

# HALOGÉNMENTES ÉGÉSGÁTLÓ HATÁSA PET KRISTÁLYOSODÁSÁRA

## EFFECT OF HALOGEN-FREE FLAME RETARDANT ON CRYSTALLIZATION OF PET

Ádám Balázs <sup>1\*</sup>, Nagy Dorottya <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Anyagtechnológia Tanszék, GAMF Műszaki és Informatikai Kar, Neumann János Egyetem, Magyarország

---

### **Kulcsszavak:**

PET  
halogénmentes  
égésgátló  
DSC  
kristályosodás

### **Keywords:**

PET  
halogen-free  
flame retardant  
DSC  
crystallization

### **Cikktörténet:**

Beérkezett: 2017. szeptember 19  
Átdolgozva: 2017. október 3.  
Elfogadva: 2017. október 20.

---

### **Összefoglalás**

Halogénmentes égésgátlóval kevert PET anyagokat vizsgáltunk pásztázó differenciális kaloriméterrel (DSC). Változtattuk a hűtés sebességét, és vizsgáltuk a kristályosodás folyamatát, arra keresve a választ, hogy az 1-5 %-ban bekevert égésgátlónak van-e befolyásoló hatása. Az égésgátló mennyiségének növelése a kristályosodási hő és a kristályosodás hőmérsékletének növekedését okozta. Az eredmények alapján érdemes további vizsgálatokat elvégezni.

### **Abstract**

Halogen-free flame retardant materials were mixed into PET and these samples were examined by differential scanning calorimeter (DSC). The cooling rate was changed and the crystallization process was studied to find out whether 1-5 % of the mixed flame retardant has any effect. Increasing the amount of flame retardant increased the crystallization heat and the crystallization temperature. Based on the results, it is worthwhile to carry out further examinations.

---

## 1. Bevezetés

A poli(etilén-tereftalát) (PET) egy hőre lágyuló, részben kristályos poliészter olyan kiváló tulajdonságokkal, mint dimenzióstabilitás, kémiai ellenálló képesség, és nagyon jó szilárdsági, merevségi értékek. Ezért is használják széleskörűen nemcsak a szálgyártásban, és a csomagolóiparban, palack, hőformázott lemez és fólia formájában, hanem mint műszaki műanyag jelen van az elektronikai-, az autó-, és az építőiparban is. [1-3]

Mint majdnem minden műanyagnak, így a PET-nek is az egyik hátrányos tulajdonsága, hogy könnyen lángra kap, így biztonságtechnikai okokból kifolyólag érdemes, vagy el kell látni égésgátló adalékanyaggal, amelyek hatásmechanizmusa különböző lehet, de a lényeg, hogy megállítsa a tűz terjedését, csökkentse a füst és a kibocsátott káros anyagok mennyiségét. Az égésgátlók korábban valamilyen halogén tartalmú anyagok voltak, ám a környezetvédelmi szabályozások és a környezettudatos gondolkodás egyre inkább előtérbe kerülésével megjelentek a halogénmentes égésgátlók. [2, 4]

A PET másik hátránya, hogy a kristályosodása lassú [1, 3, 5, 6], így a szokásos feldolgozási technológiákkal, technológiai beállításokkal, tiszta anyag használata esetén nehezen lehet elérni a megfelelő kristályossági fokot, gyakrabban lehet nagyobb amorf hányadot tartalmazó terméket előállítani.

---

\* Kapcsolattartó szerző. Tel.: +36 76 516 395  
E-mail cím: adam.balazs@gamf.kefo.hu

A kristályosodás sebességét azonban gócképzők vagy lágyítók alkalmazásával növelhetjük. A lágyítók növelik a makromolekulák mozgékonyágát, így könnyebben tudnak kristályrácsba rendeződni. Gócképződesnek nevezzük azt a folyamatot, mikor új fázis kezdeményei alakulnak ki. Megfelelő felületi energiával rendelkező heterogén anyagok tudnak gócként viselkedni, és a góckok száma az adalékanyag koncentrációjával szabályozható. A koncentrációnak, valamint az alkalmazott anyag szemcseméretének is optimuma van. [6]

Az égésgátló és a gócképző adalékanyagok között vannak átfedések, ilyen anyag például a montmorillonit (MMT), mely PET esetén gyakran használt gócképző anyag [3, 5], de égésgátlóként is alkalmazzák PLA-hoz bizonyos módosításokkal [7].

