egyes égésgátókkal adalékolt minták oxigénindex értékét és UL-94 besorolását a 6. táblázat tartalmazza.

6. táblázat. 3% P-tartalmú SPE – T-58 minták éghetősége

Minta	OI (tf%)	UL-94
Referencia	20	HB (20 mm/perc)
APP 3%P	31	HB (függ. 2. gyújtás)
RDP 3%P	28	HB (függ. 2. gyújtás)
RP 3%P	25	V-0
DXA 3%P	29	V-0
DXM 2%P*	29	HB (függ. 2. gyújtás)

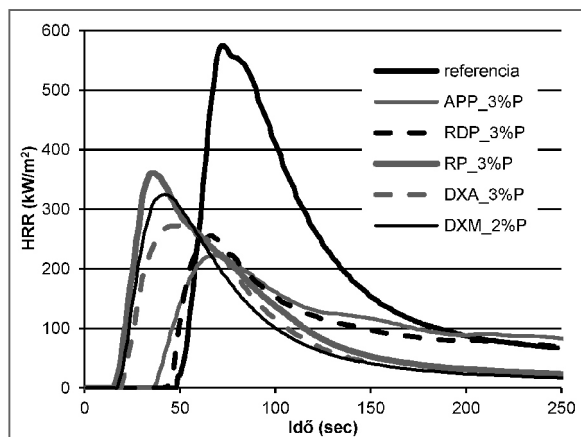
*legnagyobb elérhető P-tartalom

A legnagyobb OI-t az APP-vel égésgátolt minta érte el, a referencia 20 tf%-hoz képes 11%-ot javult ez az érték. A DOPO-sav származékok esetében ettől nem sokkal kisebb, 29 tf%-os értékeket mértünk, azonban megjegyzendő, hogy a DXM esetén mindezt 2% foszfortartalom mellett. UL-94 vizsgálati módszer szerinti V-0 (önkioltó) besorolást mindösszesen két esetben tapasztaltunk: a vörös foszfor (RP), illetve a DXA alkalmazása során. A szakirodalmi ismeretek¹³ alapján meglepő eredmény, hogy a 3% P-tartalom ellenére nem sikerült V-0 besorolást elérni az APP és az RDP alkalmazásával.^{14,15}

A kaloriméteres éghetőségvizsgálat során regisztrált görbék lefutását a 2. ábra, a pontos adatokat pedig a 7. táblázat tartalmazza.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy az égésgátók hatására a hő kibocsátás maximális értéke átlagosan 30-50%-ot csökken. Az UL-94 vizsgálati módszer szerinti V-0 besorolás ellenére a vörös foszforral adalékolt minta

esetében tapasztaltuk a legkisebb hatást, a begyulladásig eltelt idő a felére csökkent a referenciához képest, és a hő kibocsátás maximális értéke (pHRR, peak of heat release rate) is lényegesen hamarabb jelentkezik. A DOPO-származékok esetében is hasonló tendenciákat tapasztaltunk, esetükben azonban valamelyest csökkent a pHRR. Az RDP és az APP esetében tapasztaltuk a legkisebb hő kibocsátás értékeket, valamint a begyulladásig eltelt idő nem sokkal marad el a referencia esetében mért értéktől.



2. ábra. Az egyes égésgátókkal adalékolt minták hő kibocsátása

Az égés utáni maradék tömegek (6. táblázat) esetében is megállapítható, hogy az APP és az RDP alkalmazásával érhető el a legjobb eredmény, utóbbi esetben a minta kiindulási tömegének több mint negyede maradt meg elszenesedett formában. Bár a TGA eredmények alapján (ld. 3.3.1. fejezet) a vörös foszfor számottevő szenesítő hatást fejt ki a szilárd fázisban, minden valószínűség szerint ez a védőréteg oxigén jelenlétében elbomlik.

7. táblázat. Égésgátolt SPE – T-58 minták kaloriméteres éghetőségvizsgálatának eredménye

Minta	TTI (sec)	pHRR (kW/m ²)	maradék (%)
Referencia	45	575	<1
APP 3%P	39	173	17,0
RDP 3%P	43	255	28,4
RP 3%P	16	361	4,3
DXA 3%P	21	272	11,0
DXM 2%P	15	325	8,7

