



Budapesti Műszaki és Gazdaság Tudományi Egyetem
Szerves Kémiai és Technológiai Tanszék

KEMÉNYÍTŐ ALAPÚ BIOKOMPOZITOK ÉGÉSGÁTLÁSI LEHETŐSÉGEINEK VIZSGÁLATA

TDK dolgozat

Készítette:

Szabó Lujza
Környezetmérnök MSc

Témavezető:

Dr. Marosi György
Egyetemi tanár
Szerves Kémiai és Technológiai
Tanszék

Konzulens:

Bordácsné Bocz Katalin
PhD hallgató
Szerves Kémiai és Technológiai
Tanszék

2013

TARTALOMJEGYZÉK

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	4
1. BEVEZETÉS	5
2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	7
2.1. Termoplasztikus keményítő kompozitok	7
2.1.1. Biodegradálható kompozitok és jelentőségük	7
2.1.2. Termoplasztikus keményítő	8
2.1.3. Természetes szálerősítéses termoplasztikus keményítő kompozitok.....	10
2.2. Égésgátolt termoplasztikus keményítő kompozitok.....	12
2.2.1. Műanyagok égésgátlási lehetőségei	12
2.2.2. Égésgátolt termoplasztikus keményítő	14
2.2.3. Égésgátolt természetes szálak.....	15
2.3. Szakirodalmi előzmények értékelése	16
3. KÍSÉRLETEK SORÁN FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK	17
3.1. Felhasznált anyagok	17
3.2. Mintakészítés	17
3.2.1. Bekeverés	17
3.2.2. Préselés	18
3.2.3. Kompozitok gyártása	18
3.3. Vizsgálati módszerek	19
3.3.1. Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiai vizsgálat (FTIR)	19
3.3.2. React™ FTIR vizsgálat.....	19
3.3.3. Tömegspektroszkópia (MS)	20
3.3.4. Mágneses magrezonancia vizsgálat (³¹ P NMR)	20
3.3.5. Biodegradálhatósági vizsgálatok	20
3.3.6. Lézerpirolízis (LP)-FTIR termikus degradáció vizsgálat (LP-FTIR).....	20
3.3.7. Páztázó elektronmikroszkópos vizsgálat (SEM)	21
3.3.8. Termogravimetriás vizsgálat (TG).....	21
3.3.9. Mass Loss kaloriméteres vizsgálat (MLC)	22
3.3.10. UL-94 szabványos éghetőségi vizsgálat.....	22
3.3.11. Oxigén index mérés (LOI)	25
3.3.12. Szakító vizsgálat.....	25
3.3.13. Hajlító vizsgálat	27
4. VIZSGÁLATI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELESÜK	28
4.1. Égésgátló hatású adalékok előállítása.....	28
4.1.1. Glicerín-foszfát előállítása	28
4.1.2. Égésgátló szálkezelés.....	29
4.2. Égésgátolt termoplasztikus keményítő vizsgálata	30
4.2.1. Glicerín foszfát szintézis React™ FTIR vizsgálata	30
4.2.2. Előállított glicerín-foszfát ³¹ P NMR és tömegspektroszkópiai analízise	31
4.2.3. Glicerín-foszfát lágyító hatásának vizsgálata.....	31
4.2.4. Glicerín-foszfáttal lágyított keményítő termogravimetriai vizsgálata	33
4.2.5. Glicerín-foszfáttal lágyított keményítő termikus degradációs vizsgálata.....	34
4.2.6. Foszfortartalmú termoplasztikus keményítő biodegradálhatósági vizsgálata	36
4.3. Szálvizsgálatok.....	37
4.3.1. Égésgátolt szálak IR spektroszkópiás vizsgálata	37
4.3.2. Égésgátolt szálak vizsgálata elektronmikroszkóppal	38

4.3.3.	Égészártott szálak termogravimetriás vizsgálata	39
4.3.4.	Égészártott szálak Cone kaloriméteres vizsgálata	39
4.4.	Kompozit vizsgálatok	41
4.4.1.	Kompozitok UL-94-es vizsgálata.....	41
4.4.2.	Kompozitok Oxigénindexének mérése	42
4.4.3.	Kompozitok Cone kaloriméteres vizsgálata	42
4.4.4.	Kompozitok szakító vizsgálata	46
4.4.5.	Kompozitok hajlító vizsgálata	47
5.	ÖSSZEFOGLALÁS	50
6.	IRODALOMJEGYZÉK	52

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni a Szerves Kémia és Technológia Tanszéknek, hogy lehetőséget biztosítottak számomra a TDK dolgozatom megírásához. Köszönöm a Polimertechnika Tanszéknek és a Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszéknek, amiért munkám során használhattam berendezéseiket.

Külön köszönetet mondanék Dr. Zimonyi Emesének, aki észrevételeivel és tanácsaival segítette munkámat, Vertetics Zoltánnak a mintakészítésnél nyújtott segítségével, és Igricz Tamásnak, aki a berendezések használatával kapcsolatban adott nélkülözhetetlen tanácsokat.

Szeretnék köszönetet mondani Szolnoki Beátának és Harakály Györgynek a glicerinfoszfát előállításában nyújtott áldozatos munkájukért, továbbá Renkecz Tibornak a tömegspektrometriai vizsgálatokért.

1. Bevezetés

A kőolaj alapú műanyagipari termékek világszerte növekvő mértékű használata számos környezetvédelmi és fenntarthatósági problémát vet fel, ezért a megújuló alapanyagokból készülő és biodegradálható polimerek iránti igény napról napra fokozódik. Biodegradálható polimerek használatával mérsékelhető a fosszilis erőforrások használata, csökkenthető az üvegházhatású gázok kibocsátása és egyúttal megoldást jelenthetnek az egyre fokozódó műanyag hulladék elhelyezési és kezelési problémákra. Mindezen előnyök miatt egyes előrejelzések szerint a biodegradálható műanyagok iránti kereslet 2015-re akár a háromszorosára is nőhet a 2010-es évhez képest¹. Ebben a keresletnövekedésben széles alapanyag választékuknak és azok alacsony árának köszönhetően jelentős szerepet játszanak a keményítő alapú biopolimerek, pl. a termoplasztikus keményítő (TPS).

Ahhoz, hogy a napjainkban elsősorban csomagolóanyagként felhasznált biopolimerek (pl. termoplasztikus keményítő, politejsav, polihidroxialkanoát, polikaprolakton, stb.) a közeljövőben akár olyan műszaki alkalmazási területeken is kiválthassák a hagyományos petrokémiai bázisú termékeket, mint a gépjármű- vagy az építőipar, mechanikai tulajdonságainak javítása elengedhetetlen. A biopolimerek erősítését elsősorban a végső kompozit környezetbarát jellegének megtartása mellett (pl. növényi rostokkal) célszerű végrehajtani. A természetben nagy mennyiségben hozzáférhető (azaz megújuló, alacsony árú és biológiailag lebomló), kis sűrűségű, ugyanakkor kiváló mechanikai tulajdonságokkal jellemezhető lignocellulóz alapú növényi rostok valós, környezetbarát alternatívát jelentenek a hagyományosan alkalmazott, mesterséges erősítő szálakkal (pl. szénszál, üvegszál) szemben. A téma aktualitását tükrözi, hogy a szakirodalomban évről-évre növekvő mennyiségű közlemény jelenik meg különböző típusú természetes szálakkal erősített TPS kompozitok fejlesztéséről².

Az elmúlt évek szigorodó európai uniós normáinak köszönhetően a hatékonysági, gazdaságossági és környezetvédelmi megfontolások mellett a biztonságtechnika is egyre hangsúlyosabb szerepet kap. Ennek egyik következménye, hogy egyre bővül azoknak az ipari alkalmazásoknak a köre, amelyeknél alapvető követelmény a termékek csökkentett éghetősége, esetleg teljes égésgátoltsága. Kémiai szerkezetükből adódóan a TPS kompozitok alapanyagai, a poliszacharidok azonban a könnyen gyulladó anyagok közé tartoznak, és lángterjedésük is gyors, így növekvő alkalmazásuk fokozódó veszélyforrást jelent. A keményítő alapú biokompozitok hatékony égésgátlásának megvalósítása ezért mindenképp kiemelten fontos és aktuális feladat.

Dolgozatom célja olyan természetes szál erősítésű biokompozit kifejlesztése, amely valós alternatívája lehet egyes, jelenleg széles körben alkalmazott, fosszilis eredetű és nehezen

újrahasznosítható jármű- illetve építőipari szerkezeti anyagoknak. A cél érdekében irodalomkutatást végeztem a biodegradálható polimerek (elsősorban TPS) illetve kompozitjaik területén. Az égésgátló adalékok szakirodalmának részletes áttanulmányozása után a felmerült lehetséges égésgátlók közül a halogénmentes, foszfortartalmú vegyületek alkalmazása mellett köteleztem el magam.

Keményítő lágyításához a legáltalánosabban használt vegyületek a víz és a glicerín, de számos egyéb kis molekulatömegű poliolt (pl. glikol, xilitol, mannit, szorbit, stb.) is sikerrel alkalmaztak már a szakirodalomban. Ugyanakkor valamilyen funkcióval rendelkező heteroatomot (pl. égésgátló hatású foszfor atomot) tartalmazó poliolt - mint funkcionális lágyító adalék - alkalmazása termoplasztikus keményítő előállításához, a szakirodalom ismeretében alapvetően új ötletnek tűnt. Kísérleti munkám során laboratóriumi körülmények között glicerín-foszfátot állítottam elő, amelyet kukoricakeményítőben alkalmazva várakozásaim szerint a lágyító funkció mellett égésgátló hatást is kifejtet. Vizsgáltam, hogy az előállított foszfortartalmú poliolt hatására hogyan változnak meg a lágyított keményítő termikus-, reológiai-, degradációs-, mechanikai- és éghetőségi tulajdonságai egy hagyományos, glicerinnel lágyított keményítőhöz képest.

Az új típusú, égésgátolt TPS mátrix anyagot vágott lenszákkal erősítettem. A természetesszal-erősítéses kompozitok égésgátoltságát az erősítő lenszálak felületének szintén foszfortartalmú vegyületekkel történő kezelésével kívántam fokozni. Az erősítésre felhasznált kezeletlen, ill. felületkezelt lenszákat spektroszkópiai és termikus analitikai módszerekkel vizsgáltam. Az előállított biokompozitok mechanikai és éghetőségi tulajdonságait szabványos módszerekkel széleskörűen jellemeztem. Dolgozatom végén a kifejlesztett teljes mértékben biodegradálható, égésgátolt kompozitok alkalmazási illetve továbbfejlesztési lehetőségeit vetítem előre.

2. Szakirodalmi áttekintés

2.1. Termoplasztikus keményítő kompozitok

2.1.1. Biodegradálható kompozitok és jelentőségük

A kompozit olyan anyagtársítás, amelynek alkotói eltérő kémiai, és fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek, és a társítás eredményeként a keletkezett anyag merevebb és mechanikailag ellenállóbb lesz. Polimer kompozitokat, elsősorban üveg- vagy szénszállal erősített epoxi vagy poliuretán anyagtársításokat, már az 1900-as évek elejétől előállítottak, amelyeket az autóipartól kezdve, a játékipar és az orvostechika területén is széleskörűen alkalmaztak³.

A szálerősítéses polimer kompozitok legnagyobb hátránya, hogy a jó mechanikai tulajdonságokhoz elengedhetetlen, hogy a kompozitot alkotó szál és mátrixanyag között szoros kapcsolat (általában adhézió) alakuljon ki, amelynek következtében újrahasznosításuk különösen nehéz és gazdaságtalan. Mára ezen kompozitok többsége nem tud eleget tenni a szigorodó környezetvédelmi szabályoknak, illetve láthatóvá vált, hogy a nagy mennyiségű műanyag hulladék kezelése, beleértve a biztonságos elhelyezést, a fenntartható fejlődés szem előtt tartása mellett nehezen megoldható.

Számos kutatás kezdett foglalkozni természetes szálakkal erősített tömegpolimer (PP, PE, PA, PET, stb.) kompozitokkal, de mivel ezek sem teljes mértékben lebomlóak, így szintén nem egyeztethetőek össze minden tekintetben az egyre szigorodó környezetvédelmi elvárásokkal. Emellett nagy szerepet játszik, hogy növekszik a köölajár, így új alapanyag után kellett néznie a műanyagkutatásnak: 1980-as években megjelentek az első biokompozitok.

A biokompozitok olyan anyagtársítások, amelyek mátrixanyaga valamely biológiailag lebomló polimer, erősítő anyaga általában valamilyen természetes szál. Mivel mindkét komponens biológiailag lebomló, így várhatóan a kompozit is az lesz.

A biodegradáció egy enzimatis és/vagy kémiai bomlás, amely élő szervezetek vagy azok kiválasztási termékeinek segítségével zajlik le. Figyelembe kell venni a folyamat során ható abiotikus tényezőket is, mint például a fotodegradáció, hidrolízis és oxidáció⁴. Ahhoz, hogy egy polimert biodegradálhatónak nyilvánítsanak a következő szempontrendszernek kell megfelelnie: a biológiai lebomlás sebessége, hasonló kell, hogy legyen a már ismert biodegradálható anyagokéhoz, szemmel észlelhetetlen részekre kell, hogy bomoljon, és eközben nem keletkezhethet toxikus vagy perzisztens anyag^{5,6,7}.

A biológiailag lebomló műanyagokat a következő osztályokba sorolhatjuk⁸:

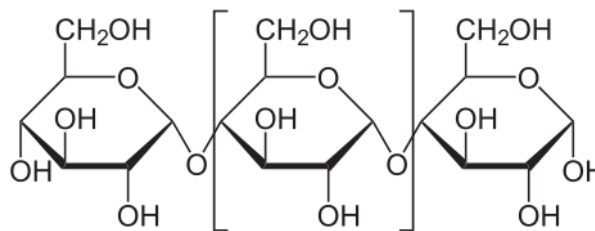
- a biomasszából származó polimerek pl.: keményítő
- mikroorganizmusok által termelt polimerek pl.: polihidroxibutirát
- biotechnológiai úton előállított polimerek pl.: politejsav
- petrokémiai alapanyagokból előállított polimerek pl.: polikaprolaktám

Biopolimereket ma már egyre nagyobb mennyiségben alkalmaznak az orvostudományban pl.: sebészeti varrócérna, bőrpótló, implantátumok, de nagy százalékban használják még a mezőgazdaságban, csomagolóiparban, illetve elektronikai eszközöket állítanak elő belőlük. Bár ezen biodegradálható polimerek alapanyaga általában a természetben nagy mennyiségben hozzáférhető, s egyúttal megoldást jelenthetnek a hulladékproblémára, feldolgozásuk ma még sokszor körülményes, illetve a késztermékek tulajdonságai (szakítószilárdságuk, állékonyságuk, hőállóságuk stb.) gyakran elmaradnak a tömegműanyagokétól.

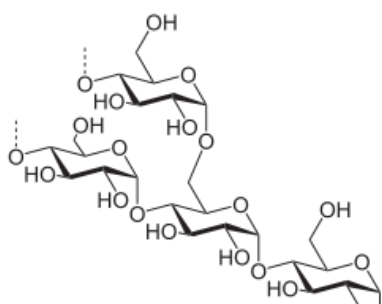
2.1.2. Termoplasztikus keményítő

A keményítő a növényekben keletkezik, a fotoszintézis eredménye. Kémiai összetételét tekintve α -D-glükóz molekulákból áll, de összetétele nem egységes. Kétféle szerkezetű poliszacharidból épül fel, az amilózból és az amilopektinből.

Az amilóz (1. ábra) 100-2500 glükózból állhat 1. 4. összekapcsolódással, relatív molekulatömege elérheti a 400.000-et is. Az így képződő makromolekula nem elágazó, a glükóz molekulák térbeli helyzete miatt felcsavarodik.



1. ábra Amilóz szerkezet



2. ábra Amilopektin szerkezete

Az amilopektin (2. ábra) 20-25 molekulagyorsból áll, így relatív molekulatömege kisebb, mint az amilóz relatív molekulatömegének a tizede. A makromolekula elágazó láncú, mert időközönként a cukormolekula 6. szénatomján lévő -OH csoport is reagál egy másik szőlőcukor 1. szénatomján lévő hidroxilcsoporttal. Ez az összetevő felelős a keményítő kristályos tulajdonságaiért.

Az egyes növényekben az amilóz/amilopektin arány változó⁹. A keményítő elsődleges forrása a kukorica és a burgonya mellett a rizs és a búza. Ma a keményítő a világpiacon előforduló egyik legalacsonyabb árú, biológiailag lebomló műanyagipari alapanyag.

A keményítő olvadáspontjánál és üvegesedési hőmérsékleténél alacsonyabb hőmérsékleten bomlik, de megfelelő lágyítószer alkalmazásával az olvadási hőmérséklet a degradációs hőmérséklet alá csökkenthető. Erre alkalmas lehet néhány az egy- és többértékű hidroxil vegyületek közül például a víz és az alkoholok. Fontos szempont a lágyítószer választásánál, hogy a feldolgozási hőmérsékleten annak gőznyomása ne haladja meg az 1 bar-t, mert akkor a keverék felhabosodhat és a kapott anyag mechanikai tulajdonságai jelentősen leromlanak. A legelterjedtebben használt lágyítószer a glicerín. Kutatások azt mutatják, hogy a keményítő glicerinnel történő megfelelő lágyításához az optimális glicerín/keményítő arány 3:7^{10,11}. A lágyító hatás ezen kívül befolyásolható az alkalmazott hőmérséklet és a fellépő nyíróerők változtatásával¹².

A keményítő lágyítását számos kutatócsoport vizsgálja, és állnak elő újabb és újabb, a TPS tulajdonságait javító eljárásokkal.

Krogars és társai¹³ TPS filmeket vizsgáltak, kutatásuk arra irányult, hogy csökkentsék a TPS gyors öregedését. A TPS öregedésének nevezzük azt a folyamatot, amikor a lágyítás hatására kialakult amorf szerkezet elkezd visszaalakulni kristályossá, a szomszédos amilózláncok között hidrogén-kötések alakulnak ki, amelynek következtében az anyag jelentősen veszít mechanikai teherbírásából, szintén korlátozva ezáltal a használhatóságát. Azt találták, hogy a glicerín/szorbit 1:1 arányú elegyét lágyítóként alkalmazva megakadályozható az újrakristályosodás.

Zhang, és Han¹⁴ borsó keményítón vizsgálták, hogy különböző lágyítószerek alkalmazása mellett: monoszacharidok (fruktóz, glükóz, mannóz, galaktóz; poliolok: glicerín, szorbit, etilén-glikol és mannit) hogyan változik a TPS film nedvességtartalma, szakítószilárdsága, rugalmassági modulusa, hajlítósilárdsága, húzószilárdsága, vízgőz áteresztőképessége és átlátszósága. Kutatásaik azt mutatták, hogy bár az elterjedt fűtési beállítások mellett (10 percig 120°-150°C-on) a monoszacharidok által lágyított TPS-ben keményítő szemcsék maradtak, ezek vízállósága meghaladta mind a glicerín, mind a szorbittal lágyított keményítő filmét. Mechanikai ellenállóképességük nagyjából megegyezett a poliolokkal lágyított keményítő filmekével, amelyet a szerkezeti összeférhetőséggel magyaráztak.

