

# KÖRNYEZETKÍMÉLŐ ÉGÉSGÁTLÓ RENDSZEREK ÚJ SZINTÉZISIRÁNYAINAK ÉS HATÁSMECHANIZMUSÁNAK VIZSGÁLATA

## A munka célja:

Új, gazdaságos halogénmentes égésgátló rendszerek kifejlesztése, hatékony adalékok, fázishatárreteg-módosítási módszerek és a halogénmentes égésgátlás hatásmechanizmusának jobb megismerése által.

A **kutatómunka első szakaszában** a fő feladat a kísérleti feltételek megteremtése, azaz kompaundáló berendezés kiegészítő egységeinek beszerzése, majd felhasználása új adalékok és modellrendszerek fejlesztésére, valamint alapvető termoanalitikai ill. reológiai vizsgálatok végzése volt modellrendszereken.

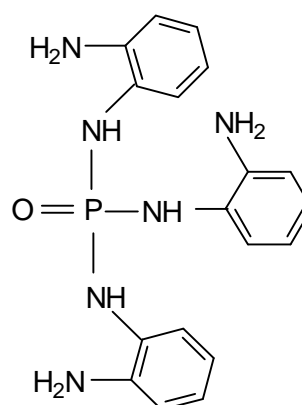
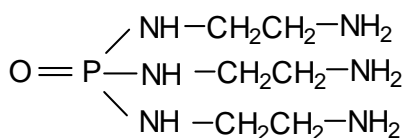
## Szintézis:

Új égésgátló hatóanyagok és fázikölcsönhatást javító adalékanyagok (szerves foszforszármazékok ill. polifunkciós vegyületek) megtervezésével és irányított szintézisével előállítottuk azokat a segédanyagokat, amelyek két példája az epoxigyantákhoz kifejlesztett TEDAP és TOPDAP

TEDAP

és

TOPDAP



Az alkalmazott szintézismódszereket az 1. sz. közleményekben adtuk meg.

### **Alkalmazás:**

- Az új égésgátló adalékokat montmorillonit (MMT), duplafalú nanocső (DWNT) és sepiolit (S) nano-részecskékkel, valamint egyéb adalékokkal kombinált formában alkalmaztuk.
- Nanorészecskéket ezen túlmenően az ismert foszfortartalmú ill. fémhidroxid alapú égésgátlókkal kombinálva szinergetikus adalékként is alkalmaztunk, lehetővé téve ezáltal a halogéntartalmú égésgátlók kiváltását.

Az ílymódon kialakított kombinált adalékrendszerekkel elért eredményekről a 2-5 sz. közleményekben számoltunk be.

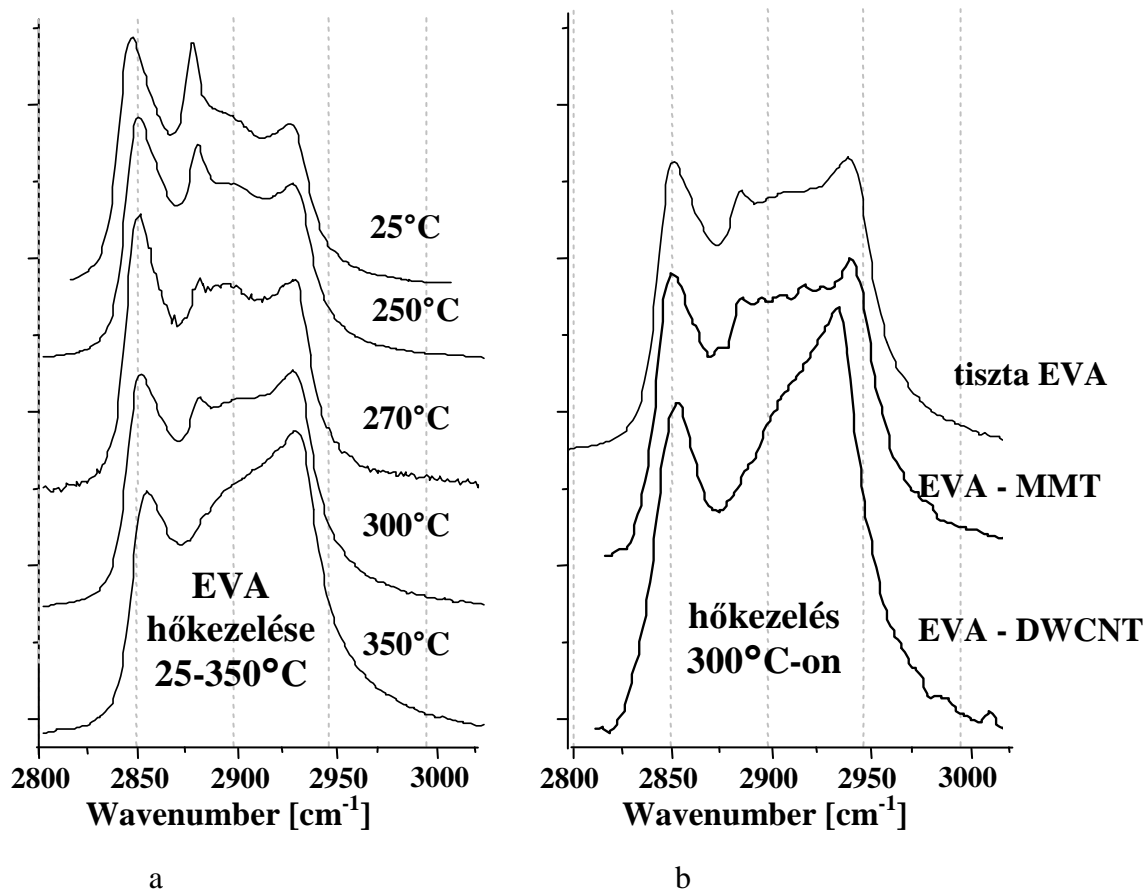
### **Hatásmechanizmus**

Az égésgátló hatású módosítást hőre lágyuló – pl. polipropilén (PP) ill. etilén vinilacetát kopolimer (EVA) - és hőre keményedő– pl. epoxigyanta, poliuretán - polimerek esetében is megvalósítottuk, megkezdve az egyes adalékrendszerek hatásmechanizmusának vizsgálatát. Az eredményekről a 4 sz. közleményekben számoltunk be.

A hatásmechanizmus felderítésére modellreakciókat hajtottunk végre, valamint termoanalitikai ill. reológiai vizsgálatok végeztünk modellrendszereken. Ezek eredményeit a 2, 5 sz. közlemények tartalmazzák.