Az egyes égésgátók esetében azonos P-tartalom mellett elért szignifikánsan különböző eredmények megértéséhez az égésgátók hatásmechanizmusát kell megvizsgálni. Az ammónium polifoszfát az ún. felhabosodó égésgátók tipikus képviselője: szilárd fázisban a foszfát-részből keletkező polifoszforsav révén hő hatására a polimer szenesedése következik be, míg a keletkező N-tartalmú gázok ezt az elszenesedett védőréteget felhabosítják, ezzel egy a hő- és gáztranszportot jól gátló felületi védelmet hozva létre.¹⁶ A vörös foszfor esetében nem beszélhetünk felhabosodásról, ez

az égésgátló kizárólag a szilárd fázisban tud működni. A DOPO-sav ammónium sója a gyártó specifikációja szerint a gázfázisban fejt ki hatását, a molekulából keletkező P-tartalmú gyökök az égés terjedéséért felelős hidrogén- és hidroxid gyökökkel reagálva lassítják a láng terjedését. Ezzel szemben a DXM esetében a DOPO-sav sóját alkotó melamin révén jelentős szilárd fázisú hatás is jelentkezik. Az RDP a szakirodalmi adatok¹⁷ alapján leginkább a gázfázisban hat, kisebb mértékben a szilárd fázisban is tud reagálni.

3.3.3. Égésgátlók kombinálása

A 6. táblázatból látszik, hogy bár a szakirodalom szerint 3% foszfor alkalmazása elegendő a V-0 fokozat eléréséhez, az APP és az RDP esetében ez nem sikerült, ezért a két égésgátló kombinálásával is előállítottunk 3% foszfortartalmú mintákat. Amennyiben 1% foszfort RDP-vel, és 2%-ot APP-vel vittünk be a rendszerbe, az UL-94 besorolás HB maradt, viszont ezt az arányt megfordítva, illetve ha a két adalékkal egyforma koncentrációban juttattunk P-t a gyantába, sikerült elérni a V-0 önkiltó fokozatot, és 33-34-es OI-t mértünk (8. táblázat).

8. táblázat. SPE – T-58 rendszer égésgátlása kombinált additív égésgátlókkal

Égésgátló összetétel	OI (tf%)	UL-94
RDP 1%P+APP 2%P	29	HB (függ. 2. gyújtás)
RDP 1,5%P+APP 1,5%P	33	V-0
RDP 2%P+APP 1%P	34	V-0

Meglepőnek tűnhet, hogy ugyanakkora foszfortartalom mellett ennyire eltérő eredményeket kaptunk. A magyarázathoz az égésgátlók szilárd- illetve gázfázisban kifejtett hatását vizsgáltuk. A gázfázisú hatást a kutatócsoportban korábban kifejlesztett lézer pirolízis (LP)–FTIR csatolt módszer¹⁸ alkalmazásával, míg a szilárd fázisú az égés utáni szén maradékokon végzett ATR–IR mérésrel térképeztük fel¹⁴. Az eredményekből egyértelművé vált, hogy megfelelő égésgátlás (V-0 fokozat) abban az esetben érhető el, amennyiben a szilárd- és a gázfázisban kifejtett hatás kiegyensúlyozott.

3.4. Szálerősített SPE – T-58 rendszer égésgátlása

Megújuló nyersanyagforrásból származó mátrixok esetén kézenfekvő megoldás a biokompozit erősítő szálait is megújuló forrásból választani. Amennyiben piaci termék kifejlesztése a cél, a mechanikai és éghetőségi tulajdonságok mellett fontos szempont a gazdaságosság, a gyártás termelékenység, valamint az esztétikai megjelenés is. Az egyes égésgátlók előnyeit-hátrányait összevetve a lenszövet erősítésű kompozit égésgátlására az APP-t választottuk.

A természetes szálak éghetősége, valamint a szálerősítésre jellemző ún. kanóc effektus miatt az erősítő lenszövetet égésgátló kezelésnek vetettük alá. Az optimális megoldást diammonium-foszfát és bórsav 4:1 arányú keverékével értük el.¹⁹ Az előállított biokompozitok éghetőségi tulajdonságait a 9. táblázat tartalmazza.

9. táblázat. Lenszövet erősítésű biokompozitok éghetőségi tulajdonságai

Minta	OI (tf%)	UL-94	pHRR (kW/m ²)
SPE + ref. szövet	24	IIB (17,8 mm/perc)	358
SPE + kezelt szövet	30	HB (függ. 1. gyújtás)	215
SPE-APP + ref szövet	30	HB (függ. 2. gyújtás)	136
SPE-APP + kezelt szövet	33	V-0	118

Az eredményekből egyértelműen kitűnik, hogy a legjobb eredmény az égésgátló mátrix égésgátló szövettel történő társításával érhető el. Bár az OI értéke jelentősen nőtt függetlenül attól, hogy a mátrix vagy a szál volt égésgátló, megfelelően alacsony hőkibocsátás és V-0 besorolás eléréséhez mindkettőre szükség volt.

Szénszál erősítésű kompozitok esetén az APP és RDP kombinálásából eredő szinergikus hatást (ld. 3.3.3. fejezet) szerettük volna kihasználni. Az előállított szénszál minták éghetőségi tulajdonságait a 10. táblázat foglalja össze.

