



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Szerves Kémia és Technológia Tanszék

Diplomamunka

Önerősített politejsav kompozit kifejlesztése és égésgátlása

Domonkos Martina

Vegyésszmérnök Msc

Általános Vegyipari és Folyamatmérnöki Szakirány

2013

Témavezető: Dr. Marosi György

egyetemi tanár

BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék

Konzulens: Bordácsné Bocz Katalin

PhD hallgató

BME Szerves Kémia és Technológia Tanszék

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	5
2. Szakirodalmi áttekintés.....	8
2.1. Önerősítéses polimer kompozitok	8
2.2. Biodegradálható polimerek	9
2.2.1. A politejsav tulajdonságai és felhasználása	11
2.2.2. Politejsav kompozitok	14
2.3. Égésgátolt politejsav kompozitok	17
2.3.1. Műanyagok égésgátlási lehetőségei	17
2.3.2. Politejsav égésgátlása	19
2.4. Szakirodalmi előzmények összefoglalása	22
3. Kísérleti anyagok és vizsgálati módszerek	24
3.1. Kísérleti anyagok	24
3.1.1. Biodegradálható alapanyag- politejsav	24
3.1.2. Égésgátló adalékok	25
3.2. Minta-előkészítés.....	25
3.2.1. Erősítetlen, égésgátolt PLA minták készítése	25
3.2.2. Önerősítéses PLA kompozitok készítése	26
3.2.2.1. Extrudálás	26
3.2.2.2. Fóliagyártás	27
3.2.2.3. Tekercselés.....	28
3.2.2.4. Préselés	29
3.3. Vizsgálati módszerek és eszközök	30
3.3.1. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC).....	30
3.3.2. Termogravimetria (TGA)	30
3.3.3. Cone kaloriméteres vizsgálat	31
3.3.4. UL-94 éghetőségi teszt.....	31
3.3.5. Oxigén index mérés (LOI).....	32
3.3.6. Folyóképesség mérése (MFI)	33
3.3.7. Sűrűségmérés	33
3.3.8. Mikroszkópos vizsgálatok	34
3.3.9. Szakítóvizsgálat	34
3.3.10. Ejtősúlyos vizsgálat	36

3.3.11. Dinamikus mechanikai analízis (DMA).....	36
4. Kísérleti eredmények és értékelésük.....	38
4.1. Felhasznált alapanyagok jellemzése	38
4.1.1. Mátrixalapanyag jellemzése	38
4.1.1.1. Folyóképesség mérés (MFI)	38
4.1.1.2. Szakítóvizsgálat	39
4.1.2. Erősítőanyag jellemzése	40
4.1.2.1. Nyújtottsági fok meghatározása	40
4.1.2.2. Mikroszkópos vizsgálatok.....	40
4.1.2.3. Szakítóvizsgálat	41
4.1.3. Feldolgozási ablak vizsgálata	42
4.2. Égésátolt mátrixanyag összetételének kikísérletezése	43
4.2.1. Égésátolt PLA keverékek Cone kaloriméteres vizsgálata.....	44
4.3. Égésátolt mátrixanyag jellemzése.....	46
4.3.1. Égésátolt mátrixanyagok MFI mérése	46
4.3.2. Égésátolt mátrixanyag DSC vizsgálata.....	47
4.3.3. Égésátolt PLA keverék TGA vizsgálata.....	48
4.4. Erősítetlen és önerősítéses kompozitok minősítő vizsgálatai.....	49
4.4.1. Sűrűségmérés	49
4.4.2. Mikroszkópos vizsgálat	49
4.4.2.1. Optikai mikroszkópos vizsgálat	49
4.4.2.2. Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálat.....	50
4.4.3. Szakítóvizsgálat	52
4.4.4. Ejtősúlyos vizsgálat	56
4.4.5. Dinamikus mechanikai analízis	57
4.4.6. UL-94 mérés.....	60
4.4.7. LOI mérés	61
4.4.8. Cone kaloriméteres vizsgálat	62
5. Összefoglalás.....	65
7. Irodalomjegyzék.....	67
8. Ábrajegyzék	71
9. Függelék.....	74
10. Köszönetnyilvánítás	77

A dolgozatban szereplő jelölések:

A_0	[mm ²]	Kezdeti keresztmetszet
D_r	[%]	Duktilitási index
E	[MPa]	Rugalmassági modulus
E_{total}	[J]	Törés teljes energiája
E_{Fmax}	[J]	Energia az erőmaximumnál
E_p	[J]	Perforációs energia
F_{max}	[N]	Maximális szakítóerő
F_Y	[N]	Folyáshatárnál mért erő
h	[mm]	Próbatest vastagsága
L	[mm]	Befogópofák közötti kiindulási távolság
ΔL	[mm]	Befogópofák közötti távolság növekedése
MFI	[g/10 min]	Ömledék folyási indexe
m/m%	[%]	Tömegszázalék
T	[°C]	Hőmérséklet
T_g	[°C]	Üvegesedési hőmérséklet
ϵ_1	[%]	0,05%-os relatív nyúlás
ϵ_2	[%]	0,25%-os relatív nyúlás
ϵ_M	[%]	Nyúlás maximális erőnél
ϵ_Y	[%]	Nyúlás folyásnál
σ_1	[MPa]	0,05%-os relatív nyúláshoz tartozó feszültség
σ_2	[MPa]	0,25%-os relatív nyúláshoz tartozó feszültség
σ_M	[MPa]	Húzószilárdság
σ_Y	[MPa]	Folyási feszültség
ρ	[g/cm ³]	Kompozit sűrűsége
ρ_{etanol}	[g/cm ³]	Etanol sűrűsége

A dolgozatban szereplő rövidítések:

APP	Ammónium-polifoszfát
ATH	Alumínium-trihidroxid
CD	Ciklodextrin
DR	Nyújtási arány
DMA	Dinamikus mechanikai analízis
DSC	Differenciális pásztázó kalorimetria
ÉG	Égésgátló adalék vagy égésgátolt rendszer
LOI	Oxigén index (égésgátoltság mértéke)
MA	Melamin
MMT	Montmorillonit
PA	Poliamid
PE	Polietilén
PET	Polietilén-tereftalát
PLA	Politejsav
PP	Polipropilén
PS	Polisztirol
SEM	Pásztázó elektronmikroszkóp
SRC	Önerősített kompozit
TGA	Termogravimetria

1. Bevezetés

A fenntartható fejlődésre törekvés értelmében napjainkra a viszonylag hosszabb élettartamra tervezett használati cikkek - pl. szerkezeti anyagok - újrahasznosíthatóságának biztosítása is kiemelt feladattá vált. Különösen kulcsfontosságú ez a polimer és polimer kompozit termékek esetében, ugyanis világszerte számos környezetvédelmi és fenntarthatósági problémát vetnek fel az egyre nagyobb mértékben használt kőolaj bázisú műanyagipari termékek. Mindezek tükrében rohamosan növekszik a megújuló alapanyagokból gyártott, biodegradálható polimerek iránti kereslet. Ahhoz azonban, hogy a ma népszerű biopolimerek (pl. politejsav, polikaprolaktám, termoplasztikus keményítő stb.) a közeljövőben olyan műszaki alkalmazási területeken is kiválthassák a hagyományos petrokémiai alapú termékeket, mint az elektronikai- a gépjármű- és az építőipar, mechanikai tulajdonságaik javítása elengedhetetlen.

A végső kompozit környezetbarát jellegének megtartása céljából a biopolimerek erősítésére természetes szálakat (pl. növényi rostokat) célszerű alkalmazni. A természetes erősítőanyagok sokszor körülményes feldolgozása, továbbá a belőlük gyártott termékek tömegműanyagoktól gyakran elmaradó tulajdonságai (szakítószilárdságuk, merevségük, hőállóságuk stb.) azonban ma még problémát jelentenek az ipar számára.

Bizonyított, hogy számos hőre lágyuló polimer (PP, PE, PET, PA) mátrix eredményesen erősíthető az adott polimerrel azonos anyagcsaládba tartozó erősítőszállal. Az erősítetlen kompozitokhoz képest jelentős javulás érhető el az ilyen típusú – úgy nevezett önerősítéses – polimer kompozitok mechanikai tulajdonságai terén (merevség, szilárdság, ütésállóság), mindamellet, hogy a termék tömege az eljárás során nem nő, és újrahasznosíthatósága nagymértékben leegyszerűsödik. A biopolimerek mechanikai tulajdonságainak környezetbarát módon történő javítására tehát megoldásként szolgálhat az önerősítés nyújtotta lehetőségek kihasználása; a szakirodalom ennek ellenére ma még csak elvétve utal ennek megvalósítására.

Az önerősített kompozitok alkalmazását számos előnyös tulajdonságuk - pl. nagy teljesítőképesség, sokoldalú alkalmazhatóság és egyszerű újrahasznosíthatóság – mellett sok esetben éghetőségük korlátozhatja. Az Európai Unió környezetvédelemmel és

biztonságtechnikával kapcsolatos rendelkezései következményeként ugyanis ma már számos alkalmazási területen követelmény a műanyagok csökkentett éghetősége is. Az égésgátlás módszereinek kiterjesztése a – jövőben várhatóan egyre hangsúlyosabb szerepet betöltő – biopolimerekre ezért aktuális és fontos megoldandó feladat.

Diplomamunkám célja kizárólag megújuló alapanyagból (politejsavból) gyártott, anyagában erősített, egyúttal biztonságos, égésgátolt kompozit kifejlesztése és jellemzése volt. A megfogalmazott cél elérése érdekében részletes irodalomkutatót végeztem, amelynek tanulságai alapján konzulenseimmel kísérlettervet állítottam össze. A kísérleti munka első felében a kompozitgyártáshoz szükséges alapanyagok (mátrix polimer és erősítő szálak) nagy körültekintéssel történő kiválasztását, valamint széleskörű analízisét (morfológiai-, termikus analitikai- és mechanikai vizsgálatokkal) terveztem. Ezt követően a kiválasztott mátrix alapanyagokat különböző égésgátló adalékanyagok (felhabosodó égésgátló adalékok és agyagásvány) segítségével úgy kívántam módosítani, hogy azok a lehető legjobb éghetőségi kategóriába legyenek sorolhatók és minél magasabb LOI, illetve minél alacsonyabb hőkibocsátási értékkel legyenek jellemezhetők, ugyanakkor önerősítéses kompozitok gyártásához továbbra is alkalmasak maradjanak. További feladatomból volt a kompozitgyártás technológiai lépéseinek meghatározása. Az önerősített PLA kompozitokat rétegeléses (film-stacking) módszerrel kívántam előállítani, amelyekhez a megkívánt vastagságú mátrixrétegeket síkfólia-gyártással terveztem elkészíteni, a kívánt erősítő szál tartalom biztosítására pedig alkalmas tekercselési eljárást kellett kidolgoznom. Munkám során a legfontosabb célkitűzés az önerősített, égésgátolt PLA kompozitok megfelelő konszolidáltságának biztosítása, valamint a lehető legjobb mechanikai (szilárdság, merevség, ütésállóság) és éghetőségi tulajdonságok elérése volt. Ehhez kapcsolódó feladat volt a gyártás során alkalmazott kompaktálási eljárás paramétereinek (réteges szerkezet, préselési hőmérséklet, hőntartási idő, stb.) optimalizálása is. Az alkalmazott égésgátlók hatását a végső kompozitok morfológiai-, éghetőségi- és mechanikai tulajdonságaira szintén széleskörűen vizsgáltam.

Reményeim szerint a jelenleg még fejlesztés alatt álló önerősített és égésgátolt PLA kompozitok a jelen és a jövő műanyag hulladék-gazdálkodási problémáira megoldást jelentő műszaki (pl. gépjármű- és építőipari) alapanyagokká válhatnak.