A minták hő hatására bekövetkező degradációját konfokális Raman mikroszkóppal tanulmányoztuk. Az égés körülményét hőmérséklet-szabályozható kamrában szimuláltuk, úgy, hogy a kamrába egyszerre három mintát kezeltünk: EVA, EVA-MMT, EVA-DWCNT. Az EVA mátrixot előbb 140°C-on megolvasztottuk, majd a vizsgálni kívánt adalékokat az olvadékba helyeztük. A vizsgálati sorban az egyes mintákat fokozatosan magasabb hőmérsékletig kezeltük. A mintákat ezután visszahűtöttük szobahőmérsékletre és Raman spektroszkóppal vizsgáltuk a két anyag határfelületét. A hőmérsékletfüggő változásokat a következő ábra mutatja.

Az ábrán jól nyomon követhetők a hőmérséklet hatására az EVA-ban végbemenő kémiai változások: az ecetsav lehasadása (asszignálva a 2882 cm<sup>-1</sup> sávval) valamint a térhálós szerkezet kialakulása (≡C-H vegyérték rezgéséhez tartozó 2937 cm<sup>-1</sup> sáv intenzitás növekedése). Megállapítható, hogy az adott vizsgálati körülmények mellett a szén nanocsövek jelenlétében már 300°C-on végbemennek olyan kémiai változások az anyagban, amik módosítatlan polimer esetében csak jóval később, körülbelül 350-370°C körül következnek be.



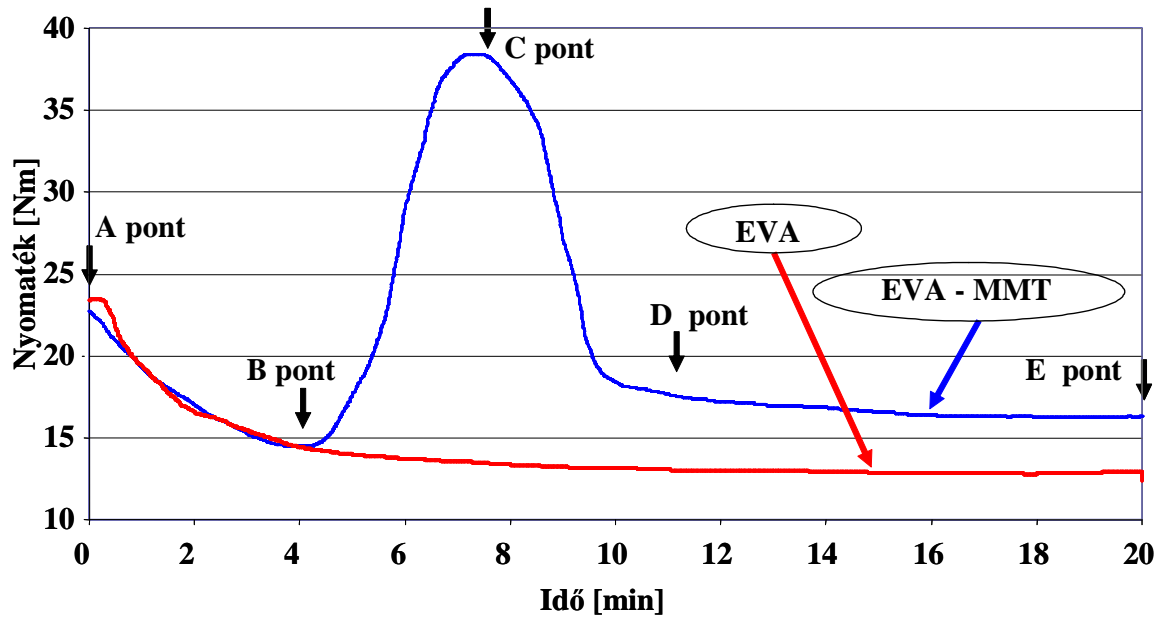
Módosítatlan EVA (a) és EVA/nanokompozitok (b) Rama spektrumának hőmérséklet függő változásai (2800-3000 cm<sup>-1</sup>-es tartományban)

Különbség mutatkozik a MMT-nak és a DWCNT-nak az EVA bomlására gyakorolt hatásában, amit azt a 6b ábra szemléltet. A DWCNT jelentősen meggyorsítja a folyamatot, míg ideális körülmények között a MMT semmilyen hatást nem mutat.

A DWCNT gyorsító hatása két tényezővel magyarázható. Az egyik lehetőség a Co<sup>2+</sup> ion katalitikus hatása (ami a szén nanocsövek előállítását követően katalizátornyomként marad a mintában), míg a másik esetleges magyarázat a DWCNT számottevő hőabszorpciója miatt bekövetkező lokális túlhevülés. Az első magyarázat jóval valószínűbbnek tűnik.

Mivel a katalitikus hatás vizsgálata meglepő eredményeket mutatott, vizsgáltuk a MMT hatását az ismert égésgátló hatású Mg(OH)<sub>2</sub> mellett is. Először Brabender plasztográfal vizsgáltuk a bekeverési folyamat során a keverési nyomatékgörbe alakulását.

A vizsgálatok egészen meglepő eredményeket szolgáltattak. A módosítatlan MMT esetében a bekeverések meghatározott időszakában jelentős nyomatéknövekedés lépett fel, míg más minták esetében ilyen hatás nem mutatkozott. A keverési nyomatékgörbét az alábbi ábra mutatja.

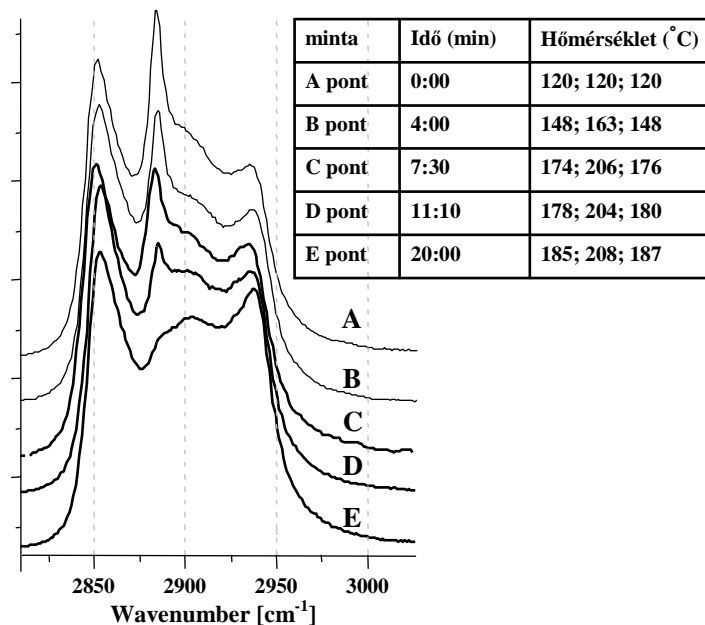


A módosítatlan EVA, EVA-MMT kompozitok keverési nyomaték görbéi (5m/m% agyagásvány tartalom; kev.hőm.: 120°C; kev.idő: 20min; kev.ford.szám: 2501/min;)

Az EVA-MMT minta keverésének negyedik percében fellépő keverési csúcs eredetének megállapítására, az ábrán feltüntetett időpontokban Raman spektroszkópiai vizsgálatokhoz mintát vettünk a keverőkamrából. A spektrumokból megállapítható, hogy a bekeverés során a kémiai reakciók már 200°C környékén beindulnak azok a reakciók, amik csak 300°C-on lennének várhatóak, azaz a MMT a keverés során aktiválja a kettőskötéseket, majd a kereszt-kötések kialakulását. Ezt követi a láncok hasadása, és a térhálós frakciók eloszlása a kereszt-kötést nem tartalmazó mátrixban (C pont után) aminek következtében a nyomaték értéke csökkenni kezd. Ez a két konkuráló folyamat egy egyensúlyi állapotot eredményez.