10. táblázat. Szénszál kompozitok éghetőségi tulajdonságai

Minta	OI (tf%)	UL-94	pHRR (kW/m ²)
SPF kompozit ref.	24	HB (függ. 1. gyújtás)	163
RDP 3%P kompozit	27	V-1	88
APP 3%P kompozit	31	HB (függ. 2. gyújtás)	114
RDP 1,5%P+APP 1,5%P kompozit	31	HB (függ. 2. gyújtás)	103
RDP 2%P+APP 1%P kompozit	32	V-1	91

A szénszál kompozitok esetében a legjobb elért eredmény UL-94 szerinti V-1 besorolás volt, ami a szénszálak jó hővezetésével, valamint az általuk okozott kanóc effektussal magyarázható. Ebben a rendszerben az RDP égésgátló önmagában alkalmazva hasonlóan jó eredményt ért el, mint a kombinált rendszer, azonban mechanikai szempontból ez utóbbi kedvezőbbnek bizonyult: pl. a szakítószilárdsága közel 100 MPa-lal nagyobb volt, mint az RDP tartalmú kompozit (948,1 illetve 851,2 MPa).²⁰

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönettel tartozik a segítségért a következő személyeknek: Toldy Andrea, Marosi György, Bordácsné Bocz Katalin, Igricz Tamás, Niedermann Péter. A munka eredményei a következő projektekhez kapcsolódnak: OTKA K-112644, Európai Unió Hetedik Keretprogramjának (FP7/2007-2013) Clean Sky JTI 298090 szerződés számú alprojektje, valamint az NFÜ EU_BONUS_12-1-2012-0026-os azonosítójú támogatása. A szerző köszöni az MTA Prémium posztdoktori program támogatását.

Hivatkozások

- Güner, F.S.; Yadcý, Y.; Erciyes, A.T. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 633–670. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.07.001>
- Earls, J.D.; White, J.E.; López, L.C.; Lysenko, Z.; Dettloff, M.L.; Null, M.J. *Polymer* **2007**, *48*, 712–719. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.060>
- Zhao, B.; Chen, G.; Liu, Y.; Hu, K.; Wu, R. *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, *20*, 859–862. <https://doi.org/10.1023/A:1010975132530>
- Kishi, H.; Akamatsu, Y.; Noguchi, M.; Fujita, A.; Matsuda, S.; Nishida, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *120*, 745–751. <https://doi.org/10.1002/app.33199>
- Raquez, J.M.; Deléglise, M.; Lacrampe, M.F.; Krawczak, P. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 487–509. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.01.001>
- Chrysanthos, M.; Galy, J.; Pascault, J.P. *Polymer* **2011**, *52*, 3611–3620. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.06.001>
- Hong, J.; Radojčić, D.; Ionescu, M.; Petrović, Z.S.; Eastwood, E. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 5360–5368. <https://doi.org/10.1039/C4PY00514G>
- Rapi, Z.; Szolnoki, B.; Bakó, P.; Niedermann, P.; Toldy, A.; Bodzay, B.; Keglevich, G.; Marosi, G. *Eur. Poly. J.* **2015**, *67*, 375–382. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.09.025>
- Niedermann, P.; Szebényi, G.; Toldy, A. *Express Polym. Lett.* **2015**, *9*, 85–94. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.10>
- Chung, Y.; Kim, Y.; Kim, S. *J. Ind. Eng. Chem.* **2009**, *15*, 888–893. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2009.09.018>
- Gérard, C.; Fontaine, G.; Bellayer, S.; Bourbigot, S. *Polym. Degrad. Stabil.* **2012**, *97*, 1366–1386. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.025>
- Toldy, A.; Szolnoki, B.; Csontos, I.; Marosi, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 40105. <https://doi.org/10.1002/app.40105>
- Hergenrother, P.M.; Thompson, C.M.; Smith Jr, J.G.; Connell, J.W.; Hinkley, J.A.; Lyon, R.E.; Moulton, R. *Polymer*, **2005**, *46*, 5012–5024. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.025>
- Szolnoki, B.; Bocz, K.; Marosi, G.; Toldy, A. *Polymers* **2016**, *8*, 322. <https://doi.org/10.3390/polym8090322>
- Szolnoki, B.; Pankucsi, O.F.; Toldy, A.; Marosi, G. *Polimerek* **2016**, *2*, 265–269.
- Camino, G.; Lomakin, S. *In Fire retardant materials*; Horrocks, A.R., Price D., Ed.; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, **2001**; pp 318–336. <https://doi.org/10.1533/9781855737464.318>
- Pawlowski, K.H.; Scharrel, B. *Polym. Int.* **2007**, *56*, 1404–1414. <https://doi.org/10.1002/pi.2290>
- Bodzay, B.; Marosfői, B.B.; Igricz, T.; Bocz, K.; Marosi, G. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2009**, *85*, 313–320. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.016>
- Pankucsi, O.F. Szakdolgozat, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2015
- Toldy, A.; Niedermann, P.; Pomázi, Á.; Marosi, G.; Szolnoki, B. *Materials* **2017**, *10*, 467

