

## Biobázisú műanyagok „felturbózása” tőlük idegen tulajdonságokkal

A környezetkímélő biobázisú műanyagoktól elvárják, hogy tulajdonságaik legalább olyan jók legyenek, mint a kőolajalapúaké, de legalábbis elégték ki az egyes iparágak egyre szigorúbb követelményeit. A PLA-t pl. kezdetben elsősorban a csomagolóipar számára ajánlották, mert arra számítottak, hogy könnyű biodegradálhatósága miatt rövid idő alatt lebomlik, és csökkenti a műanyag hulladék mennyiségét. Ma a felhasználók már szívósabb és tartósabb PLA-kat keresnek. A biobázisú műanyagok alaptulajdonsága, hogy könnyen gyulladnak és jól égnek. De csak akkor lesznek piacképesek, ha éghetőségüket drasztikusan csökkentik úgy, hogy emiatt egyéb pozitív tulajdonságaik, pl. mechanikai tulajdonságaik ne változzanak. Az alapanyaggyártók igyekeznek minden követelményt kielégíteni.

*Tárgyszavak: biobázisú műanyagok; PLA; PEBA; WPC; PA; PHA; PHBV; szívósság; éghetőség; égésgátlás; halogénmentes égésgátlók; piaci kilátások.*

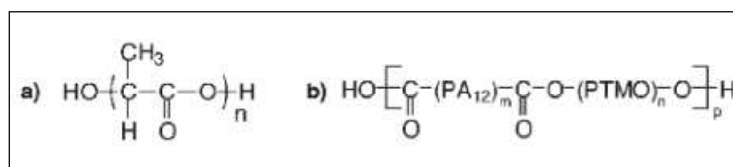
*A biobázisú műanyagok gyártási kapacitása a világon az előrejelzések szerint 2020-ra évi 12 millió tonnára növekszik, ami a 2011-es kapacitás háromszorosa lesz. A felhasználók 2010-ben már húszféle bioműanyag-család között válogathattak, ugyanabban az évben hat további típust kísérleti üzemben (és mennyiségben) gyártottak. Ezeknek a termékeknek a fele a hagyományos kőolajalapú műanyagok biobázisú változata volt, másik fele újfajta műanyag (pl. a PLA), amelyet az elektrotechnikában és az építőiparban speciális célokra alkalmaztak. A biobázisú műanyagoknak természetesen ugyanúgy ki kell elégíteniük az előírásokban, szabványokban előírt követelményeket, mechanikai tulajdonságaik nem lehetnek gyengébbek, mint kőolajalapú változataiké, és alkalmazásuk nem veszélyeztetheti a villamos- és elektronikai ipar termékeinek vagy az építőipari gyártmányok tűzbiztonságát.*

### A felhasználók szívósabb PLA-t szeretnének

A politejsav (PLA), ill. ennek észterei biodegradálható műanyagok, amelyeket keményítőből és cukorból – gyakorlatilag mezőgazdasági termékekből, szerencsés esetben azok hulladékából – állítanak elő. Ezeknek a műanyagoknak viszonylag jó optikai, fizikai, mechanikai és zárótulajdonságai vannak. Elsősorban rövid élettartamú,

egyszer használt csomagolóeszközök, mezőgazdasági fóliák, használati eszközök gyártására ajánlják őket. Feldolgozásuk és alkalmazásuk során gondot okozhat és új alkalmazási területekre bejutásukat korlátozza, hogy törékenyek, hőállóságuk gyenge, lassan kristályosodnak, és termomechanikai tulajdonságaik sem túl jók.

Egy kanadai kutatóintézet (Centre de Technologie Minérale et de Plasturgie, CTMP, Thetford Mines, Quebec) arra vállalkozott, hogy *jobb mechanikai tulajdonságú, szívósabb PLA-t fejlesszen ki*. Ezt részben cellulózszálas erősítéssel, részben elasztomerek hozzákeverésével próbálta elérni. Az utóbbiak egyike egy poli(éter-b-amid) (PEBA) blokk-kopolimer volt, amely poli(tetrametilén-oxid) (PTMO) és poliamid 12 (PA12) szakaszokból épült fel (1. ábra). Az elasztomerből 12 % (m/m)-ot adtak a PLA-hoz, amely nem változtatta meg lényegesen az alappolimer merevségét és húzószilárdságát. A kísérletekben a NatureWorks LLC PLA 2003D típusú polimerjét és az Arkema Pebax 2533 SA 01 típusú PEBA elasztomerjét alkalmazták. A kísérletek egy részében a keverékhez 2% 4,4-metilén-difenil-diizocianátot (MDI) is adagoltak kapcsolóanyagként, amelyet a Sigma Aldrich cégtől szereztek be. Az MDI könnyen reakcióba lép a láncvégi hidroxil- és karboxilcsoportokkal, ezért ettől a PLA és a PEBA közötti jobb összeférhetőséget remélték.



