DOI: 10.24100/MKF.2025.02-04.187

Fenntartható műanyagok kutatása: anyagtudomány a zöldebb jövőért

SZOLNOKI Beáta,[a,*] DECSOV Kata Enikő,[a] NGUYEN Thanh Thuy Tien,[a] ÖTVÖS Bettina,[a] SLEZÁK Emese[a] és BOCZ Katalin[a]

[a]*Szerves Kémia és Technológia Tanszék, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Műegyetem rkp. 3. 1111 Budapest*

1. Bevezetés

A modern ember élete nem képzelhető el polimerek használata nélkül; a mindennapi életünkben mindenhol jelen vannak. Találkozhatunk velük a háztartásunkban, ruházatunkban, elektronikai alkalmazásokban, közlekedésben, sporteszközökben, csomagolásokban stb. Az óriási igény miatt a polimereket nem lehet kivonni az életünkből, de megpróbálhatjuk fenntartható módon használni őket.

Jelen írásban két lehetséges megközelítést tárgyalunk. Az első a már előállított anyagok újrahasznosítása, mivel a műanyagok felhasználásának dinamikus növekedésével párhuzamosan a belőlük keletkező hulladék mennyisége is folyamatosan nő. Az Európai Unió által is szorgalmazott körkörös gazdasági modell kiemelt figyelmet fordít a műanyaghulladék kezelésére és a körkörös műanyag-gazdaság megteremtésére. Ennek egyik módja a mechanikai újrahasznosítás, amely bár költséghatékony technológia, ám csak jó minőségű hulladékfrakciók feldolgozására alkalmas.

Kutatócsoportunk célja, hogy különböző forrásokból származó poli(etilén-tereftalát) (PET) hulladékfrakciókból olyan fenntartható alapanyagokat állítsunk elő, amelyek nemcsak újrafeldolgozhatóak, hanem értéknövelt termékek gyártására is alkalmasak. A PET értéknövelő újrahasznosítását célzó kutatási területeink a teljes újrahasznosítási ciklust lefedik; új hulladékanalitikai módszerek kifejlesztésétől kezdve, a hulladékfrakciók gazdaságos újrafeldolgozását lehetővé tevő új technológiák kidolgozásán át, egészen a funkcionális termékjellemzők – mint pl. hőállóság, ütőszilárdság, lángállóság, súlycsökkentés, hőszigetelő-képesség és további előnyös tulajdonságok – kialakításáig terjednek.

A másik megközelítés a megújuló alapanyagokból származó és potenciálisan biológiailag lebomló polimer anyagok fejlesztése, amelyek termikus- és mechanikai szempontból valódi alternatívát jelenthetnek a jelenleg használt műanyagokkal szemben. A biopolimerek fejlesztése és kutatása napjainkban túltekint az egyszer használatos tárgyak – például csomagolóanyagok és evőeszközök – területén, és egyre nagyobb hangsúlyt kap a tartós, műszaki alkalmazásokban való felhasználásuk. Ezek a környezetbarát alapanyagok képesek lehetnek helyettesíteni a hagyományos kőolaj-alapú műanyagokat számos ipari alkalmazásban, miközben csökkentik a környezetszennyezést és az ökológiai lábnyomot, valamint lehetőséget teremtenek a biológiailag lebomló termékek fejlesztésében. Ezen anyagok iránt növekvő ipari és tudományos érdeklődés hosszú távon kulcsfontosságú az élhetőbb és fenntarthatóbb társadalom megteremtéséhez. A hőre lágyuló polimerek esetében a poli(tejsav) (PLA) dominanciája nyilvánvaló, és vannak más, széles körben elérhető bioműanyagok is (pl. poli(butilén-szukcinát) (PBS)). A hőre keményedő műanyagok esetében, bár sok kutatás történt, még nincs nyilvánvaló alternatíva a kőolajalapú gyanták kiváltására.

A biopolimerek égésgátlásának fejlesztése fontos lépés ahhoz, hogy ezek az anyagok valóban versenyképes alternatívát jelentsenek az elterjedten alkalmazott hagyományos műanyagokkal szemben a műszaki és ipari alkalmazásokban. A biopolimerek gyakran alacsonyabb hőállósággal rendelkeznek, és gyúlékony természetüknél fogva korlátozott a használatuk szigorú tűzbiztonsági előírásokkal szemben, ezért égésgátlásuk elengedhetetlen.

Jelen közleményben a kutatócsoportunkban az elmúlt években végzett, a fenntarthatóságot és biztonságot szem előtt tartó kutatási eredményeinket mutatjuk be.