Environmentally friendly flame retardancy of biobased epoxy resin composites

The development of polymer systems, derived from renewable resources is one of the most frequently investigated research area in the field of materials chemistry and macromolecular chemistry. While in the case of the thermoplastic polymers, the dominance of poly(lactic acid) is doubtless, the optimal candidate of biobased thermosetting material is still missing. Among the materials of carbohydrate origin, the isosorbide-based epoxy monomer is in the focus of the researchers, but until now, no real break-through was reached.

One of the most important criteria of engineering applications of polymers is the decreased flammability. Phosphorus, depending on the molecular structure of the flame retardant (FR), can act both in gas phase, mainly at the beginning of degradation, and later in solid phase, providing advantageous FR effect for biopolymers by this combined mechanism.

In this work, the flame retardancy of commercially available sorbitol-based epoxy resin (sorbitol polyglycidyl ether, SPE) composites is targeted.

As a first step, the most suitable curing agent has been chosen based on DSC measurements. Although the flame retardancy of the DDM-cured SPE resin was successful, due to processing difficulties the further experiments were carried out applying a cycloaliphatic amine type hardener (T-58). The applied additive type flame retardants were: ammonium polyphosphate (APP), resorcinol bis(diphenyl

phosphate) (RDP), red phosphorus (RP) and DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide)-derivatives (DXA, ammonium salt and DXM, melamine salt).

From the SPE-based bioepoxy 3% phosphorus-containing matrix samples were prepared and tested. To reach the same P-loading, different amounts of FRs were added, according to their P-content. In the case of the thermogravimetric analysis, the application of RP resulted in significantly (by 20°C) increased thermal stability, however the degradation was faster, than in the case of the reference. The RDP somewhat lowered the $T_{-5\%}$ values, due to the less stable phosphorus ester bonds. All FRs shifted the dTG_{max} to higher temperatures. The amount of the charred residues is increasing with the FR content, but to different extents depending on the type of FR. The highest values were reached with the application of APP. Surprisingly, only HB classification of UL-94 test was reached with the application of APP and RDP. V-0 was reached in the case of RP and DXA, while DXM resulted in HB, due to the lower P-content of the sample. In the meantime, the highest LOI value was reached in the case of APP. The V-0 RP composition, however, has an LOI of as low as 25 V/V%. Regarding the cone calorimeter results, the lowest HRR belongs to the APP-containing sample, while the V-0 compositions (RP and DXA) show poorer flame retardant effect in this case.

When applied alone, both the RDP and APP-containing formulations showed increased LOI values but their UL-94

ratings remained HB. Phosphorus content of 3% is generally sufficient to reach appropriate flame retardancy, thus, mixed FR formulations with combined RDP and APP, have been also prepared. V-0 rating was reached when at least 1.5% P from RDP and 1% P from APP, respectively, was present in the system (in addition to the complementing FR added to reach 3% P-content). The suspected balanced gas and solid-phase mechanism was first investigated by LP-FTIR measurements, which indicated no gas-phase effect in the case of sample containing only APP, while increasing the RDP content lead to increased amount of P species among the gas-phase degradation products. RDP increased the aromatic content of the residue according to its ATR-IR spectra. On the other hand the dominance of the solid-phase mechanism in case of APP-containing samples was also confirmed.

All-bio composites can be prepared by reinforcing bioresins with natural fibres; however, several issues hinder their dispersion in high-tech applications, including their flammability. An industrially suitable FR composition of SPE bioepoxy resin reinforced with flax fabrics was also elaborated. For effective flame retardancy, both the matrix

and the fabrics were flame retarded. The flame retardant applied in the bioepoxy matrix (APP) was chosen based on the results of 5 different FRs. Also, the composition of the solution for the surface treatment of the fabrics was optimized. Four types of composites have been prepared and tested with reference and FR matrix and with reference and FR reinforcing fabrics. The fully flame retardant composite reaches V-0 UL-94 level, has an LOI of 33 V/V% and significantly decreased heat release, compared to the reference.

In the case of carbon fibre reinforced composites, in contrast to combined formulations in unreinforced matrix, the self-extinguishing V-0 rating was not reached, most probably due to the so called candlewick effect and intumescent-hindering effect of the introduced reinforcing fibres. Further increase of P-content in order to overcome this issue is not reasonable as at higher ratios the plasticizing effect of RDP becomes significant and the aggregation of solid APP particles is more distinct, which all together leads to lower crosslinking density, and impairs the flame retardant and mechanical performance.