2. Szakirodalmi áttekintés

Irodalomkutatást végeztem a témához kapcsolódó hazai és nemzetközi szakirodalomban; a megjelent közlemények alapján szeretném bemutatni a biodegradálható polimerek (elsősorban a PLA), illetve azok kompozitjainak gyártási technológiáinak lehetőségeit, külön kitérve az önerősítéses kompozitgyártás megvalósíthatóságára, továbbá azok égésgátlási lehetőségeire. A kísérleti munkámhoz szükséges megfelelő alapanyagok és gyártási paraméterek meghatározásakor azonban csupán kevés szakirodalmi közlemény eredményeire támaszkodhattam, mivel mind az önerősítéses politejsav kompozitok gyártása és alkalmazása, valamint a politejsav égésgátlása egyaránt viszonylag új kutatási területek.

2.1. Önerősítéses polimer kompozitok

Önmagukban tömegműanyagként az olyan polimerek mechanikai tulajdonságai, mint pl. a PP vagy a PLA nem veszik fel a versenyt a műszaki műanyagokkal, ezért gyakran erősítő struktúrát alkalmazva kompozitokat állítanak elő felhasználásukkal. A kompozitok olyan többfázisú, összetett szerkezeti anyagok, amelyekben a nagyszilárdságú erősítőanyag és a szívós mátrix között erős adhéziós kapcsolat van [1]. Leggyakrabban szervesetlen szén-, illetve üvegszálak erősítést alkalmaznak a polimer kompozitok erősítőanyagaként. Az így előállított erősítéses kompozitok számos előnyös tulajdonsága közül kiemelendő a kiváló szilárdságuk, a viszonylag kis sűrűségük és egyszerű feldolgozhatóságuk. Azonban a heterogén kompozitok csak nehezen és költségesen újrahasznosíthatók, mivel a megömlesztéssel történő újrafeldolgozásnál az üvegszálak tördelődése miatt jelentősen romlanak a mechanikai tulajdonságaik, ezért gondoskodni kell a mátrix és az erősítőanyag különválasztásáról, ami jelentős többletköltséget von maga után. Egyszerűen újrahasznosítható termoplasztikus kompozitok fejlesztésére számos kutatás irányul az egész világon. Alkalmas lehetőségnek bizonyult az úgynevezett önerősítéses (SR) kompozitok kialakítása [5].

Önerősítéses kompozitok esetében mind az erősítő szálak befoglaló mátrix, mind az erősítő szál (nagyértékben orientált, nagy szilárdságú polimer szál) azonos polimer családba tartozik. Ez az alapja az egyszerű újrahasznosításnak, mivel a kompozit anyagának újra megömlesztésével (pl. extrudálással, fröccsöntéssel) jó minőségű újrahasznosított

termék készíthető. Ezen felül az önerősítéses kompozitokban kitűnő szál-mátrix adhézió biztosítható különböző felületkezelő szerek hozzáadása nélkül, továbbá az azonos geometriával rendelkező termékénél akár 30% tömegcsökkenés is elérhető az üvegszál erősítéssel összehasonlítva. Az önerősítéses polimer kompozitok gyártásához szükséges feldolgozási tartományt a mátrix és az erősítő anyag olvadási hőmérséklet különbsége biztosítja. Előállításukra három fő módszer ismeretes: kompaktálás (hot compaction) [2][3], koextrudálás (co-extrusion) [4] és rétegeléses (film-stacking) eljárás [5][6][7][8][9].

Az önerősítéses kompozit rendszerek számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek, közülük megemlítendő a nagy teljesítőképesség, a sokoldalú alkalmazhatóság és az egyszerű újrafeldolgozhatóság. Az erősítetlen kompozitokhoz képest önerősítéssel jelentős javulás érhető el olyan tulajdonságokban, mint a húzószilárdság, a merevség, a hőállóság és az ütésállóság [10][11][12].

2.2. Biodegradálható polimerek

A környezetbarát kompozitok kialakításában jelentős előrelépést jelentenek már önmagukban az önerősítéses technológiák is, emellett a végső kompozit környezetbarát jellegét a felhasznált alapanyagok is nagymértékben befolyásolják. A termoplasztikus polimer alapanyagokból előállított termékekkel használati idejük lejártá után is foglalkozni kell. A problémát az olyan biodegradálható polimerek, mint például a politejsav leegyszerűsítik, hiszen a hulladékká vált termék idővel biológiai úton lebomlik, így nem szükséges utólagos feldolgozás, illetve energetikai hasznosítás, és lerakott szilárd hulladékként sem terhelik a környezetet. A biológiailag lebomló polimerek megújuló erőforrásból vagy kőolajból kémiai szintézis útján előállított polimerek, amelyek a talajban komposztálva, vagy biotikus környezetbe kerülve különböző organizmusok (gombák, baktériumok vagy algák) enzimatis lebontó képességének hatására kis molekulatömegű, a növények számára újrafelhasználható részre bomlanak és a bomlástermékek nem szennyezik a környezetet, és a komposztot sem. A lebomló polimerek oxigéndús környezetben vízzel és humusszal bomlanak szén-dioxid képződése mellett, míg oxigénmentes környezetben metángáz is képződik hőfejlődés kíséretében [13].

Követelmények a lebomló polimerekkel szemben [14]:

- Legyen feldolgozható a hagyományos hőre lágyuló műanyagok feldolgozási technológiáival, azaz legyen hőre lágyuló,
- rendelkezzen a kívánt anyag mechanikai tulajdonságaihoz hasonló tulajdonságokkal,
- nedvességgel szembeni legyen ellenálló,
- minden egyes alkotóeleme és az ezekből előállított termék is legyenek lebomlóak,
- legyen biológiailag lebontható, és beilleszthető a természet körforgásába.

A biodegradábilis polimerek alapanyagaik szerint négy fő csoportba sorolhatóak: biomasszából, vagyis megújuló nyersanyagokból frakcionálással kinyert, mikrobiológiai úton előállított, keményítő és cukor alapanyagú, valamint kőolajból kémiai szintézis útján gyártott polimerek.

Az egyik legnépszerűbb biodegradálható polimer a politejsav, mivel megfelelő mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik, és egyszerűbben feldolgozható, mint más biopolimerek, továbbá kristályosodása és hidrolízise jól szabályozható. A PLA a biológiailag lebomló polimerek komposztálható alcsoportjába tartozik. Ez azt jelenti, hogy biotikus környezetben nem, csak komposztban képes lebomlani. A komposztálhatóság és lebonthatóság oka a hidrolitikus hajlam, a főláncban levő észter csoportok felbonthatósága. A molekulatömeg fokozatosan addig csökken, amíg a polimerlánc tejsavra vagy annak oligomerjeire tördelődik, és ezeket a természetes mikrobák el tudják fogyasztani. A lebontás végterméke szén-dioxid és víz. A komposztálás körülményei között (nagy nedvességtartalom mellett, 55–70°C-on) a PLA viszonylag gyorsan lebomlik. Napfény jelenléte nem szükséges. A hidrolízist savak katalizálják. A keletkező oligomerek, és a monomer a politejsav gyártási folyamatába visszavezethető, esetleg más vegyi célra alkalmazható. Kisebb nedvességtartalom mellett és alacsonyabb hőmérsékleten (azaz a felhasználás körülményei között) a lebomlás sebessége elhanyagolható. Az 1. táblázatban látható néhány jellemző lebomlási idő a körülmények függvényében [15]. A politejsav feldolgozásánál is figyelembe kell venni a nem kívánatos degradációt, ami a gyártás elkerülhetetlen velejárója.

Hőmérséklet, °C	Páratartalom, %	Tördelődés kezdete	Teljes lebomlás
4	100	5,3 év	10,2 év
25	20	2,5 év	4,8 év
25	80	2 év	3,1 év
40	80	5,1 hónap	10 hónap
60	20	1 hónap	2,5 hónap
60	80	0,5 hónap	2 hónap

1. táblázat: PLA lebomlási ideje különböző hőmérsékleteken és nedvességtartalom mellett [46]

2.2.1. A politejsav tulajdonságai és felhasználása

A tejsavnak két sztereoizomerje ismert, a D-tejsav és az L- tejsav, amelyekből víz kilépése mellett jönnek létre a kapcsolódó izomerektől függően a tejsav dimerjei DD-, LD- vagy LL-laktid formában [16]. Napjainkban PLA-t ipari méretekben főként oldószeres és oldószermentes desztillációval, valamint polikondenzációval állítanak elő [17].

A politejsav, mint lebomló polimer legfontosabb tulajdonságai [13]:

- Kiváló mechanikai tulajdonságok (szilárdság, merevség), de rideg (PS-hez hasonló tulajdonságok), kismértékű zsugorodás (0,3-0,5%),
- lassú kristályosodás jellemzi, ömledék állapotból lehűtve jellemzően teljesen amorf terméket kapunk,
- mivel a $T_g = 55 - 65^\circ\text{C}$, a hőállósága mérsékelt, T_g fölé melegítve intenzív a hideg-kristályosodási folyamat,
- mivel hőre lágyuló polimer, így hagyományos technológiákkal feldolgozható, de a feldolgozásra érzékeny,
- erősen poláros, hidrofil, de nem vízdoldható; vízgőz és gázzáró képessége a PET-nél rosszabb, ezzel szemben aromazárása és zsírállósága kiváló,
- lebomlásával nem szennyezi a környezetet (víz, humusz, szén-dioxid keletkezik),
- UV-sugárzásnak ellenáll,
- lebomlása komposztban pár hónap alatt végbemegy, ugyanakkor csakis egy kezdeti hidrolízis után indul meg, azaz szobahőmérsékleten szinte teljesen stabil, ezért hosszútávon, akár évekig is használható,
- széleskörűen módosítható ömledékkeveréssel (extrúzió),

- ára jelenleg 1,9 Euro/kg körül mozog.

Szobahőmérsékleten a PLA üvegszerűen átlátszó polimer, amelynek üvegesedési hőmérséklete 55 és 65°C között van. A PLA-t nagy szilárdsága (62 MPa), termikus plaszticitása és biokompatibilitása miatt napjainkban elsősorban csomagolóanyagok gyártására alkalmazzák, mivel egyes fizikai tulajdonságai, mint például törékenysége, nagymértékben korlátozza alkalmazhatóságát egyéb, pl. műszaki területeken. A PLA mechanikai tulajdonságainak javítására több megoldás is lehetséges.

Nyújtás hatására (a polimerláncok orientációjának következtében) bizonyos fizikai jellemzői javulnak, pl. ha szálát, két irányban nyújtott fóliát vagy mélyhúzott terméket készítenek belőle. Ha a PLA 8%-nál kevesebb D-tejsavizomert tartalmaz, göcképzés, temperálás vagy nyújtás hatására részlegesen kristályosodik. A kristályossággal együtt nő a merevség és a hőállóság. Ha csökken a D-izomer aránya a láncban, a PLA olvadáspontja nő, és elérheti a 130–175°C-ot. A PLA felületi feszültsége 38 mN/m, ami tartós hatású koronakezelést tesz lehetővé, ezért az anyag nyomtatása vagy fémbefonása viszonylag egyszerű [15].

A mechanikai és termikus tulajdonságok javításának másik módja a szálerősítés, vagy valamilyen töltőanyag bevitele. A szálerősített műanyagokban a szálak felelősek a mechanikai tulajdonságokért, a mátrixanyag pedig megszabja az alkalmazható feldolgozási eljárást, a kompozit hőállóságát és felületi minőségét [18].