1. ábra A PLA (a) és a PEBA (b) kémiai szerkezete

A következőkben a „P”, „B” és az „M” a PLA-t, PEBA-t és MDI-t képviseli, így pl. a PB<sub>12</sub>M<sub>2</sub> azt jelenti, hogy a keverék 86% PLA-t, 12% PEBA-t és 2% MDI-t tartalmaz. A keverékeket egy irányba forgó kétcsigás extruderen készítették el, a granulátumból próbatesteket fröccsöntöttek. Dinamikus pásztázó kaloriméterrel (DSC) –30 °C és 210 °C között 10 °C/min fűtési sebességgel mérték a keverékek termikus tulajdonságait, emellett vizsgálták a folyási számot, az ütésállóságot, a mechanikai tulajdonságokat, pásztázó elektronmikroszkóppal pedig a morfológiát.

A DSC-vel meghatározott termikus jellemzők (üvegesedési hőmérséklet, T<sub>g</sub>; kristályosodási hőmérséklet, T<sub>c</sub>; olvadási hőmérséklet, T<sub>m</sub>; olvadási entalpia, ΔH<sub>m</sub>; kristályossági fok, X az 1. táblázatban látható. 12% PEBA hozzákeverése a PLA-hoz nem változtatta meg a minta üvegesedési hőmérsékletét, ami arra utal, hogy a PB<sub>12</sub> keverékben a merev fázist változatlanul a tiszta PLA képezi, és a csekély kristályosodási hőmérséklet (valamivel lassúbb kristályosodás) ellenére is az alappolimer felelős a kristályosodásért. Ezzel szemben már 2% MDI hatására az alappolimerhez képest 20 °C-kal növekszik az olvadáspont, és 5%-ra csökken a kristályossági fok.

A 2,16 kg terheléssel 210 °C-on mért folyási számok (MFR értékek) a következők voltak: PLA 8,0±0,3, PB<sub>12</sub> 15,6±0,5, PB<sub>12</sub>M<sub>2</sub> 3,5±0,0 g/10 min. A könnyebben

folyó PEBA hozzákeverése a PLA-hoz a várakozásnak megfelelően majdnem duplájára növelte az MFR értékét, a MDI ezzel szemben térhálós kötések kialakításával merevbbé tette a szerkezetet és csökkentette a folyóképességet.

1. táblázat

A PLA és PEBA-val módosított változatainak DSC-vel meghatározott termikus tulajdonságai

Minta	T <sub>g</sub> , °C	T <sub>c</sub> , °C	T <sub>m</sub> , °C	H <sub>m</sub> , J/g	X, %*
PLA	60	117	151	26	28
PB <sub>12</sub>	60	124	152	27	29
PB <sub>12</sub> M <sub>2</sub>	62	137	154	5	5

\* A második felfűtés-lehűtés görbéjéből számított értékek.

A frissen fröccsöntött PLA próbatestek szinte teljesen amorf szerkezetűek voltak; a DSC-vel végzett első felfűtés-lehűtésből számított kristályossági fokuk 3%-nál kisebb, húzóvizsgálatban mért szakadási nyúlásuk mindössze 5% volt, húzószilárdságuk 66 MPa, és ezek voltak a legmerevőbbek 3574 MPa Young modulusukkal (E). A PB<sub>12</sub> rugalmasabbnak bizonyult; E-értéke kisebb, 2547 MPa, húzófeszültsége 38 MPa volt, szakadási nyúlása viszont jelentősen megnőtt, 45%-ra. A PB<sub>12</sub>M<sub>2</sub> minták meglepően nagy mértékben, 162%-ig nyúltak szakításkor, anélkül, hogy modulusuk (2500 MPa) és húzószilárdságuk (40 MPa) jelentősen eltért volna a PB<sub>12</sub> mintáétól. Ez nyilvánvalóan az elasztomerfázisban bekövetkező térhálósodásnak és a két rosszul keveredő fázis közötti kapcsolóanyagának köszönhető.