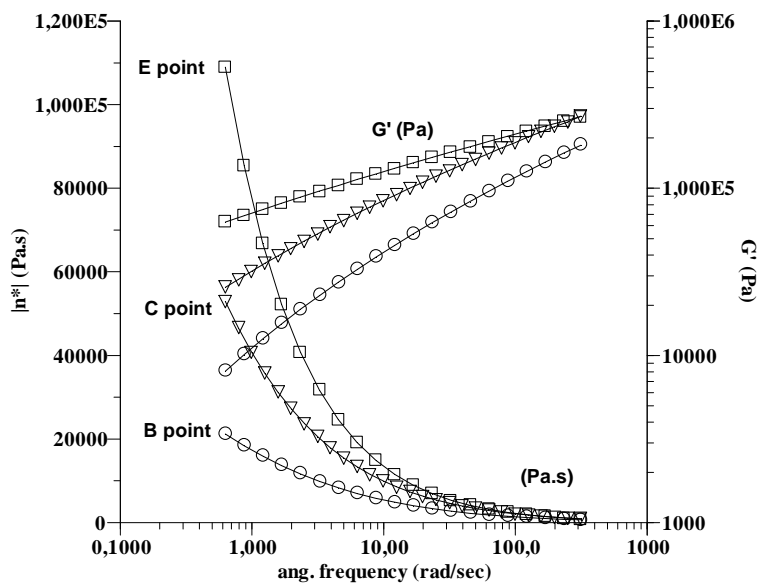
Megállapítható, hogy a MMT katalitikus hatása a mechanokémiai folyamatok (azaz az anyag intenzív nyírása) során mutatkozik meg, tehát az agyagásványok hatásának tanulmányozásához a statikus vizsgálatok önmagukban nem elegendők.

A Raman vizsgálatok megerősítésére az ASTM D 2765 szabványban leírtaknak megfelelően meghatároztuk a B ponton, C ponton és az E ponton kivett minta gél tartalmát is. Amint az várható volt a keverés előrehaladtával a kompozit géltartalma folyamatosan növekedett. A B pontban meghatározott géltartalom közel 0%, B és C pontok között a kereszt-kötések száma megnő, s így a térhálós szerkezet aránya 36%, a huszadik percig ez az érték tovább nő 38%-ra (E pont).

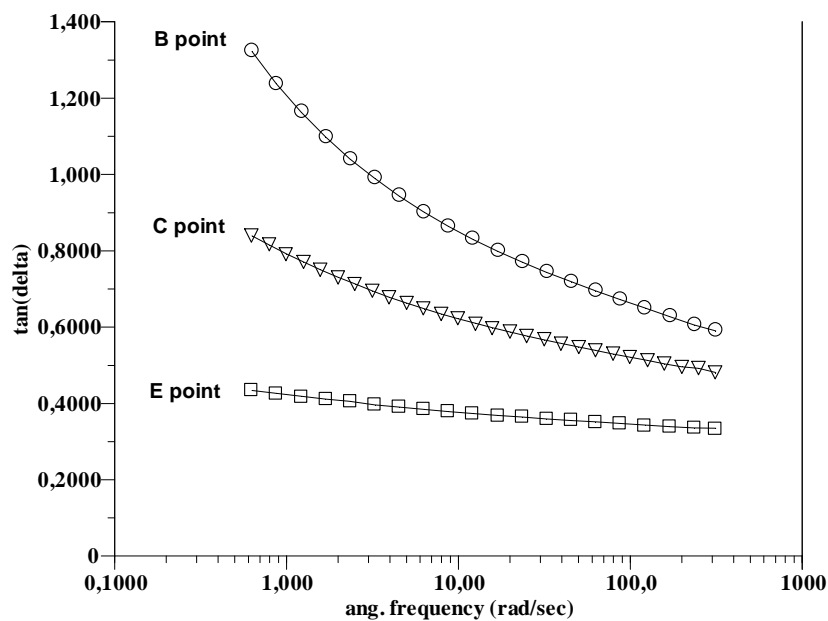


Az EVA-MMT mintának a bekeverés különböző időpontjaiban felvett Raman spektrumai

A tárolási modulus ( $G'$ ) valamint a viszkozitás ( $\eta$ ) görbék a géltartalom következményeit mutatják: a reológiai viselkedés az első minta (B pont: 0% géltartalom) és az utolsó két minta (amelyek térhálós szerkezetet tartalmaznak, C és E pontok) között jelentősen változik. A keresztkötéseket tartalmazó anyagok esetén  $G'$  és  $\eta$  értéke alacsonyabb frekvenciáknál magasabb. A  $tg(\delta)$  értékek csökkenése alacsonyabb frekvenciákon sokkal jelentősebb. Mindezek egy nagymértékben kötött (entangled) makromolekulákat tartalmazó anyag tipikus tulajdonságait tükrözik.



A tárolási modulusz ( $G'$ ) és a viszkozitás ( $\eta$ ) a frekvencia függvényében 100°C-on,  
1%-os deformáció mellett



A  $\tan(\delta)$  a frekvencia függvényében 100°C-on, 1%-os deformáció mellett

A hatásmechanizmussal kapcsolatos további eredmények Márton Andrea PhD dolgozatában kerültek összefoglalásra (6). A fázishatárreteg módosításának perspektíváit a 39. számmal jelölt közleményünkben vázoltuk.

**A pályázat második munkaszakaszához** kapcsolódó célkitűzés az égésgátló hőre lágyuló és hőre keményedő polimer nanokompozit rendszerek kifejlesztése volt, valamint annak vizsgálata, hogy a létrejövő fázishatárretegek módosításának milyen lehetőségei, törvényszerűségei és következményei vannak.

#### ***Reaktív égésgátló szintézisének technológiai fejlesztése, optimalása és alkalmazása***

Továbbfejlesztettük a szintézismódszereket a reaktív égésgátlóként és fázis-határreteg módosító adalékanyagként alkalmazható szerves foszforszármazékok előállítására. **React IR berendezéssel kontrollált szintézisek** során a molekulatömeg, szerkezet és funkcionalitás pontosabb szabályozását értük el. Megfigyeltük, hogy az elsődleges transzamidálási reakciót követően polimerizáció is végbemehet, így a termék összetétele a reakcióköörülményektől függően változhat. A reakcióban a montmorillonit katalitikus hatást mutat és ezt a katalizátort nem kell eltávolítani, mivel a későbbiekben kedvező szerepe lehet az égésgátlásban is. Az új adalékokat először epoxigyantákhoz kapcsoltuk, majd megkezdtuk alkalmazásukat poliolefinok égésgátlására is.