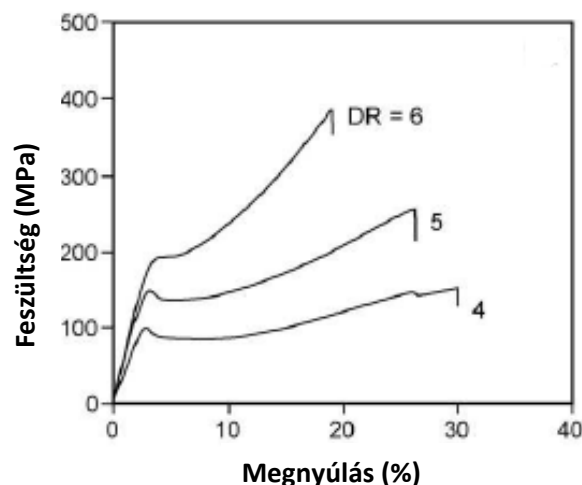
Kedvező tulajdonságai alapján a politejsavat számos területen alkalmazzák. Biokompatibilitásából és lebonthatóságából adódóan alapvetően az orvostudomány és a gyógyszerészet kezdte alkalmazni előbb a politejsavat, majd polimerjeit. A gyógyászati alkalmazás mellett fontos terület az ökológiai alkalmazás is, hiszen környezetvédelmi szempontból alapvető fontosságú a biológiailag lebomló anyagok bevezetése és alkalmazása. Itt is több területet különböztethetünk meg:

- mezőgazdaság, erdészet, halászat
- közszükségleti műanyagárak előállítása (csésze, palack, evőeszköz, stb.)
- csomagolóipar (táskák, csomagolóanyagok, fóliák, stb.)
- piperecikkek, higiéniai termékek

- sportszerek [19]

A politejsav szál olyan mesterséges termék, amelynek szálképző anyaga legalább 85%-ban természetes eredetű cukrokból származó tejsav észter [20]. A politejsav szál üvegesedési átmeneti hőmérséklete 60-70°C, olvadási hőmérséklete jellemzően 150-170°C. Ellenálló UV sugarakkal szemben, kicsi a nedvességfelvétele, de a nedvszívó képessége nagy. Önkírtó anyag, mivel nagyobb arányú oxigénre (26%) van szüksége, mint a környezeti levegő oxigéntartalma (21%), égésekor kevés füst képződik. Szakítás során a nagy nyúlásból adódóan nagy a szakadási munkája [9].

A politejsav szálakat ruházati, lakástextil, műszaki, mezőgazdasági és gyógyászati célra is alkalmazzák. A PLA szálakat ömledékből, oldatból száraz vagy nedves eljárással állítanak elő továbbá elektrosztatikus szálképzéssel nanoszálakat is elő lehet állítani. A kompozitgyártáshoz alkalmazott szálakat elsősorban ömledékből kétfélepcsős szálhúzással gyártják. Első lépésben a részben kristályos politejsavban kialakulnak a mikrofibrillák, amelyek a második lépésben - a nagymértékű nyújtás hatására - orientálódnak. Az eljárás során 185-240°C-ot alkalmaznak. A szál kristályossága nő – a kristályosság mértéke akár a 35%-ot is elérheti - az egytengelyű nyújtás közben. Ömledékből is lehet szálakat húzni, akár 5000 m/perc sebességgel is, viszont a szálak keresztmetszetének állandóságára kedvezőtlenül hat a nagy sebesség. A szál mechanikai jellemzői jelentős mértékben függenek a nyújtási aránytól. Az 1. diagramon jól látható, hogy a nyújtási arány növelésével a szál mechanikai tulajdonságai nagymértékben javíthatók, így alkalmassá válnak erősítőanyagnak [21].



1. diagram: PLA szál szakító (feszültség – nyúlás) görbéi eltérő nyújtási arányok (DR) esetén [9]

2.2.2. Politejsav kompozitok

Erősítéses politejsav kompozitok gyártása során erősítőanyagként rendszerint növényi eredetű természetes szálakat alkalmaznak (pl. cellulózt, farostot, lent, kendert, ramit, szizált, stb.), így az előállított kompozit biodegradálható marad. A természetes szálak használatának jelentős előnye, hogy az üvegszállal ellentétben nem koptatják a feldolgozó berendezéseket, továbbá nagy mennyiségben állnak rendelkezésre és olcsók [13]. Meg kell említeni viszont, hogy viszonylag nagy a nedvesség felvételük, valamint alacsony a termikus stabilitásuk és gyenge az ütésállóságuk, ami korlátozza az alkalmazhatóságukat.

Tao és társai a PLA mátrixhoz rami (azaz hócsalán) és juta rostok hozzáadásával állítottak elő természetes szálerősítéses kompozitokat és vizsgálták azok mechanikai tulajdonságait. Megállapították, hogy az előállított kompozitok mechanikai tulajdonságai maximum 30 m/m% növényi rost száltartalom hozzáadásáig javulnak, azt meghaladva azonban leromlanak. A hajlítóvizsgálatok során a ramiszál-erősítéses kompozitok mechanikailag ellenállóbbnak bizonyultak (szakítószilárdság: 105 MPa) a jutaszál-erősítésekhez képest (101 MPa) [22].

Oksman és kutatócsoportja is természetes szálerősítéses PLA-alapú kompozitokat állítottak elő, de ők erősítőanyagként lenrostot alkalmaztak. Vizsgálták a 30 m/m%, illetve 40 m/m% száltartalmú kompozitok mechanikai tulajdonságait. A szakítóvizsgálatok során megállapították, hogy az alkalmazott lenrost nem javított a kompozit szakítószilárdságán. A megfigyelést azzal magyarázták, hogy a rostok és a mátrix anyag között nem jött létre megfelelő tapadás. Ugyanakkor az így előállított lenszál-erősítéses kompozitok modulusa nőtt a mátrixanyaghoz képest, de a rostok orientációja miatt a rosttartalom emelésével további javulás nem volt elérhető a száltartalom növelésével. A mechanikai vizsgálati eredmények tekintetében - szakítószilárdság (53 MPa), modulus (8,3 GPa) - a 30 m/m% száltartalmú kompozit bizonyult optimálisnak [23].

Bax és *Müssig* kutatómunkájuk során „Cordenka” műselyemszál és lenrost erősítéses PLA kompozitokat állítottak elő és azok mechanikai tulajdonságait hasonlították össze. A 30 m/m% műselyemszál-erősítéses kompozit esetében érték el a legjobb eredményt: 58 MPa

szakítószilárdságot. A legmagasabb modulus (6,31 GPa) ennek ellenére a lenrost-erősítéses kompozit esetében volt mérhető [24].

Graupner, Herrmann és Müssig kutatócsoportja szintén különböző természetes szálakkal erősített PLA kompozitok mechanikai tulajdonságait vizsgálata és hasonlította össze. Az általuk előállított kompozitok 40 m/m% pamut, kender, kenaf és mesterséges cellulóz szálakat tartalmaztak. A legnagyobb szakítószilárdság és modulus értéket a kenaf és a kender tartalmú PLA kompozitok esetében mérték, azonban az ütésállóságot tekintve a pamutot tartalmazó PLA kompozitok mutatták a legjobb eredményeket. Az mesterséges cellulóz erősítőanyagot tartalmazó PLA kompozit esetében az említett tulajdonságok (nagy szakítószilárdság, modulus, és ütésállóság) mindegyike teljesült. A csoport által használt természetes szálak közül a mesterséges cellulóz szakítószilárdsága a legnagyobb (1019,8 MPa), viszont a kenaf rendelkezik a legjobb modulussal (10,994 GPa). Ugyanez az eredmény tükröződik az említett szálakkal erősített PLA kompozitok esetében is a mechanikai vizsgálatok után: a cellulóz-szálerősítéses PLA kompozit szakítószilárdsága 81 MPa, a kenaf-erősítésesé 52,9 MPa, a cellulóztartalmú kompozit modulusa 6,78 GPa, ezzel szemben a kenaf-tartalmúé 7,14 GPa [25].

A termoplasztikus műanyagok, így a PLA esetében is történtek kísérletek a mechanikai tulajdonságok javítására önerősítéssel.

Peijs és munkatársai azt tanulmányozták, hogy milyen hatással vannak az általuk alkalmazott szálak és a rétegeléses gyártási technológiával előállított PLA önerősítéses kompozitok mechanikai tulajdonságaira a feldolgozási körülmények. 100 µm vastagságú, vékony fóliát állítottak elő előzőleg szárított PLA granulátumból, majd a fóliából 40 X 4 mm-es próbatesteket vágtak ki. Erősítőszalagokat gyártottak a leírt módon előállított próbatestekből, melyeket különböző mértékű nyújtásnak tették ki azok olvadáspontja alatti hőmérsékleten, azaz szilárd állapotban. A PLA szalagokból előmelegítés után 180°C-on és 200°C-on 50 bar nyomáson 3 perc préselési idő alkalmazásával, végül nyomásnélküli üvegesedési átmenetig történő hűtéssel állítottak elő önerősítéses kompozitot. A gyártott kompozitok mechanikai tulajdonságait és a szál-mátrix adhéziót szakítóvizsgálattal, T-lefejtéses vizsgálattal és rétegek közötti nyírótesztrel vizsgálták. Végeztek kísérletek a mátrixanyag

hidrolízisének vizsgálatára is 50°C-on desztillált vízben és foszfátoldatban egyaránt. Munkájuk eredményeként úgy tapasztalták, hogy az optimális feldolgozási hőmérséklet 180°C; ez az a hőmérséklet, ahol még nem tapasztalható jelentős molekulatömeg csökkenés, azaz degradáció. További megfigyelésük volt, hogy a PLA szalagok nyújtottsági mértékének növekedésével arányosan nőtt az előállított kompozitok modulusa és húzószilárdsága is. Az erősítetlen izotróp PLA fóliához képest a mért modulus és húzószilárdság értékek is 3-4-szer nagyobbak adódtak azokban az esetekben, amikor orientált szalagokkal erősített kompozitokat vizsgáltak (200 MPa értékről 600-700 MPa-ra nőtt). Mindkét vizsgálat eredményei azt mutatták, hogy a 180°C-os préselési hőmérséklet a legmegfelelőbb a kompozit adhéziós tulajdonságait tekintve, azonban a kompozitok modulusát így sem sikerült megfelelő mértékben javítaniuk [26].

Li és Yao kísérleti munkájuk során szintén önerősített PLA kompozitokat állítottak elő rétegelt technológiával. Amorf politejsavból 0,1 mm vastag extrudált fóliát gyártottak és ezt alkalmazták mátrixanyagként. Erősítőként nagymértékben kristályos, 20 µm átmérőjű, 150 MPa szakítószilárdságú fonalból készült 0,3 mm vastag, szőtt szerkezetű PLA erősítőanyagot választottak, amit PLA multifilamenttel társítva alkalmaztak. A megfelelő vastagságú kompozitokat 1,5 MPa présnyomás alkalmazásával állították elő, a kristályosodást pedig gyors hűtéssel akadályozták meg. A kompozit gyártásához rendelkezésre álló 30°C-os feldolgozási ablakot DSC vizsgálatok segítségével állapították meg. Rétegleválasztásos és mikroszkópos vizsgálatokkal elemezték a mátrixanyag és az erősítőszál kompozitban létrejött adhézióját. Az eredmények azt mutatták, hogy 135°C-os feldolgozási hőmérséklet az optimális. Az így elért erősítőhatás jelentős volt: 58,6 MPa húzószilárdság és 3,7 GPa modulus jellemezte az önerősítéses kompozitok mechanikai tulajdonságait [27].

Yu és kutatócsoportja önerősítéses PLA kompozitok előállítása során vizsgálták a mátrixanyagban lágyítók és gőcképzők hozzáadásával bekövetkező változásokat, és az erősítőszálakban nyújtás és orientálás hatására létrejött különbségeket. Vizsgálták továbbá ezen változások a mátrix és a szál közti olvadási hőmérséklet-különbségre gyakorolt hatását. Az eredmények alapján megállapították, hogy lágyító hozzáadásának hatására jelentősen

megnőtt a kompozit szívóssága és az ütőszilárdsága. Az erősítőszál nyújtási arányának növelése a modulust és a húzószilárdságot javította, az orientáció mértékének növelése pedig a kristályosság és a húzószilárdság növekedését eredményezte [28].