Hasonlóan pozitív változást észleltek az ütésállóságban is. A PLA hornyolt próbatesten mért Izod ütésállósága 31, a PB<sub>12</sub>-é 50, a PB<sub>12</sub>M<sub>2</sub>-é 341 J/m, *a tiszta PLA 11-szerese.*

Az ütésállóság sokszorosára növekedése annak köszönhető, hogy az elektronmikroszkópos felvételeken is jól felismerhető gömb alakú részecskék egyenletesen oszlanak el a PLA mátrixban, ahol erőkoncentrátorként működnek, majd mikrorepedések és nyíróhatás formájában oszlatják szét az anyagban az erőt.

A kutatók arra a következtetésre jutottak, hogy ha kis mennyiségben olyan kapcsolóanyagot visznek be keverékeikbe, amely enyhén térhálós szerkezetet hoz létre az alappolimerhez adott elasztomerben, emellett in situ reakciók révén keresztköteket hoz létre az alappolimer és az elasztomer között, *rendkívüli mértékben feljavított, szívs biobázisú PLA-t tudnak előállítani.*

## Csökkentett éghetőségű biobázisú műanyagok

A hagyományos műanyagok égésgátlása már több évtized óta megszokott tevékenység, az égésgátlók gyártása széles iparággá vált, és az ezzel a témával foglalkozók

nagyon sok tapasztalatot szereztek. Felfedezték, hogy egyes halogént (klórt és különösen brómot) tartalmazó vegyületek nagyon jó hatásfokkal mérséklék az éghetőséget. Ha az ilyen vegyületekkel kezelt műanyagok azonban akár külső hőforrás vagy kiterjedt tűz során elégnék, égésgázaikban mérgező komponensek (sósav, hidrogén-bromid és ennél bonyolultabb mérgező vegyületek is) megjelennek, amelyek veszélyeztetik az emberi egészséget és korrodáló hatásuk is károkat okoz. Ezért a halogéntartalmú égésgátlókat fokozatosan ún. halogénmentes égésgátlókkal igyekeznek helyettesíteni. Ezt különösen a villamos. és elektronikus iparban szorgalmazzák, mert egy viszonylag kis kiterjedésű tűz az oltás utáni korrózió miatt is nagy károkat okozhat.

Ha a biobázisú műanyag kémiaiilag azonos kőolajalapú változatával, égésgátlása hasonló módon végezhető, mint az utóbbiaké. A teljesen új típusú műanyagok – pl. a PLA-é vagy a baktériumok közreműködésével előállított poli(hidroxi-alkanoátok) (PHA) – égésgátlása teljesen új feladat. És természetesen ezt a feladatot főképpen halogénmentes égésgátlókkal igyekeznek megoldani.

Ilyen égésgátlók fejlesztésében élen jár a Clariant AG (Muttensz, Svájc), amely a foszfor-, szerves és nitrogéntartalmú égésgátlógyártók szövetségének (pinfa, Phosphorous, Inorganic & Nitrogen Flame Retardants Association) egyik alapítójaként és az Európai Vegyipari Tanács (Cefic, European Chemical Industry Council) tagjaként elkötelezte magát a környezetet kímélő és az egészségre ártalmatlan égésgátlók folyamatos fejlesztése mellett. *Exolit* márkenevű termékeik alkalmasak lehetnek számos biobázisú műanyag éghetőségének mérséklésére, amire a cég néhány konkrét példát is bemutat.

### *Farosttal erősített műanyagok*

A farosttal erősített műanyagokat (WPC, Wood-Plastic-Composites) Európában főképpen (67%) burkolóanyagként használják, a farosttal vagy más növényi rostokkal erősített műanyagok második legnagyobb alkalmazási területe (23%) a gépkocsik belső kiképzése. Az ilyen kompaundokat a növényi rostok révén akkor is a részben biobázisú műanyagok közé lehet sorolni, ha a mátrix kőolajalapú polimer.