Jelenleg a termoplasztikus keményítő a legtöbb ipari területen még nem tudja kiváltani a hagyományos műanyagokat. Leginkább élelmiszeripari csomagolóanyagként vagy fóliaként alkalmazzák, amelyre már Magyarországon is találunk példát (*Greenpackaging*)¹⁵. Bár a

termoplasztikus keményítőt a tömegműanyagokhoz hasonlóan lehet feldolgozni, de érzékenysége a pártartalomra, valamint gyenge mechanikai tulajdonságai még számos felhasználásra alkalmatlanná teszik. Ezt áthidalandó a kutatási trendek különböző TPS alapú kompozitok felé mutatnak.

2.1.3. Természetes szálerősítéses termoplasztikus keményítő kompozitok

A polimerek mechanikai tulajdonságainak javítása érdekében szálerősítést szoktak alkalmazni, erre alkalmas anyag az üvegszál, a szénszál vagy akár az azbeszt. A napjainkban egyre fontosabbá váló fenntartható termelés miatt az erősítő anyagok esetében azonban már nem elég, hogy megfelelő mechanikai tulajdonságokat biztosítanak, környezetbarátnak is kell lenniük. A természetben nagy mennyiségben hozzáférhető, lignocellulóz alapú szálak kiváló szilárdságuk mellett kis sűrűségük és alacsony áruk miatt a hagyományos mesterséges szálak „zöld”, ugyanakkor gazdaságos alternatíváját jelentik¹⁶. Ennek megfelelően egyre több kutatócsoport foglalkozik természetes szálakkal erősített kompozitokkal.

A természetes szálakat három csoportra osztjuk: növényi, állati és ásványi eredetű szálak. A műanyagiparban legelterjedtebb a növényi eredetű természetes szálak alkalmazása. Találunk példát len, kender, juta, szizál, kenaf, kókuszrost és banánrost alkalmazására is.

A len az egyik legrégebb óta termesztett rosnövény, régóta használják a textiliparban, de a műszaki kompozitok előállításában is egyre nagyobb szerepet kap. A technológiai felhasználású lenszálakat a szárból nyerik. A len más természetes szálakkal összehasonlítva kiemelkedő tulajdonságokkal rendelkezik. Magas a pektin-, de alacsony a lignin tartalma, ennek köszönhetően hajlékony. Jól fonható, nagy szakítószilárdságú és kiemelkedő a nyúlása¹⁷.

A lenrost kiváló tulajdonságait ma már nem csak a kutatók ismerik el, az iparban is találunk példát az alkalmazására: A *Cannon Tecnos* cég (Milánó, Olaszország) lenrosttal erősített PP lemezeket állít elő, amelyeket üvegpaplannal erősített PP helyettesítésére ajánl gépkocsik belső terének kialakításához. Első ipari alkalmazása egy hatrészes csomagtartóbélés. Maga a lemez szendvicsszerkezetű, a PP magot két oldalán lenrosttal erősített réteg fedi¹⁸.

Devi és társai¹⁹ poliészter és ananász levélrost társításával állítottak elő kompozitokat, amelyeknek vizsgálták a mechanikai tulajdonságait. Azt találták, hogy a 30 m/m%-ban a mátrixhoz adott 30 mm hosszú szál biztosítja a legjobb mechanikai tulajdonságokat: rugalmassági modulusa 2290 MPa, szakító szilárdsága pedig 52,9 MPa-nak adódott.

Nishino és munkatársai²⁰ kenafból és politejsavból hoztak létre biokompozitot. Vizsgálataik azt mutatják, hogy a kiváló mechanikai tulajdonságok biztosítása mellett az alkalmazott szálak nem csökkentették a kompozit biodegradálhatóságát.

Lu és kutatótársai²¹ szizal-kenderből állítottak elő önerősítéses kompozitot. A növényből benzilezési eljárással termoplasztikus anyagot hoztak létre, ez lett a mátrixanyag, míg szálakat is képeztek a növény rostjaiból, amelyet erősítőanyagként használtak fel. Ezek társításával hozták létre a biokompozitot. A különböző mennyiségben benzilezett szál tartalmú kompozitok mechanikai tulajdonságai növekedtek, szorpciós képességük csökkent, de enzimatis le bomlás hatására történő tömegcsökkenése jelentősen romlott a szál mennyiségének növekedésével. A talajban biodegradálódó próbatestek tömegcsökkenése is fordítottan arányos volt a benzilezett szál tartalommal (15.5 m/m%; 26.5 m/m%; 43.2 m/m%).

A természetes szálakkal történő erősítés egyik legnagyobb hátránya, hogy a szál és a mátrix között gyakran csak gyenge kapcsolat jön létre, illetve, hogy a keletkező kompozit páratartalomra érzékeny. Ezen tulajdonságaikat különböző kémiai kezelésekkel javítani lehet^{22, 23}.

Az egyik legtöbbet vizsgált biokompozit a természetes szálerősítésű TPS kompozit^{24, 25}. Ennek oka, hogy a keményítő egy könnyen elérhető, alacsony árú biopolimer alapanyag, de mechanikai tulajdonságai és nagy vízmegkötő képessége miatt nem használható szerkezeti anyagként erősítés nélkül.

Shi és társai²⁶ citromsav és glicerín elegyével lágyítottak keményítőt, (keményítő glicerín tömegének arányát állandó 10:3 értéken tartották) eredményeik azt mutatták, hogy a citromsav mennyiségének a növelésével (7,15 m/m%-23,5 m/m%) a keletkező anyag kompatibilitását más polimerekkel szintén növelni tudták, megteremtve ezáltal a lehetőséget új társított rendszerek megalkotására.

Vizsgálatok kimutatták, hogy a termoplasztikus keményítő víz szorpciós képességét csökkenteni lehet lenszál hozzáadásával. Spanyol kutatók vizsgálták a termoplasztikus keményítő és lenszállal erősített kompozitjainak maximális vízfelvételét: míg a szálmentes TPS 500 óra alatt a tömegének 1,32-szeresét vette fel vízből, addig a 30 m/m%-ban lent tartalmazó kompozit ugyanennyi idő alatt tömegének csupán 0,97-szeresét. Ugyanebben a tanulmányban számolnak be arról, hogy a szálerősítés hatására a TPS szakítószilárdsága több mint a duplájára, míg ütőszilárdsága 30 %-kal növekedett²⁷.

Az erősített TPS kompozitok műszaki elterjedését rossz nedvességállóságuk mellett könnyű éghetőségük és korlátozhatja. A biodegradálható anyagokra ugyanis ugyanazok a tűzvédelmi előírások érvényesek, mint szintetikus társaikra, így a biopolimerek, ill. kompozitjaik égésgátlási lehetőségeinek vizsgálata elengedhetetlen.

2.2. Égésgátolt termoplasztikus keményítő kompozitok

2.2.1. Műanyagok égésgátlási lehetőségei

Az égésgátló adalékok egyre fontosabb szerepet kapnak, hogy ezáltal még sokrétűbbé válhasson azon területek listája, ahol műanyagokat használhatunk. Az égésgátlókat azért alkalmazzuk, hogy csökkentsék az emberi sérülés, halál vagy vagyoni tűzkár keletkezésének veszélyét. Ennek érdekében egyre szigorúbb tűzvédelmi szabályokat hoznak, amelyeknek a műanyagok égésgátlás nélkül nem tudnak megfelelni.

A világ fejlődésével egyre többet tudunk meg az egyes vegyi anyagok hatásáról. Számos halogénezett vegyi anyagról kiderült, hogy perzisztens, bioakkumulatív és mérgező a környezet és az ember számára. Ennek következtében az égésgátlók piacán a halogenidek használata mára nagymértékben visszaszorult.

A polimerekben hő hatására a kötések felbomlanak, így monomerjeikre vagy más kisebb molekulájú termékekre bomlanak, amelyek mérgező füstgázt is eredményezhetnek, továbbá éghetőek, így táplálják a lángot. A műanyagok égésgátlási tulajdonságait különböző adalékokkal javíthatjuk. Alapvető elvárásaink az égésgátlókkal szemben, hogy csökkentsék a műanyag gyúlékonyságát, a kialakult láng terjedési sebességét, az égés során kibocsátott hőmennyiséget, valamint a füst képződésének mértékét.

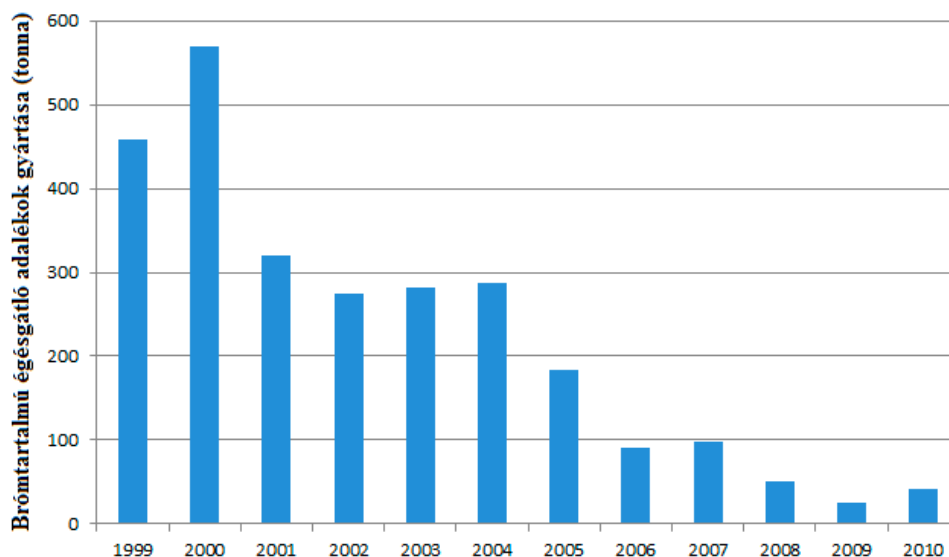
Az égésgátló adalékokat csoportosíthatjuk²⁸ aszerint, hogy a műanyag feldolgozás mely fázisában adjuk a polimerhez; ez alapján megkülönböztetünk additív és reaktív égésgátlókat. A reaktív égésgátlót a polimer előállítása során adagolják a monomerhez, így anyagában égésgátolt polimert kapnak. Az égésgátló hatású molekula beépül a polimer kémiai szerkezetébe, így hatása tartós és kis mennyiségben is hatékony lehet, de hátránya, hogy megváltoztathatja a polimer kémiai szerkezetét, ezzel esetlegesen rontva annak felhasználhatóságát. Az additív típusú égésgátlókat ezzel szemben a már kész polimerhez adják a feldolgozás során, ilyenkor nem alakul ki kémiai kötés. Előnye, hogy gyors és egyszerű módszer, de így is romolhatnak a mechanikai tulajdonságok, illetve figyelni kell az égésgátló és az anyag megfelelő kompatibilitására.

Egy másik csoportosítás az alapján osztályozza az égésgátló adalékokat, hogy az égés mely fázisában hatnak. Ez alapján megkülönböztetünk gázfázisban és szilárd fázisban ható égésgátlókat. A gázfázisban ható adalékok a keletkező reaktív gyökökhöz kapcsolódnak, ezzel leállítva, vagy lassítva a láncreakciókat, így az égést is. Emellett hígítják az éghető gázelegyet. A szilárd fázisban ható égésgátlók többnyire a polimer szenesedését segítik elő, ezáltal elzárva azt az égést tápláló oxigéntől.

Az égésgátlók vegyülettípus szerinti csoportosítása:

- Halogénezett vegyületek:

Ezen vegyületek a gázfázisban hatnak, a keletkező gyököket kötik le. Hatékony égésgátlók, de alkalmazásuk közben mind a természetre, mind az emberre veszélyes gázok keletkeznek. Napjainkban a brómozott égésgátlók gyártását és felhasználását egyre szigorúbban korlátozzák az Európai Unióban. 2003 óta tilos az Európai Unióban pentaBDE (1,2,4-tribromo-5-(2,4-dibromophenoxy)benzol) termelése, illetve 2009-óta tilos dekaBDE (2,3,4,5,6-Pentabromo-1-(2,3,4,5,6-pentabromophenoxy)benzol) alkalmazása. 2009-ban az Egyesült Nemzetek Környezetvédelmi Programja kapcsán összehívott Stockholmi Konferencián, hogy az oktaBDE (1,2,3,4,5-pentabromo-6-(2,4,5-tribromophenoxy)benzol) és pentaBDE anyagokat hivatalosan is a perzisztens szennyező anyagok (POP) közé sorolják. Ezeknek az eseményeknek köszönhetően a brómtartalmú égésgátlók termelése fokozatosan csökkent az elmúlt években (3. ábra).



3. ábra Brómtartalmú égésgátló adalékok termelésének alakulása²⁹

- Fémhidroxid égésgátlók:

Hatásukat úgy fejtik ki, hogy az égés során endoterm bomlásuk közben víz szabadul fel, amely egyszerre hűti az égésteret, illetve hígítja az égésben résztvevő komponenseket (pirolitikus degradációs termékeket). Felhasználhatóságát rontja, hogy a többi adalékhoz képest nagyobb százalékban (50-70%-ban) kell alkalmazni ahhoz, hogy a megkívánt égésgátló hatást biztosítsa.

- Nitrogén tartalmú égésgátlók:

A nitrogéntartalmú égésgátlók mind gáz, mind szilárd fázisban kifejtik hatásukat. A polimer szenesedését segítik elő, illetve a bomlásuk során fejlődő nitrogéntartalmú gázok a gázteret hígítják. Hatékonysága nem veszi fel a versenyt halogén, illetve a foszfortartalmú égésgátlókkal, ezért általában más adalékokkal együtt alkalmazzák.

- Felhabosodó égésgátló rendszerek:

Három fő összetevőből állnak ezek az égésgátlók: szervesen sav vagy savforrás, szenesedő poliol komponens és egy gázképző (pl.: szerves nitrogénvegyület). Az adalékrendszer működése során először a savforrás lép reakcióba a poliol komponenssel, és vízkilépés mellett beindul a szenesedési folyamat. Ezután a keletkező hő hatására a szerves nitrogénforrásból ammónia és/vagy nitrogén képződik, amely hatására a szenes réteg felhabosodik. A kialakult elszenesedett rétegnek több szerepe is van: csökkenti a hőátadást, illetve elzárja az éghető komponenseket a levegő oxigénjétől.

- Foszfortartalmú égésgátló adalékok:

A foszfortartalmú égésgátlók családja a legváltozatosabb. Ide tartozik számos szervesen és szerves foszforvegyület, sőt néhány esetben az elemi foszfort (vörösfoszfort) önmagában is alkalmazzák polimerek égésgátlására. A foszfortartalmú égésgátlók többféle hatásmechanizmus szerint hathatnak, képesek a szenesedést elősegíteni a szilárd fázisban, illetve a gyököket megköti a gázfázisban. Ennek az adaléktípusnak nagy előnye, hogy nem képződik belőle sem az emberre, sem a környezetre káros jelentős mennyiségű anyag, a hatékony égésgátláshoz kis mennyiség is elegendő belőle, illetve nem rontja le az alappolimer tulajdonságait. Számos kutatás irányult a brómtartalmú égésgátló adalékok kiváltására és ezek többsége valamely foszforvegyületben találta meg a megoldást^{30,31}. A foszfortartalmú égésgátló adalékok környezeti és egészségkárosító hatásának meghatározásakor nem tudunk általánosítani, a jelenleg gyakran alkalmazott vörösfoszfor vagy ammónium-polifoszfát káros környezeti hatása elhanyagolható. Mindezek tükrében a foszfortartalmú égésgátlók felhasználása folyamatosan növekszik.

2.2.2. Égésgátolt termoplasztikus keményítő

Kutatások bizonyítják, hogy a módosítatlan biopolimerek sem felelnek meg a szigorú tűzvédelmi előírásoknak. Wittek és Tanimoto³² termoplasztikus keményítőtől és polikaprolaktonból előállított próbatestet az UL-94-es vizsgálaton NR (égésgátolt osztályba nem besorolható), azaz könnyen éghető minősítést kapott. Ugyanezt a besorolást kapta a *Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Szerves Kémiai Technológiák Tanszék* egyik

kutatócsoportja³³ által előállított glicerinnel lágyított TPS próbatestje. Így belátható, hogy ezen anyagok éghetősége szintén korlátozhatja a felhasználhatóságukat, égésgátlásukról gondoskodni kell.

A termoplasztikus keményítő égésgátlásáról egyelőre csak kevés szakirodalom áll rendelkezésünkre. Ezt a biopolimert kizárólag halogénmentes, környezetbarát, pl. foszfortartalmú égésgátlókkal célszerű társítani. Az adalék megválasztásánál fontos szempont még, hogy a keményítő savas közegben hidrolizál, így a választott adalék pH-ja is korlátozó tényező lehet.

Kínai kutatók polivinil-alkohollal kevert termoplasztikus keményítőt mikrokapszulázott ammónium-polifoszfáttal égésgátoltak. Az adalékot 2 m/m%-ban adagolva a keverékhez, a mintalap az UL-94-es vizsgálaton V0-s értékelést kapott³⁴.

Az egyetemi kutatócsoportban már előttem is vizsgálták a termoplasztikus keményítő égésgátlási lehetőségeit. Bizonyították, hogy ammónium-polifoszfát (APP) égésgátló alkalmazása glicerinnel lágyított keményítőnél az éghetőségi tulajdonságok jelentős javulását eredményezi. UL-94-es vizsgálaton a 10 m/m%-ban APP-t tartalmazó minta már V-0-s besorolást kapott, míg 30 m/m%-ban alkalmazva az égésgátlót az LOI 60-ra növekedett³⁵.

A témát tovább vizsgálták, és a következő eredményeket kapták: a keményítőhöz 26%-ban adott OP560 márkájú foszfortartalmú poliollal lágyított TPS UL94-es vizsgálatban V-2-es besorolást kapott, míg LOI értéke 33-as lett³⁶. A munka rámutatott arra is, hogy a keményítő alapú biokompozitok égésgátlásához nélkülözhetetlen az erősítő szálak égésgátló kezelése.

2.2.3. Égésgátolt természetes szálak

A természetes szálak éghető anyagok, égésgátlás nélkül rövidíthetik a kompozit begyulladás idejét, gyorsíthatják a lángterjedést, stb.^{37, 38, 39}. A természetes szálak égésgátlásánál ugyanazok a szempontok érvényesek, mint a polimerek égésgátlásánál, csak a kezelési módszer kiválasztásánál figyelembe kell venni a természetes szálak kémiai felépítését, hőállóságát, pH-érzékenységét.

Nbakan és kutatótársai diammonium-foszfátot (DAP) alkalmaztak természetes szálak kezelésére. A kezelt szálakat polipropilén, illetve politejsav mátrixszal társították. Azt találták, hogy a DAP alkalmazása valóban csökkentette a gyúlékonyságot, illetve az égés alatti súlyvesztést, ugyanakkor a kompozit hajlító- és szakítószilárdságát rontotta⁴⁰.

A kutatócsoportunkban égésgátolt termoplasztikus keményítő polimerből (keményítő + OP560 márkájú foszfortartalmú polioll/glicerinnel) és 27 m/m% foszforsavval kezelt len-kender

száلبól sikerült már olyan biokompozitot előállítani, amelynek UL-94-es besorolása V-0, LOI értéke 32-s és szakítószilárdsága 4,2 MPa értékű lett⁴¹.