2. PET értéknövelő újrahasznosítása

2.1. Hulladékanalízis

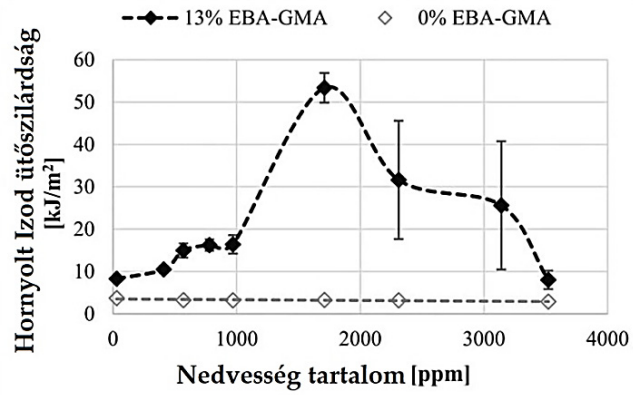
A hatékony mechanikai újrahasznosításhoz fontos ismerni a hulladékfrakció tulajdonságait. A viszkozitás, illetve az abból számolható molekulatömeg alapján következtethetünk a PET és más poliészterek degradáltságára. Az oldatviszkozitás méréséhez azonban egészség- és környezetkárosító vegyszerek szükségesek. Ezzel szemben, egy olyan differenciál pásztázó kaloriméterrel (DSC) elvégezhető termoanalitikai módszert dolgoztunk ki, amely izoterm kristályosításon alapul, oldószermentes, és alkalmas ismeretlen előéletű PET-minták molekulatömegének becslésére is.[1] A módszer alkalmazásával gazdaságos újrahasznosítási stratégia tervezhető az egyes hulladékfrakciókra.

* Szolnoki Beáta. Tel.: +36 1 463 1111/5899; e-mail: szolnoki.beata@vbk.bme.hu

2.2. Értéknövelő módosítások

Korábbi kutatómunkánk során hatékony szívósítást értünk el etilén-butil-akrilát-glicidil-metakrilát elasztomer (EBA-GMA) hozzáadásával, mind eredeti (OPET), mind újrahasznosított (RPET) poli(etilén-tereftalát) esetében. Megállapítottuk, hogy az újrahasznosított alapanyaghoz mintegy 50%-kal kevesebb elasztomer is elegendő az ütőszilárdság ugrásszerű növeléséhez, mint az eredeti polimermátrix esetén. Ennek oka, hogy a láncvégi reaktív hidroxil- és karboxilcsoportok száma nő a hosszabb molekulaláncok tördelődésével, így több ponton alakul ki kovalens kötés a PET és az EBA-GMA felnyíló epoxi csoportjai között.[2]

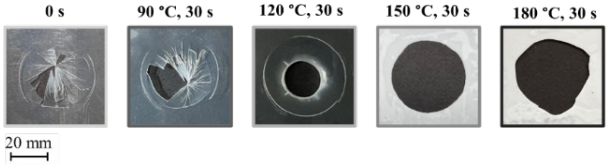
Továbbá megkérdőjeleztük a műanyagfeldolgozás egyik elterjedt koncepcióját, miszerint a PET-et feldolgozás előtt mindig alaposan ki kell szárítani. A reaktív szívósítás során ugyanis a kis mennyiségű víz jelenléte elősegíti a polimer hidrolitikus degradációját a feldolgozási hőmérsékleten (250–270 °C), ezáltal növelve a láncvégi funkciós csoportok számát. Rámutattunk, hogy azonos EBA-GMA tartalom (pl. 13 m/m%) mellett az ütőszilárdság többszörösére növelhető a megfelelő – 1700 ppm körüli – nedvességtartalom beállításával (**1. ábra**).[3]



1. ábra. A víztartalom hatása az RPET/EBA-GMA-keverékek ütőszilárdságára[3]

Műszaki cikkek és hőálló csomagolóanyagok esetén az ütőszilárdság és a hőállóság egyidejű javítása nagy kihívást jelent, főként újrahasznosított PET esetén. Ezért az EBA-GMA-val történő szívósítást követően az RPET-lapkákat hőkezelésnek vetettük alá 150 °C-on, különböző időtartamokig (0-20-40-60-180 s). Rövidebb hőkezelési idő mellett az ütőszilárdság még kismértékben javult is, míg hosszabb hőkezelést követően jelentős növekedést tapasztaltunk a hőállóságban (90 °C-on mért tárolási modulusz) és a merevségben, miközben az ütőszilárdság továbbra is megfelelő értéket mutatott.[4]

A hőálló csomagolóanyagok fejlesztését erősítve extrudált lemezeket készítettünk RPET-ből, és vizsgáltuk a hőkezelési idő és hőmérséklet hatását a mechanikai és termikus jellemzőkre. Az alacsonyabb kezelési hőmérsékletek (90–120 °C) javult szívósságot eredményeztek a rideg amorf fázis (RAF) devitrifikációjának következtében, míg a magasabb hőmérsékletek (150–180 °C) a kristályos és rideg amorf fázis arányának növekedését eredményezték, amely a hőállóság és a merevség jelentős javulásában nyilvánult meg (**2. ábra**).[5]

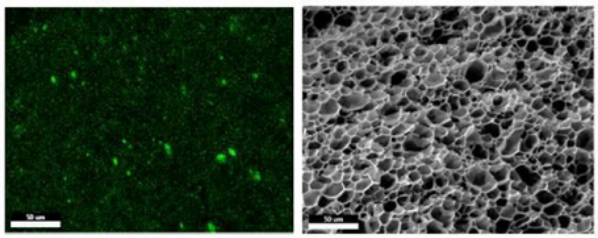


2. ábra. Az RPET-lemezek képe a műszerezett ejtődárdás ütővizsgálatot követően[5]