2.3. Égésgátolt politejsav kompozitok

2.3.1. Műanyagok égésgátlási lehetőségei

A szerkezeti anyagok versenyében a műanyagok fémekkel szembeni térhódításának - a műanyagok gyengébb mechanikai tulajdonságai mellett - könnyű éghetőségük és fokozott tűzveszélyességük is gátat szabhat. A biztonságtechnikai követelmények szigorodása és a csúcstechnológiák igényei miatt a műanyagok égésgátlásának jelentősége a műszaki anyagtudományban egyre fokozottabb mértékben növekszik.

Égésgátló adalékanyagok alkalmazásával késleltetni tudjuk az anyag meggyulladását - időt nyerve a menekülésre -, továbbá csökkenthető a hőkibocsátás is, ezáltal pedig a láng tovább terjedését is hátráltathatjuk. Égésgátlást kétféle módon érhetünk el. Egyik eset a reaktív égésgátlók használata, amelyeket a polimer előállításakor adnak a monomer elegyhez, így polimerbe beépülve fejtik ki hatásukat. Már kis mennyiségben is hatékonyak és igen tartós hatásúak, hátrányuk viszont, hogy megváltoztatják az eredeti molekulaszervezetet. A másik mód az additív típusú égésgátlók alkalmazása. Ezeket feldolgozás során viszik be a polimerbe. Előnyük, hogy gazdaságosak és az égésgátlás leggyorsabb formái, viszont a polimer felszínére migrálhatnak és a mechanikai tulajdonságokat is jelentősen ronthatják [29].

A műanyagokhoz alkalmazott égésgátlókat a következő vegyületcsoportokba sorolhatjuk: halogéntartalmú szerves vegyületek, fém-hidroxidok, szerves és szervetlen foszforvegyületek, melaminszármazékok, stb.

- *Halogéntartalmú égésgátlók*

Hőbomlásukkor hidrogén-halogenidek keletkeznek, amelyek a polimer bomlásából származó OH gyökökkel reagálnak. Az égést már kis mennyiségben hatékonyan gátolják, de a halogénvegyületek környezetkárosító hatása miatt jogszabályban korlátozzák alkalmazásukat [30] és helyettesítésükre törekednek.

- *Fém-hidroxidok*

Leggyakrabban alkalmazott képviselőik a magnézium-hidroxid, valamint az alumínium-hidroxid. Hatásmechanizmusuk abban rejlik, hogy endoterm bomlásuk során vízgőz keletkezik, amely hűti a felületet és hígítja az éghető bomlástermékeket, továbbá növelik az alsó gyulladási koncentrációhatárt. Egyetlen hátrányuk, hogy nagy mennyiségben (50-70%) kell alkalmazni őket a műanyagokban, amely már a mechanikai tulajdonságok jelentős leromlásához vezet.

- *Nitrogéntartalmú égésgátlók*

A nitrogéntartalmú égésgátlók mind gáz, mind szilárd fázisban kifejtik égésgátló hatásukat. Bomlásukkor endoterm folyamat játszódik le, amely a szilárd fázis hűlését segíti elő, a fejlődő nitrogén-tartalmú gáz pedig hígítja a gázteret. Mivel csak nagyobb koncentrációban fejtik ki hatásukat, ezért más égésgátló adalékokkal együtt alkalmazzák őket. Egyik fő képviselőjük a melamin.

- *Foszfortartalmú égésgátlók*

Ide tartozik számos szervetlen 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.

A foszfortartalmú felhabosodó égésgátló adalékrendszerek három fő összetevőből állnak [31]:

1. *Szervetlen sav, vagy savforrás*, amelyből hő hatására sav képződik:

- szervetlen savak (foszforsav, kénsav, sósav),
- ammónium sók (foszfátok, polifoszfátok, szulfátok, halogenidek),
- amin/amid foszfátok (karbamid-foszfát, melamin-foszfát, ammónia, és foszfor(V)-oxid),
- szerves foszforvegyületek (trikrezil-foszfát, alkil-foszfátok, alkil-halogenid-foszfátok).

2. *Szénforrás, poliol komponens*, mely vízvesztéssel könnyen szenesedik, elősegítve ezzel az égő polimer felületén a kokszos réteg kialakulását: pl. pentaeritrit, di- és tripentaeritrit, fenol-formaldehid gyanták, metilol-melamin, és keményítő.
3. *Szerves nitrogéntartalmú komponens*, amelyből az égés hőmérsékletén gázok szabadulnak fel, melyek a polimert felhabosítják: pl. melamin, karbamid, karbamid-formaldehid gyanták. Ide tartoznak a dicián-diamidok is, melyek használata környezetvédelmi szempontok miatt kerülendő.

Az adalékrendszer működése során a polimer felületén egy felhabosodott, elszenesedett záróréteg alakul ki, amely a polimer és környezete közötti hőtranszportot korlátozza és az éghető bomlástermékek utánpótlását visszaszorítja. Első lépésként ($T < 280^{\circ}\text{C}$) a savforrás és a szenesedő komponens között észterképződési reakció játszódik le. A szenesedés Friedel-Crafts és szabad gyökös reakciók formájában kb. 280°C -on kezdődik. Ezt követően a gázképző komponens bomlásakor ($280^{\circ}\text{C} \leq T \leq 350^{\circ}\text{C}$) a szenes réteg felhabosodik [32].

Savforrásként valamilyen szerves, leggyakrabban foszfortartalmú adalékot, pl. ammónium-polifoszfátot alkalmaznak (APP). Az APP az adalékrendszerben a savforrás és a felhabosodó komponens szerepét egyszerre tölti be.

2.3.2. Politejsav égésgátlása

A politejsav alapú anyagok égésgátlásával eddig még csak kevesen foglalkoztak, mostanra azonban - mivel megnőtt az igény a tartósabb PLA alapú termékek iránt - egyre intenzívebb kutatási-fejlesztési tevékenység irányul erre a területre. A politejsav égésgátlásának több módszere ismert; *Bourbigot* és *Fontaine* tanulmánya szerint háromféleképpen lehet megvalósítani: az éghetőség csökkentését elérhetjük a PLA kémiai módosításával, égésgátló anyagok bevitelével a polimerbe, valamint felületi védelemmel (pl. bevonatok formájában) [33].

Kimutatták, hogy amennyiben keveréssel eljárásal termikusan stabil polimerhez alacsonyabb termikus stabilitású polimert kevernek, a kevésbé stabil polimernek a bomlási hőmérséklete megemelkedik. PLA esetében *Kimura* és *Horikoshi* [34], *Nodera* és *Hayata* [35], valamint *Iga* és társai [36] szilikon tartalmú polikarbonátot (PC) keverték a PLA-hoz, amelynek eredményeképpen az UL-94 vizsgálat során V-2 besorolást értek el.

A hagyományos égésgátló adalékok köre az alumínium-trihidroxidra (ATH), az antimon-trioxidra, a foszfor-, a halogén- és a nitrogéntartalmú vegyületekre terjed ki. Ezek mind alkalmazhatóak PLA égésgátlására. *Nishida* és társai ATH-t alkalmaztak PLA égésgátlására. Hátránynak bizonyult, hogy az adalékot nagy mennyiségben kellett alkalmazniuk (50-65%) a megkívánt hatás elérése érdekében [37].

Bourbigot és *Fontaine* munkájuk során foszfinát-alapú égésgátlókat használtak, mint például ammónium-polifoszfátot (APP), vagy melamin-polifoszfátot (MPP) valamilyen poliamid, illetve poliészter (OP1230, vagy OP1311) jelenlétében. Vizsgálataikkal bizonyították az égésgátlás sikerét, 10% égésgátló tartalom esetén V-2, 20% adalékanyag tartalom felett pedig V-0 besorolást értek el az UL-94 vizsgálat során [30].

Zhan és társai felhabosodó égésgátlóként spirociklusos pentaeritrit-bifoszfórát-difoszfonil-melamint (SPDPM) keverték PLA-hoz. Különböző összetételű (5, 15 és 25 m/m%) égésgátló PLA-t állítottak elő és vizsgálták égési tulajdonságaikat. A 25% SPDPM-et tartalmazó PLA mintával sikerült a legjobb eredményeket elérniük, az oxigén index 38 lett, az UL-94 vizsgálat eredménye pedig V-0 [38].

Tao és társai olyan foszfortartalmú vegyületet (PCPP) állítottak elő, amelyből csupán 5% is elegendő volt ahhoz, hogy az égési viselkedés vizsgálatai során az oxigén index megemelkedjen (21-ről 25,2-re), valamint az UL-94 vizsgálat során elérjék a V-0-t. Az égésgátló tartalmat 20%-ra emelve az oxigén index már 28,2-re emelkedett. A cone kalorimetriás eredmények azt mutatják, hogy a PCPP jelentősen megváltoztatja a PLA bomlási viselkedését, továbbá elősegíti egy kompakt elszenesedett réteg kialakulását. A jó minőségű szenes réteg felel a kedvező lángállósági tulajdonságok kialakulásáért [39].

Wang és társai keményítővel lágyított PLA égésgátlásával foglalkoztak. Égésgátló adalékként mikrokapszulázott ammónium-polifoszfátot (MCAPP), valamint melamint (MA) használtak. A felhabosodó égésgátló rendszert a MCAPP és a MA 2:1 arányú elegye alkotta. A mintákon LOI, UL-94 és cone kaloriméteres vizsgálatokat végeztek. Az adalékmentes PLA-hoz viszonyítva jelentősen sikerült csökkenteniük a hőkibocsátást. Megfigyelték azt, hogy a MCAPP és MA elegyével kombinált, keményítőt tartalmazó PLA kompozitok éghetőségi tulajdonságai jelentősen javultak. UL-94 vizsgálatok során már 25 m/m% égésgátló és 5

m/m% keményítő bevitel után elérték a V-0 besorolást. A referenciához (20) képest 38-as oxigén indexet sikerült elérni ezzel az összetétellel. A 20 m/m%-ban égésgátlót és 10%-ban keményítőt tartalmazó kompozit esetében figyelték meg a legnagyobb LOI-t (41). Mind a 38-as, mind a 41-es oxigén indexű minta esetében 15 m/m% MCAPP és 7,5 m/m% MA volt az égésgátlók aránya [40].

Ke és társai triazint tartalmazó többszörösen elágazó poliamin szenesítő ágenszt (HPCA) szintetizáltak és APP-vel együtt alkalmazták PLA égésgátlására. Legjobb esetnek azt találták, ha az APP és HPCA arány 3:2; az optimumot pedig 18 m/m% APP és 12 m/m% HPCA keverési arány esetében érték el. Ekkor a minták nem csöpögtek, besorolásuk V-0, LOI értékük 36,5 volt, cone kaloriméteres vizsgálat után 19,6 m/m% szenes maradék maradt. Azonban az összességében 30 m/m% égésgátló tartalom, mint töltőanyag soknak mondható. 9 m/m% APP és 6 m/m% HPCA alkalmazásával is V-0 kategóriába sorolták mintáik éghetőségét, de ekkor az LOI érték csupán 26,2 volt, ami alacsony [41].

Feng és társai felhabosodó égésgátló rendszerben APP és MA mellett β -ciklodextrint (CD) alkalmaztak „zöld” szenesítő anyagként pentaeritrit helyett. 20 m/m% égésgátló adalékot (ahol CD:APP:MA arány 1:2:1 volt) adva politejsavhoz V-0 éghetőségi besorolást értek el 34,2 LOI érték mellett, a minták nem csöpögtek, továbbá a szenes maradék 17,4 m/m% volt. MA habosító ágens nélkül (10% APP és 10% CD) a minták csöpögtek [42].