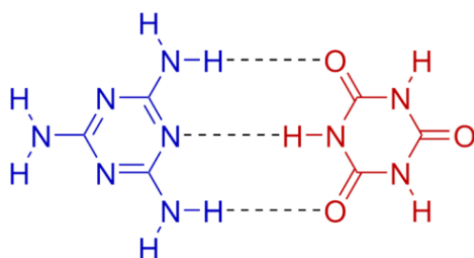
Jelen cikkünkben halogénmentes égésgátló mennyiségének hatását vizsgáltuk PET kristályosodására anizoterm körülmények között, DSC berendezéssel, arra keresve a választ, hogy befolyásolja-e a folyamatot. A vizsgálatokat különböző hűtési sebességgel végeztük és meghatároztuk a kristályosodás jellemző hőmérsékleteinek változását az égésgátló mennyiségének függvényében.

## 2. Kísérleti rész

### 2.1. Alapanyag

A keverékek mátrix anyaga SKYPET BL8050 típusú PET kopolimer, sűrűsége 1,4 g/cm<sup>3</sup>, üvegesedési hőmérséklete 95-98°C, Vicat lágyulási hőmérséklete 78-82°C. [8]

A halogénmentes égésgátló a melamin bázisú Melapur MC25, melyet leginkább poliamidokhoz és hőre lágyuló poliuretánokhoz fejlesztett ki a CIBA. Empirikus formulája 1,3,5-triazin, 2,4,6(1H,3H,5H)-trion, és 1,3,5-triazin. Bomlási hőmérséklete 350°C, és minimum nitrogén tartalma 65%. A Melapur MC25 szerkezeti képlete az 1. ábrán látható. [4, 8]



1. ábra. Melapur MC25 szerkezeti képlete [4, 8]

Az alapanyagokat már bekevert formában kaptuk a Miskolci Egyetem Polimermérnöki Tanszék munkatársaitól, akik vizsgálták a keverékek oxigén indexét, valamint reológiai tulajdonságait. A keverékek Haake Rheomix 3000p típusú fűtött kamrás, 0,33dm<sup>3</sup> kapacitású keverőberendezéssel készültek [8]. Öt minta állt rendelkezésünkre, a melapur tartalom 1-től 5 %-ig változott. A tiszta alapanyagot minta hiányában nem tudtuk megvizsgálni.

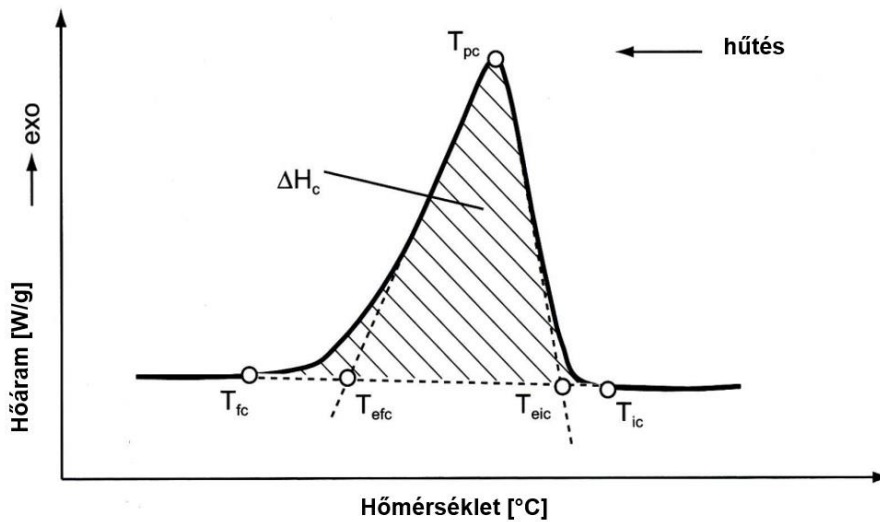
### 2.2. Mérési eljárás

A méréseinket hőáram fluxusos TA Q200 DSC berendezésen végeztük. A minták tömegei 3 és 6 mg között voltak. A méréseket nitrogén atmoszférában végeztük, 50 ml/perc áramlási sebességgel. A vizsgálatok 30 és 300°C között történtek. A vizsgált keverékek bomlása 320-340°C között kezdődik nitrogén atmoszférában [4]. A hűtési sebesség hatásának vizsgálatához négy különböző hűtési sebességet használtunk, ezek 5; 10, 20 és 40°C/perc voltak.