2.3. Szakirodalmi előzmények értékelése

Az általam áttanulmányozott szakirodalmi közlemények alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a lágyított keményítő egyre szélesebb körű felhasználása nagyban hozzájárulna a Fenntartható Fejlődés követelményeinek teljesítéséhez. A biopolimerek közül kitűnik alacsony ára miatt, amely alapján felveheti a versenyt a tömegpolimerekkel. Mechanikai tulajdonságai tekintetében önmagában nem tudna minden területen helyt állni (pl. szerkezeti anyagként), így ezen jellemzőinek javítása indokolt. Ennek egyik módja lehet, ha erősített kompozitokat hozunk létre, amelyhez a legalkalmasabbnak a természetes szálak tűnnek, amelyek erősítőanyagként történő használata nem korlátozná a végső kompozit biodegradálhatóságát.

A szakirodalomban csupán kevés közlemény irányul a lágyított keményítő égésgátlási lehetőségeinek vizsgálatára. Munkámban ezért egy alternatívát mutatok arra, hogy hogyan lehet ezt a biopolimert anyagában égésgátolni és megvizsgálom a természetes szállal erősített termoplasztikus keményítő kompozit égésgátlási lehetőségeit is. Az égésgátló adalék megválasztásánál figyelembe kell venni, hogy egy biodegradálható anyag nem lehet toxikus a környezetre, így halogén tartalmú égésgátlók nem használhatóak. Mivel az anyag kémiai felépítése miatt képes a szenesedésre, ezért olyan égésgátló adalék alkalmazása ajánlott, amelynek hatásmechanizmusai között a szenesítés is szerepel. Kutatásom alapján a termoplasztikus keményítő égésgátlására a foszfortartalmú égésgátló adalékok a legalkalmasabbak.

A lágyított keményítő tulajdonságait és feldolgozási technológiájának figyelembevételével egy új megközelítést is kipróbálok az égésgátlására, az eddigiektől eltérő módszerrel viszem be a szükséges foszfortartalmat az égésgátolandó mátrixba. A keményítő lágyításához nem csak glicerint, hanem glicerint és glicerint-foszfát keverékét használom. Ezzel az újítással lehetővé válik, hogy a mátrix égésgátlása plusz technológiai lépés nélkül megvalósulhasson, így a módszer alkalmas lehet ipari megvalósításra is. Emellett elmondható, hogy a glicerint-foszfát előállítása több szempontból is megfelel a zöldkémia elvárásainak, mert atomhatékonysága 100%-os.

Az irodalomkutatásom során arra a következtetésre jutottam, hogy a termoplasztikus keményítő továbbfejlesztett változatai (erősített, égésgátolt) alkalmasak lehetnek a fosszilis alapú tömegpolimerek kiváltására.

3. Kísérletek során felhasznált anyagok és vizsgálati módszerek

3.1. Felhasznált anyagok

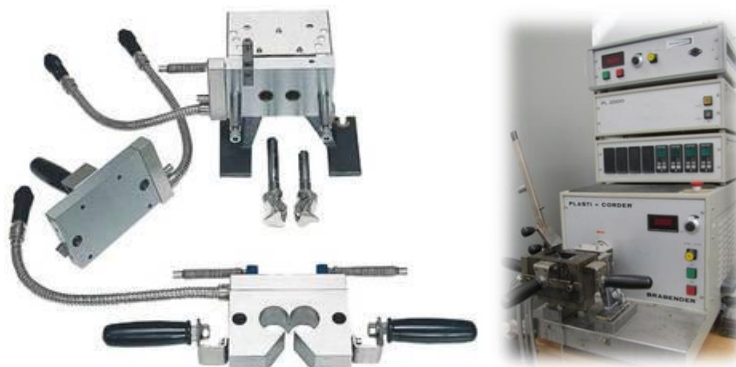
Természetes szálerősítéses biokompozitjaimhoz kétféle (referencia és égésgátolt) termoplasztikus keményítő (TPS) mátrixanyagot állítottam elő. Kísérleteimhez mindkét esetben a Natura Reformélelmiszer (Pécs) által forgalmazott kukoricakeményítőt alkalmaztam. A referencia TPS (TPS-Ref) esetében a keményítő lágyítására kereskedelmi forgalomban kapható glicerint (Azúr Vegyszerbolt) alkalmaztam, míg az égésgátolt TPS (TPS-GF) mátrixanyag előállításakor glicerint és általam előállított glicerint-foszfát 1:1 arányú elegyet szolgált lágyítószerként.

A TPS mátrixanyagok erősítésére len szálakat használtam. Az erősítőanyagként alkalmazott 2 mm-es, vágott len szálakat az Institute of Natural Fibres and Medicinal Plants (Poznan) lengyel kutatóintézet biztosította számomra. A szálak éghetőségének csökkentése érdekében ammónium-dihidrogén-foszfátos felületkezelést alkalmaztam.

3.2. Mintakészítés

3.2.1. Bekeverés

Első lépésként a keményítőt dörzsmozsárban összekevertem a megfelelő mennyiségű (30 m/m%) glicerinnel és 1 napig állni hagytam, mert kísérletek bizonyították⁴², hogy a keményítő és a lágyító előkeverése és szobahőmérsékleten tartása legalább egy napig, megkönnyíti a későbbi lágyítást. Ezt követően 250 g anyagmennyiséget kétszigás gyúrókamrában (**4. ábra**) (Brabender Plastograph PL 2000), 60 1/perc-es fordulatszámmal, 150°C-on, 6 percig homogenizáltattam, s közben számítógép segítségével folyamatosan regisztráltam a keverő nyomatékfelvételét.



4. ábra Kétcsigás gyúrókamra

A kompaundálás során a keményítő és a lágyítószer keveréke a hőmérséklet és a nyíróerő hatására megömlött. A szálerősítéses kompozitok készítésénél a nyomatékgörbe állandósult értékre történő visszaállása után adagoltam a szálakat (25 m/m%) az immár lágyított keményítőhöz, majd további 3 percig homogenizáltam az agyagot.

3.2.2. Préselés

A kétcsigás gyúrókamrából kinyert anyagmennyiségből Collin P200E típusú temperálható prés (5. ábra) segítségével mintánként egy 100 x 100 x 4 mm-es lapot és egy 160 x 160 x 4 mm-es lapot préseltem. A préseléseket minden esetben 150 °C-on végeztem, kezdetben minimális nyomáson (1-5 bar), majd fokozatosan (mintegy 10 perc alatt) 150 bar-ra növelve a présnyomást. Nyomás alatt hagytam a mintalapokat szobahőmérsékletűre hűlni.



5. ábra Collin P200E típusú temperálható prés

3.2.3. Kompozitok gyártása

Munkám során a különböző módon (szálkezeléssel vagy lágyítóval) bevitt égésgátlók hatásának vizsgálata érdekében többféle összetételű kompozitot állítottam elő. A keményítő és a lágyító (glicerin) arányát szakirodalmi analógiák alapján⁴³ 7:3-nak határoztam meg, Először egyszerű glicerinnel lágyított termoplasztikus keményítőt állítottam elő (TPS Ref), majd a mechanikai tulajdonság javítása érdekében ezt az összetételt mátrixként alkalmazva lenszállal (TPS-Flax), illetve az éghetőség egyidejű csökkentésének érdekében pedig ADHF-tal kezelt lenszállal erősített kompozitokat gyártottam (TPS-Flax-ADHF). A hatékonyabb égésgátlás

eléréséért égésgátolt lágyított keményítő mátrixú mintalapokat is készítettem. Ezen minták esetében a keményítő lágyítására glicerín és glicerín-foszfát elegyét alkalmaztam (TPS-GF). A glicerín-foszfátot tartalmazó mátrixanyagot szintén kezeletlen lenszállal (TPS-GF-Flax) vagy kezelt lenszállal (TPS-GF-Flax-ADHF) erősítettem. A készített mintalapok pontos összetételét az **1. táblázat** foglalja össze.

1. táblázat Minták összetétele

Minta neve	Keményítő	Glicerín	Glicerín-foszfát (GF)	Kezeletlen szál	Kezelt szál (ADHF)
	(m/m%)				
TPS Ref	70,00	30,00	-	-	-
TPS-Flax	52,50	22,50	-	25,00	
TPS-Flax-ADHF	52,50	22,50	-	-	25,00
TPS-GF	70,00	15,00	15,00	-	-
TPS-GF-Flax	52,50	11,25	11,25	25,00	
TPS-GF-Flax-ADHF	52,50	11,25	11,25	-	25,00

3.3. Vizsgálati módszerek

3.3.1. Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiai vizsgálat (FTIR)

Az infravörös spektrometriai vizsgálatokat Bruker Tensor 37 típusú FTIR készülékkel végeztem, $750\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ hullámhossz-tartományban 4 cm^{-1} -es felbontással, DTGS detektorral. Mivel a műszer egysugaras kialakítású, a méréseket megelőzően minden esetben háttérspektrumot (KBr pasztilla, NaCl ablakok) kellett felvennem. A kapott spektrumokat OPUS 5.5-ös program segítségével értékeltem ki.

3.3.2. ReactTM FTIR vizsgálat

ReactTM FTIR vizsgálatokat Mettler Toledo típusú készülék segítségével végeztem, amely lehetőséget biztosít kémiai reakciók nyomon követésére az infravörös tartomány egy részében (800 cm^{-1} - 1600 cm^{-1}). A vizsgálat során ATR elven működő gyémánt szenzort használtam, amely alkalmas arra, hogy széles hőmérsékleti tartományban (-80 °C - 250 °C) és magas (100 bar) nyomáson is vizsgálni tudjunk egy reakciót. A vizsgálat segítségével a glicerín-foszfát szintézis előrehaladtát tudtam in-situ követni.

3.3.3. Tömegspektroszkópia (MS)

A tömegspektroszkópai vizsgálatokat Perkin Elmer Sciex API 365 LC/MS/MS típusú berendezéssel végezték (Renkecz Tibor). A mintákat 10 µL/min-es injektálási sebességgel jutatták a tömegspektrométerbe. Az ESI ionforrást pozitív és negatív üzemmódban is működtették. A tömegspektrumokat Q1 pásztázó módban m/z 50 – 500 tartományban vették fel.

3.3.4. Mágneses magrezonancia vizsgálat (^{31}P NMR)

Az égésgátló hatású lágyítóról készült ^{31}P NMR spektrumot 25 MHz-en működtetett Bruker-300 NMR berendezés segítségével vették fel a Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszéken. A vizsgálathoz mintegy 40 mg glicerín-foszfát elegyet D_2O -ban oldottuk fel.

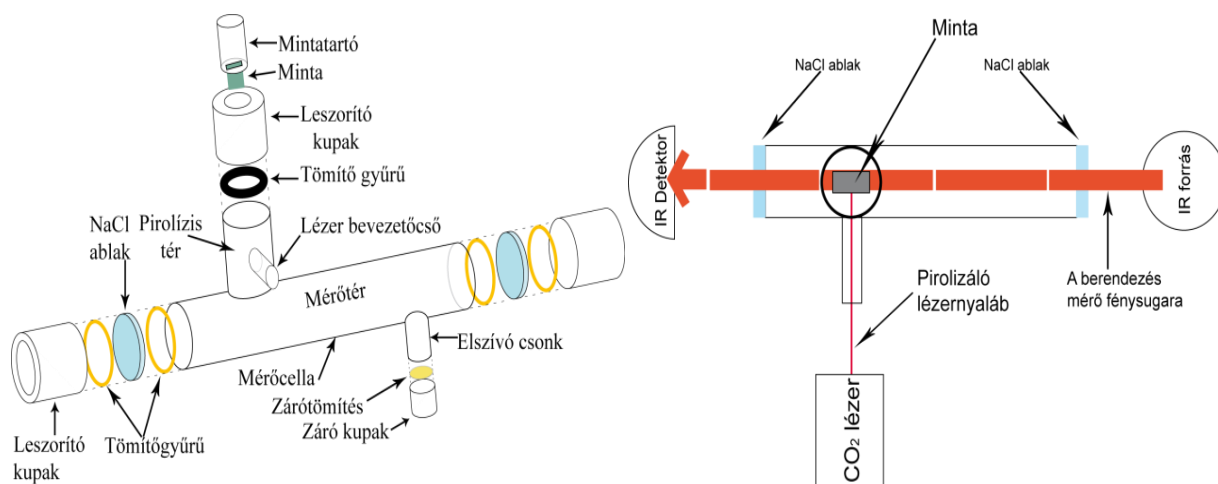
3.3.5. Biodegradálhatósági vizsgálatok

A penészgomba növekedésével mért biodegradációs vizsgálatot az EN ISO 846:1997 szabvány szerint végezte a poznani Institute of Natural Fibres and Medicinal Plants Kutatóintézet. A vizsgálatok első lépéseként a nem fertőtlenített mintákat penészgomba szuszpenzióval (*Aspergillus niger*, *Chaetomium globosum*, *Gliocladium virens*, *Paecilomyces variotii*, *Penicillium funiculosum*) oltották be, majd a beoltott mintatesteket inkubálták. Egyes próbatestek esetén etanol: víz 70:30 tömegarányú keverékével felületi fertőtlenítést is végeztek, majd szintén inkubálták a mintákat. Kontroll mintaként olyan próbatestet alkalmaztak, amelyet a vizsgálatok kezdetekor sterilizálás nélkül helyeztek be az inkubátorba. A vizsgálat kezdetekor rögzítették a próbatestek tömegét. Az inkubálás 4 héten át, 29 ± 1 °C hőmérsékleten, 90 ± 5 % a páratartalom mellett történt.

3.3.6. Lézerpirolízis (LP)-FTIR termikus degradáció vizsgálat (LP-FTIR)

Lézerpirolízissel kapcsolt in-situ FTIR spektrometriás vizsgálat⁴⁴ segítségével vizsgáltam a készített biokompozitok termikus degradációja során keletkező gázfázisú bomlástermékeket. A műszer egy CO_2 lézerből és egy infravörös spektrométer (Bruker Tensor 37 FTIR) összekapcsolásával alakítható ki. A vizsgálat során egy speciálisan kialakított, NaCl ablakkal lezárt gázcellába helyezzük a próbatestet, amelynek bomlását a lézerrel

pillanatszerűen idézzük elő. A fejlődő gázokat IR spektroszkópiai úton detektáljuk; a kapott 3D spektrum a fejlődő gázok mind minőségi azonosítására, mind pedig mennyiségi elemzésére alkalmas. A mérőcella, illetve a sugarak útját a **6. ábra** mutatja. A vizsgálatot $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ hullámhossz tartományban 1 scan/sec-es pásztázással végeztem. A kiértékelést szintén az OPUS (verziószám 5.5) programmal készítettem.



6. ábra A lézerpirolízis mérőcellája, a sugarak útja

3.3.7. Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkóp (SEM, Scanning Electron Microscope) az egyik leghatékonyabb, legnagyobb nagyítási tartományt ($\sim 10\times$ - néhány $100.000\times$) átfogó (folyamatosan megjelenítő) eszköz a szabad szemmel láthatatlan tárgyaknak, ill. tárgyrészeknek nagy mélységélességgel és sztereo jelleggel való megjelenítésére.

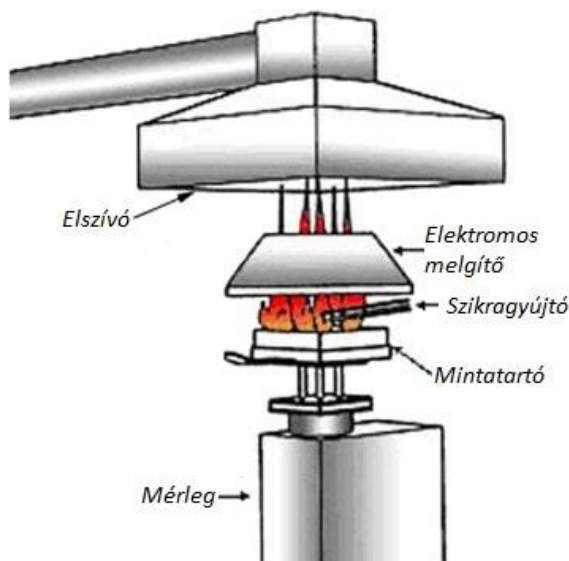
Vizsgálataimat JEOL JSM-5500 LV típusú berendezéssel végeztem, amely pásztázó elektronmikroszkópból és hozzá csatolt IXRF típusú energiadiszperzív röntgenanalizátorból (EDX) áll. A mintákat kétoldalú vezető ragasztószalaggal rögzítettem. A vizsgálat során alkalmazott gyorsítófeszültség $15\text{--}20\text{ keV}$, a munkatáv 10 mm volt. A mintákat a vizsgálat előtt aranyréteggel vontam be 45 s -os kezelési időt és katódporlasztásos technikát alkalmazva.

3.3.8. Termogravimetriás vizsgálat (TG)

A termogravimetriás vizsgálatok SETARAM Labsys TG DTA/DSC típusú készülékkel történtek. A mintegy $10\text{--}20\text{ mg}$ tömegű mintákat egy $400\text{ }\mu\text{l}$ -es kerámia tégelybe mértem be, majd a mérés során inert atmoszférában vizsgáltam a tömegük változását az idő, illetve a hőmérséklet függvényében. A vizsgálatok során a nitrogén gáz térfogatárama 30 ml/perc , az alkalmazott felfűtési sebesség $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ volt.

3.3.9. Mass Loss kaloriméteres vizsgálat (MLC)

A Mass Loss típusú cone kaloriméter (7. ábra) a füstgáz hőmérséklet mérésén alapuló kaloriméter. A vizsgálat során a vízszintesen elhelyezett, 100 mm x 100 mm-es és 4 mm vastag, sima felületű próbatestet egy szabványosított mintatartóban a mérlegre helyezzük, amellyel az égés során a minta tömegének változása kísérhető figyelemmel. A vizsgálandó mintákat, -a szabványban (ASTM E 906) előírt módon - a mérleg felett elhelyezkedő kónikus hőszugárzó segítségével 50 kW/m²-es hőfluxusnak tettem ki, és számítógép segítségével rögzítettem az égés során bekövetkező változásokat. A vizsgálat során a próbatestek begyűjtésére a minta felett elhelyezett szikragyújtót alkalmaztam.



7. ábra Mass Loss típusú cone kaloriméter felépítése

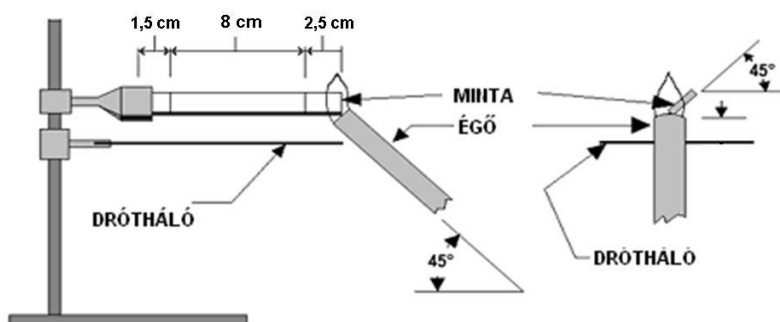
A mérés kiértékelésekor figyelembe vettem a begyulladási időt, a hőkibocsátási maximumot, a hőkibocsátási maximum időbeli megjelenését, az égés során kibocsátott teljes hőmennyiséget, illetve az égés utáni maradék mennyiségét és jellegét.