A poliolefinalapú WPC-k égésgátlására a cég *Exolit AP 422* jelzésű termékét ajánlja. Ez egy alumínium-polifoszfát, amely töltetlen poliolefinekben is alkalmazható, de jó hatásfokú a növényi szálakkal erősített kompaundokban is, emellett nem gyengíti az anyag fizikai tulajdonságait és feldolgozhatóságát. Ez az égésgátló magas hőmérsékleten vagy lánggal érintkezve fokozza a polimer elszenesedését és felületén nagy széntartalmú és habszerkezetű védőréteget hoz létre, ezáltal hőszigetelőként és oxigénzáróként megvédi a belső rétegeket az égéstől. Kisebb energiájú külső gyújtóforrás esetében az ilyen égésgátlót tartalmazó műanyag „önkioltó” módon viselkedik.

Az építőiparban használt műanyagok éghetőségének megítélésére Európa több országában (hazánkban is) a *DIN 4102* szabvány szerinti vizsgálati eljárást használják, amelyben 190x90 mm-es függőleges lapokat a szabvány előírásai szerint meghatározott ideig meglehetősen nagy energiájú gázlángnak tesznek ki, majd azt vizsgálják, mennyi ideig ég a próbatest a gázláng eloltása után. A 70% farostot és 30% PP-t tar-

talmazó kompaundból készített, égésgátló nélküli próbatestek a gyújtóláng eloltása után 100%-ig elégték. Ha 55% ilyen kompaundhoz 15% *Exolit AP-t* adtak, a próbatestek „önkioltónak” minősültek, azaz kielégítették a DIN 4102 szabvány szerinti B2 éghetőségi fokozat követelményeit, ami által az építésügyi szabályozásban meghatározott épületelemek gyártására engedélyezhetővé váltak.

Az elektrotechnikában az éghetőség jellemzésére az egyik alapvető éghetőségi vizsgálatot az *UL (Underwriters Laboratories) 94* szabvány írja le. Ebben kis méretű (a szabvány európai változata szerint 120 mm hosszú, 10 mm széles, a gyakorlatban 0,2-3 mm közötti vastagságú pálcat Bunsen-lánggal vízszintes és függőleges helyzetben 30 s-ig gyújtanak. Ha a függőleges pálca az első gyújtás után kialszik, újabb 30 másodpercig gyújtják. A gyújtások után mérik a kialvás előtt eltelt időt. V-0 éghetőségi fokozatú a pálca, amelyből 5 parallel méréskor egyetlen pálca sem égett végig a befogásig; az összesen 10 gyújtás után egyetlen utánégés sem volt 10 s-nál hosszabb, az összesített égési idők nem haladták meg az 50 s-ot, az izzás pedig a 30 s-ot; égés közben a próbatestből nem hullottak le égő cseppek (és nem gyújtották meg a pálca alá helyezett vattát). A V-1 éghetőségi fokozat követelményei: a próbatest nem ég végig; gyújtások után max. 30 s égés, 10 gyújtás után összesítve max. 250 s égés; max. 60 s izzás; nem gyullad meg a vatta. V-2 éghetőségi fokozat követelményei: azonosak a V-1-ével, de néhány gyújtás után meggyulladhat a vatta, viszont a vízszintes pálca nem ég végig a befogásig. A HB fokozat követelményei: a 3 mm vastag pálcan kijelölt két jel között mért égési sebesség  $\leq 38,1$  mm/s; a 3 mm-nél vékonyabb pálcákon kijelölt két jel között az éghetőség sebessége  $\leq 63,5$  mm/s; egyetlen pálcan sem terjed ki az égés a második jelig, de a próbatest V0, V1, V2 fokozat követelményei szerint nem minősíthető. Ha a pálca vízszintesen végig ég, HB követelményei szerint sem minősíthető.

Egy elektrotechnika számára ajánlott, 60% farosttal töltött WPC UL 94 szabvány szerinti éghetőségi fokozatait vizsgálták égésgátló nélkül és különböző mennyiségű *Exolit AP 422* hozzákeverése után. A 2. táblázatból látható, hogy már 10% égésgátlóval kielégíthetők a V-0 fokozat követelményei.

2. táblázat

Egy 60% farostot tartalmazó PP UL 94 szabvány szerinti éghetőségi fokozata  
égésgátló nélkül és *Exolit AP 422* égésgátlóval

Jellemző	Égésgátló nélkül	5% AP 422-vel	10% AP 422-vel	15% AP 422-vel
Égési idő 1. gyújtás után	>150 s	>150 s	1 s	1 s
Égési idő 2. gyújtás után	–	–	2 s	1 s
Éghetőségi fokozat	nem minősíthető	nem minősíthető	V-0	V-0

## Politejsavak

A PLA-ból is lehet csökkentett éghetőségű műanyagokat készíteni, amely iránt elsősorban az elektromos- és az elektronikus ipar érdeklődik. Egy cég laptopjainak fedelét PLA és PC keverék csökkentett éghetőségű változatából készíti. Hasonló polimerkeverékeket más irodagépekhez is alkalmaznak.