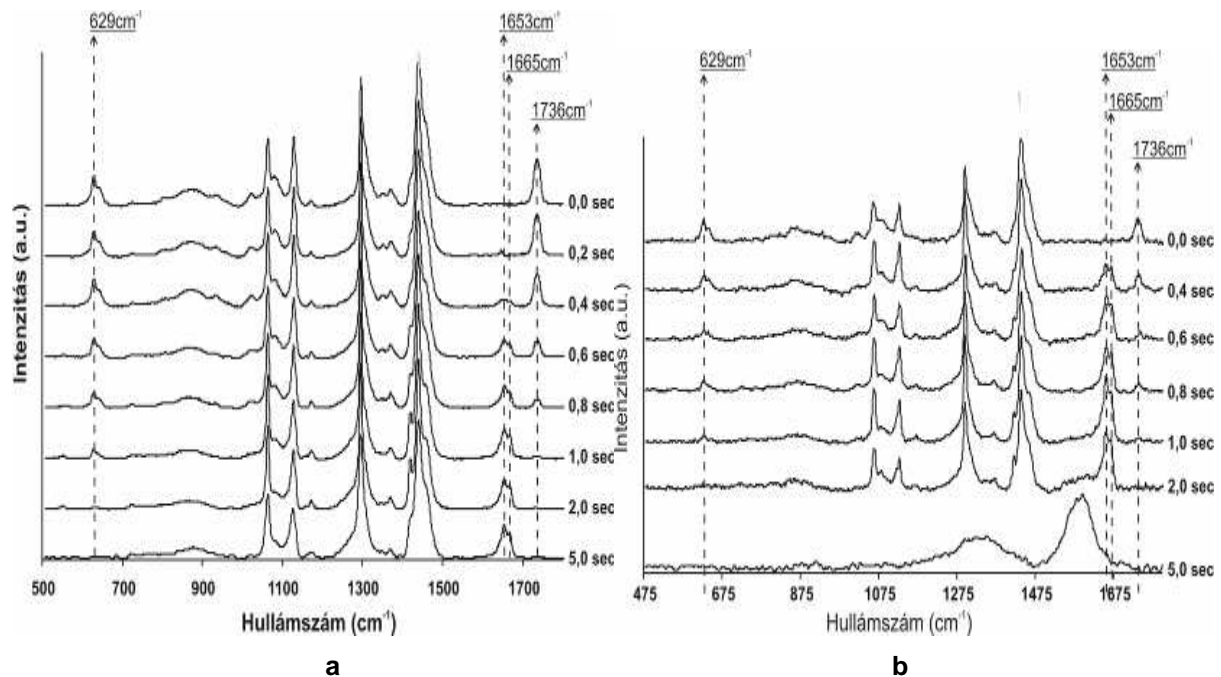
A szintézismódszerekkel és epoxigyanta reaktív égésgátlásával kapcsolatos új eredményeinket az 7, 8 sz. közlemény tartalmazza.

## ***Agyagásvány nanorészecskék hatása az égésgátlás mechanizmusára***

Tovább vizsgáltuk montmorillonit (MMT) és sepiolit (S) agyagásványok, valamint egyéb szinergetikus égésgátlók hatását az a hőbomlás és az égésgátlás mechanizmusára.

Meghatároztuk a nanorészecskék katalizáló hatását az acetát csoportok lehasadására EVA kopolimerben valamint a degradációs mélységprofil hőmérséklet és atmoszféra függő alakulását a felületről kiinduló degradáció során.

A következő ábrában látható, hogy vasionban dúsított montmorillonitot (MMT-Fe) tartalmazó minta vizsgálata során az tapasztalható, hogy ugyanazok a sávok változnak és hasonló tendenciát mutatnak (csökkenés vagy növekedés), mint a referencia EVA esetében. Azonban, összehasonlítva az egyes kezelési időkhöz tartozó spektrumokat megfigyelhető, hogy az említett sávok intenzitása MMT-Fe jelenlétében jóval gyorsabban változást mutatnak. Az EVA-MMT-Fe minta 5 másodperces kezelése után már az amorf szén spektruma detektálható, ezzel szemben az EVA 5 másodperces kezeléséhez tartozó spektrumában még a polimer szénláncra jellemző karakterisztikus sávok vannak jelen.



CO<sub>2</sub> lézerrel kezelt minták normált Raman spektrumai (a) EVA kopolimer (b) EVA-MMT-Fe kompozit

Raman mikroszkóppal tehát a degradáció mechanizmusát a korábban alkalmazott módszereknél részletesebben tudtuk vizsgálni s ez nemcsak az égésgátlás, hanem a termikus és UV degradáció mechnizmusának megértésében is fontos előrelépést jelent.

A mechanizmus spektrometriás elemzéséről a 9 sz. közleményben és Szép Andrea PhD disszertációjában (10) adtunk összegzést.

### ***CNT nanorészecskék hatása az égésgátlás mechanizmusára***

Vizsgáltuk két és többfalú szén nanocső (CNT) minták hatását EVA és PP termikus degradációjára. Míg EVA esetében az acetát csoportok indukált lehasadását, addig PP esetében jelentős stabilizáló hatást lehetett kimutatni CNT jelenlétében.

A szén nanocső mintákat különböző fémvegyületekkel is kezeltük. Ezek egyik példája a Zn-oktoáttal kezelt MWNT. A kezelés hatásosságát röntgen fotoelektron spektroszkóppal (XPS) és Raman mikroszkóppal vizsgáltuk.

A szén nanocsövek alkalmazásával kapcsolatos eredményeinket a 11-13 számmal jelölt közleményekben publikáltuk.

### ***Égésgátolt polimer nanokompozitok***

Az égésgátolt polimer nanokompozitokkal kapcsolatos eddigi eredményeink fontosabb megállapításait összegeztük s ezeket összevetettük mások munkáival. Az elemző munka konklúzióit külön közleményekben fogalmaztuk meg és publikáltuk (13, 14) sorszámú közlemény).