3.3.10. UL-94 szabványos éghetőségi vizsgálat

Az UL-94 éghetőségi vizsgálat egy szabványos éghetőségi teszt, elsősorban a minták gyúlékonyságának jellemzésére, illetve lángterjedési sebességének meghatározására alkalmas. Az eljárás „A” (ASTM 1356-90) és „B” (ANSI/ASTM D-635/77) vizsgálatból áll. A vizsgálatokat 5 db próbatesten végeztem el, amelyeknek mérete 10 x 120 x kb.4 mm.

„A” vizsgálat:

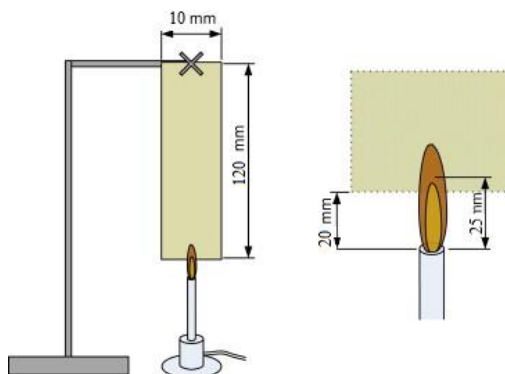
Az „A” vizsgálatához a próbatestekre egyik végétől 25, ill. 105 mm-re alkalmas módon jelet teszünk. A próbatestet a **8. ábra** alapján fogjuk be a jelhez közelebb eső végénél úgy, hogy a hosszanti tengelye vízszintes legyen, lapja pedig 45°-os szöget zárjon be a vízszintessel. Alatta dróthálót helyezünk el úgy, hogy a próbatest 10 mm-el túlnyúljon azon. A 25 mm magasra állított Bunsen-lánggal a **8. ábra** szerint 30 másodpercig gyújtjuk a próbatest végét. Ha a láng 30 másodperc alatt eléri az alsó él mentén az első jelet, a lángot azonnal eltávolítjuk. Stopperórával mérjük azt az időt, amely alatt a láng az első jeltől eljut a második jelig. Ha mind az 5 próbatesten eljutott a láng a második jelig, akkor a vizsgálatot befejezettnek tekintjük. Kiszámítjuk a lángterjedési sebességet. Ha legalább egy próbatesten a láng kialudt a második jel előtt, újabb próbatestekkel elvégezzük a „B” szerinti vizsgálatot.



8. ábra UL94 A-típusú éghetőségi vizsgálat kísérleti elrendezése

„B” vizsgálat:

A próbatestet függőleges helyzetben fogjuk be (**9. ábra**), 25 mm magas Bunsen lánggal 10 s-ig gyújtjuk. Ha a próbatest égése megszűnik mielőtt a láng elérné a befogás helyét, újabb 10 s-ig gyújtjuk.



9. ábra UL94 B-típusú éghetőségi vizsgálat kísérleti elrendezése

Fel kell jegyezni:

- a próbatest égésének időtartamát az első gyújtás után
- a próbatest égésének időtartamát az második gyújtás után
- a próbatest égésének és esetleges utóizzásának együttes időtartamát a második gyújtás után
- azt, hogy a próbatestek között volt-e olyan, amely a befogás helyéig égett
- azt, hogy a próbatest égése közben esetleg keletkező, lángoló olvadékcseppek meggyújtották-e a vattát

Értékelés: éghetőségi fokozatokba sorolás:

HB: ha az „A” szerinti vizsgálatban a vízszintes próbatesten a láng a második jelig eljutott, akkor kiszámítjuk a lángterjedési sebességet a következő képlet szerint:

$$v = 80/t \text{ [mm/perc]}$$

- „v” a lángterjedési sebesség,
- „t” az idő percben, amely alatt a láng az első jeltől eljut a másodikig

Szintén HB a próbatest minősítése, ha vízszintesen nem ég végig, de nem felel meg a V-2, V-1, vagy V-0 követelményeinek.

V-2: ha a „B” szerinti vizsgálatban a próbatest megfelel a következő 5 feltételnek:

- egyetlen próbatesten, egyetlen gyújtás után sem mérünk 30 s-nál hosszabb égési időt,
- a próbatesten végzett gyújtások utáni égési idők összege nem több, mint 250 s,
- egyetlen próbatestnél sem tapasztalunk a befogásig terjedő lángolást, vagy izzást,
- legalább egy próbatest égése közben keletkező lángoló cseppek meggyújtották a próbatest alatt elhelyezett vattát,
- egyetlen próbatest lángolás utáni izzása sem tart 60 s-nál tovább.

V-1: ha a „B” szerinti vizsgálatban a próbatest megfelel a következő 5 feltételnek:

- egyetlen próbatesten, egyetlen gyújtás után sem mérünk 30 s-nál hosszabb égési időt,
- a próbatesteken végzett gyújtások utáni égési idők összege nem több mint 250 s,
- egyetlen próbatestnél sem tapasztalunk a befogásig terjedő lángolást, vagy izzást,
- egyetlen próbatest égése közben sem keletkeztek lángoló cseppek, amelyek meggyújtották volna a próbatest alatt elhelyezett vattát,
- egyetlen próbatest lángolás utáni izzása sem tart 60 s-nál tovább.

V-0: ha a „B” szerinti vizsgálatban a próbatest megfelel a következő 5 feltételnek:

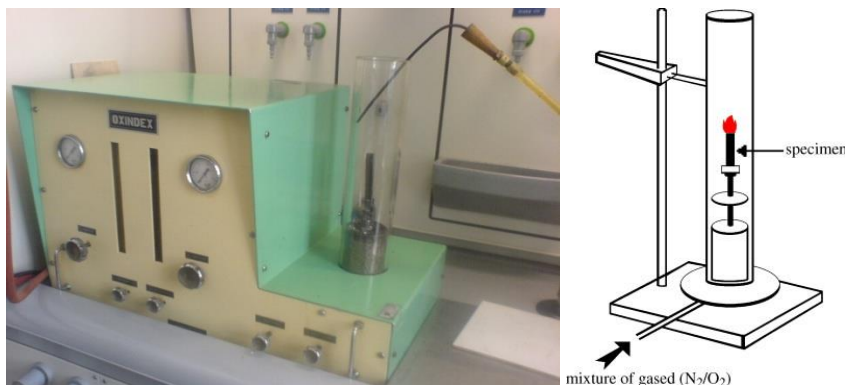
- egyetlen próbatesten, egyetlen gyújtás után sem mérünk 30 s-nál hosszabb égési időt,
- a próbatesten végzett gyújtások utáni égési idők összege nem több mint 50 s,
- egyetlen próbatestnél sem tapasztalunk a befogásig terjedő lángolást, vagy izzást,

- egyetlen próbatest égése közben sem keletkeztek lángoló cseppek, amelyek meggyújtották volna a próbatest alatt elhelyezett vattát,
- egyetlen próbatest lángolás utáni izzása sem tart 30 s-nál tovább.

Az UL94 szabványos vizsgálati módszer előnye, hogy igen egyszerű és gyors, továbbá hogy nem igényel külön vizsgálóberendezést, vagyis bármelyik üzemi laboratóriumban elvégezhető, ugyanakkor jó tájékoztatást ad az anyagok éghetőségéről.

3.3.11. Oxigén index mérés (LOI)

Az oxigénindex (LOI): A meghatározott sebességgel áramló oxigén-nitrogén gázelegynek az a minimális oxigéntartalma térfogatszázalékban kifejezve, amelyben meghatározott vizsgálati körülmények között (**10. ábra**) a meggyulladt anyag égése fennmarad. A vizsgálat során különböző oxigénkoncentrációjú atmoszférát hozunk létre a vizsgáló térben, és mérjük a meggyújtás után az égési időt, és az elégett mintarész hosszát. Az alkalmazott oxigénarány lesz a vizsgált minta oxigénindexe, amely mellett legalább 180 s-ig és/vagy 5 cm hosszan ég a próbatest. A mérés eredményeként az anyag éghetőségére egy mérőszámot kapunk, amely alapján egy éghetőségi "rangsor" állítható fel a legkülönbözőbb műanyagok között. Minél nagyobb ez az érték, annál nagyobb a vizsgált anyag stabilitása az égéssel szemben.



10. ábra Oxigénindex-mérő berendezés

3.3.12. Szakító vizsgálat

A szakító próbatestek névleges mérete: 10 x 120 x 4 mm. A megfelelő méretű próbatesteket a préselt lapokból asztali körfűrészsel munkáltam ki. A szakító vizsgálatot ZWICK Z020 típusú, számítógéppel vezérelt, univerzális szakítógépen végeztem el. Szakításkor a vizsgálati sebesség 1 mm/perc volt, a vizsgálati hőmérséklet pedig

szobahőmérséklet. A szakítóvizsgálat során a szabványban leírt geometriájú próbatestet két végénél befogva, egytengelyű húzó igénybevétel mellett szakítjuk el, közben mérjük és regisztráljuk a hosszváltozás függvényében fellépő húzóerőt.

A húzó rugalmassági modulusz, azaz Young-féle modulusz egy, az anyagra jellemző állandó, amely az anyag merevségével arányos. A Young-féle modulusz mérését az teszi lehetővé, hogy a legtöbb anyag, ha húzó erőhatásnak van kitéve, akkor egy ideig rugalmas anyagként viselkedik, azaz, ha ez erőhatást megszüntetjük, az anyag visszaáll eredeti állapotába. Ebben a tartományban az anyagok rugalmasság modulusza független a terheléstől, és ezt nevezzük Young-féle modulusznak.

A vizsgálat során a mért értékeket Zwick TestXpert 11.0 program segítségével dolgoztam fel.

Kiértékelési alapösszefüggések a szakítószilárdság meghatározásához:

A szakítószilárdság (σ_H) meghatározásához:

$$\sigma_H = \frac{F_{\max}}{A_0} \quad [\text{MPa}]$$

$$A_0 = b \cdot h$$

- $F_{\max}$ a maximális szakadási erő [N]
- A_0 a kezdeti keresztmetszet [mm^2]
- b a próbatest szélessége [mm]
- h a próbatest vastagsága [mm]

A megnyúlás (ε_H) meghatározásához:

$$\varepsilon_H = \frac{\Delta L_{F_{\max}}}{L_0} \cdot 100 \quad [\%]$$

- $\Delta L_{F_{\max}}$ a szakadási nyúlás [mm]
- ΔL_0 a kiindulási hossz [mm]

A húzó rugalmassági modulus (E) meghatározásához:

$$E = \left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon_h / 100} \right) / 1000 \quad [\text{GPa}]$$

- σ a feszültség [MPa]
- ε_h a relatív nyúlás [%]

3.3.13. Hajlító vizsgálat

A hajlító vizsgálatokat szintén a ZWICK Z020 típusú, számítógéppel vezérelt, univerzális szakítógépen végeztem el, de ekkor a három pontos hajlító pófával. A mérést 1 mm/perc-es sebességgel végeztem. A hajlítás során a szabványban leírt geometriájú próbatestet két végénél alátámasztva, közepét nyomó igénybevétellel terheljük, eközben mérjük és regisztráljuk a deformáció (lehajlás) függvényében fellépő erőt mindaddig, amíg a próbatest el nem törik, vagy amíg a lehajlás értéke el nem éri az alátámasztási távolság tizedét. Erre a kitételre azért van szükség, mert a kiértékelés során felhasznált egyenletek alkalmazhatósági feltételei csak ebben a tartományban teljesülnek, amelyek a következők: elhanyagolható nyíróerők, függőlegesnek tekinthető reakcióerők, illetve a próbatest alakjának deformációja még elhanyagolható mértékű. A hárompontos hajlító vizsgálat kiértékelése során meg kell határoznunk a jellemző szilárdságot (ami a maximális teherviselő képességgel arányos) és a hajlító rugalmassági modulust (ami pedig az anyag merevségét jellemzi).

Hajlító szilárdság meghatározása (σ_{bh}): (Határhajlító feszültséget (σ_h)- $L \cdot 0,1$ -hez tartozó hajlító feszültség)

$$\sigma_{bh} = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad [\text{MPa}]$$

- F a töréshez tartozó erő [N]
($L \cdot 0,1$ -es lehajláshoz tartozó erő)
- L az alátámasztási távolság [mm]
- b a próbatest szélessége [mm]
- h a próbatest vastagsága [mm]

Kezdeti hajlító rugalmassági modulus meghatározása (E_h):

$$E_h = \frac{1}{4} \frac{L^3}{b \cdot h^3} \frac{\Delta F}{\Delta f} \quad [\text{MPa}]$$

- L az alátámasztási távolság [mm]
- b a próbatest szélessége [mm]
- h a próbatest vastagsága [mm]
- $\Delta F / \Delta f$ az erő
(erő-lehajlás diagram kezdeti lineáris szakaszához húzott érintő meredeksége)

4. Vizsgálati eredmények és értékelésük

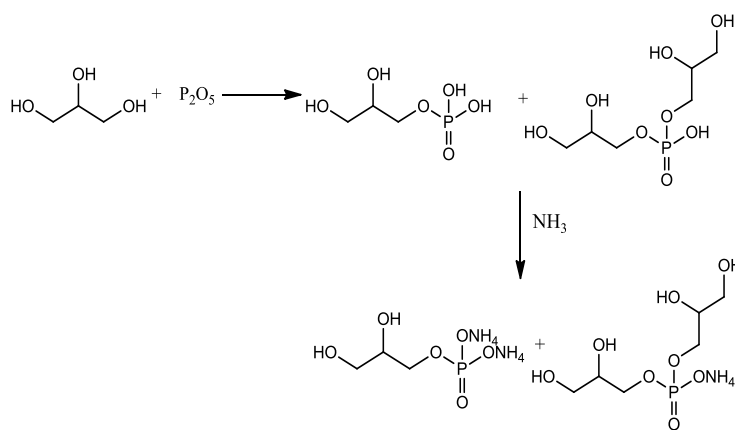
Munkám célja olyan biodegradálható, égésgátolt kompozit előállítása volt, amely alternatívát jelenthet a kőolajalapú tömegpolimerek helyett. Mátrixként termoplasztikus keményítőt használtam, amelyet - mivel mechanikai tulajdonságai nem kielégítőek - lenszálakkal erősítettem. A szálerősítéses biokompozitok mechanikai teljesítőképességét szakító és hajlító vizsgálatok segítségével értékeltem.

A biokompozitok éghetőségének csökkentése érdekében égésgátló adalékként foszfor vegyületeket alkalmaztam, amelyeket többféleképpen is bevitettem a kompozitokba. Egyes minták esetében a keményítőt glicerín és glicerín-foszfát 1:1 arányú elegyével lágyítottam, illetve a lenszálakat ammónium-dihidrogén-foszfát oldattal kezeltem. Az égésgátolt TPS mátrixot, valamint a szákezelés hatékonyságát spektroszkópiai (FTIR, LP-FTIR, ReactTM, MS, NMR), termikus analitikai (TG) és morfológiai (SEM) módszerekkel vizsgáltam, a készült biokompozitok tulajdonságait pedig. éghetőségi- (UL94, LOI, Cone kaloriméter) és mechanikai (szakító- és hajlító-) vizsgálatok segítségével széleskörűen jellemeztem.

4.1. Égésgátló hatású adalékok előállítása

4.1.1. Glicerín-foszfát előállítása

Ahhoz, hogy a lágyítóként alkalmazott poliol (jelen esetben glicerín) egyúttal égésgátló funkciót is betöltsön, foszforpentoxidos észterezésési reakcióban szénestítő és gyökfogó hatású foszfort kapcsoltam rá. Az elméleti reakcióegyenlet:



A reakcióhoz a glicerint, mint kiindulási anyagot, háromnyakú gömblombikba mértem be ($m_{\text{glicerín}}=243,10 \text{ g}$). Ezt jeges-vizes hűtéssel láttam el és elindítottam a keverést (80 1/perc). Amikor a glicerín $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ alá hűlt, elkezdtem hozzáadagolni a foszforpentoxidot ($m_{\text{foszforpentoxid}}=61,9 \text{ g}$) úgy, hogy a keletkezett elegy hőmérséklete $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ alatt maradjon. A foszforpentoxid beadagolása kb. 2 órán keresztül tartott. A beadagolás végeztével megszüntettem a hűtést, majd szobahőmérsékleten további 24 órán keresztül kevertettem az elegyet.

Az így előállított glicerín-foszfát elegy pH-ja azonban igen alacsony, a keményítőt hidrolizálná, ezért lágyításra közvetlenül nem alkalmas. Felhasználás előtt ezért a savasságot okozó szabad protonokat ammóniával kötöttem meg; az elegyen folyamatos kevertetés (200 1/perc) mellett ammóniagázt buborékolttam át. Az eljárás közben folyamatosan mértem az elegy pH-ját, amelyet sikerült a kiindulási 0,5-ről 4,5-re emelni. Az így keletkezett glicerín-foszfát már alkalmas lehet keményítő lágyítására.

4.1.2. Égésgátló szálkezelés

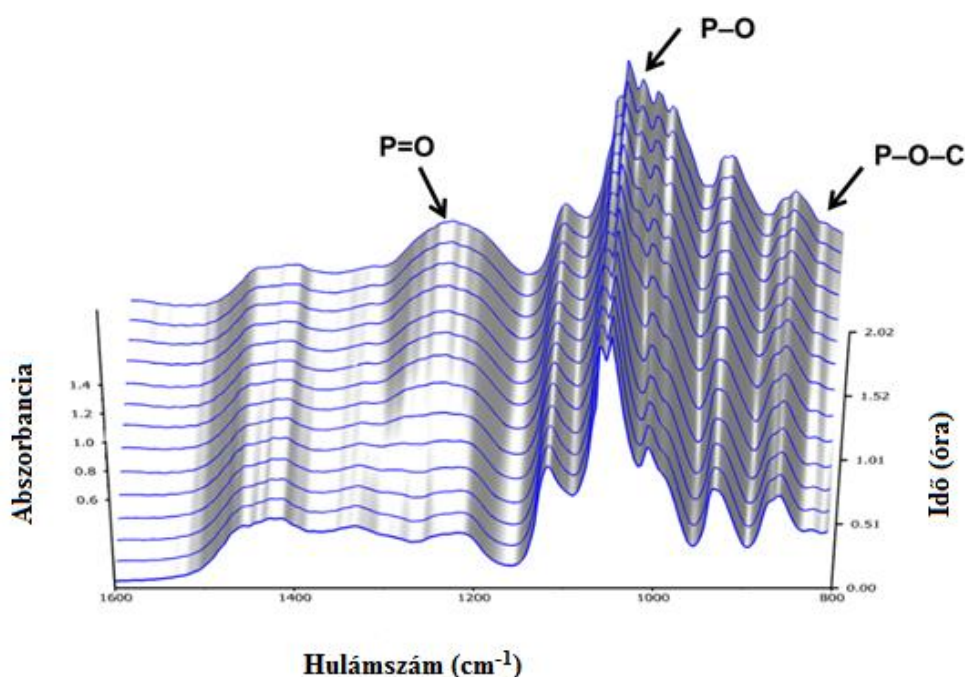
A vágott lencsálak kezelését *Nbakan* és kutatótársai által vizsgált DAP-os szálkezelési eljárás alapján végeztem⁴⁰. Első lépésként meleg vízzel többször átmostam a lencsálakat, majd pedig desztillált vízzel öblítettem őket. Az átmosott szálakat mintegy 7-8 órára 80°C -ra melegített szárítószekrénybe tettem. Következő lépésként elkészítettem a kezelőfolyadékot, amely 5 m/m% ammónium-dihidrogén-foszfátot (ADHF) és 95 m/m%-ban desztillált vizet tartalmazott. A szál és kezelőfolyadék arányát 1:10-hez határoztam meg. A lencsálakat a szárítószekrényből történő kivétel után közvetlenül (még forrón) a kezelőfolyadékba merítettem. Erre azért volt szükség, hogy a hőmérsékletkülönbség hatására a szál mikropillárisaiban vákuum keletkezzen és ezáltal a kezelőszert fizikai módszerekkel megkösse⁴⁵.