Egy francia műanyagkutató intézet, a *Studie des Untié Matériaux et Transformations* (Umet, Lille) töltetlen és különböző töltőanyagokat tartalmazó PLA éghetőségét vizsgálta közelebbről meg nem nevezett APP típusú égésgátló hozzáadásával. Az éghetőséget a keverékekből készített próbatesteken mért oxigénindexszel és az *UL 94* szabvány szerint meghatározott éghetőségi fokozattal jellemezte. (Az oxigénindex vagy LOI – limited oxygen index – egy üvegszobában alulról felfelé áramló oxigén-nitrogén gázelegynek az a legalacsonyabb százalékos oxigénkoncentrációja, amelyben a felülről meggyújtott próbatest a gázáram ellenében végig tud égni. Hazai szabványa *MSZ ISO 4589*). A sem töltőanyagot, sem égésgátlót nem tartalmazó, 100%-os PLA oxigénindexe 21% (azaz szabad levegőn könnyen ég), *UL 94* szabvány szerint nem minősíthető. A 70% PLA-ból és 30% APP-ből készített keverék LOI értéke 37%, *UL 94* szerinti éghetőségi fokozata V-2 volt. A 60% PLA-t, 30% APP-t és 10% töltőanyagot (lignint, kukoricakeményítőt vagy burgonya-keményítőt) tartalmazó mintákon ugyanilyen sorrendben 32, 47 vagy 44% oxigénindexet mértek, de mindhárom minta kielégítette a V-0 éghetőségi fokozat követelményeit. Ún. kónuszos kalóriaméterben *ISO 5660* szabvány szerint mérték a minták égés közbeni hőfelszabadulását is. Az erre szolgáló berendezésben a hőfejlést az idő függvényében veszik fel és a görbe csúcsértékének (PHRR, peak of heat release), ill. a kapott görbe alatti területből kiszámított teljes hőfelszabadulásnak (THR, total heat release) 1 m<sup>2</sup>-re vetített értékével jellemzik. A töltőanyagokat tartalmazó minták magasabb oxigénindexe mellett ezek égése alacsonyabb hőfejléssel is járt.

## Poliamidok

A magasabb hőmérsékletű környezetben alkalmazott polimerek égésgátlására a foszfináttípusú égésgátlók váltak be. Ilyenek a Clariant *Exolit OP* jelzésű gyártmányai, amelyek a dietil-foszfinsav alumíniumsói (DEPAL). Ezt az égésgátlót az Evonik Industries AG (Essen) egy speciális poliamidjában (PA10T) vagy inkább poliftálamidjában próbálták ki, amelynek monomerje nagyobb részben növényi alapanyagból készül. Valamennyi minta 30% üvegszálat tartalmazott. Az éghetőséget különböző vastagságú próbatesteken, *UL 94* szabvány szerint minősítették. Égésgátló nélkül a PA10T GF30-ból (*Vestamid HT plus M<sub>3033</sub>*) (1. minta) készített 0,4 és 0,8 mm-es pálcák nem voltak minősíthetőek, az 1,6 mm vastag pálcák kielégítették a HB éghetőségi fokozat követelményeit. Egy másik PA10 GF30-hoz (*Vestamid HT plus M<sub>3000</sub>*) *Exolit OP 1400* (2. minta), ill. *Exolit OP 1230* (3. minta) égésgátlót adtak. A mennyiségről nincs információ. A 2. minta 0,4 mm vastagságú próbatestje V-0, a 3. mintáé V-1 éghetőségi fokozatot ért el. A 0,8 mm vastag pálcák mindkét esetben V-1 fokoza-

túak voltak. Az 1,6 mm vastag pálcák közül a 2. ugyancsak elérte a V-1 fokozatot, de a 3. nem volt minősíthető. Az égésgátló nem befolyásolta, egyes esetekben inkább javította a mechanikai tulajdonságokat. A szakítószilárdság az 1.–2.–3. minta sorrendjében 170, 154, 147 MPa, a szakadási nyúlás 2,4, 2,4, 2,3%, a húzómodulus 9400, 11300, 12650 MPa, a Charpy ütésállóság hornyolatlan próbatesten 56, 66, 64 kJ/m<sup>2</sup>, hornyolt próbatesten 6, 8,7, 8,2 kJ/m<sup>2</sup> volt.