Olyan fröccsönthető RPET nanokompozitokat fejlesztettünk ki elektronikai alkalmazásokhoz, amelyek csökkentett éghetőséggel és kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek.[6]

2.3. Feldolgozástechnológiai eredmények

Sikeresen gyártottunk RPET-ből égésgátolt mikrocellás habtermékeket szuperkritikus CO_2-dal végzett extrudálással,[7] valamint batch habosítási technológiával (**3. ábra**).[8] Demonstráltuk az RPET-habgyártás közeli-infravörös (NIR) spektroszkópián alapuló in-line minőségellenőrzését.[9]



3. ábra. Égésgátolt RPET-hab SEM-képe és a foszfor elemanalízisének eredménye[8]

Az extrúzió és fröccsöntés mellett az additív gyártástechnológiák, többek között a 3D-nyomtatás szerepe is egyre jelentősebb. RPET és EBA-GMA felhasználásával sikeresen gyártottunk filamentet, abból pedig jó minőségű 3D-nyomtatott próbatesteket.[10] Az elasztomer jelenléte hozzájárult a ridegség csökkenéséhez, amely megkönnyítette a gyártási folyamatot.

Az RPET-alapú alapanyagok esetén is fontos az újrafeldolgozhatóság. Ezért megvizsgáltuk az RPET/EBA-GMA rendszerek mechanikai újrahasznosíthatóságát. A második feldolgozási ciklust követően az ütőszilárdság csökkent, de más mechanikai jellemzőknél inkább javulást tapasztaltunk.[11]

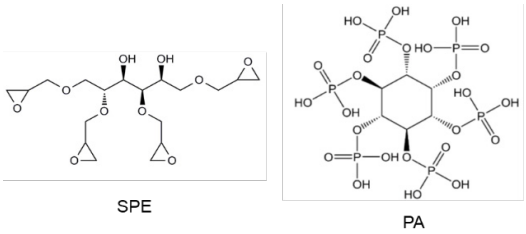
3. Biopolimerek és égésgátló anyagok előállítása megújuló nyersanyagforrásból

Korábban halogénezett égésgátlók használata volt elterjedt, mivel kis mennyiségben is hatékonyan tudták csökkenteni az anyagok éghetőségét. Ám az elmúlt évtizedekben ezek a vegyületek egyre inkább háttérbe szorultak környezeti és egészségügyi aggályok miatt, mert égésük során korrozív és mérgező gázok képződnek, amelyek károsak a környezetre és az emberi egészségre egyaránt. Kutatócsoportunk az égésgátló tulajdonságok fenntartható módon történő javítását célozta meg, nem toxikus, környezetbarát és fenntartható forrásból származó adalékanyagokkal. Ezen irányú fejlesztések nemcsak növelik a biopolimerek alkalmazhatóságát, hanem elősegítik a biztonságos, hosszú élettartalmú és zöld anyagok szélesebb körű elterjedését, így támogatva a fenntartható ipari fejlődés megvalósítását. A megújuló nyersanyagokat számos esetben biológiai forrásokból állítják elő. Például az alginátok a barna hínárokban,[12] a fitinsav pedig a hüvelyesekben és az olajos magvak héjában megtalálható vegyületek.[13] A természetben is megtalálható adalékanyagok további előnye, hogy mivel maguk is lebonthatóak, biodegradálható mátrixban való alkalmazásukkal megtarthatjuk az eredeti polimer mátrix – például a politejsav – biodegradálható tulajdonságát, mely biztosítja a hatékony hulladékgazdálkodás lehetőségét.

Az egyik legelterjedtebben alkalmazott égésgátló típust az ún. felhabosodó rendszerek jelentik. Ezek az intumeszcens rendszerek tartalmaznak egy szenesedő komponenst, egy savforrást és egy gázképző komponenst. A működési mechanizmus szerint a műanyag égésekor hő hatására a savforrásból keletkező savak szenesíteni kezdik a szénforrást és a – rendszerint nitrogén tartalmú – gázforrásból származó gáz habot képez a szenesedő komponensből keletkező szénréteggel. A szenes habréteg részlegesen gátolja a hő- és gáz-, köztük az oxigéntranszportot is a láng és a kondenzált fázis között. Szenesedő komponensként korábban gyakran alkalmaztak pentaeritritet, azonban napjainkban ezt a petrolkémiai terméket egyre többször zöld alapanyagok – például, keményítő, cellulóz vagy alginátok – helyettesítik.[14,15] A savforrások közül a foszfor tartalmú vegyületek mutatják a legnagyobb hatékonyságot.[16,17] A szenes habréteg merevségét tovább fokozhatja, amennyiben szilícium-vegyületeket, illetve különböző fémsókat alkalmazunk, melyekből az égés során szilikátok és szilícium-foszfátok, illetve fém-oxidok és fém-karbonátok képződhetnek. Mivel ezek igen magas hőmérsékletig stabil vegyületek – az erősítő hatás mellett – a szenes maradék mennyiségét is növelik, valamint ezzel párhuzamosan csökkentik az éghető anyag hányadát.[14]