### ***Konvergáló tendenciák a polimer csúcstechnológiák kutatásában***

Mivel e kutatómunkával párhuzamosan egyéb kompozitok, összetett bioanyagok és gyógyszerrendszerek fejlesztésével és vizsgálatával is foglalkoztunk, lehetőség adódott a látszólag eltérő területeken megfigyelhető aktuális szakmai kihívások, tendenciák összevetésére. Megállapítottuk, hogy a nyilvánvaló eltérések ellenére a kutatási irányok valójában egymáshoz konvergálnak, a megfigyelt törvényszerűségek általánosíthatók, a módszerek adaptálhatók és a vizsgálati metodikák egységesíthetők. E a hasonlóságokra és az eltérő területek közös tudományos alapjaira hívtuk fel a figyelmet a 14-17. sorszámú közleményekben

### ***Új vizsgálati módszer kidolgozása az égési folyamatok modellezésére***

A nagy értékű polimer nanokompozit anyagokból általában csak kismennyiségű minta áll rendelkezésre ezért ezek vizsgálatára egy alapvetően újszerű vizsgálati módszert dolgoztunk ki, amit lézer-pirolízises Raman-IR mikroszkópiának neveztünk el. A módszer pontosan szabályozott lézeres kezeléssel áll, amelynek paramétereit úgy választottuk meg, hogy az égés körülményeit modellezze. A kezelés következtében fellépő kémiai változásokat a módszer kombinált Raman és IR mikroszkópos vizsgálatokkal követi nyomon.



Meghatároztuk a korrelációt az új módszer és az általánosan elfogadott, de nagy mintaigényű, Cone-kalorimetriás vizsgálatok között, majd megkezdtuk az új módszer alkalmazást a polimerek égésgátlási mechanizmusának jobb megértésére.

A lézer-pirolízises Raman-IR mikroszkópiát és az alkalmazásával kapott első eredményeket a 19 sz. közleményben publikáltuk.

A **harmadik munkaszakasz** fő feladata az volt, hogy az adalékanyagok minősége, mennyisége és a felület szerkezeti jellemzői közötti összefüggéseket vizsgáljuk különböző módszerekkel. Az eredmények alapján a korábban szintetizált adalékok optimalizálását is terveztük.

### ***Reaktív égésgátló szintézisének számítógépes folyamattirányítása és optimalása***

A projekt korábbi időszakában elvégzett kísérletek eredményeként újszerű - reaktív égésgátlóként és fázis-határreteg módosító adalékanyagként alkalmazható - szerves foszforszármazékokat állítottunk elő. Mivel a termék összetétele a reakcióköörülményektől függően változhat, a molekulatömeg, szerkezet és funkcionalitás pontosabb szabályozására számítógéppel kontrollált szintézismódszert dolgoztunk ki.

A számítógépes szabályozást e munkaszakaszban az entalpiaváltozás mérésével és spektroszkópiai nyomonkövetéssel fejlesztettük tovább. Megvizsgáltuk az eljárás újdonságtartalmát, s ennek alapján találmányi bejelentést tettünk a Magyar Szabadalmi Hivatalban. A szabadalom részletes kidolgozása érdekében az eredeti (TEDAP) molekulavázlat különböző szénatomszámú reaktánsokkal állítottuk elő, s új funkciócsoportokkal módosítottuk.

A foszfortartalmú reaktív égésgátló adalékot szinergetikus hatású szervesetlen nanorészecskékkel (szepiolit, montmorillonit, szén nanocső) kombinált formában is szabadalmi védelem alá kívántuk helyezni, ezért kísérleteket végeztünk az adalékanyagok minőségének, mennyiségének és a felületmódosításának **optimalizálására**. A reaktív foszforszármazékok biztosítják a nanorészecskék kompatibilitását a polimer mátrixszal és az égésgátló hatékonyságot.

A követő lépés hőre keményedő és hőre lágyuló polimerek égésgátlásának optimalása volt a polimerizáció ill. a polimerfeldolgozás során. A nanoadalékok felületének módosítására alkalmazott új eljárások (a vasionos dúsítás, ill. az égésgátló hatású polimerrel történő bevonás) hatásosságát felületanalitikai módszerekkel (XPS, SEM-EDS, mikro-Raman) ellenőriztük. Az optimalást elsősorban epoxigyanta mátrixban hajtottuk végre. A

nanorészecskék felületkezelésében a foszfortartalmú epoxigyanta alkalmazása lényeges előrelépést jelent a kompatibilitás és az égésgátló hatékonyság növelésében egyaránt. A térhálósági fok és az égésgátlás optimuma eltérő foszfortartalomhoz tartozik, ezért az összetételt a felhasználási célnak megfelelően kell kiválasztani. Poliolefinok égésgátlására olyan nanostrukturákat fejlesztettünk ki, amelyekben a nanorészecskéket égésgátló hatású makromolekulás határreteg veszi körül.

A szintézismódszerekkel és epoxigyanta reaktív égésgátlásával kapcsolatos új eredményeinket az 22. sz. közlemény mellett egy szabadalom (23) és egy PhD disszertáció (24) és tartalmazza.

### ***Az új vizsgálati módszer alkalmazása az égésgátlás mechanizmusának vizsgálatára***

Az előző időszakban kifejlesztett új vizsgálati módszer paramétereit úgy optimalizáltuk, hogy jól modellezze az égés körülményeit, s a fizikai, kémiai változásokat kombinált Raman és IR mikroszkópos vizsgálatokkal lehessen nyomon-követni. Ezt követően a módszert a gázfázisú kémiai folyamatok nyomonkövetésére alkalmas FTIR gázanalízissel egészítettük ki. Mivel az új módszer jól korrelál az általánosan elfogadott, de nagy mintaigényű, éghetőségi vizsgálatokkal, megkezdjük alkalmazást a polimerek égésgátlási mechanizmusának jobb megértésére. Vizsgáltuk a TEDAP és a nanorészecskék között a tűzhatás során végbemenő fizikai és kémiai folyamatokat különböző polimer-mátrixokban, s ennek alapján fejlesztettük tovább a polimer bomlási sebességének befolyásolására szolgáló stratégiánkat. Az eredmények alapján lehetőség nyílik a magas hőmérsékleten kialakítandó védőréteg szerkezetének optimalizálására.

A mechanizmus spektrometriás vizsgálatáról a 25. sz. közleményben számoltunk be.

### ***Az égésgátolt polimer rendszerek és polimer kompozitok kutatásában megfigyelhető újszerű tendenciák***

Az égésgátolt polimer rendszerek hatásmechanizmusával kapcsolatban kialakulóban levő újszerű szemléletmód és új fejlesztési tendenciák összefüggnek a nanokompozitok általános fejlődési irányjaival. A BME Polimertechnika Tanszékével együttműködve egyéb kompozitok, összetett, biokompatibilis és biodegradálható műanyagok ill. gyógyszerrendszerek fejlesztésével és vizsgálatával is foglalkoztunk, s a közös munka eredményeként lehetőség adódott a látszólag eltérő területeken megfigyelhető aktuális szakmai kihívások, tendenciák összevetésére. Megállapítottuk, hogy a sok eltérés mellett e kutatási irányokban számos hasonlóság figyelhető meg és a megfigyelt törvényszerűségek általánosíthatók, a módszerek

adaptálhatók és a vizsgálati technikák egységesíthetők. Különösen nagy szükség van a nanokompozitok gyártásában általánosan elfogadható és gyártásközi ellenőrzésre is alkalmazható vizsgálati eszköztár kifejlesztésére. Ennek egyik eszköze lehet az üvegszál-optikai érzékelővel ellátott Raman mikroszkóp.