## 3. Eredmények és értékelés

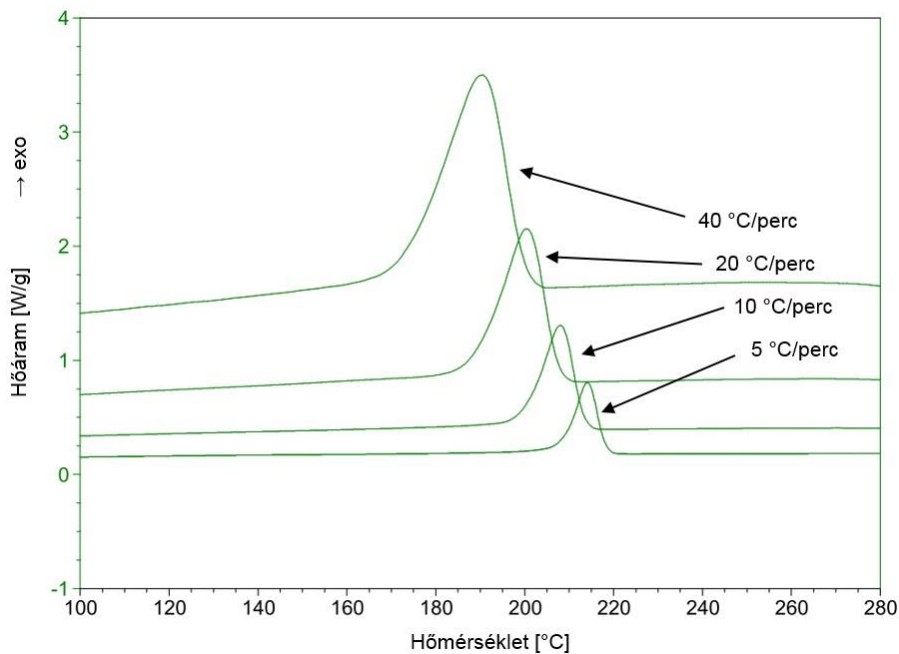
A kristályosodás során egy exoterm csúcs látható a DSC görbén (2. ábra), a görbe alatti terület a kristályosodási hő (jele  $\Delta H_c$  - mértékegysége J/g), amelyből a kikristályosodott anyag rész mennyiségére következtethetünk. A  $T_{ic}$  a kristályosodás kezdeti, a  $T_{fc}$  a kristályosodás véghőmérséklete, de pontos értéküket nehéz meghatározni, ezért inkább az extrapolált értékeket használják.  $T_{eic}$  a kristályosodás extrapolált kezdeti hőmérséklete, míg a  $T_{efc}$  a kristályosodás

extrapolált véghőmérséklete. A kristályosodás maximális sebességét a kristályosodási csúcshőmérséklet, a  $T_{pc}$  mutatja. [9, 10]



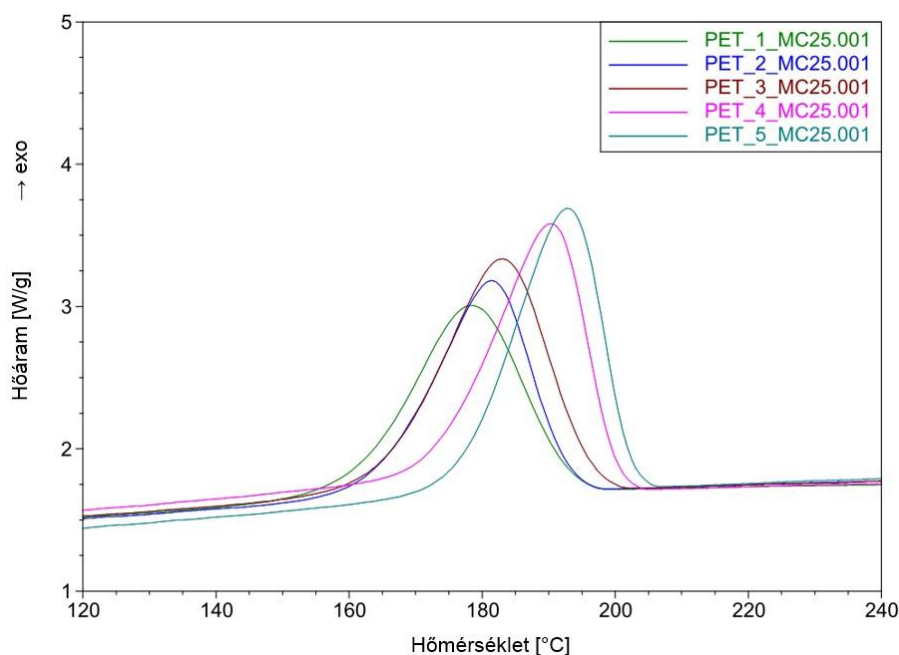
2. ábra. A kristályosodás hőmérsékleti pontjai és entalpia változása [9]