3.1. Hőre keményedő rendszerek égésgátlása

A hőre keményedő anyagok égésgátlása különösen fontos, mivel ezeket az anyagokat széles körben alkalmazzák olyan területeken, ahol magas hő- és mechanikai terhelésnek vannak kitéve. A hőre keményedő műgyanták, mint például az epoxigyanták és a fenolgyanták, éghetőek, ezért égésgátló adalékanyagokat vagy szerkezeti módosításokat alkalmaznak a tűzbiztonság javítása érdekében. Kutatásunk során a vízbázisú rendszerek előnyeire építve előállítottunk egy teljesen bioalapú, égésgátolt epoxigyantát, szorbit-poliglicidil-éter (SPE) és fitinsav (PA) alkalmazásával (**4. ábra**), ahol az utóbbi magas foszfor-tartalma miatt előnyös lehet az égésgátlási tulajdonságokat tekintve.[18]



4. ábra. Szorbit-poliglicidil-éter (SPE) és fitinsav (PA) szerkezete

A foszfor tartalmú égésgátlók előállítása számos esetben nem környezetbarát módon történik. Ezzel szemben a kutatócsoportunk környezetbarát módon – foszfor-pentoxid és alkoholok addíciós reakciójával – állított elő foszfor tartalmú vegyületeket, melyek melamin sóit égésgátló adalékként alkalmazva hatékonyan fokozták a szenesedést epoxi gyanta mátrixban. Az előállított vegyületek egy másik lehetséges hasznosítása a prekurzorként való alkalmazás cellulóz szálak szilános reaktív felületkezelése során. A foszfor tartalmú szilánok képesek a természetes szálak – mint például a cellulóz – hidroxil csoportjaival kötéseket létrehozni. A foszfor tartalmú szilánt és a cellulózt 1:1 tömegarányban reagáltatva termikusan stabil égésgátló adalék keletkezik, mely a leggyakrabban használt termoplasztikus polimer rendszerekben feldolgozható.[19]

3.2. Bioalapú égésgátlók előállítása és vizsgálata

Az adalékanyagok nitrogén és foszfor-tartalmú vegyületekkel történő felületkezelése, illetve szilánozása hatékony módszerek az égésgátló hatás javítására. Nátrium-alginát foszforos szilánnal (PSil) való, vizes fázisú felületkezelésével, majd a termék kalcium-ionokkal történő kicsapásával olyan égésgátló adalék hozható létre, melyet ammónium-polifoszfátot (APP) tartalmazó politejsav mátrixú kompozitban alkalmazva az égés során mért hőkibocsátás és füstképződés jelentősen kisebb, mint a csak APP-t tartalmazó kompozit esetében. A felületkezelés hatására összefüggő, bliszter szerű szerkezet jön létre a szenes maradékban, ami erősítő hatást gyakorol a szenes habrétegre és megnöveli annak termikus stabilitását. Továbbá az égés során képződő szervetlen szilikátok és kalcium-sók tovább erősítik a szenes réteg szerkezetét (**5. ábra**).[14]

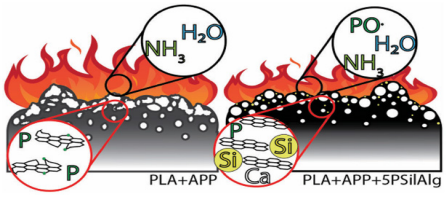


Figure 12. Schematic representation of the mechanism of APP_PSilAlg flame retardant system.

5. ábra. A PSil-lel kezelt alginátot és APP-t tartalmazó rendszer égésgátló mechanizmusának sematikus ábrája[14]

Sok esetben a reaktív módosítás mellett a fizikai módosítás is nagy szerepet játszik a megfelelő égésgátló hatás kiváltásában. Korábbi munkánk során 15 tömeg% APP mellett 3 tömeg%-ban a keményítő enzimatikus lebomlása során képződő ciklikus oligoszacharidokat – ciklodextrineket – alkalmaztunk politejsav égésgátlására. A 2-hidroxipropil-β ciklodextrin (HP-β-CD) vizes oldatából nagysebességű elektrosztatikus szálképzéssel (HSES) előállított mikroszálak önmagukban, és foszforos szilánnal (PSil) módosított ciklodextrin alkalmazása esetén is jobb eredményeket mutattak, mint a kezeletlen és PSil-lel kezelt por formában alkalmazott adalékok. Ennek a hatásnak a fő oka a nagyobb fajlagos felület, melynek köszönhetően az adalékanyag jobban eloszlik a polimerben és a nagyobb határfelület és jobb fizikai kölcsönhatások miatt hatékonyabban fejti ki a hatását. Mind a szálas szerkezet, mind a PSil-lel történő kezelés fokozza a ciklodextrin adalék és a szenes réteg termikus stabilitását és jelentősen növeli az oxigén index (LOI) értékét (**6. ábra**).[20,21]

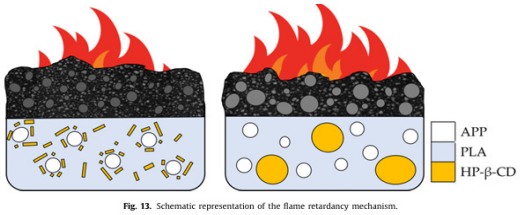


Fig. 13. Schematic representation of the flame retardancy mechanism.