Li és társai felhabosodó égésgátló rendszerbe épített organofilizált montmorillonit (o-MMT) égésgátló és olvadási stabilizáló hatását vizsgálták politejsav rendszerben. Optimumnak a 9 m/m% APP, 3 m/m% pentaeritrit, 3 m/m% melamin és 5 m/m% o-MMT receptúrát találták. Azt tapasztalták, hogy MMT használatával biztosítható a minták termikus stabilitása, továbbá megszüntethető a csöpögésük. A szenes maradék morfológiai vizsgálata során megfigyelték, hogy egy folytonos, sűrű, a PLA mátrixot védő méhsejtszerű struktúra jött létre. Mindezek azt bizonyítják, hogy a felhabosodó égésgátló rendszer és az o-MMT között szinergikus kapcsolat jött létre. A reológiai vizsgálatok azt mutatták, hogy a MMT csökkentette a folyóképességet és növelte az ömledékstabilitást. A MMT ömledékstabilizáló és a polimer láncok mozgását korlátozó hatása jelentősen növelte az adalékrendszer égésgátlási hatásfokát [43].

2.4. Szakirodalmi előzmények összefoglalása

Az általam áttekintett szakirodalom alapján az önerősített polimer kompozitok növekvő mértékű, és egyre szélesebb körű felhasználásáról bizonyosodtam meg. Láthatóvá vált, hogy a teljes mértékben hőre lágyuló anyagból (pl. PP) készült kompozitok kiváló mechanikai tulajdonságaiknak (szakítószilárdság és ütésállóság), kis sűrűségüknek, egyszerű újrafeldolgozhatóságuknak és alacsony áruknak köszönhetően számos területen felveszik a versenyt a heterogén szálerősítésű (szén, üveg, bazalt) kompozitokkal. Bár intenzív kutatás folyik önerősített témában, biopolimerek alkalmazására kevés fejlesztés irányul. Irodalmi adatok alapján úgy találtam, hogy a biológiailag lebomló politejsav alkalmas kiváló mechanikai tulajdonságú önerősített kompozit gyártására. Napjainkban többféle PLA alapanyag vált elérhetővé, amely alkalmas lehet a kijelölt célra, és a szálgyártás már ipari méretekben is folyik. Történt már néhány sikeres kísérlet önerősített politejsav kompozit előállítására (*Peijs* [26], *Li és Yao* [27]), de az elért mechanikai tulajdonságok egyelőre nem veszik fel a versenyt más polimerből készült kompozitokkal. Ennek feltehetően a nem megfelelő alapanyag választás vagy az optimális gyártási paraméterek hiánya az oka. Érdekességgé megemlíteném, hogy az általam áttekintett szakirodalomban nem találtam dinamikus mechanikai vizsgálati eredményeket, annak ellenére, hogy az irodalomban számos kísérleti eredmény mutatja, hogy más polimer típusoknál önerősítés hatására jelentős javulás volt mérhető az ütésállóságban.

A vizsgált szakirodalom alapján megállapítható az is, hogy a politejsav alapú anyagok égésgátlási lehetőségeivel egyre többen foglalkoznak. Ez annak köszönhető, hogy a politejsavból készült termékek bidegradálhatóságuk miatt egyre nagyobb érdeklődésnek örvendenek, azonban felhasználásukat nagyban korlátozza és nehezíti könnyű éghetőségük és nagyfokú hőkibocsátásuk, továbbá a gyenge ömledékszilárdságuk. Az elemzett közleményekben sokféle égésgátló típust kipróbáltak, s a legkedvezőbb eredményeket foszfortartalmú adalékok alkalmazásával érték el. A legtöbb esetben szükség volt valamilyen habosító (pl. melamin) és valamilyen szenesedést elősegítő (pl. pentaeritrit, ciklodextrin) adalékanyag használatára is a hagyományosnak mondható foszfortartalmú égésgátló (APP) mellett. Felhabosodó égésgátló rendszert alkalmazva a legjobb (V-0 éghetőségi besorolás és

megfelelő LOI érték) eredmény eléréséhez minimum 20 m/m% adalékanyagra volt szükség; és még ekkora mennyiségű égésgátló használata esetében sem mindig szűnt meg a vizsgált minták csöpögése. Li és társai [43] kimutatták, hogy az organofilizált montmorillonit szinergikus hatásba lép a felhabosodó égésgátló rendszerrel, így javul az égésgátló hatás és megszűnik a minták csöpögése.

Megállapítható, hogy égésgátolt és szálerősített PLA kompozitok egyre nagyobb érdeklődésnek örvendenek a kutatók és az ipar részéről egyaránt. A PLA-ból készült termékek környezetbarátnak mondhatók, hiszen a környezetben biológiailag teljesen lebomlanak. A PLA alapú polimerek azonban nem minden esetben helyettesíthetik a tömegműanyagokat, ezért is szükséges egyes tulajdonságok, pl. a ridegség és az ütésállóság javítása, fejlesztése. A vizsgált szakirodalomban még nem találtam említést önerősített és egyben égésgátolt politejsav kompozitok kísérleti eredményeire, így mindenképpen ígéretesnek tartottam az említett rendszer előállítását és vizsgálatát. Az égésgátlással és az erősítéssel olyan további tulajdonságokkal tudjuk felruházni a PLA alapú anyagokat, amelyek kibővíthetik azok alkalmazási köreit. Mindezt viszont úgy kell elérnünk, hogy egyúttal megfeleljünk a korszerű környezetvédelmi előírásoknak is.

3. Kísérleti anyagok és vizsgálati módszerek

3.1. Kísérleti anyagok

3.1.1. Biodegradálható alapanyag- politejsav

Kereskedelmi forgalomban különböző formában eltérő tulajdonságokkal rendelkező PLA-t lehet kapni, amelyek közül jól tervezett szempontrendszer alapján választottam ki alapanyagokat a kísérleteimhez: a mátrixhoz minél kevésbé kristályos szerkezetű, és megfelelően alacsony olvadási hőmérséklettel rendelkező politejsavra volt szükségem, hogy biztosítani tudjam a kedvezően széles feldolgozási hőmérséklettartományt. A végső kompozit megfelelő konszolidáltságának biztosítása érdekében továbbá fontos szempont, hogy a választott mátrixanyag a kívánt feldolgozási hőmérsékleten kellően nagy folyóképességgel rendelkezzen. Az erősítéshez olyan nagy kristályossági fokú, nagymértékben nyújtott (orientált) szálat kerestem, amit a gyártás során nem sodortak.

Mátrixanyagként a NatureWorks LLC által forgalmazott, Ingeo™ Biopolymer 6302D típusú politejsav granulátumot használtam. Az alapanyag gyártó által megadott tulajdonságait az 2. táblázat tartalmazza.

Tulajdonságok	Ingeo 6302D
sűrűség (g/cm ³)	1,24
adatlapon megadott MFI (190°C, 2,16 kg) g/10 perc	20
mért MFI (190°C, 2,16 kg) g/10 perc	11,47
kristályolvadási hőmérséklet (°C)	125-135
üvegesedési átmenet (°C)	60-65

2. táblázat: PLA mátrixanyag tulajdonságai [46]

A kompozitokhoz az Noyfil SA - Radici Group által forgalmazott Ingeo Biopolymer PLA Yarn márkanévű folytonos, 330 dtex-es, 144 darab elemi szálból álló politejsav multifilamentet használtam erősítőanyagként. A szál gyártó által megadott tulajdonságait a 3. táblázat tartalmazza.

Tulajdonságok	PLA szál
Sűrűség [g/cm ³]	1,25
Fajlagos szakítóerő [cN/dtex]	3-4
Nedvességfelvétel [%]	0,4-0,6
Olvadáspont [°C]	170
Rugalmas deformáció [%]	93
LOI index [%]	>26

3. táblázat: PLA szál tulajdonságai [47]

3.1.2. Égésgátló adalékok

Égésgátló adalékként a Clariant GmbH (Germany) által forgalmazott Exolit AP462 típusú, mikrokapszulázott ammónium-polifoszfát alapú égésgátló terméket alkalmaztam. A felhabosodó rendszert módosítatlan (felületkezeletlen), montmorillonit (Nanofil® 116, Rockwood Additives Ltd.) típusú agyagásvánnyal társítottam.

3.2. Minta-előkészítés

Kísérleteim során két típusú, páronként megegyező mennyiségű égésgátló adalékot tartalmazó politejsav mintát gyártottam.

3.2.1. Erősítetlen, égésgátolt PLA minták készítése

Az erősítetlen égésgátolt PLA minták egyszerű keveréssel készültek: a megfelelő recept szerint Brabender Plastograph gyúrókamrában (1. ábra) összekevertem a kiszárított égésgátló adalékokat és a polimert az alábbi paramétereket alkalmazva: 190°C, 50 rpm fordulatszám és 10 min keverési idő. Az így kapott kompaundokat ezután Collin P200E típusú temperálható présgépen (1. ábra) 160 x 160 x 4 mm-es lapokká préseltem (200°C, 50 bar, 5 min).



1. ábra: Brabender Plastograph gyúrókamra és Collin Teach-Line Platen Press 200E típusú labor prés

3.2.2. Önerősítéses PLA kompozitok készítése

3.2.2.1. Extrudálás

Az önerősített minták esetében – mivel az erősítő szálát nehéz égésgátolni – az égésgátló adalékot a mátrixanyaghoz adtam.

A kompozitok elkészítéséhez az első feladat a kiválasztott receptúra alapján mintánként mintegy 3,5 kg égésgátolt mátrixanyag legyártása volt. Ehhez a választott politejsav granulátumot és a megfelelő mennyiségben kimért égésgátló anyagokat - a feldolgozás során esetlegesen bekövetkező degradáció (hidrolízisének) elkerülése érdekében - feldolgozás előtt több mint 12 órán át 100°C-on szárítottam.

Az extrudálást Labtech scientific LTE 26-44 moduláris ikercsigás extrúder (2. ábra) segítségével végeztem el. Az extrudálás során alkalmazott zóna- és szerszámhőmérsékleteket a 4. táblázat tartalmazza.

zónák	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
T (°C)	170	185	185	190	190	190	195	195	195	200	205

4. táblázat: Extrúder zónahőmérsékletei

Ilyen beállítás mellett sikerült homogén, égésgátolt extrudátumot előállítanom, amelyet ventilátoros levegőhűtés után egyből granuláltam a további feldolgozás megkönnyítése érdekében.