A 3. ábra a hűtési sebesség változtatásának a hatását mutatja a 4% Melapur tartalmazó mintán. Megfigyelhető, hogy a hűtési sebesség növelésével a kristályosodás csúcshőmérséklete egyre alacsonyabb érték felé tolódik, valamint a kristályosodás intervalluma is kiszélesedik.



3. ábra. Hűtési sebesség hatása 4% Melapur tartalomnál

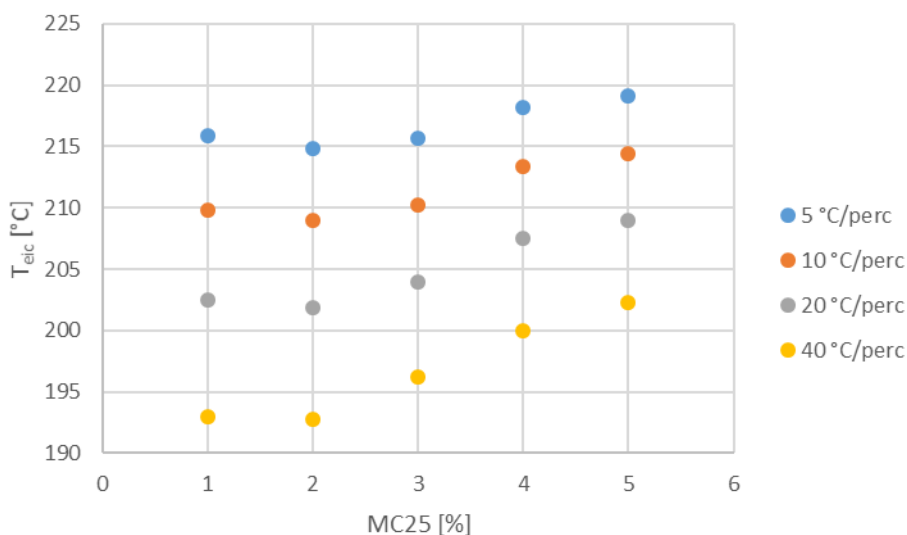
A 4. ábra a Melapur mennyiségének hatását mutatja be a 40°C/perc hűtési sebességgel hűtött mintán. Az MC25 típusú Melapur égésgátló változó mennyiségeit különböző színek jelölik. Látható, hogy a Melapur mennyiségének növelésével a kristályosodási csúcshőmérsékletek egyre magasabb értékek felé tolódnak.



4. ábra. Melapur mennyiségének hatása 40°C/perc hűtési sebességnél

Az extrapolált és csúcshőmérsékletek, valamint a kristályosodási hő pontos értékeinek meghatározása az Universal Analysis program segítségével történt. A kapott eredmények az 1. táblázatban láthatóak.

Az 5. ábrán a kristályosodás extrapolált kezdeti hőmérsékleteinek változása látható a Melapur mennyiségének függvényében. A göcképzők hatékonyságának vizsgálatokor a kristályosodás kezdeti hőmérsékletének változását figyelik [6, 11].



5. ábra. A kristályosodás extrapolált kezdeti hőmérsékletei a Melapur tartalom függvényében