Az égésgátolt polimerek és polimer kompozitok köréhez széles értelemben kapcsolható területek közös tudományos alapjait elemeztük a 26 és 27 sorszámú közleményekben.

### ***Matematikai modellezés az égésgátlás mechanizmusának jobb megértésére***

Az égésgátlás mechanizmusát bonyolult gáz, olvadék és szilárd fázisú gyökös és ionos reakciók valamint összetett fizikai folyamatok határozzák meg. Mindezek együttesen felelősek azért, hogy a különböző hőmérsékleten lejátszódó degradációs folyamatok milyen irányt vesznek. A mechanizmus teljes megértése ennek az iránynak szabályozását ígéri, ezért rendkívül nagy jelentőségű. Ismereteink a mechanizmusról ma még töredékesek, de egy szakirodalmi áttekintés (28) és az említett új vizsgálati módszer eredményeként számos új elemmel egészült ki. Így lehetővé vált a korábbiaknál teljesebb matematikai modell felállítása.

#### ***Anyagtranszport:***

A Navier-Stokes egyenlet, egy speciális formája a Darcy formula alkalmazásával a reprezentatív téfogatban átáramló gáz mennyiségét, valamint az áramlási sebesség és nyomásgradiens közötti korrelációt sikerült leírni.

$$q_g = v \cdot \phi = -\frac{B}{\mu} \nabla P \quad (1)$$

$q_g$  a gáz fluxus, m/s  
 $v$  sebesség.

Ennek segítségével meghatároztuk a tömegtranszport egyenletét

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\hat{P}}{\hat{T}} \right) = \frac{BP_a}{\phi\mu} \nabla \left( \frac{\hat{P}}{\hat{T}} \nabla \hat{P} \right) \quad (2)$$

A minta tömegvesztését a bomlásból származó gáz és a szenes maradékban cspdázódott hányad különbsége adja. A gáz tömegárama a felületen a következő módon írható le:

$$\frac{dm}{dt} = -(1-r)\rho_p \frac{ds}{dt} - \int_{s(t)}^l \phi \frac{d\rho_g}{dt} dy \quad (3)$$

#### ***Hőtranszport:***

A hőtranszportot leíró modellbe három mechanizmust építettünk be: a hővezetést az anyagon belül, a gázkiócsájtással megvalósuló konvekciót és a pórusokon keresztül megvalósuló hőszugárzást.

Hővezetés a felfűtés során:

$$\rho_p c_p \frac{\partial \hat{T}}{\partial t} = k_p \frac{\partial^2 \hat{T}}{\partial y^2} \quad (4)$$

Konvekció a felületen:

$$-k_p \frac{\partial \hat{T}}{\partial y} = h_2 (1 - \hat{T}) \quad \text{a minta alsó felületén } (y=0) \quad (5)$$

$$k_p \frac{\partial \hat{T}}{\partial y} = \frac{\varepsilon \dot{q}_0''}{T_a} + h_1 (\hat{T}_{cone} - \hat{T})$$

A minta felső felületén  $(y=1)$  sugárzás nélkül (6)

$$k_p \frac{\partial \hat{T}}{\partial y} = \frac{\varepsilon \dot{q}_0''}{T_a} + h_1 (\hat{T}_{cone} - \hat{T}) + \varepsilon \sigma T_a^3 (\hat{T}_{cone}^4 - \hat{T}^4)$$

A minta felső felületén  $(y=1)$  sugárzást is feltételezve (7)

A felület a kritikus bomlási hőmérsékletet  $t_c$  időpontban éri el, amikor a felső réteg degradálódni kezd..

A hőtranszport a felületi rétegben vezetéssel és konvekcióval valósul meg. A gáz és szén környezeté helyi termikus egyensúlyban van az egész folyamat során.

$$(\phi \rho_g c_g + (1 - \phi) \rho_c c_c) \frac{\partial \hat{T}}{\partial t} + \rho_g c_g q \frac{\partial \hat{T}}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left( k_{eff} \frac{\partial \hat{T}}{\partial y} \right) \quad \text{a szenes rétegben} \quad (8)$$

$$k_{eff} \frac{\partial \hat{T}}{\partial y} \Big|_{y=s+} - k_p \frac{\partial \hat{T}}{\partial y} \Big|_{y=s-} = - \frac{\rho_p L}{T_a} \frac{ds}{dt} \quad \text{a degradációs zónában} \quad (9)$$

$$\rho_p c_p \frac{\partial \hat{T}}{\partial t} = k_p \frac{\partial^2 \hat{T}}{\partial y^2} \quad \text{az érintetlen polimerben} \quad (10)$$

Határfeltételek:

A minta tetején  $(y=1)$ :

$$k_{eff} \frac{\partial \hat{T}}{\partial y} = \frac{\varepsilon \dot{q}_0''}{T_a} + h_1 (\hat{T}_{cone} - \hat{T}) + \varepsilon \sigma T_a^3 (\hat{T}_{cone}^4 - \hat{T}^4) + \frac{\phi \varepsilon H_c}{T_a} \frac{dm}{dt} \quad (2)$$

A gradiens zónában  $y=s(t)$ :

$$\hat{T} = \frac{T_c}{T_a} \quad (3)$$

A minta alján  $(y=0)$ :

$$-k_p \frac{\partial \hat{T}}{\partial y} = h_2 (1 - \hat{T}) \quad (4)$$

Az előmelegítést és a degradációt külön számítottuk. Az előbbi egy parciális differenciál egyenlet rendszert alkotott, aminel a numerikus megoldása problémamentes volt. i) 4. rendű Runge-Kutta módszerrel és ii) Euler módszerrel egyaránt. A két módszer között nem adódott lényeges különbség ezért a továbbiakban az egyszerűbben kezelhető Euler módszert alkalmaztuk.

A származékok átalakulása a gáz-szén rendszerben:

$$\frac{\partial}{\partial y} \Rightarrow \frac{1}{l \delta} \frac{\partial}{\partial x} \quad \frac{\partial}{\partial t} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1-x}{\delta} \frac{d\delta}{dt} \frac{\partial}{\partial x} \quad (5)$$

És a polimerben:

$$\frac{\partial}{\partial y} \Rightarrow \frac{1}{l(1-\delta)} \frac{\partial}{\partial x} \quad \frac{\partial}{\partial t} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1+x}{1-\delta} \frac{d\delta}{dt} \frac{\partial}{\partial x} \quad (6)$$

Átalakítások után a nyomás egyenlet a következő formában írható fel:

$$\delta^2 \frac{\partial}{\partial \hat{t}} \left( \frac{\hat{P}}{\hat{T}} \right) + (1-r) \frac{c_g}{c_p} \delta \frac{d\delta}{d\hat{t}} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\hat{P}}{\hat{T}} \right) = \frac{\alpha_{pressure}}{\alpha_{thermal}} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\hat{P}}{\hat{T}} \frac{\partial \hat{P}}{\partial x} \right). \quad (7)$$

Ahol a  $\alpha_{pressure} = \frac{BP_a}{\phi\mu}$  faktor gázpermeabilitása  $\alpha_{thermal} = \frac{k_p}{\rho_p c_p}$  pedig a polimer hőátvezető képessége.