2. ábra: Extrudálás

3.2.2.2. Fóliagyártás

A referencia és az extrudált égésgátolt politejsav granulátumokból síkfólia gyártással, Labtech LCR 300 síkfólia gyártóssal állítottam elő 60-70 μm vastagságú adalékmentes és égésgátolt mátrixfóliákat (3. ábra). A fóliagyártás során alkalmazott zóna- és szerszámhőmérsékleteket az 5. táblázat, a gép beállított paramétereit pedig a 6. táblázat tartalmazza. Ezen beállítások mellett sikerült egyenletes vastagságú, folytonos fóliát előállítani.

zónák		1.	2.	3.	4.	5.
PLA 6302D	T (°C)	200	200	200	200	200
22 m/m% ÉG	T (°C)	175	175	175	175	175
33 m/m% ÉG	T (°C)	205	200	200	195	195

5. táblázat: Fóliagyártó extrúziós berendezés zónahőmérsékletei

	PLA 6302D	22 m/m% ÉG	33 m/m% ÉG
1. zóna hőmérséklete (°C)	210	210	180
2. zóna hőmérséklete (°C)	205	210	180
3. zóna hőmérséklete (°C)	210	210	180
temperálási hőmérséklet (°C)	40	60	55
fóliafűvás sebessége (m/min)	3,2	4,8	1,1
elhúzási sebesség (m/min)	3,6	4,9	1,4
tekercselési sebesség (rpm)	13	19	10

6. táblázat: Fóliagyártó berendezés beállított paraméterei



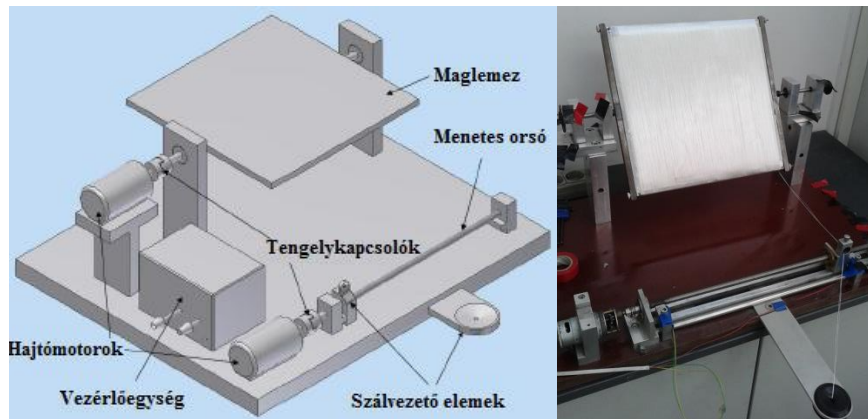
3. ábra: Fóliagyártás

3.2.2.3. Tekercselés

A mátrixfóliák és az erősítőszálak kompozittá való préseléséhez az előkészítést tekercseléssel végeztem. A tekercselő berendezés vázlatát a 4. ábra szemlélteti. A berendezés egy 300 × 300 mm-es teflonnal bevont alumínium maglemezt állítható sebességgel forgat.

Első lépésben az előre legyártott fóliákat a tekercselésnél alkalmazott maglemezzel megegyező méretűre vágtam, majd arra két oldalról rögzítettem. Ezután a tekercselő berendezés segítségével a magra négy réteg PLA szálát tekercseltem unidirekcionálisan (a multifilament vékonysága miatt egy rétegben ugyanis nem értem el kellő vastagságú és egyenletesen elosztatott réteget). Az erősítőanyag préselés közben fellépő relaxációjának csökkentése érdekében a multifilamentet egy előfeszítő elemen vezettem át. Ezt követően

az unidirekcionális erősítőanyagra újabb réteg fóliát helyeztem, majd a magot 90°-kal elforgatva újabb négy réteg erősítőanyagot tekercseltem rá, így 0/90°, ún. „crossply” erősítésű elrendezést kaptam. A lépéseket a megfelelő számú réteg kialakulásáig ismételttem. Végül a maggal együtt eltávolítottam a tekercselt lapot, és a présbe helyeztem. Huszonegy rétegű kompozitokat állítottam elő az ábrázolt rétegelés szerint: 11 mátrixréteg és 10 erősítő réteg (5. ábra).



4. ábra: Tekercselő berendezés



5. ábra: Kompozitgyártás sematikus rajza

3.2.2.4. Préselés

A préselést egy Schwabentan Polystat 300S típusú présgép (6. ábra) segítségével végeztem. Az alkalmazandó gyártási hőmérséklettartományt a felhasznált alapanyagok olvadási hőmérséklete határozza meg. A préselés során alkalmazott nyomás biztosítja az ömledék állapotban lévő mátrix szálak közé jutását, ugyanakkor csökkentheti a szálak relaxációját. Többféle idő-nyomás kombináció kipróbálása után választottam ki az önerősített PLA kompozitok előállításához optimális gyártási paramétereket.

A préselési folyamat több lépésből állt. Először a préseléshez szükséges keretet és fedőlapot szárítószekrényben előmelegítettem 145°C-ra. A tekercselt lapot az előmelegített keretbe helyeztem, rátettem a szintén előmelegített fedőlapot, majd a 140°C-ra felfűtött présbe helyeztem az így kapott egységet. 180 s-ig hőn tartottam, hogy a polimer egyenletesen felvegye a préselési hőmérsékletet. Ezután 180 s-ig 100 bar nyomáson tartottam, végül szintén nyomás alatt visszahűtöttem a lemezeket. Az ily módon előállított kompozitokat leválasztottam az alumínium magról. Préselési ciklusonként két darab préselt lapot kaptam.



6. ábra: Schwabentan Polystat 300S présgép

3.3. Vizsgálati módszerek és eszközök

3.3.1. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)

DSC vizsgálatokhoz a Setaram Labsys TG-DTA/DSC típusú berendezést használtam. A mérésekhez 10-20 mg mintamennyiséget mértem be a 100 µl-es alumínium mintatartóba. A vizsgálatokat 25-500°C-ig, 30 ml/perc térfogatáramú nitrogén atmoszférában, 10°C/perc felfűtési sebességgel végeztem.

3.3.2. Termogravimetria (TGA)

Termogravimetriai vizsgálatokhoz Setaram Labsys TG DTA/DSC típusú berendezést használtam. A TGA vizsgálatokat kiizzított 400 µl-es kerámia tégelyben végeztem, 10-20 mg

tömegű minta bemérését követően, 30 ml/perces térfogatáramú nitrogén atmoszférában, 10°C/perc felfűtési idővel, 500°C véghőmérsékletig.

3.3.3. Cone kaloriméteres vizsgálat

A mérésekhez használt Mass Loss Kaloriméter a Cone Kalorimétereknek egy olyan változata, amely a hőkibocsátást termoelemekkel méri, így különböző anyagok éghetőségének összehasonlítását teszi lehetővé. A berendezés (7. ábra) középső részén egy csonka kúp alakú, elektromos fűtőelem található, amely a mérlegen lévő mintatartó fölött helyezkedik el. A mintákat az ASTM E 906 szabvány szerint 50 kW/m² hőfluxus (780°C) mellett mértem, és számítógép segítségével rögzítettem az így nyert adatokat. A vizsgált próbatestek mérete a vonatkozó szabványnak megfelelően 100 x 100 x 4 mm volt. A minták begyűjtása szakaszos szikragyűjtóval történt.

A vizsgálatok elvégzése előtt minden esetben kalibrációt kell végezni a berendezésen. A mérés során fel kell jegyezni a minta tömegét, a mintatartó tömegét, a mintatartó és az égési maradék tömegét, valamint az égés időtartamát.

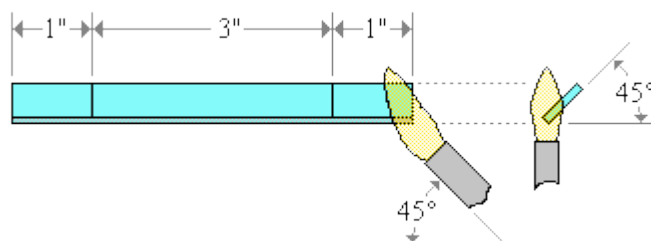


7. ábra: Cone kaloriméter

3.3.4. UL-94 éghetőségi teszt

Az UL94 szabványos éghetőségi teszt elsősorban a minták gyúlékonyságának jellemzésére, illetve lángterjedési sebességének meghatározására alkalmas. A teszt eredményeként a vizsgált próbatestek jól definiált éghetőségi osztályokba sorolhatók: HB

(könnyen éghető) < V-2 < V-1 < V-0 (önkioltó). Az UL-94 vizsgálat menetét az ASTM 1356-90-es és az ASTM D 635 és ASTM D 3801-es szabványok rögzítik. A vízszintes (8. ábra) és függőleges lángterjedési vizsgálatok elvégzéséhez a szabvány 100 x 10 x 4 mm-es próbatesteket ír elő.

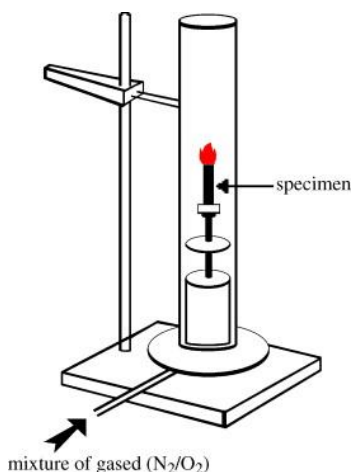


8. ábra: UL-94 szabvány vizsgálat

3.3.5. Oxigén index mérés (LOI)

Az oxigén index (LOI) mérés a műanyagok éghetőségének jellemzésére szolgál. Egy anyag oxigén indexe egy áramló O_2/N_2 elegynek az a legkisebb koncentrációja térfogatszázalékban kifejezve, amelyben a gyújtást követően a próbatest 3 percig folyamatosan ég, vagy 5 cm hosszúságban leég. Minél nagyobb ez a mérőszám, annál ellenállóbb az anyag az égéssel szemben. Az oxigén indexet mérő berendezés lényeges alkotórésze a hóálló üvegcső, melynek alsó részén, szemcsés töltet található, ami biztosítja a gázelegy keveredését. A töltet felett található a mintatartó.

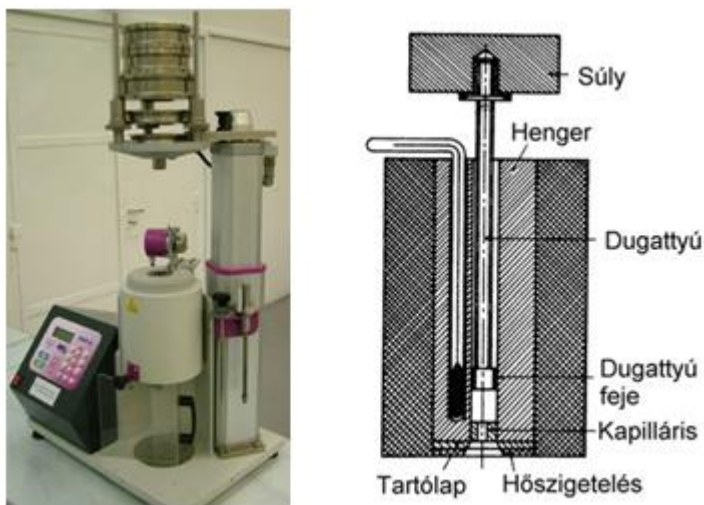
A méréseket az ASTM D 2863 szabványnak megfelelően végeztem. A vizsgálatokhoz 100 X 10 X 4 mm-es próbatesteket ír elő a szabvány. (9. ábra)



9. ábra: Oxigén index mérési elrendezés

3.3.6. Folyóképesség mérése (MFI)

A folyóképesség méréshez CEAST 7027.000 típusú, számítógép-vezérlésű kapilláris plasztométert (10. ábra) használtam. Miután betöltöttem az egységesen 6 g tömegű mintát, 60 s-ig melegítette a berendezés, majd kompaktálta a mintát a dugattyú végállástól számított 50 mm-es magassáig. Itt újabb 60 s terhelés nélküli hőntartás következett, majd a terhelőerő (2,16 kg) ráadása. A mérés 40-30 mm közötti sávban történt, majd az ezalatt kifolyt anyagmennyiség tömegét mérlegen mértem meg. A mérőeszköz segítségével a térfogatáramot (MVR) kapjuk meg, melyből a lemért tömeg segítségével tömegáramot (MFR vagy MFI) kapunk.