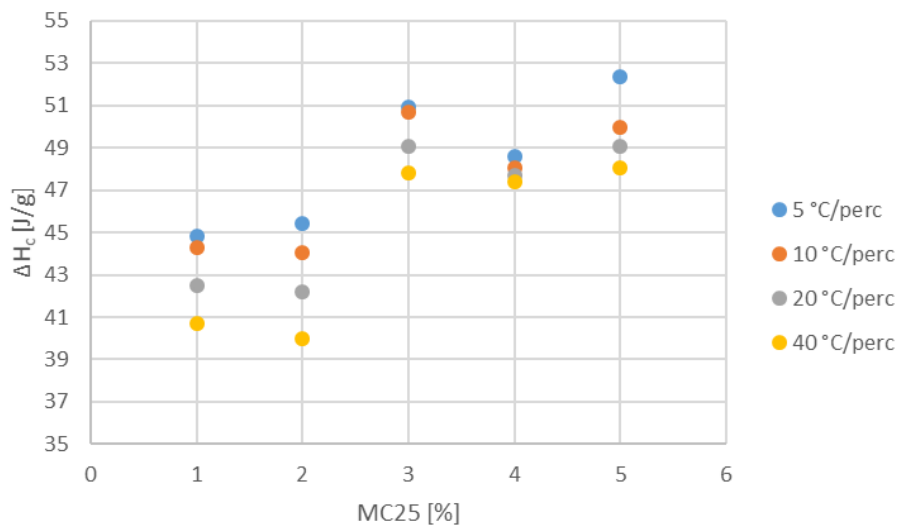
A kristályosodás extrapolált kezdeti hőmérsékleteinél a sebesség változtatásának a hatása jól kivehető, a hűtési sebesség növelésével egyre alacsonyabb hőmérsékletek mérhetők. A Melapur tartalom növelésekor, lassabb, 5 és 10 °C/perc hűtési sebességeknél 1 és 3 % között túl nagy eltérés nem tapasztalható, nagyobb változás a 4 és az 5 %-os mintáknál következik be. A gyorsabb, 20 és 40 °C/perces hűtési sebességeknél 2 % után látható kismértékű, de folyamatos emelkedés. A kristályosodás extrapolált kezdeti hőmérsékleteinek változása alapján, lassú hűtés esetén a 4 %-os minta tekinthető határértéknek, ahol jelentősebb változás következik be, az 5 %-os bekeverés már nem okoz nagyobb változást. Viszont gyorsabb hűtési sebességek esetén ki lehetne próbálni 5 %-

nál több égésgátlót is, figyelembe véve, hogy a gyakorlatban, a feldolgozási technológiák esetén a most vizsgált 40 °C/perces sebességnél is gyorsabb hűtési viszonyok vannak.

1. Táblázat. A vizsgálat során mért hőmérsékletek és entalpiaváltozások

$v_c$	MC25	$T_{eic}$	$T_{pc}$	$T_{efc}$	$\Delta H_c$
°C/perc	%	°C	°C	°C	J/g
5	1	215,9	210,2	203,4	45
	2	214,8	209,1	202,3	45
	3	215,6	209,2	201,4	51
	4	218,2	214,0	207,8	49
	5	219,1	215,6	210,9	52
10	1	209,9	202,5	193,1	44
	2	209,0	201,7	192,0	44
	3	210,2	202,6	191,7	51
	4	213,3	208,0	198,9	48
	5	214,4	209,4	201,5	50
20	1	202,5	192,3	179,9	42
	2	201,8	192,8	180,2	42
	3	204,0	194,3	180,0	49
	4	207,5	200,6	187,1	48
	5	209,0	202,3	190,5	49
40	1	193,0	178,1	160,9	41
	2	192,7	181,4	163,9	40
	3	196,2	183,0	165,4	48
	4	200,0	190,6	172,7	47
	5	202,3	192,6	176,2	48

A 6. ábrán a kristályosodási hőök változásai láthatóak a Melapur mennyiségének függvényében.



6. ábra. Kristályosodási hőök a Melapur mennyiségének függvényében

A kristályosodási hőc esetén a 2 %-ot tartalmazó minta után következik be változás, 3 %-tól már nagyobb kristályosodási hőket mértünk, de ezek egymáshoz viszonyított értékeik hasonlóak, különbség nem tapasztalható. Mivel a kristályosodási hő a kristályos fázis mennyiségére utal, ezért a 3 % tűnik határértéknek, ahol jelentős a változás és az égésgátló további növelése nem tűnik indokoltnak.

#### 4. Összefoglalás

Mérésünk során egyszerre vizsgáltuk a hűtési sebesség hatását, és a PET alapanyaghoz kevert halogénmentes égésgátló mennyiségének a hatását.

A hűtési sebesség növelésének hatására a kristályosodás hőmérsékletei és a kristályosodási hőc minden esetben csökkentek, a gyors hűtés hatására nincs elegendő idő a kristályos fázisok kialakulására, így mennyiségük csökken.

Az égésgátló mennyiségének növelése épp ellentétes, a kristályosodási hőmérsékletek és a kristályosodási hőc növekedését tapasztaltuk. A kristályosodás kezdeti hőmérsékletének a növekedése általában a göcképzők jellemző hatása [6, 11], de tiszta anyag hiányában ennek az állításnak az igazolásához további mérésekre, például röntgendiffrakciós [12, 13], vagy valamilyen mikroszkópiai [14, 15] vizsgálatokra van szükség, valamint a tiszta anyagon végzett anizoterm, vagy izoterm [16] mérésekre.

#### Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk a kutatás támogatásáért, amely az EFOP-3.6.1-16-2016-00006 „A kutatási potenciál fejlesztése és bővítése a Neumann János Egyetemen” pályázat keretében valósult meg. A projekt a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával, a Széchenyi 2020 program keretében valósul meg.

Valamint ezúton szeretnénk megköszönni Dr. Belina Károlynak a termikus analízis elsajátításában nyújtott felbecsülhetetlen segítségét.

#### Irodalomjegyzék

- [1] Gao, Y., Wang, Y., Shi, J., Bai, HW., Song, B.: „Functionalized multi-walled carbon nanotubes improve nonisothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate)”, *Polymer Testing*, 27, 179-188, 2008.
- [2] Si, MM., Feng, J., Hao, JW., Xu, LS., Du, JX.: „Synergistic flame retardant effects and mechanisms of nano-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in combination with aluminum phosphinate in poly (ethylene terephthalate)”, *Polymer Degradation and Stability*, 100, 70-78, 2014.
- [3] Wang, YM., Gao, JP., Ma, YQ., Agarwal, US.: „Study on mechanical properties, thermal stability and crystallization behavior of PET/MMT nanocomposites”, *Composites Part B-Engineering*, 37, 399-407, 2006.
- [4] Nagy D., Ádám B., Czél Gy.: „Thermal Investigation of flame retarder containing PET”, *Gradus*, Vol. 3, No. 2, 2016.
- [5] Ke, YC., Wu, TB., Xia, YF.: „The nucleation, crystallization and dispersion behavior of PET-monomer-dispersed SiO<sub>2</sub> composites”, *Polymer*, 48, 3324-3336, 2007.
- [6] Belina G., Menyhárd A., Juhász P., Dr. Belina K.: „Heterogén göcképzők hatékonysága PET hulladékban”, *Műanyag és Gumi*, 38. évf. 12. szám, 441-446.o. 2001.
- [7] Wang, X., Wang, D.-Y.: „Fire-retardant polylactic acid-based materials: preparation, properties, and mechanism”, *Novel Fire Retardant Polymers and Composite Materials*, Elsevier Ltd. 2017.
- [8] Czél Gy., Kelemen A., Sólyom D.: „Flame retardant polyethylene terephthalate fibers added with melamine based FR additive”, *Materials Science Forum* Vol. 659, pp. 135-140, 2010.
- [9] Ehrenstein, G. W., Riedel, G., Trawiel, P.: „Thermal Analysis of Plastics, Theory and Practice”, Hanser Publishers, Munich, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, 2004.
- [10] MSZ EN ISO 11357-1 Műanyagok. Páztázó differenciálkolorimetria (DSC) 1. rész: Alapelvek (ISO 11357-1:2009)
- [11] Belina G., Menyhárd A., Juhász P., Dr. Belina K.: „Gökképzők hatékonysága különböző szerkezetű polipropilénekben”, *Műanyag és Gumi*, 38. évf. 7. szám, 255-259.o. 2001.
- [12] Vadász S., Juhász P., Dr. Belina K.: „Propilén  $\alpha$ -olefin random kopolimerek olvadási és kristályosodási jellemzői”, *Műanyag és Gumi*, 38. évf. 7. szám, 260-263.o. 2001.
- [13] Juhász P., Lengyel Z., Oláh A., Dr. Belina K.: „Propilén 1-pentén random kopolimerek kristályosodás-kinetikai és morfológiai vizsgálata”, *Műanyag és Gumi*, 35. évf. 11. szám, 331-337.o. 1998.
- [14] Pukánszky B., Belina K., Rockenbauer A., Maurer, F.H.J.: „Effect of nucleation, filler anisotropy and orientation on properties of PP composites”, *Composites*, 25, 205-214, 1994.
- [15] Juhász P., Varga J., Belina K., Belina G.: „Efficiency of  $\beta$ -nucleating agents in propylene/ $\alpha$ -olefin copolymers”, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 41:4-6, 1173-1189, 2002.
- [16] Ádámné Major A., Belina K.: „Crystallization and Melting Properties of Polypropylenes Containing Multiwall Carbon Nanotube”, *American Institute of Physics* Vol. 1353, ISBN: 978-0-7354-0911-8, 773-778, 2011.