A kapott szál-kezelőszert elegyet centrifugával választottam szét. A centrifuga fordulatszámát 4000 fordulat/perc eléréséig fokozatosan emeltem, majd azon 20 percen keresztül centrifugáltattam. Ezt követően a kezelőfolyadékot egyszerűen leöntöttem, a szálakat pedig 1-2 órán át 80°C -os szárítószekrényben szárítottam.

4.2. Égégátolt termoplasztikus keményítő vizsgálata

4.2.1. Glicerin foszfát szintézis ReactTM FTIR vizsgálata

Égégátolt termoplasztikus keményítő előállításához foszfortartalmú lágyítószerként glicerint-foszfátot alkalmaztam. A foszfortartalmú poliolt a keményítő módosításához szükséges mennyiségben kontrollált körülmények között állítottam elő - a 4.1.1. fejezetben ismertetett reakcióegyenlet szerint - glicerin és foszforpentoxid addíciós reakciójával. A glicerin-foszfát előállítás során lejátszódó észteresítési reakció folyamatát ReactTM In Line FTIR módszerrel vizsgáltam. A szintézis során felvett infravörös spektrumok a **11. ábrán** láthatóak.



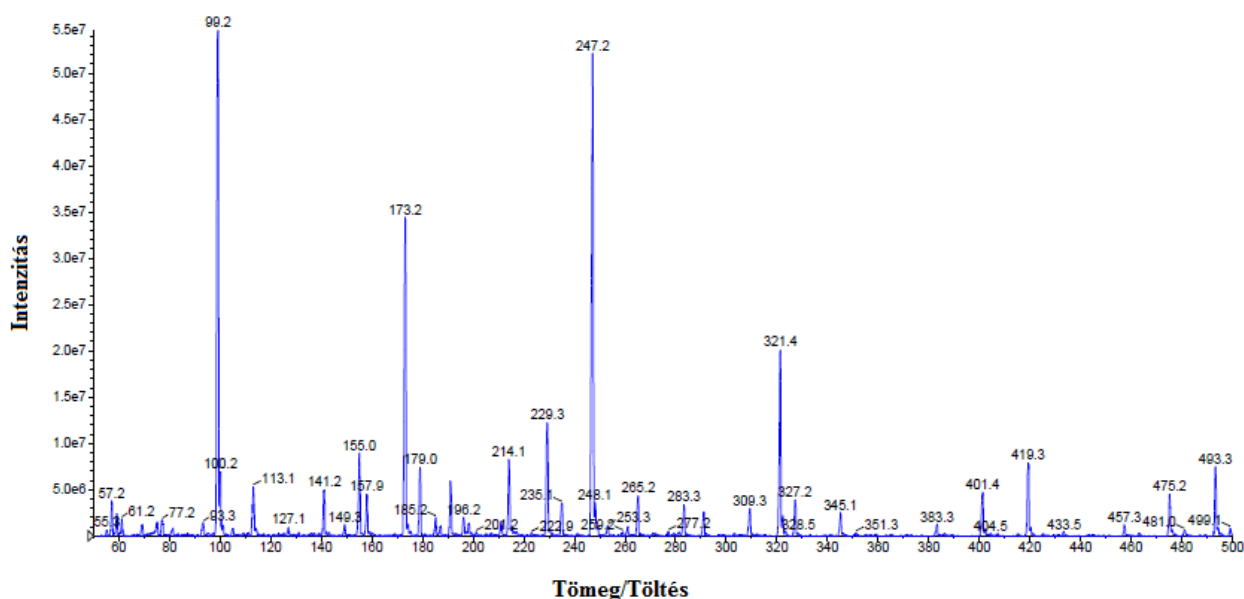
11. ábra Glicerin-foszfát előállításakor felvett Reakt FTIR spektruma

A reakcióidő növekedésével a glicerin-foszfátok keletkezése jól nyomon követhető a foszforsav-észterekre jellemző csúcsok (P=O (1220 cm^{-1}), P-O (1030 cm^{-1}) és a P-O-C (810 cm^{-1})) intenzitásának folyamatos növekedése alapján.

2 óra elteltével a termék már kimutatható volt a reakcióelegyből, de annak érdekében, hogy a foszforpentoxid és a glicerin teljes mértékben elreagáljanak, további egy éjszakán keresztül intenzíven kevertettem az elegyet.

4.2.2. Előállított glicerín-foszfát ^{31}P NMR és tömegspektroszkópiai analízise

A reakciótermék minőségét a keményítőben történő felhasználás előtt ^{31}P NMR és tömegspektrometriai vizsgálatok segítségével ellenőriztem. Az általam előállított glicerín-foszfát elegy tömegspektruma a **12. ábrán** látható.

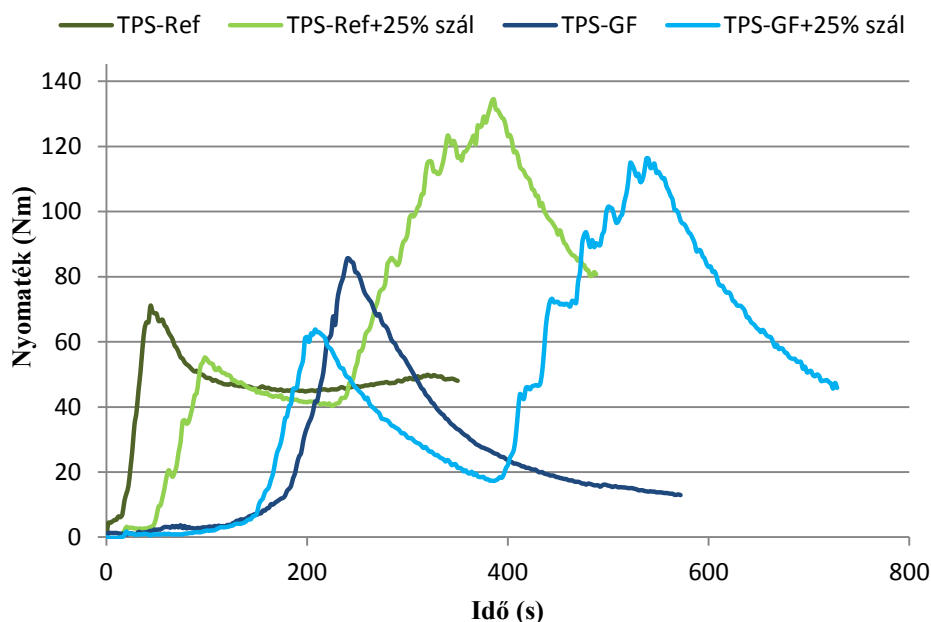


12. ábra Glicerín-foszfát tömegspektruma pozitív ionizáció alkalmazásával

A vizsgálatok alapján a reakció során legnagyobb mennyiségben diglicerín-foszfát képződött (MS pozitív ionizáció: 247 m/z; δ : -0,09 ppm, relatív mennyiség: 1), de monoglicerín-foszfát (MS pozitív ionizáció: 173 m/z; δ : 0,189 ppm) és foszforsav (MS pozitív ionizáció: 99 m/z; δ : 0,143 ppm) is keletkezett mintegy 0,5-0,5 relatív mennyiségben. 0,2-es relatív mennyiségben triglicerín-foszfát (MS pozitív ionizáció: 321 m/z; δ : -0,54 ppm) szintén kimutatható volt a reakcióelegyből, továbbá egyéb melléktermékek (pl. mono- és diglicerín foszfátok kondenzációs termékei (MS: 401 m/z), és pirofoszforsav (MS: 179 m/z)) összesen mintegy 0,3-as relatív mennyiségben.

4.2.3. Glicerín-foszfát lágyító hatásának vizsgálata

Munkám egyik fő célja az volt, hogy a keményítőben olyan lágyítószer alkalmazsak, amely egyben égésgátló hatású is. A laboratóriumi körülmények között előállított foszfortartalmú poliol, a glicerín-foszfát alkalmazhatóságát (azaz lágyító képességét) Brabender plasztográf segítségével vizsgáltam (**13. ábra**).



13. ábra Keverő nyomaték görbéje a mintaösszetétel függvényében

A felfűtött kétsigás gyúrókamrába beadagoltam a mozsárban előhomogenizált glicerint, ill. glicerint és glicerín-foszfátot tartalmazó kukoricakeményítőt, majd számítógéppel vezérelt adatgyűjtő segítségével regisztráltam a keverő nyomatékfelvételét, amelyet a **13. ábra** mutat. Keverés közben a hő és a nyíróerők hatására a polimerláncok között csökken a hidrogénkötések száma, s így a távolság egyre nő a molekulák között. Amikor megkezdődik a lágyulás, a keményítő molekula kötött szerkezete megbomlik, és az anyag elkezd termoplasztikus anyagként viselkedni⁴⁶.

Amikor a TPS-Ref mintakészítése közben regisztráltam a nyomatékfelvételt - vagyis csak glicerint alkalmaztam lágyítószerként - a maximális nyomatékfelvétel 44 s értéknél jelentkezett. A glicerín és glicerín-foszfát elegyével lágyított keményítő (TPS-GF) nyomatékfelvétel görbéjén az látszik, hogy a glicerines referenciához viszonyítva később kezdődik a hidrogén-hidak felbomlása, illetve hosszabb ideig is tart. A görbe maximuma 240 s-nál jelentkezik. A nagyobb nyomatékfelvétel és az elnyújtottabb lágyulás a glicerín-foszfát viszonylag nagy méretével magyarázható, ami miatt csak nehezebben férkőzik be a keményítőláncok közé^{42,47}, hogy lágyítsa azt.

Az energiaszükséglet a TPS-GF minta esetében közel 20%-al nagyobb, mint a TPS-Ref mintánál. Viszont a lágyítás után a foszfortartalmú keményítő állandósult nyomatékfelvétele 20%-a glicerinnel lágyítotténak. Ennek oka, hogy a keményítőláncok mobilitása megnövekedett, s az anyag viszkozitása lecsökkent, amikor a foszfortartalmú lágyítót

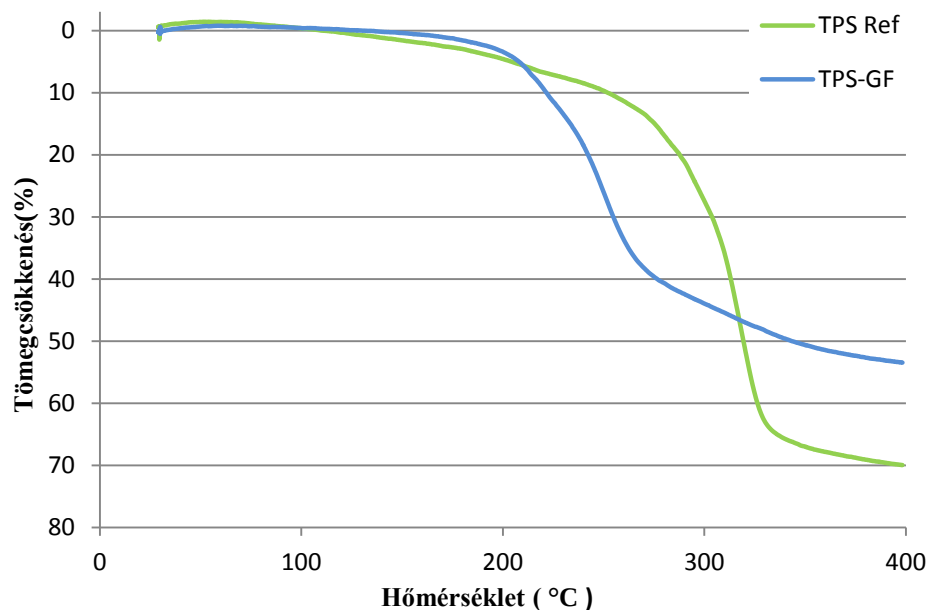
alkalmaztuk. Szintén ezzel magyarázható, hogy a kész mintalap (TPS-GF) felülete némileg ragadós.

A lencsázat tartalmazó minták nyomatékfelvételét vizsgálva, látható, hogy a vizsgálat során kettős csúcs alakult ki. A minta bekeverése során először csak a mátrixanyagot adagoltam a keverőbe, ennek lágyulási folyamata alakította ki az első csúcsot. A csúcsok megjelenése, illetve állandósult nyomatékfelvétele összhangban van a szál nélküli minták nyomatékfelvételi görbéjével. A maximális nyomatékfelvételben az okozza a különbséget, hogy ekkor a tömeg 25%-kal kevesebb volt, melyet később szálakkal pótoltam. A második csúcs a szál hozzáadása miatt alakult ki. A nyomatékfelvétel növekedése a viszkozitás növekedésével magyarázható^{48,49}, ahogy folyamatosan egyre több szál ágyazódik a TPS mátrixba. Amikor az összes szál egyenletesen eloszlott a keverékben, akkor a keverést folytatva az anyag nyomatékfelvétele csökken, majd állandósul⁵⁰.

Összességében elmondható, hogy az általam alkalmazott 1:1 arányú glicerín/glicerín-foszfát elegy keményítő lágyítására alkalmasnak bizonyult, de ehhez mind az energia, mind az idő szükséglete nagyobb volt, mint egyszerű glicerín alkalmazása esetében. A glicerín-foszfátot tartalmazó minták némileg túllágyultak, a kutatómunka folytatása esetén ezért a glicerín-foszfát, mint lágyító mennyiségének optimalizálása szükséges.

4.2.4. Glicerín-foszfáttal lágyított keményítő termogravimetriai vizsgálata

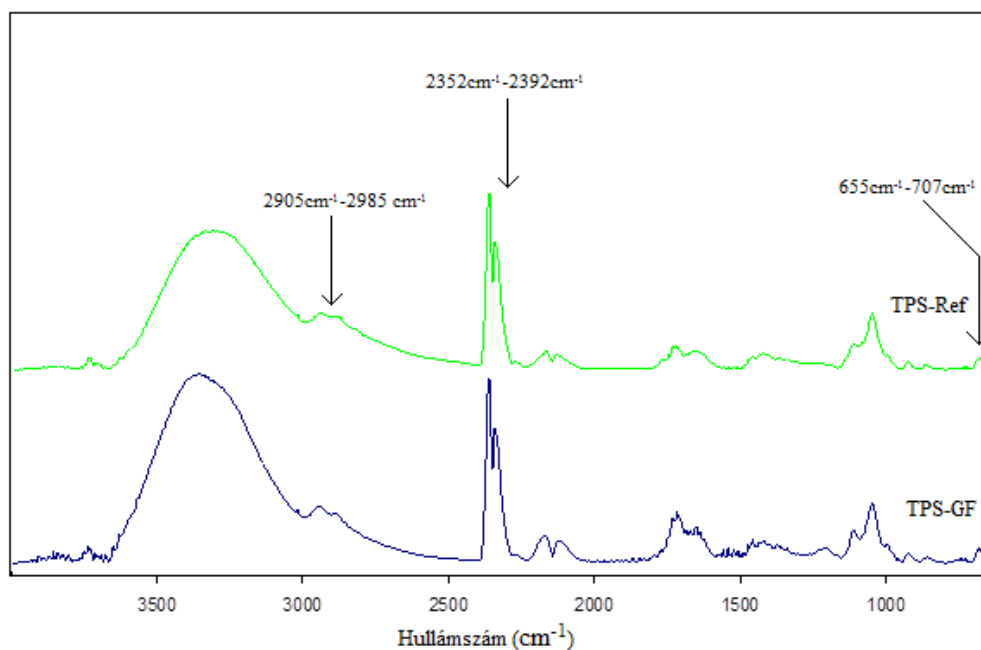
Az előállított TPS mátrixok TG görbéit a **14. ábra** mutatja be. Látható, hogy míg a TPS-Ref minta tömegének 70%-át, addig a TPS-GF minta tömegének csupán 53%-át veszítette el termikus bomlás közben. Ez az alkalmazott foszfát vegyületek égésgátló hatásának tulajdonítható. A keményítő szenesedésre képes, a foszfortartalmú lágyító hozzáadásával ezt a folyamatot katalizáljuk. Az így kialakult szenes réteg megvédi a minta belsejét a termikus bomlás hatására lejátszódó tömegvesztéstől. A 14. ábráról leolvasható, hogy a TPS-GF minta közel 80°C-kal előbb kezd el bomlani, mint a glicerinnel lágyított TPS. Ennek oka, hogy a foszfor tartalmú égésgátlóból hő hatására foszforsav és egyéb illékony vegyületek keletkezhetnek, amelyek keletkezési folyamata alacsonyabb hőmérsékleten megindul, mint a TPS termikus bomlása. A felszabaduló bomlástermékek a keményítőben dehidratációt okozhatnak, amely szintén magyarázhatja az égésgátolt mátrix esetében a termikus bomlás alacsonyabb kezdeti hőmérsékletét.



14. ábra Mátrixok TG görbéje

4.2.5. Glicerín-foszfáttal lágyított keményítő termikus degradációs vizsgálata

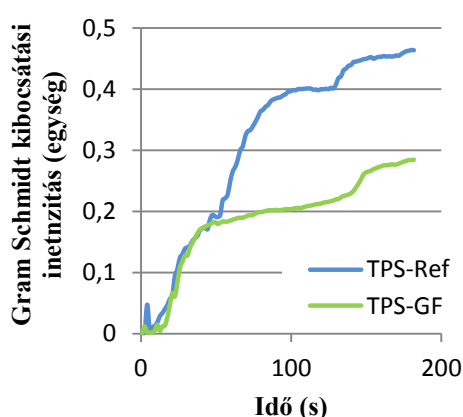
A vizsgálat során az előállított TPS mátrixok termikus bomlása közben keletkező gázok mennyiségét hasonlítottam össze. A mérés kiértékeléséhez először 2D spektrumok (15. ábra) segítségével meghatároztam az integrálási tartományokat.



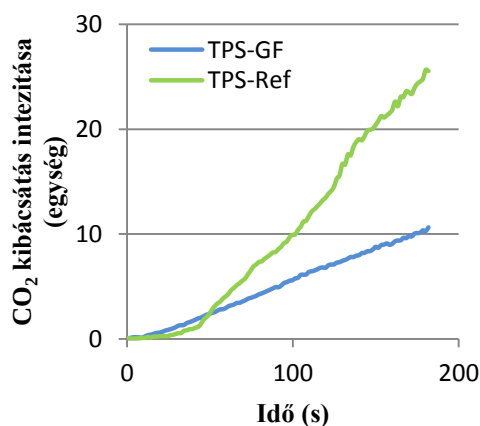
15. ábra Termoplasztikus keményítő gázfázisú LP-FTIR spektruma 90s lézer pirolízis után (0,75W)

A 3D spektrumok kiértékelése során összehasonlítottam az összes keletkező gáz (Gram Schmidt) (**16. ábra**), a keletkező metanol (655cm^{-1} - 707cm^{-1}) (**17. ábra**), a fejlődő széndioxid (2352cm^{-1} - 2392cm^{-1}) (**18. ábra**), illetve a keletkező alifás szénhidrogének (2905cm^{-1} - 2985cm^{-1}) (**19. ábra**).