Egy másik biobázisú poliamid a DSM (Sittard, Hollandia *EcoPaXX* márkanévű PA410 terméke, amelynek 30% üvegszálat tartalmazó változatához ugyancsak két különböző égésgátlót adtak: *Exolit OP 1240 (AlPi)*-t és ennek vas-oxidval kiegészített változatát, (AlPi/Fe)-t. Az égésgátló nélküli polimerből készített 0,8 és 1,6 mm vastag pálca éghetősége az *UL 94* szabvány szerint nem volt minősíthető; az első égésgátló keverék 0,8 mm vastag pálcája V-1, az 1,6 mm vastag pálca V-0; a második keverékből készített 0,8 és 1,6 mm vastag pálca egyformán V-1 éghetőségi fokozatot ért el.

### *Poli(hidroxi-alkanoátok)*

A növényi hulladékból mikroorganizmusok közreműködésével előállítható poli(3-hidroxi-butirát)/poli(3-hidroxi-valeriát) (PHBV) kopolimer a biológiai úton lebontható poli(hidroxi-alkanoátok) egyik tagja, amelyek alternatívái lehetnek a kőolajalapú szintetikus polimereknek. Ezek hátránya a viszonylag alacsony hőállóság. A berlini anyagkutató és -vizsgáló intézetben (BAM, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung) végzett kutatások szerint egy kétkomponenses égésgátló rendszerrel – *Exolit OP 1240-nel (AlPi) és vas-oxiddal* – a PHBV oxigénindexét viszonylag erősen meg lehet emelni és hőfejlesztését erősen lehet mérsékelni. A kónuszos kaloriméterben mért PHRR érték ( $\pm 50$  kW/m<sup>2</sup> szórással) az égésgátló nélküli PHBV mérésekor 1671, a PHBV/Fe minta mérésekor 1057 (-40%), a PHBV/AlPi/Fe keverék vizsgálatakor 1146 (-30%) kW/m<sup>2</sup>, a THR érték ( $\pm 1$  MJ/m<sup>2</sup> szórással) ugyanebben a sorrendben 73, 67, 71 MJ/m<sup>2</sup> volt. FTIR (Fourier-Transform-infrasppekroszkópia) elemzéssel kimutatták, hogy ha az *Exolit 1240* mellett vas-oxidot is adagolnak a polimerhez, annak felületén fokozódik a szenesedés, ami védőréteget képez a polimer éghető belső rétegei és a külső gyújtóforrás között.

### *A halogénmentes égésgátló kompaundok piaci kilátásai*

A halogénmentes égésgátlókról sok szó esik, az ezekkel megcélzott villamos- és elektronikai iparban azonban még sokan használják a halogéntartalmú változatokat, bár kétségtelenül növekszik a halogénmentesek iránti igény is. Az Eurostar Engineering Plastics (Fosses, Franciaország) választékában már vannak a Clariant cég *Exolit AP* termékeivel égésgátló halogénmentes kompaundok. A DSM 70%-ban biobázisú *EcoPaXX* jelű, 100%-ban CO<sub>2</sub>-semleges kompaundjai is halogén nélkül érik el a V-0 éghetőségi fokozatot. Az Ems-Chemie AG (Domat-Ems, Svájc) „zöld vonal” programja keretében ugyancsak széles választékban kínál biobázisú poliamidokat, amelyeket részben vagy egészben megújuló forrásból gyártanak; ezek között két V-0

éghetőségi fokozatú biobázisú, halogénmentes PA is van. Az ezen a területen elért eredmények várhatóan újabb vállalatokat is hasonló termékek kifejlesztésére fognak ösztönözni, és a választék belátható időn belül jelentősen bővülni fog.

Összeállította: Pál Károlyné

Vuillaume, P.Y.; Zang, C-J.: Creating super-tough, bio-based polylactid acid materials = *Plastics Engineering*, 73. k. 2. sz. 2017. p. 24–27.

Rakotamalala, M; Schlosser. E.; Hörold, S.: Biobasiert und flammwidrig? = *Kunststoffe*, 105. k. 1. sz. 2015. p. 63–66.