6. ábra. A szálas és a por formában alkalmazott kezeletlen HP-β-CD mechanizmusa[20]

Az alaki tényező a fajlagos felület hatásán kívül más módon is befolyásolhatja a termék tulajdonságait. Az égésgátló hatékonyságot rontó kanóc hatás a természetes szálak – például a cellulóz – alkalmazása esetén gyakran fellépő jelenség. A kanóchatás mértéke elsősorban a nagyobb hosszúságú szálak esetén jelentős. A kezeletlen és a nitrogén és foszfor tartalmú vegyületekkel égésgátolt cellulóz szálakat 15 tömeg% melamin polifoszfát (MPP) alkalmazása mellett vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy a megfelelő szenesedés eléréséhez legalább 10 tömeg% cellulóz tartalomra van szükség a politejsav mátrixú kompozitban. Az égésgátló kezelés a kanóchatást nem mérsékelte, azonban csökkentette az éghető gázok kibocsátását az égés során és fokozta a szenesedést. A kanóc hatás miatt a leghosszabb cellulózt tartalmazó kompozitok 2%-kal kisebb oxigén index (LOI) értékkel rendelkeztek, mint a legrövidebb szálakat tartalmazó kompozitok. A különböző hosszúságú cellulóz mikroszálak vizsgálata során azt tapasztaltuk, hogy a vizsgált méretek közül a közepes hosszúságú szálak alkalmazása eredményezte a leghatékonyabb égésgátló hatást, mivel ezeknél a szenes habréteget erősítő hatás és az égésgátlást mérséklő kanóc effektus optimális arányban fejtették ki a hatásukat.[22]

A természetes szálerősítésű kompozitok esetében az égésgátló kezelés a határfelületi kölcsönhatásokat is befolyásolhatja. Sima szövésű len szövetből és politejsav filmből felépülő, többrétegű biokompozit tulajdonságait vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy a szövet diammónium-polifoszfáttal és karbamiddal való kezelésének, valamint a politejsav ammónium-polifoszfát tartalmának optimalizálása a mechanikai tulajdonságok és az égésgátoltság együttes javulását eredményezheti. A kompozit összetevőinek együttes égésgátlása jelentősen jobb eredményeket adott, mint amikor csupán az erősítő rétegként jelen levő len szövet vagy a PLA mátrix volt égésgátolva. A vártnál jobb eredményeket a mátrixban és az erősítő anyagban is jelen levő foszfátok hatására kialakított erősebb határfelületi kölcsönhatások okozhatták.[23]

3.3. Égésgátló rendszerek módosítása

Az adalékanyagok felületi tulajdonságainak módosítására az egyik leghatékonyabb módszer a mikrokapszulázás, mely során egy külső héj kialakításával változtatjuk meg a határfelületi kölcsönhatásokat.[24]

Ammónium-polifoszfát (APP) égésgátlót szorbit poliglicidil-éter-alapú bioepoxi gyantával mikrokapszulázva az APP betölti a savforrás és a gázképző szerepét, míg a bioepoxi héj szenesedő komponensként van jelen az égésgátló rendszerben, így egyetlen adalékkal bevihető a teljes felhabosodó égésgátló rendszer a polimer mátrixba. A mikrokapszulázott APP-t politejsav mátrixban alkalmazva azt tapasztaljuk, hogy a bioepoxi héj réteg csökkenti a kompozit rendszer vízérzékenységét és fokozza a szenesedő képességét az adalékként csupán APP-t tartalmazó kompozithoz képest.[25] Ez a rendszer a későbbiekben polipropilénben is hatékonynak bizonyult, és adalékok fizikai keverékének használatához viszonyítva, a mikrokapszulázott adalék alkalmazásakor a polipropilén kompozit égési intenzitása csökkent, a szenes maradék mennyisége pedig nőtt. A kedvezőbb tulajdonságok oka az APP mag és a szenesedő héj közötti jó kölcsönhatásoknak köszönhető.[26]

Egy új, potenciálisan megújuló forrásból előállítható poliol komponenssel készült poliuretán héjjal mikrokapszulázott ammónium-polifoszfátot (GS-MCAPP) is előállítottunk. A peremszög mérésnél a mikrokapszulázott részecskék hidrofób karaktert mutattak a kezeletlen részecskékhez viszonyítva, amely hidrofób polimerekben alkalmazva előnyös lehet. A mikrokapszulák hatékonyságát PLA és PP polimerekben vizsgáltuk. Az égés utáni szenes maradékot Raman mikrospektrométerrel is megvizsgáltuk, ahol azt tapasztaltuk, hogy a mikrokapszula hatására a rendezett szenes szerkezet aránya magasabb. SEM felvételeken a szenes réteg keresztmetszetén látható, hogy a mikrokapszulás minta szenes szerkezete vastagabb és robusztusabb, bizonyítva a jobb szenesedést. Ezek az eredmények bizonyítják, hogy a poliuretán héjjal mikrokapszulázott ammónium-polifoszfát megfelelően tudja a szenesedő komponenst beépíteni az égésgátolt rendszerbe, így csökkentve a polimer éghetőségét.[27]