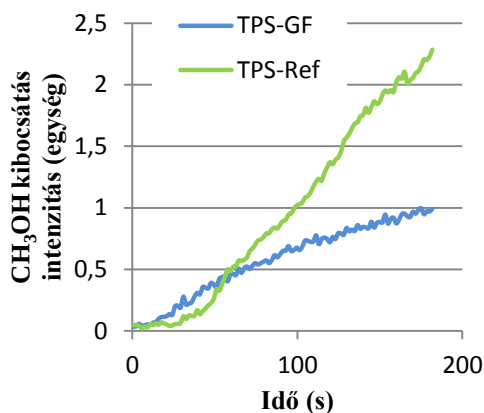
A vizsgált kétféle TPS esetében az teljes kibocsátott gázmennyiségre jellemző Gram Schmidt intenzitás a pirolízis kezdeti szakaszában (50 s-ig) nem mutat különbséget, de míg ezután az égésgátlott mintából történő gázfejlődés mértéke szinte teljesen lecsökken, addig a referencia minta degradációja során továbbra is intenzíven, nagy mennyiségben fejlődnek a pirolízisgázok.



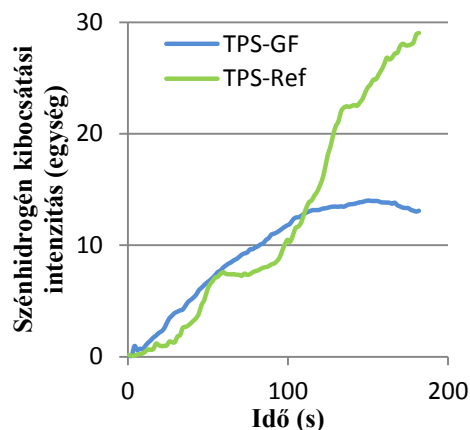
16. ábra TPS mátrixanyagok lézerpirolízise során detektált Gram Schmidt intenzitás



18. ábra TPS mátrixanyagok lézerpirolízise során fejlődő széndioxidra jellemző IR csúcsok intenzitása



17. ábra TPS mátrixanyagok lézerpirolízise során fejlődő metanolra jellemző csúcsok intenzitása



19. ábra TPS mátrixanyagok lézerpirolízise során fejlődő alifás szénhidrogénekre jellemző csúcsok intenzitása

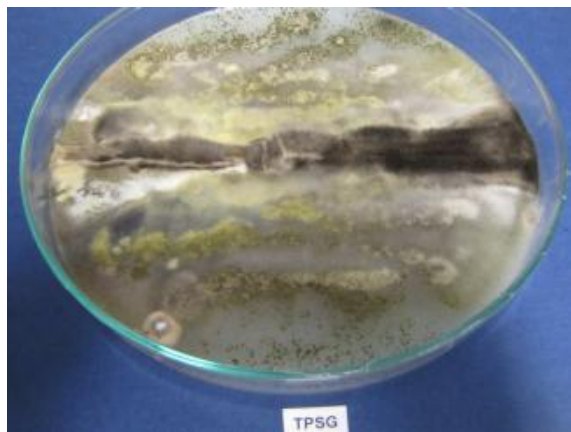
A vizsgálatok azt mutatják, hogy bár a foszfortartalmú lágyítót tartalmazó mátrix lézerpirolízisének kezdetén nagyobb mennyiségű pirolízisgáz fejlődik, a CH_3O és a CO_2 esetében 50 s környékén, a szénhidrogének esetében pedig 110 s környékén, amikor a

foszfortartalom miatt bekövetkező fokozott szenesedés elér egy megfelelő szintet, a glicerinfoszfátos mintából fejlődő gázokra jellemző IR rezgési csúcsok intenzitása telítésbe megy át, míg a glicerinnel lágyított minta füstgázkibocsátása tovább nő az időben.

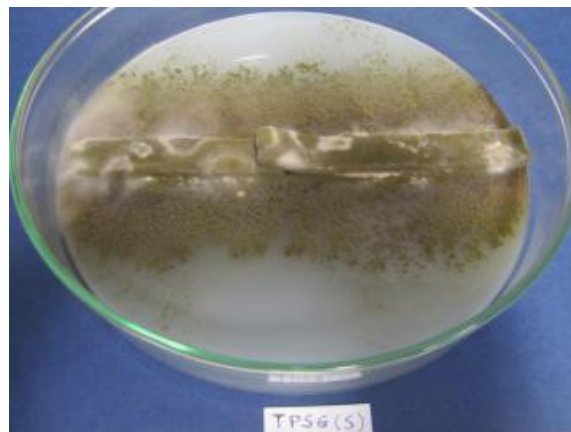
A vizsgálat alapján a foszfortartalmú lágyító alkalmazása esetén a keményítő termikus bomlása során kevesebb gázfázisú degradációs termék fejlődik, mint a glicerinnel lágyított minta esetében. A TGA és LP-FTIR vizsgálati eredmények tükrében az alkalmazott glicerinfoszfátok égésgátló hatásra is lehetett számítani.

4.2.6. Foszfortartalmú termoplasztikus keményítő biodegradálhatósági vizsgálata

A biodegradációs vizsgálatok során a beoltott próbatestek (20. ábra) esetében nagyon intenzív telepnövekedés volt kimutatható, amely a táptalaj teljes felületére kiterjedt. A sterilizált minta (21. ábra) esetében szintén észlelhető telepnövekedés, amely a táptalaj közel felére terjedt ki. A minták tömegváltozásának kiértékelése lehetetlenné vált, mert a 4 hetes vizsgálat után a mintatestek tömege mérhetetlen volt.



20. ábra Gomba-szuszenzióval beoltott próbatest 4 hét inkubálás után



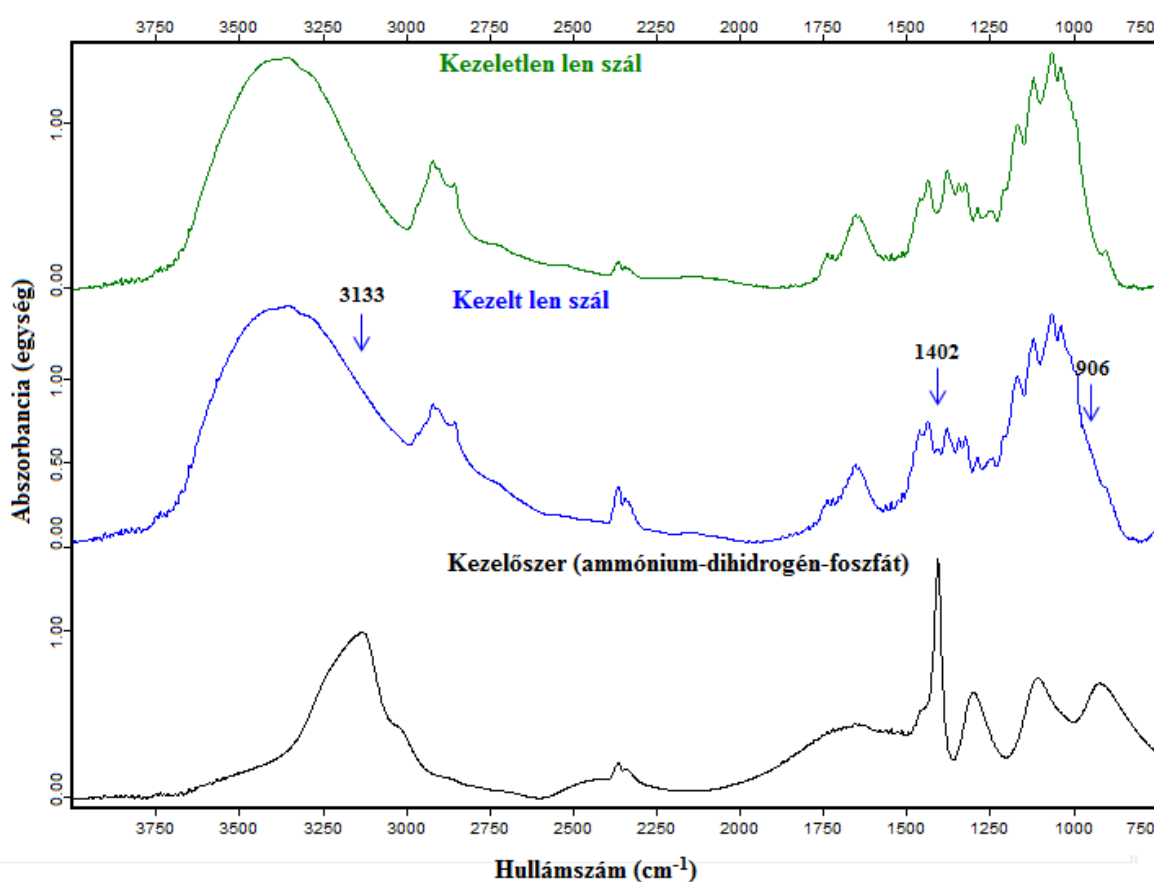
21. ábra Sterilizált próbatest 4 hét inkubálás után

A biodegradációs vizsgálatok kimutatták, hogy a foszfortartalmú lágyított keményítő nem áll ellen a penészgombának, a próbatestek a vizsgálat során teljesen lebomlottak.

4.3. Szálvizsgálatok

4.3.1. Égésgátolt szálak IR spektroszkópiás vizsgálata

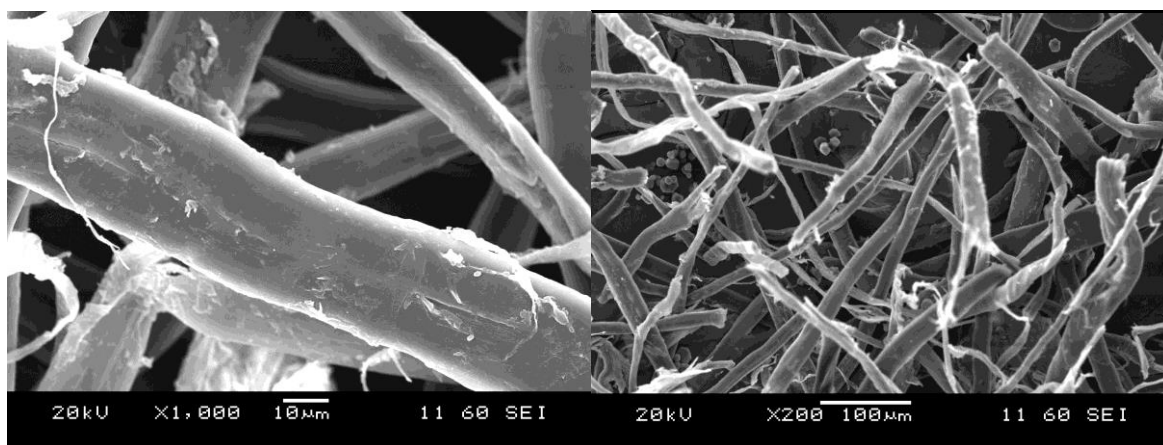
Az erősítésre használt lenszálak gyúlékonyságának csökkentése érdekében ammónium-dihidrogén-foszfátos felületkezelést alkalmaztam. Feltételezhető, hogy az ammónium-dihidrogén-foszfát nagyrészt fizikailag adszorbeálódott a szálak felszínén és a kapillárisokban. FTIR spektroszkópia segítségével is ki lehet mutatni a kezelőszert a kezelt lenszálak felületén (**22. ábra**). 3133 cm^{-1} és 1402 cm^{-1} hullámszámnál jelentkezik a primer aminosokban található N-H kötés rezgési sávja, illetve 906 cm^{-1} -nél található egy átlapult csúcs a kezelt lenszál IR spektrumán, amelyet a foszfátészterek (P-OH) okoznak.



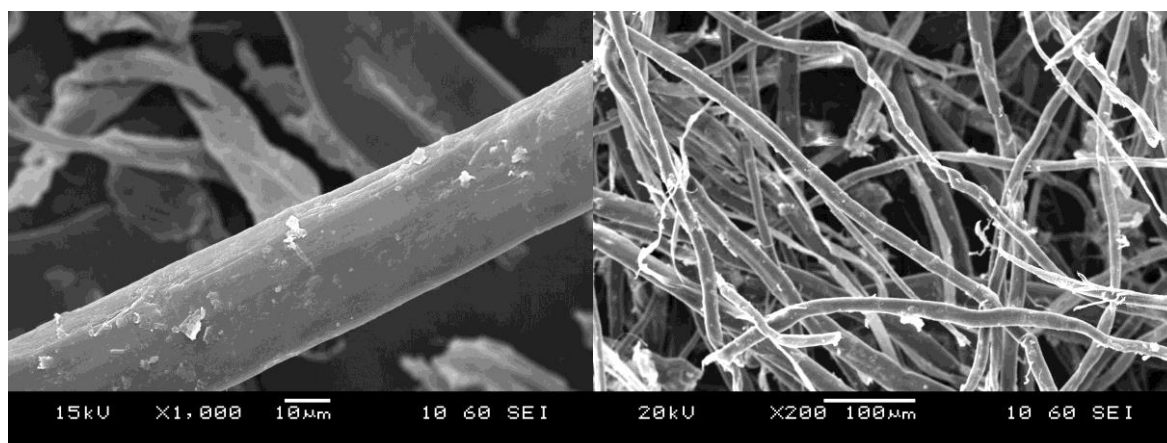
22. ábra Kezelt és kezeletlen len szál, illetve kezelőszer FTIR spektruma

4.3.2. Égégátolt szálak vizsgálata elektronmikroszkóppal

Munkám során fontos volt tudnom, hogy az ADHF-os, savas szálkezelés roncította-e, és ha igen, milyen mértékben a lenszálakat, rontotta-e azok mechanikai tulajdonságait. Ennek meghatározására elektronmikroszkópos képeket készítettem mind a kezelt (24. ábra), mind a kezeletlen (23. ábra) szálak felületéről.



23. ábra Kezeletlen lenszál

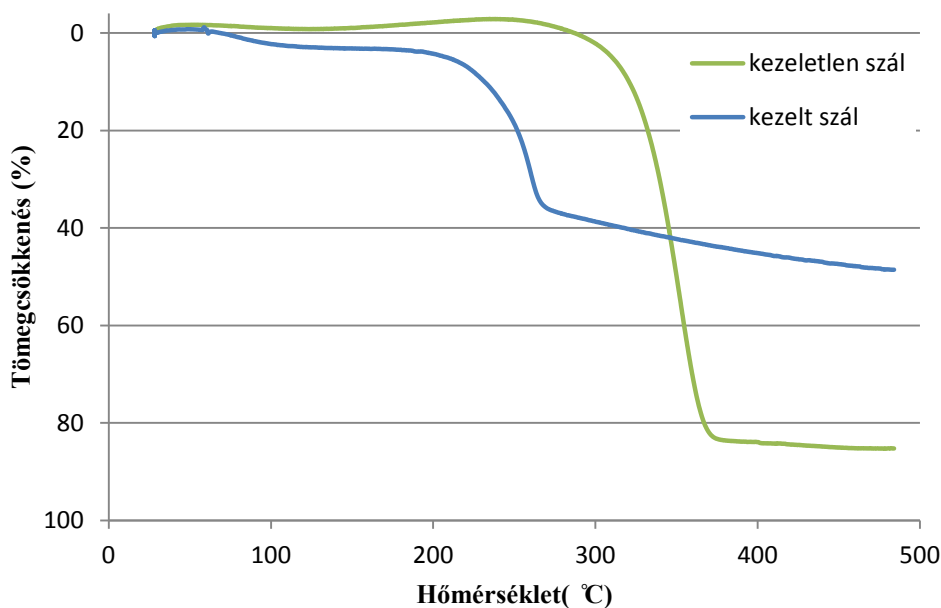


24. ábra Kezelt lenszál

A vizsgálat során megállapítottam, hogy sikeres volt az általam alkalmazott előmosás; a kezeletlen szálak felületén nem látható jelentős mennyiségű szennyeződés (viaszok, zsírok). Ez nagy jelentőséggel bírhat a kompozit kialakítása során, növelheti a mátrix és a szál között kialakuló kötődés erősségét⁵¹. Az ADHF-os szálkezelés sem roncította láthatóan a lenszálakat, ezért feltehetően a mechanikai tulajdonságok romlására sem kell számítanom.

4.3.3. Égésgátolt szálak termogravimetriás vizsgálata

A TGA görbék (25. ábra) elemzéséből kiderül, hogy az ammónium-dihidrogén-foszfáttal kezelt szálak termikus bomlása közel 100°C-kal alacsonyabb hőmérsékleten elkezdődik, mint a csupán átöblített szálaké. Ezt a jelenséget már korábban leírták^{52,53,54} természetes szálak foszforos kezelésénél. Magyarázata azzal azonos folyamat, mint amelyet a glicerín-foszfáttal lágyított TPS TGA vizsgálatánál is megfigyeltem. A foszfortartalmú kezelőszerek bomlása alacsonyabb hőmérsékleten elkezdődik, mint a szálé. A bomlás során keletkező foszforsav hatására a szálakban található cellulóz dehidratálódik. Ezt a tömegcsökkenést is bomlásként detektáljuk. Ennek ellenére a szálkezelés sikerességét mutatja, hogy míg az 500°C-ig mért tömegcsökkenés a kezeletlen szál esetében 87%, addig a kezelt szál esetében csupán 48% volt. Ennek oka a felületen alkalmazott foszfor tartalmú égésgátló szenesedést segítő hatása.



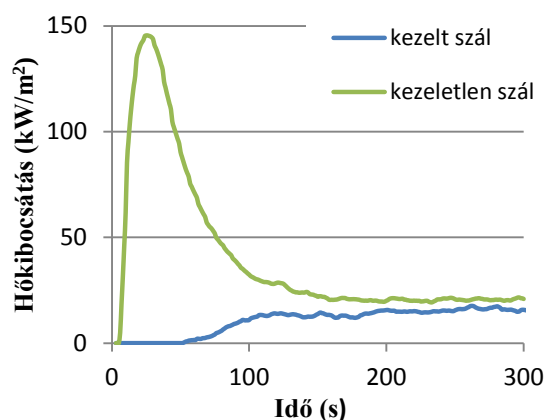
25. ábra Lenszálak TG görbéje

4.3.4. Égésgátolt szálak Cone kaloriméteres vizsgálata

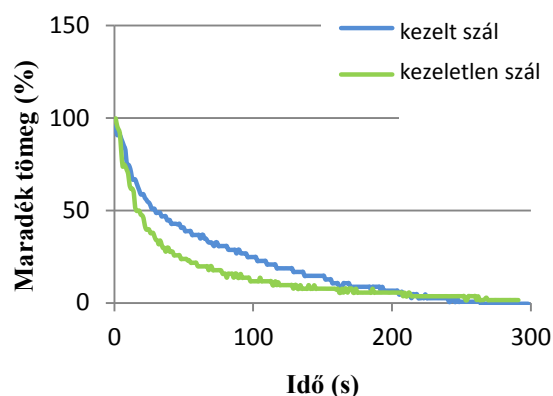
A természetes lenszálak (kezeletlen és ADHF-tal kezelt) éghetőségét Mass Loss típusú Cone Kaloriméterrel is vizsgáltam. A kapott összehasonlító hőkibocsátási diagramot az 26. ábrán mutatom be. Az ábrán jól látszik az égésgátló felületkezelés hatása. A kezeletlen szál

hőkibocsátási maximuma több mint 129 kW/m^2 -rel nagyobb, mint az ADHF-tal kezelt lenszálé. Ennek a jelentős különbségnek az az oka, hogy a beállított paramétereken a kezelt szál be sem gyulladt.