10. ábra: Számítógép-vezérlésű kapilláris plasztométer és felépítése

3.3.7. Sűrűségmérés

Sűrűségméréssel is minősíthető az elkészített kompozit lapok konszolidáltságának mértéke. A mérést bemerítéses módszerrel végeztem: Minden típusú kompozitból kivágtam 5-5 darab 1 cm X 1 cm méretű próbatestet, majd a minták tömegét először levegőn mértem analitikai mérleg segítségével. Ezután megmértem a próbatestek látszólagos tömegét etanolba merítve, egy az analitikai mérlegre szerelhető kiegészítő feltét segítségével. A politejsavat nem oldja az etanol, és nem is duzzasztja, ezek alapján alkalmas a mérés elvégzéséhez. Az etanol sűrűségének ismeretében a mérés hőmérsékletén (24°C-on 0,786 g/cm³), kiszámítható a minták sűrűsége (ρ):

$$\rho = \frac{m}{m - m_{etanol}} \cdot \rho_{etanol} \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

ahol m [g] a minta levegőn mért tömege, m_e [g] a minta etanolba merítve mért látszólagos tömege és ρ_e [g/cm³] az etanol sűrűsége.

3.3.8. Mikroszkópos vizsgálatok

A multifilament jellegét, a szálak felületét és a kompozitok törőfelületét JEOL JSM-5500 LV típusú pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) segítségével vizsgáltam. A mintákat kétoldalú vezető ragasztószalaggal rögzítettem (11. ábra). A vizsgálat során alkalmazott gyorsítófeszültség 15-20 keV, a munkatáv 10 mm volt. A mintákat a vizsgálat előtt aranyréteggel vontam be 45 s-os kezelési időt és katódporlasztásos technikát alkalmazva.



11. ábra: SEM vizsgálathoz előkészített minta és készülék

A kompozitok konszolidáltságát Olympus BX 51M típusú optikai mikroszkóp segítségével minősítettem. A kész kompozitokból egy-egy mintát CL-16 epoxi komponens (IPOX CHEMICALS Kft) és MH 3122 aminos térhálósító (IPOX CHEMICALS Kft) 100:27 tömegarányú keverékébe ágyaztam, majd 1 napig szobahőmérsékleten hagytam térhálósodni a gyantát. Az elkészült beágyazott mintákból keresztmetszeti csiszolatot készítettem Struers automata polírozó berendezésen több lépcsőben.

3.3.9. Szakítóvizsgálat

A szakítóvizsgálatoknál az MSZ EN ISO 527 szabvány szerint jártam el. A mérés elve, hogy a próbatestet a hosszirányú főtengele mentén állandó deformációs sebességgel addig húzzuk, amíg a próbatest szétszakad vagy a feszültség (terhelés), illetve a hosszváltozás (nyúlás) elér egy előre meghatározott értéket. A mérés során a próbatestre ható erőt és a keresztfej elmozdulást detektáljuk.

A kész kompozit lapokból 20 mm széles szakító próbatesteket munkáltam ki. A vizsgálatokat ZWICK Z020 típusú univerzális szakítógépen, 5 mm/perc szakítósebességgel, 70 mm befogási hosszal végeztem.

A mérések kiértékelését a MSZ EN ISO 527-1:1999 szabványban leírtak alapján végeztem. Az erősítőszál, a mátrixfólia és a kompozitok esetében is számoltam húzószilárdságot (σ_M), folyási feszültséget (σ_Y), rugalmassági modulust (E), nyúlást maximális erőnél (ε_M) és folyásnál (ε_Y). A kapott eredmények átlagából határoztam meg az egyes anyagok jellemző értékeit. A számításokat az alábbi képletekkel végeztem:

$$\sigma_M = \frac{F_{max}}{A_0} [\text{MPa}],$$

ahol $F_{max} [N]$ a maximális szakítóerő és $A_0 [mm^2]$ a kezdeti keresztmetszet.

$$\sigma_Y = \frac{F_Y}{A_0} [\text{MPa}],$$

ahol $F_Y [N]$ a folyásnál mért erő.

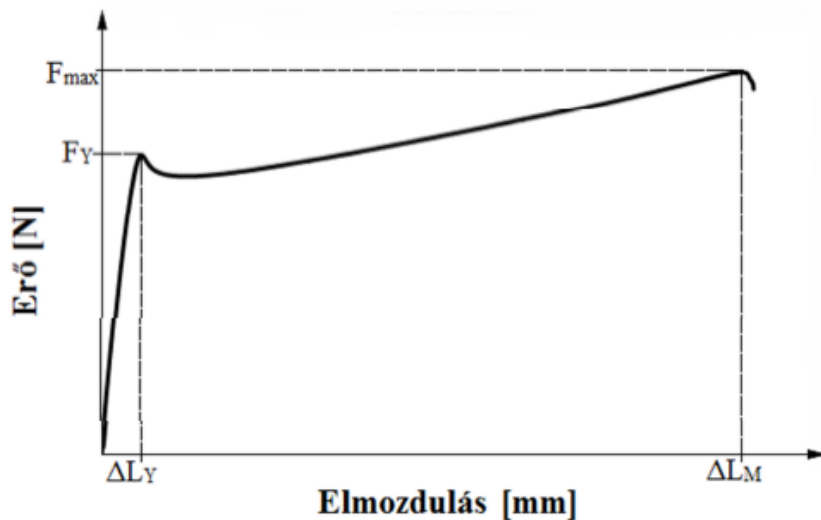
$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} [\text{MPa}],$$

ahol $\sigma_1 [MPa]$ az $\varepsilon_1=0,0005$ relatív nyúláshoz tartozó feszültség, $\sigma_2 [MPa]$ az $\varepsilon_2=0,0025$ relatív nyúláshoz tartozó feszültség.

$$\varepsilon_M = \frac{\Delta L_M}{L} [\text{MPa}]$$

$$\varepsilon_Y = \frac{\Delta L_Y}{L} [\text{MPa}]$$

ahol $L [mm]$ a befogópofák közötti eredeti távolság, $\Delta L_M [mm]$ a befogópofák közötti távolság növekedése F_{max} -ig, $\Delta L_Y [mm]$ a befogópofák közötti távolság növekedése F_Y -ig (12. ábra).



12. ábra: Az erő-elmozdulás görbe nevezetes pontjai

3.3.10. Ejtősúlyos vizsgálat

Az ejtősúlyos vizsgálatot CEAST Fractovis 7685 típusú berendezés segítségével végeztem. A szabványos mérést 80 X 80 X 20 mm-es próbatesteken végeztem. A dárda átmérője 20 mm, a dárda tömege 23,62 kg, a maximális energia 450 J, az alátámasztás átmérője 40 mm, az ejtési magasság 1 m volt.

Az ejtősúlyos ütésvizsgálat eredményeiből meghatározható a perforációs energia (E_p) és a duktilitási index (D_r) értékeket az alábbi két összefüggés segítségével:

$$E_p = \frac{E_{max}}{h} \left[\frac{J}{mm} \right]$$

ahol E_{max} [J] a teljes törési energia, h [mm] a próbatest vastagsága.

$$D_r = \frac{E_{max} - E_{Fmax}}{E_{max}} [\%]$$

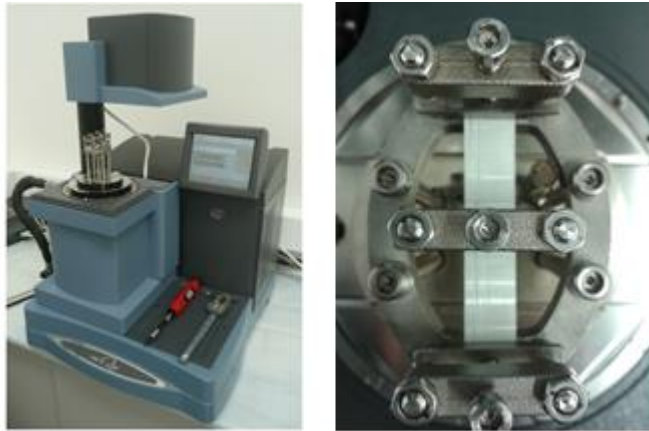
ahol E_{Fmax} [J] az energia az erő maximumánál.

3.3.11. Dinamikus mechanikai analízis (DMA)

A DMA az anyagok belső szerkezetének vizsgálatára alkalmas módszer. A vizsgálandó anyagot egy szinuszosan változó feszültséggel terheljük általában állandó frekvencia és

amplitúdó mellett, miközben a hőmérsékletet változtatjuk. Az állandó amplitúdó eléréséhez szükséges erőt mérjük a hőmérséklet függvényében. Ennek az erőnek a nagysága az anyag adott hőmérsékleten lévő belső állapotától függ. Az anyagnak a terheléssel szembeni válaszából így az anyag belső állapotának változásaira következtethetünk.

A vizsgálatokhoz DMA Q800 típusú készüléket használtam (13. ábra). A vizsgálatokat 55 X 10 mm méretű, vízszugárral kivágott próbatesteken végeztem dual cantilever feltéttel 30-190°C méréstartományban 1°C/perc felfűtési sebességgel, 1 Hz terheléssel, 0,02% nyúlással.



13. ábra: DMA készülék és dual cantilever feltét a mintával

4. Kísérleti eredmények és értékelésük

Kísérleti munkám első lépéseként az önerősítéses kompozitgyártáshoz kiválasztott PLA alapanyagokat (mátrix alapanyag és erősítő szál) számos analitikai módszerrel, széleskörűen jellemeztem.

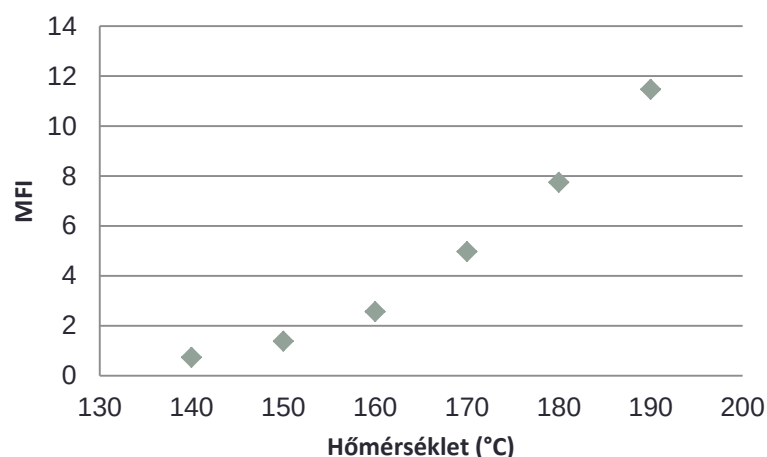
4.1. Felhasznált alapanyagok jellemzése

4.1.1. Mátrixalapanyag jellemzése

4.1.1.1. Folyóképesség mérés (MFI)

Ahhoz, hogy az alkalmazott mátrixanyag az erősítőrétegeket a tervezett feldolgozási idő alatt megfelelően át tudja itatni, megfelelően nagy folyóképességgel kell rendelkeznie. Ezzel szemben vékony mátrixfóliák gyárthatóságához pedig megfelelően nagy ömledéviszkozitás szükséges. Az alkalmas alapanyagot e két – egymásnak kissé ellentmondó – szempont együttes figyelembevételével kellett kiválasztani.

A választott mátrix alapanyag reológiai viselkedésének megismerése érdekében MFI vizsgálatokat végeztem. Az MFI vizsgálat eredményei a feldolgozás szükséges körülményeiről adnak információt. A 2. diagramon jól látható, hogy a vizsgálati hőmérséklet emelésével nő a folyóképesség, de nem olyan jelentős mértékben, hogy az nehezítené a fóliagyártás műveletét.



2. diagram: PLA mátrixanyag MFI értékei a mérési hőmérséklet függvényében

4.1.1.2. Szakítóvizsgálat

A mátrixfóliák szakítóvizsgálatához ZWICK 2020 típusú univerzális szakítógépet (maximális terhelőerő 20 kN) használtam. A méréshez a szabvány szerinti 4-es típusú próbatesteket készítettem, amiket aztán 5 mm/perc szakítósebességgel szakítottam. A befogási hossz 80 mm volt. A mérési elrendezést a 14. ábra mutatja. Anyagonként 10-10 darab próbatestet vizsgáltam. Az előállított fóliák vastagsága $\sim 50 \mu\text{m}$ volt. A mérési eredményeket az 7. táblázat tartalmazza. Látható, hogy a fólia tulajdonságai eltérnek kereszt- és párhuzamos irányban; ezek a különbségek a síkfólia-gyártási folyamat szokványos következményei. Párhuzamos irányban a minták tulajdonságai kedvezőbbek: a folyási feszültség és a folyási nyúlás nagyobb, míg a húzó rugalmassági modulus kisebb mértékű volt ebben az esetben.