A nyomás alakulása a következő formában írható le:

$$\hat{P} \approx \left( 1 + \frac{2\rho_p}{\rho_{g,a}} \frac{\alpha_{thermal}}{\alpha_{pressure}} \delta \frac{d\delta}{d\hat{t}} \int_x^1 \hat{T} dx \right)^{1/2} \quad (8)$$

Következésképpen a hőmérleg egyenlete a szentes rétegben:

$$\left( (1-r) \frac{\rho_{g,a} c_g}{\rho_p c_c} \hat{\rho}_g + r \right) \left\{ \delta^2 \frac{\partial \hat{T}}{\partial \hat{t}} + (1-x) \delta \frac{d\delta}{d\hat{t}} \frac{\partial \hat{T}}{\partial x} \right\} + (1-r) \frac{c_g}{c_p} \delta \frac{d\delta}{d\hat{t}} \frac{\partial \hat{T}}{\partial x} = k_{eff} \frac{\partial^2 \hat{T}}{\partial x^2}. \quad (9)$$

A felhabosodó típusú adalékrendszerrel égésgátolt polimerekre vonatkozó matematikai modellezésünk eredményeit a gyakorlati eredményekkel összevetve a 29 számmal jelölt közleményben publikáltuk.

**A kutatómunka negyedik szakaszában** modellkísérletek és felületmódosítási módszerek alkalmazásával az égésgátolás hatásmechanizmusának, s a fázishatárretek módosításának általános törvényszerűségeit határoztuk meg (30, 32), valamint megkíséreltük az eredmények kiterjesztését az anyagtudomány egyéb területeire is, pl. kopásálló és erősített kompozitok fázishatárretek módosítása (33, 34). Ezzel párhuzamosan az ipar konkrét igényeinek figyelembevételével optimalizáltuk a kialakított új polimer rendszereket, s vizsgáltuk a gyártástechnológiai paraméterek hatását az anyagtulajdonságokra (35).

### **Hasznosítás, újrahasznosítás**

**Ipari felhasználásra** az új anyagokból biztonságosabb és gazdaságosabb polimer rendszerek kerültek kifejlesztésre, amelyeket a következő közleményekben publikáltuk:

- a gépjárműiparban alkalmazható égésgátolt hőre lágyuló polimerrendszerek 35
- az építőiparban alkalmazható erősített és égésgátolt rendszerek 21
- a villamosiparban. alkalmazható égésgátolt rendszerek 23

Az eredmények ipari realizálhatóságát **gazdaságossági számításokkal** is alátámasztottuk (24).

Az alapkutatói eredmények gyakorlati realizálásaként a kifejlesztett égésgátolt hőre lágyuló polimer az gépjárműiparban sebváltó dob formájában került alkalmazásra, s a szabadalmon (23) alapuló repülőtechnikai alkalmazás érdekében nemzetközi együttműködés indult meg. Ennek keretében nagy mechanikai szilárdságú, szénzálerősítésű égésgátolt kompozitokat fejlesztettünk ki (38).

Az új anyagok felhasználásával készült biztonságosabb és környezetkímélő égésgátolt műanyagok mellett újrahasznosított polimer rendszerek is kifejlesztésre kerültek, amelyek közül az építőiparban alkalmazható újrahasznosított és égésgátolt PUR rendszereket, s a gumihulladék felhasználásával készült termoplasztikus elasztomer típusú anyagok jellemzőit a 20, 36, 37 sz. közleményekben publikáltuk.

#### **A kutatómunka közleményekben, disszerációkban és szabadalomban publikált eredményei:**

1. A. Toldy, Synthesis of New Organophosphorous Flame retardant Compounds and their Use for Reactive Modification of Polymers, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, **49** (1), 82-83 (2005).
2. P. Anna, S. Matkó, G. Marosi, G. Nagy, X. Almeras, M. Le Bras, Fire retardancy of engineering polymer composites, *Fire Retardancy of Polymers: New Application of Mineral Fillers*, (ed. M. Le Bras, S. Bourbigot, C. Wilkie, C. Jama and S. Duquesne), 336-346 (2005).
3. S. Keszei, F. Yang, B. Marosfoi, R. Yngard, A. Hernberg, G. Nelson, G. Marosi, The 1% effect-Modification of polymers at Low Additive Level, *Science Supporting Environmental Protection? - Florida Tech–BME Partnership Programme Yearbook*, (ed. G. Nelson and I. Hronszky), 175 (2005).
4. G. Marosi, S. Keszei, A. Márton, A. Szép, M. Le Bras, R. Delobel, P. Hornsby, Flame Retardant Mechanisms Facilitating the Safety in Transportation, *Fire Retardancy of Polymers: New Application of Mineral Fillers*, (ed. M. Le Bras, S. Bourbigot, C. Wilkie, C. Jama and S. Duquesne), *The Royal Society of Chemistry* 347-360 (2005).
5. S. Matko, A. Toldy, S. Keszei, P. Anna, G. Bertalan, G. Marosi, Flame retardancy of biodegradable polymers and biocomposites, *Polym. Degrad. Stabil.*, **88** (1), 138-145 (2005).