A vizsgálat során bekövetkező tömegcsökkenést ábrázoló diagram (27. ábra) azt mutatja, hogy az égésgátló hatására a lenszál csak lassabban veszít a tömegéből, mint a kezeletlen len.



26. ábra Lenszálak hőkibocsátási diagramja



27. ábra Lenszálak tömegcsökkenés diagramja

Az égési maradékok a 28. ábrán láthatók. A szálkezeléssel alkalmazott foszfortartalmú égésgátló hatására a cellulóz alapú szál elszenesedett, míg a kezeletlen szálak szürkésfehér hamuvá égtek a vizsgálat során.



28. ábra Kezelt és kezeletlen lenszál égési maradéka

4.4. Kompozit vizsgálatok

Éghetőségi vizsgálatok

4.4.1. Kompozitok UL-94-es vizsgálata

A lencszállal erősített TPS kompozitokat szabványos UL-94 éghetőségi vizsgálatnak vetettem alá, amelynek eredményeit a **2. táblázat** tartalmazza.

2. táblázat UL-94-es vizsgálat eredményei

Minta neve	UL-94	Lángterjedési sebesség (mm/perc)
TPS Ref	HB	22,5
TPS-Flax	HB	24,3
TPS-Flax-ADHF	HB	-
TPS-GF	V-1	-
TPS-GF-Flax	HB	-
TPS-GF-Flax-ADHF	V-0	-

A referencia TPS és a glicerinnel lágyított szálerősítéses minta között (TPS Ref és a TPS-Flax) az UL-94-es teszt alapján nem tehető különbség. Jelentős eltérést a lángterjedési sebesség sem mutatott. A kezelt szállal erősített glicerines minta (TPS-Flax-ADHF) bár szintén HB minősítést kapott, de javulást mutatott; a vízszintes vizsgálatnál nem jutott el a láng az első, 2,5 cm-nél berajzolt jelig, és az égési idők átlaga sem haladta meg az 1 percet. A függőleges vizsgálatnál azonban a 10 másodpercig tartó gyújtás után próbatestenként akár 40-50 s-os égési időket is mértem. Ennek oka az úgynevezett „kanóc effektus”⁵⁵, amelynek értelmében a szálerősítéses kompozit úgy működik, mint egy kifordított gyertya. A lencszál égésgátlás nélkül jól éghető anyag. A vizsgálat során begyullad, majd a szálon végigfut a láng, hosszasan izzik, vagyis folyamatos gyújtóforrásként működik. A vizsgálatban a szabvány szerint elérhető legjobb minősítést (V-0) csak a TPS-GF-Flax-ADHF kompozit érte el, amely mind anyagában, mind a hozzáadott szál tekintetében égésgátolt volt. Az eredmények azt bizonyítják, hogy nem elég a természetes szál égésgátlása ahhoz, hogy a kívánt előírásoknak megfeleljen a kompozit, ehhez a mátrixot is égésgátolni kell, amelyre TPS esetén alkalmas lehet a lágyításra is alkalmazott glicerín-foszfát.

4.4.2. Kompozitok Oxigénindexének mérése

A oxigénindex (LOI) mérések eredményeit a **3. táblázat** tartalmazza. A referencia minta (TPS-Ref), illetve a glicerinnel lágyított mátrixú, kezeletlen szállal erősített kompozit (TPS-Flax) oxigénindexe egyaránt 22-nek adódott; ez összhangban van azzal, hogy a szál és a mátrix kémiai felépítése hasonló és éghetőség szempontjából is ugyanúgy viselkednek. A glicerinnel lágyított mátrixú, kezelt szállal erősített kompozitnak (TPS-Flax-ADHF) ehhez képest már 29-es lett a LOI-e, vagyis a lenszálak ADHF-os kezelésének hatására hatékonyan mérséklődött a teljes kompozit gyúlékonysága.

Az oxigénindex mérések alapján is jól látszik a polimer mátrixban alkalmazott új, foszfortartalmú lágyító kiváló égésgátló hatékonysága. Jól látható, hogy a legjobb eredményeket az anyagukban égésgátolt kompozitok (TPS-GF) mutatják. Legjobb 34-es LOI értéket a TPS-GF minta érte el. Az, hogy a kezelt szálak kompozit nem ért el jobb eredményt az erősítetlennél, szintén a kanóchatásnak tulajdonítható. Ha a szálkezelést és a mátrix égésgátló hatását hasonlítjuk össze, arra következtethetünk, hogy a glicerín-foszfát, mint lágyító alkalmazása hatékonyabb. Ennek oka, hogy a mátrixszal bevitt foszforatom mennyisége a kompozit tömegére vetítve nagyobb, mint a szállal bevitt esetben.

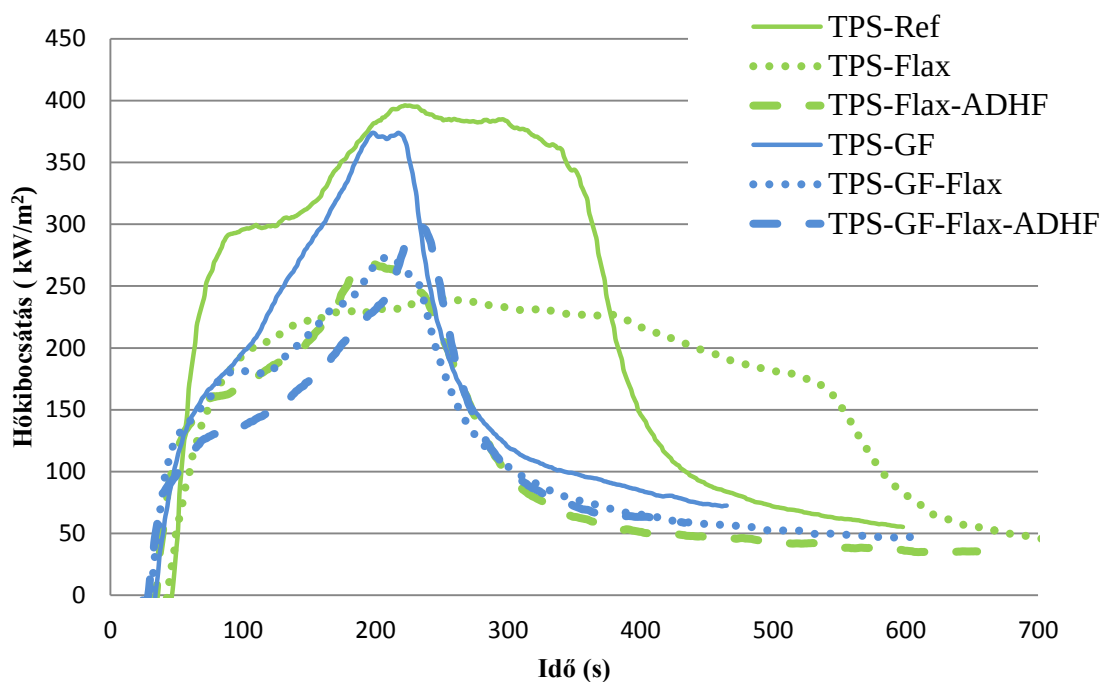
3. táblázat Limitált oxigénindex vizsgálat eredményei

Minta neve	LOI
TPS Ref	22
TPS-Flax	22
TPS-Flax-ADHF	29
TPS-GF	34
TPS-GF-Flax	30
TPS-GF-Flax-ADHF	32

4.4.3. Kompozitok Cone kaloriméteres vizsgálata

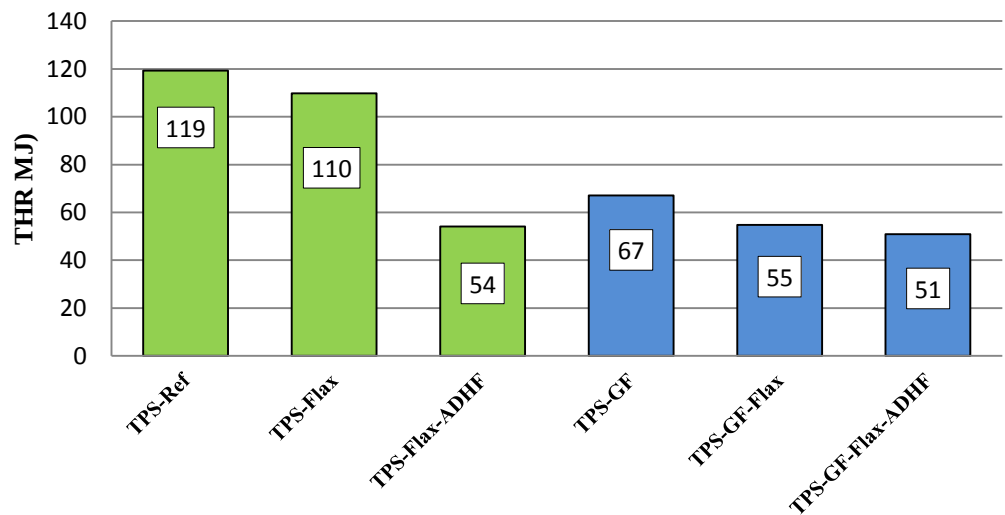
Mass Loss típusú cone kaloriméteres vizsgálat eredményei alapján összehasonlíthattam a készített TPS alapú kompozitok égése során kibocsátott hőmennyiségeket. A kapott hőkibocsátási diagramot a **29. ábra** mutatja. Jól látható, hogy a legmagasabb hőkibocsátási maximuma a TPS Ref mintának van, 396 kW/m^2 . Az ábráról leolvasható, hogy a TPS-GF minta hőkibocsátási maximuma csupán 22 kW/m^2 -rel marad el a csak glicerinnel lágyított

párjától, vagyis a hőkibocsátás maximumára nincs jelentős hatással a glicerín-foszfát alkalmazása. Ezzel ellentétben a hozzáadott lencsál, akár kezeletlenül is, jelentősen csökkentette (több mint 150 kW/m^2 -el) a hőkibocsátási maximumot.



29. ábra Hőkibocsátás diagram

Az égés alatti kibocsátott összes hőmennyiségeket (THR) a **30. ábra** mutatja. Látható, hogy a glicerín-foszfátot tartalmazó minták THR-je alacsonyabb volt, mint a megfelelő glicerines párjuké. A TPS-Ref és a TPS-Flax THR-je közel a felére csökkent, amikor foszfortartalmú lágyítószeret alkalmaztunk. Összességében elmondható, hogy a legkisebb hőkibocsátása az anyagában égésgátló és kezelt szállal erősített kompozitnak volt, kevesebb, mint feleannyi hő szabadult fel az égése során, mint az égésgátlót egyáltalán nem tartalmazó TPS esetében. A THR értékek alapján az is szembetűnő, hogy a cone kaloriméterben történő égetéskor az ADHF-os szálkezelés milyen eredményesen csökkentette a TPS kompozitok hőkibocsátását. A csupán a szálak által égésgátló minta (TPS-Flax-ADHF) THR-je kevesebb, mint fele a TPS-Ref mintának. Ez azzal magyarázható, hogy a szálkezeléssel bevitt égésgátló a befoglaló keményítő mátrixot is szenesíteni tudta.

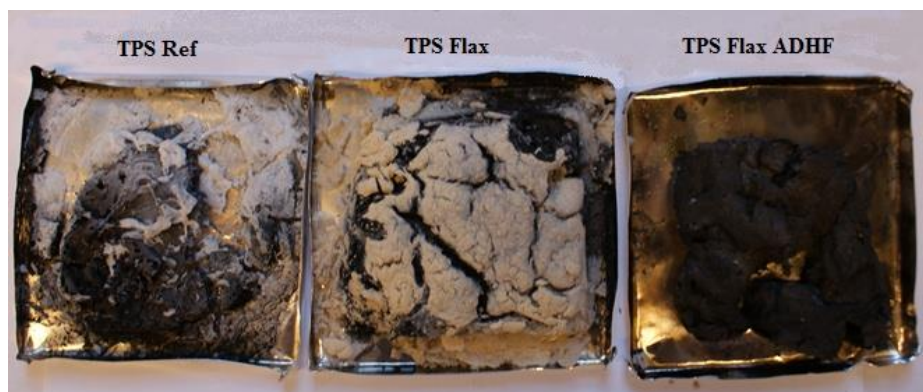


30. ábra Összes kibocsátott hőmennyiségek (THR)

A cone kaloriméteres vizsgálatok során azt tapasztaltam, hogy a bármilyen formában (lágyítóként, vagy szál kezelőszerként) foszfort tartalmazó minták égés közben mintegy 10-20 másodperccel korábban kezdenek veszíteni tömegükből, mint az égésgátlót nem tartalmazó minták. Ennek oka, hogy a szálkezelés csökkenti a szál hőstabilitását, a glicerín-foszfát enyhén savas pH-ja is árthat a keményítő szerkezetének, illetve itt is megjelenik, hogy a foszfortartalmú égésgátlók előbb kezdenek bomlani, mint maga az égésgátolt anyag. Azonban az égés befejeztével az égési maradék tekintetében megjelenik az égésgátlók kedvező, szenesítő hatása. Az égési maradék mennyisége a TPS GF Flax ADHF mintánál a legnagyobb, ez a minta tömegének 26%-át tartotta meg az égés végére, és az egyes mintáknál égésgátló tartalmukkal közel arányosan csökkent ez az érték (4. táblázat). Az elszenesedett maradék mennyiségének növekedése szabad szemel is látható volt. (31. ábra)

4. táblázat Égési maradékok (%)

Minta neve	Égési maradék (%)
TPS Ref	4
TPS-Flax	8
TPS-Flax-ADHF	22
TPS-GF	20
TPS-GF-Flax	22
TPS-GF-Flax-ADHF	26



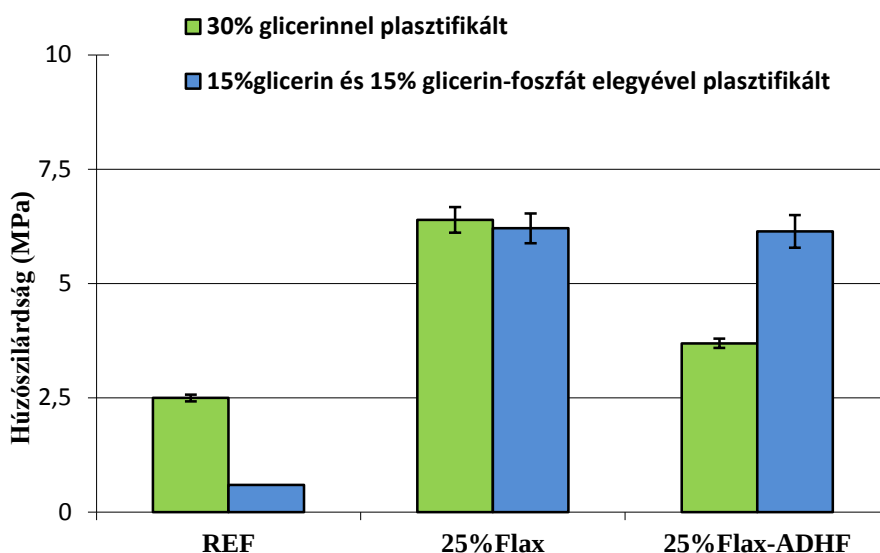
31. ábra A szálkezeléssel elért szenesedés

Érdemes megfigyelni az egyes égési vizsgálatok közötti különbségeket. Míg az UL-94 és LOI méréseken a mátrixanyag égésgátlása hozott jobb eredményeket, a Mass Loss kaloriméteres vizsgálatban a szálkezelés bizonyul hatásosabbnak. A különböző vizsgálatok során eltérő módszerekkel mérjük fel az anyag éghetőségét, így az anyagok is másképpen reagálnak. A kísérleti eredményeket együtt értékelve a lehető legbiztonságosabb kompozit előállítása érdekében mind a TPS mátrix, mind az erősítő szálak égésgátolt kezelése javasolt.

Mechanikai vizsgálatok

4.4.4. Kompozitok szakító vizsgálata

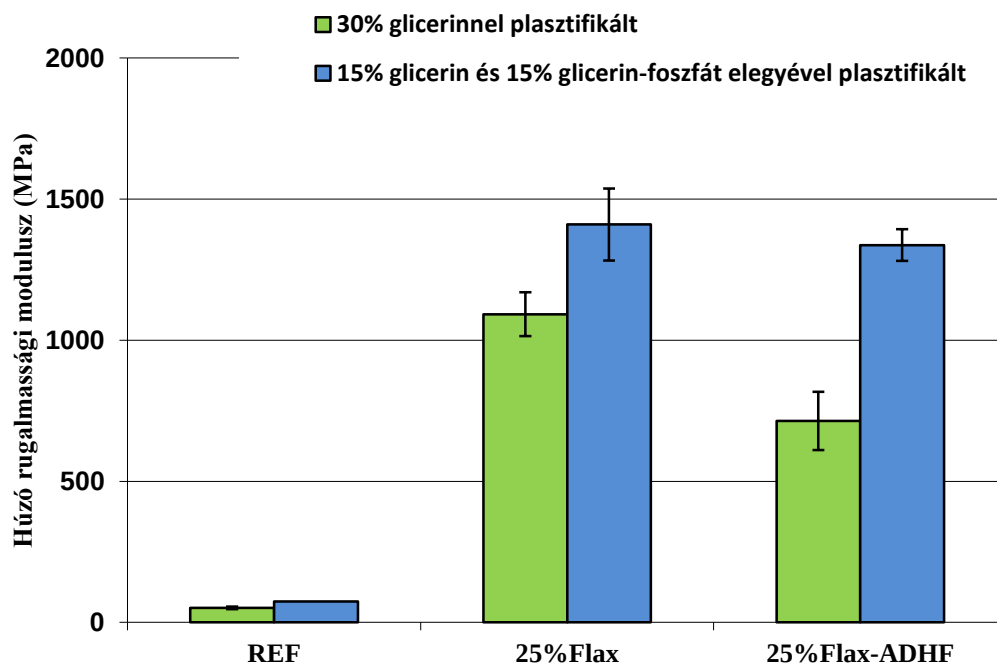
A kompozitok szakító vizsgálata során kapott mérési adatsorból a húzószilárdságot (32. ábra) és rugalmassági moduluszt (33. ábra) számoltam és ábrázoltam minden egyes mintára.



32. ábra Kompozitok húzószilárdsága

A referencia minták esetében közel ötször nagyobb a glicerines minta húzószilárdsága, mint a glicerinnel-foszfáttal tartalmazóé, amelynek oka, hogy a glicerinnel-foszfát adagolásával a keményítő némileg túllágyult. A túllágyítás a mérés alatti nyúlásból is látható, amely a glicerinnel tartalmú minta esetében 68 mm, míg a glicerinnel-foszfáttal tartalmazó minta esetében 89 mm volt, ami 30%-kal nagyobb nyúlást jelent. A húzószilárdság a glicerines minták esetében a szál hozzáadásával 155%-kal, a glicerinnel-foszfáttal tartalmazó minták esetében 942%-kal nőtt. A kompozitok esetében a nyúlás maximálisan 1-2 % volt, amely a szálerősítés merevítő hatásának a következménye.