Bár a mikrokapszulázott APP égésgátlók hatékonynak bizonyultak PLA égésgátlásában, a szakirodalomban gyakran alkalmaznak különböző agyagásványokat szinergistaként, melyek elsődleges feladata a polimerre jellemző csepegé-

si hajlam csökkentése. Szisztematikus vizsgálatsorozatot végeztünk az agyagásványok típusa, felületkezelése és koncentrációja hatásának azonosítása érdekében. A montmorillonit és a szepiolit agyagásvány adalék esetében alkalmazott szerves felületkezelés megnövelte a kölcsönhatást a fázisok között a dinamikus mechanikai analízis (DMA) vizsgálatok tanúsága szerint, mégis az égésgátolt minták éghetőségi vizsgálata során eltérő eredményeket kaptunk a két agyagásvány esetében. A lemezszerű montmorillonit vonatkozásában kísérletileg igazoltuk azt a korábban feltételezett mechanizmust miszerint égésgátló hatékonyságát az égés során a polimer felületére migrálva fejti ki. Az elszenesedett védőréteg elemanalízises térképezése során kimutattuk, hogy a montmorillonit felületkezelése – a politejsav mátrixszal megnövekedett kompatibilitása következtében – gátolja a migrációt. A szálszerű szepiolit esetében az organofilizálás megnövelte migrációt a felszínre, amely kimagasló égésgátlást eredményezett a kónikus kaloriméterben meghatározott jellemzők tanúsága szerint.[28]

4. Összefoglalás, új kutatási irányok

Eddigi kutatásaink során számos lehetőséget feltártunk a különböző polimer rendszerek fenntarthatóbbá és biztonságosabbá tételére, azonban a munka még nem ért véget. Terveink között szerepel az újrahasznosított műanyag termékek tulajdonságainak testreszabását lehetővé tevő, szabályozott újrahasznosítási technológiák fejlesztése, továbbá új, többszörös újrafeldolgozhatóságot biztosító RPET-alapú dinamikus térhálós szerkezetek (vitrimerek) fejlesztése.

Célunk továbbá, hogy a környezetbarát és biztonságos anyagok kutatásán keresztül elősegítsük a fosszilis alapú műanyagok és adalékanyagok gyártásának kiváltását megújuló nyersanyagforrások minél nagyobb arányú felhasználásával.

A polimerek égésgátlásának területén további innovatív fejlesztésekre van szükség, amelyek növelik a korszerű (foszfortartalmú) égésgátlók hatékonyságát, miközben megőrzik, vagy akár fokozzák azok környezet- és egészségvédelmi előnyeit.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönik a támogatást a TKP2021-NVA-02, valamint a GINOP_PLUSZ-2.1.1-21-2022-00041 projekteknek, valamint a Bolyai János Kutatási Ösztöndíjnak.

A KDP-IKT-2023-900-I1-00000957/0000003 számú projekt a Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a KDP-2023 pályázati program finanszírozásában valósult meg.

A Doktoranduszi Kiválósági Ösztöndíj Program (DKÖP) által támogatott projekt a Kultúrális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott, valamint a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem támogatása alapján valósult meg.

Hivatkozások

1. Ronkay, F.; Slezák, E.; Gere, D.; Lukács, N.; Gyalai- Korpos, M.; Molnár, D. A.; Bocz, K. Thermoanalytical Approach to Assess Riverine PET Litter and Its Recycling Potential. *Sci. Rep.* **2025**. https://doi.org/10.1038/s41598-025-94925-y
2. Bocz, K.; Ronkay, F.; Decsov, K. E.; Molnár, B.; Marosi, G. Application of low-grade recyclate to enhance reactive toughening of PET. *Polym. Degrad. Stab.* **2021**, *185*, 109505. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109505
3. Ronkay, F.; Molnár, B.; Szabó, E.; Marosi, G.; Bocz, K. Water boosts reactive toughening of PET. *Polym. Degrad. Stab.* **2022**, *203*, 110052 https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110052
4. Slezák, E.; Ronkay, F.; Bocz, K. Development of an engineering material with increased impact strength and heat resistance from recycled PET. *J. Polym. Environ.* **2023**, *31*, 5296-5308. https://doi.org/10.1007/s10924-023-02945-4
5. Ronkay, F.; Gere, D.; Slezák, E.; Szabó, E.; Marosi, G.; Bocz, K. Recycled PET Packaging Materials of Improved Toughness - Importance of Devitrification of the Rigid Amorphous Fraction. *Macrom. Mater. and Eng.* **2025**, *310*, 1-10. https://doi.org/10.1002/mame.202400219
6. Ronkay, F.; Molnár, B.; Szalay, F.; Nagy, D.; Bodzay, B.; Sajó, I. E.; Bocz; K. Development of Flame-Retarded Nanocomposites from Recycled PET Bottles for the Electronics Industry, *Polymers* **2019**, *11*(2), 233. https://doi.org/10.3390/polym11020233
7. Bocz, K.; Ronkay, F.; Vadas, D.; Molnár B.; Gere D.; Czigány, T.; Marosi, G. Flame retardancy of PET foams manufactured from bottle waste. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2023**, *148*, 217-228. https://doi.org/10.1007/s10973-022-11423-3
8. Lukács, N.; Ronkay, F.; Molnár, B.; Marosfői, B.; Bocz, K. Characterisation of flame retarded recycled PET foams produced by batch foaming. *Polym. Test.* **2023**, *124*, 108104. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108104
9. Bocz, K.; Ronkay, F.; Molnár B.; Vadas, D.; Gyürkés, M.; Gere, D.; Marosi, G.; Czigány, T. Recycled PET foaming: Supercritical carbon dioxide assisted extrusion with real-time quality monitoring *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* **2021**, *4*(3), 178-186. https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.03.002
10. Tóth, L.; Slezák, E.; Bocz, K; Ronkay, F. Progress in 3D printing of recycled PET. *Mater. Today. Sustain.* **2024**, *26*, 100757. https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100757
11. Slezák, E.; Ronkay, F.; Réz, D.; Bocz, K. Recyclability of elastomer toughened recycled poly(ethylene terephthalate). *Heliyon* **2024**, *10*, e32096. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e32096
12. Lee, K. Y.; Mooney, D. J. Alginate: Properties and biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*(1), 106–126. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003
13. Chen, W.; Xu, D. Phytic acid and its interactions in food components, health benefits, and applications: A comprehensive review. *Trends Food Sci Technol* **2023**, *141*, 104201. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2023.104201