6. Márton Andrea, Új típusú égésgátolt polipropilén rendszerek fejlesztése, PhD disszertáció, BME, 2005, Budapest
7. A. Toldy, N. Toth, P. Anna, G. Keglevich, K. Kiss, G. Marosi, Flame retardancy of epoxy resin with phosphorus-containing reactive amine and clay minerals, *Polym. Adv. Technol.*, **17** (9-10), 778-781 (2006).
8. A. Toldy, N. Toth, P. Anna, G. Marosi, Synthesis of phosphorus-based flame retardant systems and their use in an epoxy resin, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91** (3), 585-592 (2006).
9. A. Szep, A. Szabo, N. Toth, P. Anna, Gy. Marosi, Role of montmorillonite in flame retardancy of ethylenevinyl acetate copolymer, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, (3), 593-599 (2006)
10. Szép Andrea, Újszerű Raman mikroszkópiai alkalmazások összetett anyagok technológiájában, PhD disszertáció, BME, 2006, Budapest
11. B. B. Marosfői, Gy. J. Marosi, A. Szép, P. Anna, S. Keszei, B. J. Nagy, H. Martvonova, I. E. Sajó, Complex activity of clay and CNT particles in flame retarded EVA copolymer, *Polymers for Advanced Technologies*, **17**, (4), 255-262 (2006)
12. B. B. Marosfői, A. Szabó, Gy. Marosi, D. Tabuani, G. Camino and S. Pagliari, Thermal and spectroscopic characterization of polypropylene-carbon nanotube composites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **86** (3), 669-673 (2006)
13. B. Marosfői, Sz. Matkó, P. Anna, Gy. Marosi, Fire retarded polymer nanocomposites, *Current Applied Physics*, **6** (2) 259-261 (2006)
14. G. Marosi, S. Keszei, S. Matko, G. Bertalan, Effect of interfaces in metal hydroxide-type and intumescent flame retarded nanocomposites, *Fire and Polymers IV: Materials and Concepts for Hazard Prevention, Acs Symposium Series*, (ed. C. Wilkie and G. Nelson), 922, 117-130 (2006).
15. Gy. Marosi, A. Szép, P. Anna, Gy. Bertalan: Convergent Concepts in Advanced Polymer Technologies, 8<sup>th</sup> International Symposium on Polymers for Advanced echnologies, Budapest, 2005 Sept., (Eds.: T. Czigány, Gy. Marosi), *e-Polymers* (2006)
16. Gy. Bertalan, Gy. Marosi, A. Toldy, Polymers for Advanced Technologies, *CHEMISTRY International* 2006 (May-June), 28-31
17. G. Marosi, T. Czigany, Advanced polymer systems - convergent tendency, *Polym. Adv. Technol.*, **17** (9-10), 613-614 (2006). (IF: 1.406)
18. G. Marosi, T. Czigány, Convergent trends in the development of Advanced Polymer Technologies, *Macromol. Symp.*, 239 (1), 2-4 (2006). (IF: 0)

19. B. Marosfői, A. Szabó, A. Toldy, P. Anna, Gy. Marosi, D. Tabuani, G. Camino, Modeling of Combustion Process with Laser Pyrolysis Raman Microscope System, in *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials XVIII.* (ed. Lewin, M., Ed.); BCC. Inc., Norwalk, USA, 2006; 25-38
20. Sz. Matkó, P. Anna, Gy. Marosi, J. Borda, M. Zsuga: Upcycling of polyurethane wastes, *e-Polymers* (Eds.: T. Czigány, Gy. Marosi) (2006)
21. Sz. Matkó, S. Keszei, I. Csontos, P. Anna, G. Marosi, M. Zsuga, J. Borda, G. Nagy, Fire retarded insulating sheets from recycled materials, *Macromol. Symp.* **233**, 217-224, (2006),
22. A. Toldy, P. Anna, I. Csontos, A. Szabó, Gy. Marosi, Intrinsically flame retardant epoxy resin - fire performance and background –Part I., *Polymer Degradation and Stability*, 92 (12), 2223-2230 (2007)
23. Toldy Andrea, Anna Péter, Marosi György János, Process for the preparation of amine functional phosphoric amides and their use as flame retardant and curing agent for epoxy resins, *Hungarian Patent: P0700792*, Hungary (2007)
24. A. Toldy, Synthesis and application of reactive organophosphorous flame retardants, PhD disszertáció, BME, 2007, Budapest
25. B.B. Marosfői, G. Marosi, A. Szabó, B. Vajna, A. Szép, LP-Micro Spectroscopy for Modeling Fire Induced Degradation of EVA Systems, *Polymer Degradation and Stability*, 92 (12), 2231-2238 (2007)
26. G. J. Marosi, Fire retardancy of polymers: challenges and new concepts, *Express Polym. Lett.* 2007, 1(9), 545
27. T. Czigany, G. Marosi, M. Q. Zhang, New approaches to the processing and tailoring of the properties of reinforced polymers, *Express Polym. Lett.* 2007, 1(12), 780
28. T. Nagy, B. Bodzay, G. Marosi, Néhány olajálló gumitípus oxidatív öregedése, *Műanyag és Gumi*, **44** (6), 247-252 (2007).
29. E. Farkas, Z. Meszéna, A. Toldy, S. Matkó, B. Marosfoi, Modelling of transport processes in a developing char, *Polym. Degrad. Stabil.*, **93** (6), 1205-1213 (2008).
30. A. Toldy, P. Anna, C. Novak, J. Madarasz, A. Toth, G. Marosi, Intrinsically flame retardant epoxy resin - fire performance and background – Part II., *Polym. Degrad. Stabil.*, 93: (11) 2007-2013 (2008)
31. B. Marosfoi, A. Szabo, K. Kiss, G. Marosi, Use of organosilicone composites as flame retardant additives and coating for polypropylene, *Fire Retardancy of Polymers, New*



- Strategies and Mechanisms*, (ed. K. Kandola and R. Hull), The Royal Society of Chemistry 4, 49-58 (2008).
32. A. Szabo, B. Marosfoi, P. Anna, G. Marosi, Complex Micro-analysis Assisted Design of Fire Retardant Nanocomposites- Contribution to the Nano-mechanism, *Fire Retardancy of Polymers, New Strategies and Mechanisms*, (ed. K. Kandola and R. Hull), The Royal Society of Chemistry 4, 74-91 (2008).
33. K. Kereszturi, A. Szabó, A. Tóth, G. Marosi, J. Szépvölgyi, Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) by saddle field fast atom beam source, *Surf. Coat. Technol.*, **202** 6034-6037 (2008)
34. Czigany T, Marosi G, Zhang MQ, China-Europe collaboration on polymer composites *Plastics Rubber and Composites* **37** 5-6 191-191 (2008)
35. B. Marosfoi, S. Garas, B. Bodzay, F. Zubonyai, G. Marosi, Flame retardancy study on magnesium hydroxide associated with clays of different morphology in polypropylene matrix, *Polym. Adv. Technol.*, **19** (6), 693-700 (2008).
36. Garas S., Marosi Gy., Matkó Sz., Anna P., Bárány T., Mészáros L., Zubonyai F., Bálint S. Újrahasznosított műanyag hulladék és gumiőrlemény alapú, nagy műszaki értékű termékek kifejlesztése (III.), *Műanyag és Gumiipari Évkönyv 2008*, 98-101.
37. S. Matko, I. Repasi, A. Szabo, B. Bodzay, P. Anna, G. Marosi, Fire retardancy and environmental assessment of rubbery blends of recycled polymers, *eXPRESS Polymer Letters* **2**(2), 126-132 (2008).
38. Szolnoki Bea Hőre keményedő polimer kompozitok égésgátlása reaktív foszforszármazékokkal Diplomamunka BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar 2008
39. Keszei S., Matkó Sz., Bertalan Gy., Anna P., Marosi Gy., Tóth A.: Progress in interface modifications: from compatibilization to adaptive and smart interphases: Flame retardancy of biodegradable polymers and biocomposites, *European Polymer Journal* **41**, 697-705 (2005)