Valószínűsíthető, hogy a kezelt lencsés és a glicerinnel lágyított mátrix között kisebb erősségű kölcsönhatás tudott kialakulni, mint a glicerinnel-foszfáttal lágyított mátrix esetében. Ez hatással volt a húzószilárdságra is. Míg a glicerines minta esetében közel felére esett vissza a húzószilárdság a kezelt lencsés hozzáadásával, addig a glicerinnel-foszfáttal lágyított minta esetében a húzószilárdság a lencsés kezeltségétől független volt.

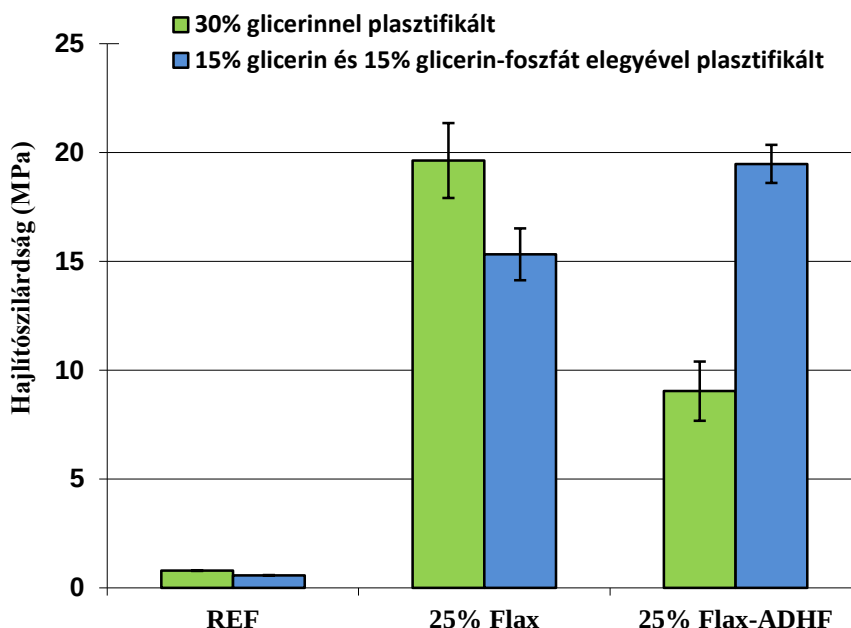


33. ábra Kompozitok rugalmassági modulusza

A kompozitok Young-féle moduluszát a **33. ábra** mutatja. Az égésgátló mátrixú minták minden típusban nagyobb moduluszt produkáltak, mint a megfelelő glicerines párjuk. Legnagyobb eltérést a kezelt szálakat tartalmazó minták esetében mértem, itt mintegy 87%-kal volt nagyobb a glicerinnel-foszfáttal lágyított mátrixú minta rugalmassági modulusza. A referencia mintához képest a szállal erősített kompozitok rugalmassági modulusza a glicerines minták esetében 21-szeresére, míg a glicerinnel-foszfátos minta esetében 19-szeresére nőtt. A glicerinnel lágyított keményítő mátrix ADHF-tal kezelt lencsékkel történő társítása a Young modulusz tekintetében is a mechanikai tulajdonságok romlásához vezetett, míg a mindkét fázisban (mátrix és erősítő) foszfátokat tartalmazó minta, továbbra is kiemelkedő tulajdonságokat mutatott.

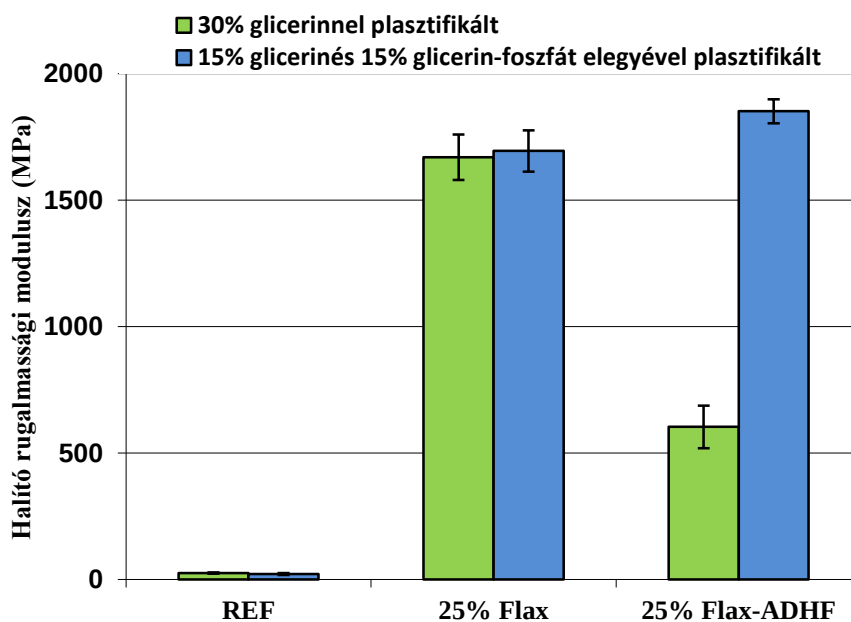
4.4.5. Kompozitok hajlító vizsgálata

A hajlító vizsgálati eredmények kiértékelése alapján a hajlítószilárdságot (**34. ábra**), illetve a hajlító rugalmassági moduluszokat ábrázoltam (**35. ábra**). A vizsgálatot úgy végeztem, hogy a befogási távolság 10%-ánál nagyobb lehajlás esetén a mérést befejezettnek tekintettem, ennek oka, hogy eddig a pontig igazak az általam használt összefüggések (érvényesülnek a Navier-feltételek).



34. ábra Kompozitok hajlítószilárdsága

A hajlító szilárdság tekintetében a glicerinnel lágyított keményítőnél közel 25-szörös, a glicerín-foszfáttal lágyítottnál közel 27-szeres javulást értem el a kezeletlen szál hozzáadásával. A hajlítószilárdsági eredmények összhangban vannak a szakítószilárdsági értékek esetében megfigyelt trendekkel. ADHF-tal kezelt szál alkalmazása esetén a glicerín-foszfátos minta további minőségjavulást mutatott, míg a glicerinnel lágyított keményítő alapú kompozit mechanikai teljesítőképessége jelentősen leromlott.



35. ábra Kompozitok hajlító rugalmassági modulusza (MPa)

A hajlító rugalmassági modulusz esetén szintén nagy javulást, közel 65%-os (glicerinnel lágyított)- 80 %-os (glicerinnel és glicerinnel-foszfát elegyével lágyított) javulást értem el a lencsázás erősítéssel. A glicerinnel-foszfáttal lágyított minta esetében a kezelt szál hozzáadása e jellemző tekintetében is további javulást eredményezett. A glicerinnel lágyított minta esetében a kezelt szál hozzáadásával a hajlító rugalmassági modulusz harmadára esett vissza, ami szintén a mátrix és a kezelt szál összeférhetetlenségére utal.

A mechanikai vizsgálatok összesített értékelésekor elmondható, hogy a lencsázás erősítés sikeresen javította a kompozitok mechanikai tulajdonságait, illetve, hogy ha foszfát tartalmú mátrixba foszfáttal kezelt szálat adtam, akkor az további javulást eredményezett a mechanikai tulajdonságokban. Felételezem, hogy ilyen esetekben a szál és a mátrix között erősebb kötés, kapcsolat tudott létrejönni.

5. Összefoglalás

Munkám során termoplasztikus keményítő alapú, természetes szállal erősített biokompozit égésgátlási lehetőségeit vizsgáltam. A kompozitok éghetőségének hatékony csökkentése érdekében kétféle módszert alkalmaztam; egyik esetben a keményítő lágyítására széleskörűen alkalmazott glicerint olyan vegyülettel helyettesítettem, amely egyúttal égésgátló hatást is kifejt; míg a másik esetben az erősítőanyagként alkalmazott lenszálak felületét kezeltem égésgátló vegyülettel. Dolgozatomban az alkalmazott égésgátlási módszerek hatását vizsgáltam az előállított kompozitok feldolgozhatósági, éghetőségi és mechanikai tulajdonságaira.

Glicerín foszforpentoxiddal történő észteresítési reakciójával keményítő lágyítására alkalmas glicerín-foszfátot állítottam elő. A reakció lejátszódását IR spektroszkópia segítségével (ReactTM IR berendezésben) in situ követtem. A keletkező terméket analitikai módszerekkel (NMR, MS) azonosítottam. Termikus analitikai vizsgálatokkal bizonyítottam (TG, LP-FTIR) az előállított glicerín-foszfát elegy a szilárd fázisban kifejtett kedvező, szenesítő hatását, amelynek következtében a glicerín-foszfáttal lágyított keményítő minták az UL-94 éghetőségi teszt szerinti V-1 besorolásba tartoznak, oxigénindexük a referencia 22-ről 34-re nő, továbbá égésük során csupán feleannyi hőt bocsátanak ki, mint a hagyományos, glicerinnel lágyított versenytársaik.

Az előállított égésgátolt lágyított keményítő mechanikai tulajdonságainak javítása érdekében természetes szálerősítést alkalmaztam; a mátrixanyagot 25 m/m% vágott lenszállal erősítettem. Az úgynevezett „kanóc effektus” következtében a lenszálás kompozitok éghetősége azonban fokozódott, a próbatesteket az égésgátolt mátrix ellenére az UL-94 teszt során újra gyors lángterjedés jellemezte, továbbá az oxigénindexük 30-ra csökkent. A jelenség kompenzálására az erősítő lenszálak felületét ammónium-dihidrogén-foszfáttal, thermotex elven kezelve, sikeresen égésgátoltam.

A foszfortartalmú lágyítót tartalmazó, égésgátolt lenszálakkal erősített keményítő kompozitok megfelelnek az UL-94 szabványos éghetőségi vizsgálat szerinti legszigorúbb, V-0 éghetőségi besorolás követelményeinek, továbbá mass loss típusú cone kaloriméterrel mért hőkibocsátásuk a kiindulási biopolimerhez képest kevesebb, mint a felére csökkent, égési maradékuk pedig meghaladja a 25 m/m%-ot.

A mátrixanyagban és az erősítő szálak felületén alkalmazott foszfátok kiváló kompatibilitást biztosítottak a két fázis között, amelynek következtében a kombinált módszerrel égésgátolt termoplasztikus keményítő kompozitok mechanikai teljesítőképessége

a keményítőhöz viszonyítva jelentős mértékben javult. Az erősítetlen lágyított keményítőhöz képest 2,5-szeres szakítószilárdságot, 25-szörös hajlítószilárdságot, valamint több mint százszoros húzó- és hajlító rugalmassági moduluszt értem el az újonnan kifejlesztett, hatékonyan égésgátolt biokompozitok esetében.

Reményeim szerint kísérleteim hozzájárulhatnak olyan kizárólag megújuló alapanyagokból gyártható, és teljes mértékben biodegradálható, megnövelt mechanikai teljesítőképességű, ugyanakkor égésgátolt biokompozitok előállításához, amelyek a közeli jövőben számos alkalmazási területen kiválthatják a kevésbé környezetbarát, kőolaj alapú versenytársaikat.

6. Irodalomjegyzék

- ¹ Dr. Lehoczki L., *Műanyag és Gumi*, 49, 103-109, **(2012)**
- ² Faruk O., Bledzki A. K., Fink H. P., Sain M., *Progress in Polymer Science*, 37, 1552-1596, **(2012)**
- ³ Mohanty A. K., Misra M., Hinrichsen G., *Polymer Physics*, 1, 276-277, **(2000)**
- ⁴ Albertsson A.-C., Karlsson S., *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*, 1, 7-17, **(1994)**
- ⁵ ASTM standards on environmentally degradable plastics, ASTM publication code number (DCN): 03-420093-19, **(1993)**
- ⁶ CEN TC 261 SC4 W62- Requirements for packaging recoverable in the form of composting and biodegradation, test scheme for the final acceptance of packaging, **(1996)**
- ⁷ MSZ EN 13432:2002, Csomagolás. Komposztálással és biológiai lebomlással hasznosítható csomagolás követelményei, **(2002)**
- ⁸ Averous L., Boquillon N., *Carbohydrate Polymers*, 56, 111–122, **(2004)**
- ⁹ Fazekas G., Szerényi G., *Scolar Kiadó*, **(2002)**
- ¹⁰ Girončs J., López J. P., Mutjé P., Carvalho A. J. F., Curvelo A. A. S., Vilaseca F., 72, 858-863, *Composites Science and Technology*, **(2012)**
- ¹¹ Curvelo A. A. S., Carvalho A. J. F., Agnelli J. A. M., *Carbohydrate Polymers*, 45, 183-188, **(2001)**
- ¹² Redl A., Morel M. H., Bonicel J., Guilbert S., Vergnes B., *Rheologica Acta*, 38, 311-320, **(1999)**
- ¹³ Krogars K., Heinämäki J., Karjalainen M., Niskanen A., Leskelä M., Yliruusi J., *International Journal of Pharmaceutics*, 251, 205-208, **(2003)**
- ¹⁴ Zhang Y., Han J. H., *Food Science*, 71, 253-261, **(2006)**
- ¹⁵ http://www.greenpackaging.hu/index.php?option=com_content&view=article&id=49&Itemid=58
- ¹⁶ Ku H., Wang H., Pattarachaiyakoop N., Trada M., *Composites: Part B: Engineering*, 42, 856–873, **(2011)**
- ¹⁷ Romhány G., Karger-Kocsis J., Czigány T., *Applied Polymer Science*. 90, 3638-3645, **(2003)**
- ¹⁸ Cannot Tecnos, *Plastics Technology*, 48, 553-572, **(2002)**
- ¹⁹ Uma D. L., Bhagawan S. S. , Sabu T., *Journal of Applied Science*, 64, 1739–1748, **(1998)**
- ²⁰ Nishino T., Hirao K., Kotera M., Nakamae K., Inagaki H., *Composites Science and Technology*, 63, 1281–1286, **(2003)**
- ²¹ Lu X., Zhang M. Q., Rong M. Z., Yue D. L., Yang G. C., *Composites Science and Technology*, 64, 1301–1310, **(2004)**
- ²² Li X., Lope G. T., Panigrahi S., *Journal of Polymers and the Environment*, 15, 25–33, **(2007)**
- ²³ Cantero G., Arbelaiz A., Llano-Ponte R., Mondragon I., *Composites Science and Technology*, 63, 1247–1254, **(2003)**
- ²⁴ Faruk O., Bledzki A. K., Fink H. P., Sain M., *Progress in Polymer Science*, 37, 1552-1596, **(2012)**

-
- ²⁵ Ma X., Yu J., Kennedy J. F., *Carbohydrate Polymers*, 62, 19-24, **(2005)**
- ²⁶ Shi R., Zhang Z., Liu Q., Han Y., Zhang L., Chen D., Tian W., *Carbohydrate Polymers*, 69, 748-755, **(2007)**
- ²⁷ Cañigueral N., Vilaseca F., Méndez J. A., López J. P., Barberà L., Puig J., Pèlach M. A., Mutjé P., *Chemical Engineering Science*, 64, 2651-2658, **(2009)**
- ²⁸ Kozłowski R., Władyka-Przybylak M., *Polymers for Advanced Technologies*, 19, 446-453, **(2002)**
- ²⁹ <http://www.kemi.se/en/Content/Statistics/Statistics-in-brief/Statistics-in-brief---Products-and-sectors/Flame-retardants/>
- ³⁰ Pakalin, S., Cole, T., Steinkellner, J., Nicolas, R., Tissier, C., Munn, S., Eisenreich, S., Review on Production Processes of Decabromodiphenyl Ether (decaBDE) Used in Polymeric Applications in Electrical and Electronic Equipment, and Assessment of the Availability of Potential Alternatives to decaBDE, **(2007)**
- ³¹ McPherson A., Thorpe B., Blake A., *Clean Production Action Report*, (2004)
- ³² Wittek T., Tanimoto T., *eXPRESS Polymer Letters*, 2, 810-822, **(2008)**
- ³³ Matko Sz., Toldy A., Keszei S., Anna P., Bertalan Gy., Marosi Gy., *Polymer Degradation and Stability* 88, 138-145, **(2005)**
- ³⁴ Wu K., Hu Y., Song L., Lu H., Wang Z., *Industrial & Engineering Chemistry Resarches*, 48, 3150-3157, **(2009)**
- ³⁵ Matkó Sz., Toldy A., Keszei S., Anna P., Bertalan Gy., Marosi Gy., *Polymer Degradation and Stability*, 88, 138-145, **(2005)**
- ³⁶ Harakály Gy. A., *BME VBK Szerves Kémia és Technológia Tanszék Szakdolgozat*, **(2012)**
- ³⁷ Le Bras M., Duquesne S., Fois M., Grisel M., Poutch F., *Polymer Degradation and Stability*, 88, 80-84, **(2005)**
- ³⁸ Chen D., Li J., Ren J., *Polymer International*, 60, 599-606, **(2011)**
- ³⁹ Shumao L., Jie R., Hua Y., Tao Y., Weizhong Y., *Polymer International*, 59, 242-248, **(2010)**
- ⁴⁰ Suardana N. P. G., Ku M. S., Lim J. K., *Materials and Design*, 32, 1990-1999, **(2011)**
- ⁴¹ Bocz K., Szolnoki B., Władyka-Przybylak M., Bujnowicz K., Harakály Gy., Bodzay B., Zimonyi E., Toldy A., Marosi Gy., *Polimer*, 58, 385-394, **(2013)**
- ⁴² Smits A. L. M., Kruiskamp P. H., Soest van J. J. G., Vliegenthart J. F. G., *Carbohydrate Polymers*, 53, 409-416, **(2003)**
- ⁴³ De Carvalho A. J. F., Curvelo A. A. S., Agnelli J. A. M., *Carbohydrate Polymers*, 45, 189-194, **(2001)**
- ⁴⁴ Bodzay B., Marosfoi B. B., Igricz T., Bocz K., Marosi G., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 313-320, **(2009)**
- ⁴⁵ Rusznák I., *Textile Research Journal*, 43, 128-132, **(1973)**
- ⁴⁶ Rodriguez-Gonzalez F. J., Ramsay B. A., Favis B. D., *Carbohydrate Polymers*, 58, 139-147, **(2004)**
- ⁴⁷ Aji P., Dufresne M., Dufresne A., *Biomacromolecules*, 3, 1101-1108, **(2002)**
- ⁴⁸ Maya J., Sabu T. K., Varughese T., *Composites Science and Technology*, 64, 955-965, **(2004)**
- ⁴⁹ Yong L., Qinglin W., Fei Y., Yanjun X., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38, 1664-1674, **(2007)**

-
- ⁵⁰ Kunanopparat T., Menut P., Morel M.-H., Guilbert S., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* , 39, 777–785, **(2008)**
- ⁵¹ Norul Izani M. A., Paridah M. T., Anwar U. M. K., Mohd Nor M. Y, H'ng P. S., *Composites Part B: Engineering* , 45, 1251–1257, **(2013)**
- ⁵² Gaan S., Sun G., *Polymer Degradation and Stability* , 92, 968-974, **(2007)**
- ⁵³ Nam S., Condon B. D., Parikh D. V., Zhao Q., Cintrón M. S., Madison C., *Polymer Degradation and Stability*, 96, 2010-2018, **(2011)**
- ⁵⁴ Liodakis S., Fetsis K., Agiovlasis P., *Jornal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 58, 285–291, **(2009)**
- ⁵⁵ Yang F., Nelson G. L., *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 3844–3850, **(2004)**