14. Decsov, K. E.; Cserni, V.; Szolnoki, B.; Krafcsik, O.; Bocz, K. Phosphorus and Silicon Modified Alginate as an Efficient Flame Retardant for Poly(lactic acid). *Macromol. Mater. Eng.* **2024**, *309*(12). https://doi.org/10.1002/mame.202400194
15. Réti, C.; Casetta, M.; Duquesne, S.; Bourbigot, S.; Delobel, R. Flammability properties of intumescent PLA starch and lignin. *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19*, 628–635. https://doi.org/10.1002/pat.1130
16. Schartel, B. Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development? *Materials* **2010**, *3*, 4710–4745. https://doi.org/10.3390/ma3104710
17. Bourbigot, S.; Le Bras, M.; Duquesne, S.; Rochery, M. Recent Advances for Intumescent Polymers. *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, *289*, 499–511. https://doi.org/10.1002/mame.200400007
18. Aljamal, A.; Marosi, G.; Szolnoki, B. The utilisation of phytic acid as a reactive flame retardant in the preparation of a fully waterborne biobased epoxy system. *Fire. Mater.* **2024**, *48*, 508–521. https://doi.org/10.1002/fam.3199
19. Szolnoki, B.; Nguyen Thanh, T.T.; Harakály, G. Eco-friendly Synthesis of Novel Phosphorus Flame Retardants for Multiple Purposes. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* **2023**, *67*, 573–581. https://doi.org/10.3311/PPch.22758
20. Decsov, K.; Takács, V.; Marosi, G.; Bocz, K. Microfibrous cyclodextrin boosts flame retardancy of poly(lactic acid). *Polym. Degrad. Stab.* **2021**, *191*, 109655. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109655
21. Decsov, K.; Ötvös, B.; Marosi, G.; Bocz, K. Microfibrous cyclodextrin boosts flame retardancy of poly(lactic acid) II - phosphorous silane treatment further enhances the effectivity. *Polym. Degrad. Stab.* **2022**, *200*, 109938. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109938
22. Decsov, K.E.; Ötvös, B.; Nguyen Thanh, T. T.; Bocz, K. The Effect of Cellulose Fibre Length on the Efficiency of an Intumescent Flame Retardant System in Poly(lactic acid). *Fire* **2023**, *6*(3), 97. https://doi.org/10.3390/fire6030097
23. Bocz, K.; Szolnoki, B.; Farkas, A.; Verret, E.; Vadas, D.; Decsov, K.; Marosi, G. Optimal distribution of phosphorus compounds in multi-layered natural fabric reinforced biocomposites. *Express Polym Lett* **2020**, 14 (7), 606–618. https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.50
24. Li, R.-M.; Deng, C.; Deng, C.-L.; Dong, L.-P.; Di, H.-W.; Wang, Y.-Z. An efficient method to improve simultaneously the water resistance, flame retardancy and mechanical properties of POE intumescent flame-retardant systems. *RSC Adv.* **2015**, *5*(21), 16328–16339. https://doi.org/10.1039/C4RA15971C
25. Decsov, K.; Bocz, K.; Szolnoki, B.; Bourbigot, S.; Fontaine, G.; Vadas, D.; Marosi, G. Development of Bioepoxy Resin Microencapsulated Ammonium-Polyphosphate for Flame Retardancy of Polylactic Acid. *Molecules* **2019**, *24,* 4123. https://doi.org/10.3390/molecules24224123
26. Nguyen Thanh, T.T.; Decsov, K.E.; Bocz, K.; Marosi, G.; Szolnoki, B. Development of Intumescent Flame Retardant for Polypropylene: Bio-epoxy Resin Microencapsulated Ammonium-polyphosphate. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* **2022**, *66*, 313–324. https://doi.org/10.3311/PPch.19468
27. Nguyen Thanh, T.T.; Yusifov, Z.; Tóth, B.; Bocz, K.; Márton, P.; Hórvölgyi, Z.; Marosi, G.; Szolnoki, B. Preparation and Characterization of Microencapsulated Ammonium Polyphosphate with Polyurethane Shell and Its Flame Retardance in Polypropylene. *Fire* **2024**, *7*, 97. https://doi.org/10.3390/fire7030097
28. Nguyen Thanh, T.T.; Szolnoki, B.; Vadas, D.; Nacsa, M.; Marosi, G.; Bocz, K. Effect of clay minerals on the flame retardancy of polylactic acid/ammonium polyphosphate system. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2023**, *148*, 293-304. https://doi.org/10.1007/s10973-022-11712-x

Research of Sustainable Polymers: Materials Science for the Greener Future

Modern life is unimaginable without polymers, they are present everywhere in our daily lives – our houses, clothing, electronic appliances, vehicles, sports equipment, packaging, and so on. Due to the immense demand, polymers cannot be eliminated from our lives, but we can attempt to use them in a more sustainable way.

In this review, we discuss two possible approaches. The first is the recycling of already produced materials, as the amount of waste continues to grow with the increasing use of plastic. The circular economy model promoted by the European Union places special emphasis on the management of plastic waste and the creation of circular applications of plastics. One method to achieve this is through mechanical recycling, which, even though a cost-effective technology, it is only suitable for processing high-quality waste fractions.

Our research group aims to produce sustainable materials from polyethylene terephthalate (PET) waste fractions of various origins. These materials would not only be re-processable, but they would be suitable for the production of value-added raw materials. The research in the functionalised recyclability of PET covers the whole cycle of recycling, including the development of methods analysing waste materials,[1] through the creation of the technologies that allow for the economical processing of waste fractions,[11] all the way to design functional product characteristics such as heat resistance,[4] impact strength,[3] flame retardancy,[6] mass reduction,[9] thermal insulation,[8] and other advantageous properties.[10]

The second approach is the research of polymer materials derived from renewable sources, with the potential of biodegradability, that can offer a real alternative to the currently used petrol-based plastics in terms of thermal and mechanical performance. These environmentally friendly materials can replace conventional plastics in many industrial applications while reducing environmental pollution and the ecological footprint, also creating opportunities for the development of new biodegradable products. In the case of thermoplastic polymers, polylactic acid (PLA) is one of the most promising materials.

The flame retardancy of biopolymers is a crucial step towards making these materials a competitive alternative to conventional plastics in technical and industrial applications. The biopolymers often have lower heat resistance, and due to their flammable nature, their use is limited under strict fire safety regulations. Therefore, flame retardancy is inevitable. One of the most widely used types of flame retardants is the so-called intumescent system. These systems contain a carbon source (or charring agent), an acid source, and a gas-forming component.

In this flame retardant system, pentaerythritol was often used as the charring component, but nowadays, this petrochemical product is increasingly being replaced by green materials—such as starch, cellulose, or alginates, which was also explored by our research group.[14,15] By surface-treating sodium alginate with a phosphorus-containing silane (PSil), followed by precipitation of the product with calcium ions, a flame-retardant additive can be produced that was effective in enhancing the flame-retardant effect of ammonium polyphosphate (APP).[14] Aside from this, we used cyclodextrins to enhance the flame retardancy of PLA. We analysed its efficiency in powder and microfiber form, and both forms were modified with phosphorus-containing silane (PSil).[20,21] Another method involves APP microencapsulated with materials that are potentially derived from renewable sources, creating an all-in-one intumescent flame retardant system.[25,26,27]

Among acid sources, phosphorus-containing compounds exhibit the highest effectiveness,[16,17]; however, the synthesis methods of most parts apply harmful and toxic reagents, and the formation of byproducts is often inevitable. We successfully prepared two FRs via an addition reaction of phosphorus-pentoxide and alcohols. These molecules can be used as additive FRs after salt formation or as precursors for flame-retardant surface treatments of natural fibres.[19]

The rigidity of the charred foam layer can be further enhanced by the use of silicon compounds, clay minerals[28] or various metal salts, which, during combustion, can form silicates and silicon phosphates, as well as metal oxides and metal carbonates. Since these compounds are stable at very high temperatures, they not only reinforce the structure but also increase the amount of char residue and simultaneously reduce the proportion of flammable material.[14]

In the case of thermosetting plastics, in spite of extensive research, there is still no clear alternative to petroleum-based resins. In our research, building on the advantages of water-based systems, we developed a fully bio-based, flame-retardant epoxy resin using sorbitol polyglycidyl ether and phytic acid, as the latter being beneficial for flame retardancy due to its high phosphorus content.[18]

In our research so far, we have explored numerous possibilities for making various polymer systems more sustainable and safer, but the work is far from over. Our plans include the development of controlled recycling technologies that enable the customisation of properties in recycled plastic products, as well as the creation of new RPET-based dynamic cross-linked structures (vitrimers) that offer multiple recyclability. We also wish to contribute to replacing the production of fossil-based plastics and additives by promoting the use of renewable raw material sources to the greatest extent possible through the research of environmentally friendly and safe materials. In the field of polymer flame retardancy, further innovative developments are needed to enhance the effectiveness of modern (phosphorus-containing) flame retardants while maintaining—or even improving—their environmental and health protection benefits.