14. ábra: PLA fólia szakítása

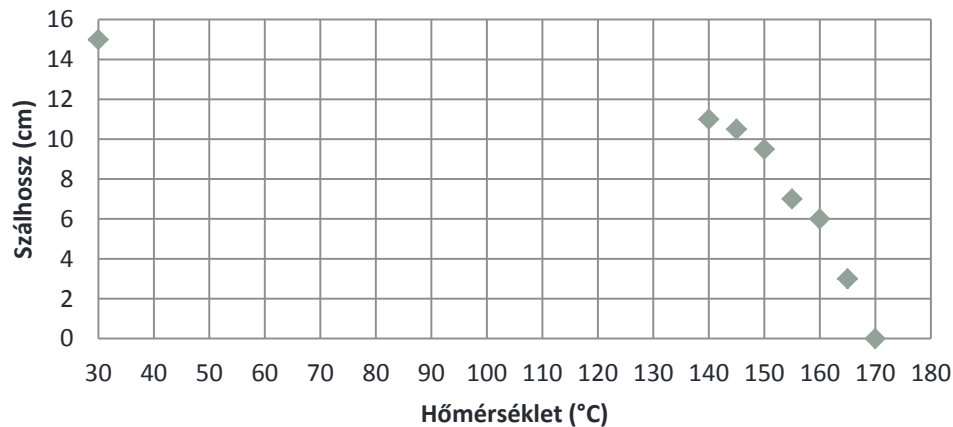
PLA 6302D fólia	folyási feszültség	nyúlás folyásnál	húzó rugalmassági modulus
	MPa	%	GPa
keresztirány	$79,15 \pm 0,82$	$1,69 \pm 0,03$	$4,197 \pm 0,46$
párhuzamos	$82,99 \pm 4,70$	$1,98 \pm 0,09$	$3,593 \pm 0,39$

7. táblázat: PLA fólia szakítási eredményei

4.1.2. Erősítőanyag jellemzése

4.1.2.1. Nyújtottsági fok meghatározása

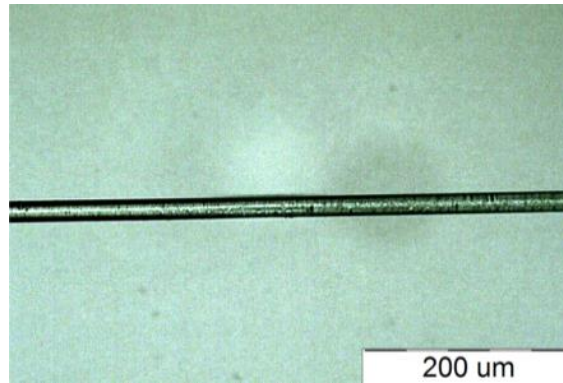
A polimer szálak szilárdságát elsősorban a nyújtottságuk (orientáció) mértéke határozza meg [7][9]. Az általam alkalmazott, kereskedelmi forgalomban kapható PLA multifilament nyújtottságának mértékére a hőkezelése során bekövetkező zsugorodásából (relaxáció) próbáltam következtetni. 15 cm hosszú multifilament darabokat vágtam, majd különböző hőmérsékletre beállított szárítószekrénybe helyeztem azokat. 5 percig tartó hőkezelés után lemértem a zsugorodott szálak hosszát (3. diagram). Leolvasható, hogy a szál 170°C-os olvadáspontjának közvetlen közelében (165 °C) a multifilament kiindulási hosszúsága mintegy 5-ödére csökkent, vagyis a gyártás során körülbelül 5-szörösére nyújthatták a filamenteket, ami összhangban van a szakirodalomban talált adatokkal (1. diagram) [9].



3. diagram: PLA szál zsugorodása melegítés hatására

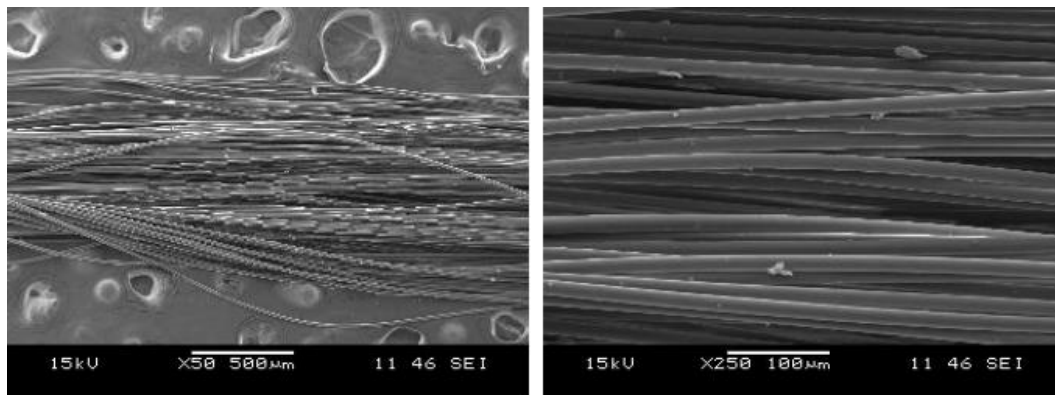
4.1.2.2. Mikroszkópos vizsgálatok

A 15. ábra egy politejsav filament optikai mikroszkópos képét szemlélteti. Optikai mikroszkópos vizsgálataim alapján a felhasznált elemi szálak átmérője $20,5 \pm 0,8 \mu\text{m}$. A szálak átmérője nem változik a hossz mentén, felületük egyenletes, hibahelyektől mentes.



15. ábra: PLA elemi szál optikai mikroszkópos felvétele

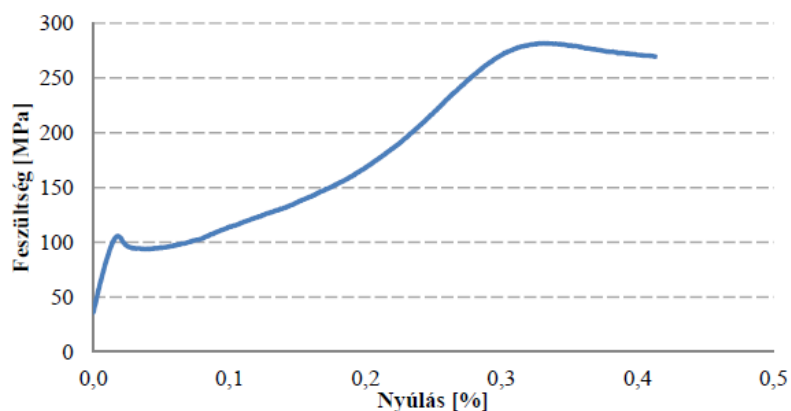
A pásztázó elektronmikroszkóp segítségével készített képeken (16. ábra) látható, hogy a multifilamentben a szálak párhuzamosan futnak, nincsenek sodorva vagy fonva. A szálak felületén csak minimális szennyeződés található, felületkezelőszer nyomai nem láthatóak.



16. ábra: PLA multifilament SEM képe

4.1.2.3. Szakítóvizsgálat

Az elemi szálszakító vizsgálattal az erősítőanyag húzószilárdságát, rugalmassági modulusát és nyúlását határoztam meg. A kapott értékeket a 8. táblázat tartalmazza. Az általam felhasznált multifilament elemi szálainak húzószilárdsága több mint másfélszeresének adódott a Yao és munkatársai [27] által előállított önerősített PLA kompozitokban alkalmazott erősítő szálak húzószilárdságához (150 MPa) képest, ami alapján arra következtettem, hogy az általam választott PLA multifilament erősítésre alkalmas alapanyag. Az elemi szálakra jellemző szakítógörbét pedig a 4. diagram mutatja. Jól látható, hogy a politejsav szál nyakképződést mutató, szívós anyag.



4. diagram: PLA elemi szál jellegzetes szakítógörbéje

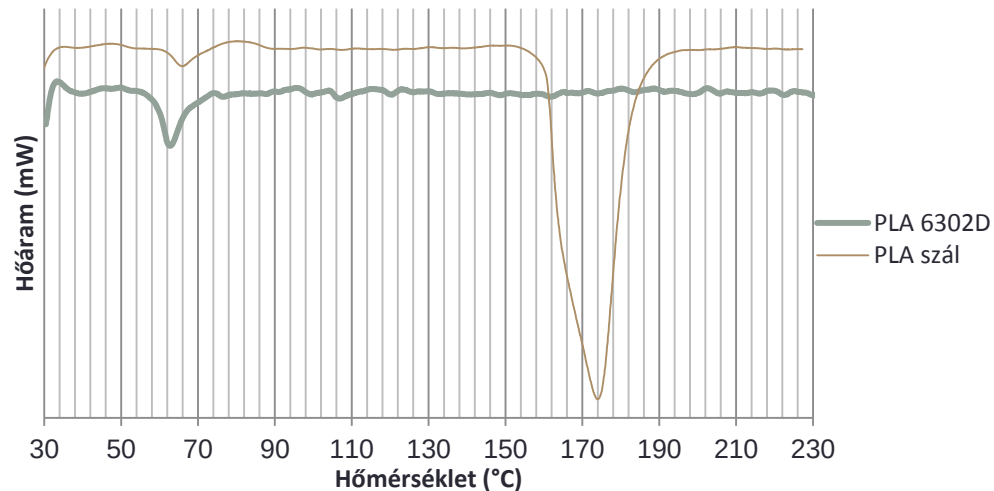
	Átlag ± Szórás
Húzószilárdság [MPa]	258,3 ± 16,6
Nyúlás maximális feszültségnél [%]	35,15 ± 3,2
Húzó rugalmassági modulus [GPa]	5,06 ± 0,4
Nyúlás folyásnál [%]	1,19 ± 0,1
Folyási feszültség [MPa]	102,4 ± 11,5

8. táblázat: Elemi szálszakítás eredményei

4.1.3. Feldolgozási ablak vizsgálata

Az önerősítéses kompozitgyártás elengedhetetlen feltétele - az erősítő- és mátrixanyag olvadáspont különbségéből adódó - megfelelően széles feldolgozási ablak [2]. DSC vizsgálatok segítségével vizsgáltam mind a mátrix granulátum, mind a PLA szál termikus viselkedését (5. diagram). A vizsgált PLA granulátumhoz tartozó DSC görbén nem látható kristályolvadásra jellemző endoterm csúcs, amelyből arra következtettem, hogy a mátrixrétegekhez választott alapanyag teljes mértékben amorf szerkezetű. A PLA multifilament esetében ezzel szemben jelentős entalpiaváltozással járó kristályolvadási átmenet figyelhető meg 160-190°C-os hőmérséklettartományban, amelynek csúcshőmérséklete 172°C-nak adódott. Ez az érték határozza meg a kompozitok előállításánál alkalmazható maximális hőmérsékletet. Bár a társítandó mátrixanyag teljes mértékben amorf (azaz az üvegesedési hőmérséklet felett alakítható), a kompaktáláshoz

mégsem érdemes a szál olvadáspontjánál jóval alacsonyabb hőmérsékletet választani, mivel – ahogy azt a 2. diagram is mutatja - a mátrixanyag folyóképesége a hőmérséklettel rohamosan csökken, amely konszolidáltsági problémákhoz vezethet.



5. diagram: PLA mátrix és szál DSC görbéje

4.2. Égésgátolt mátrixanyag összetételének kikísérletezése

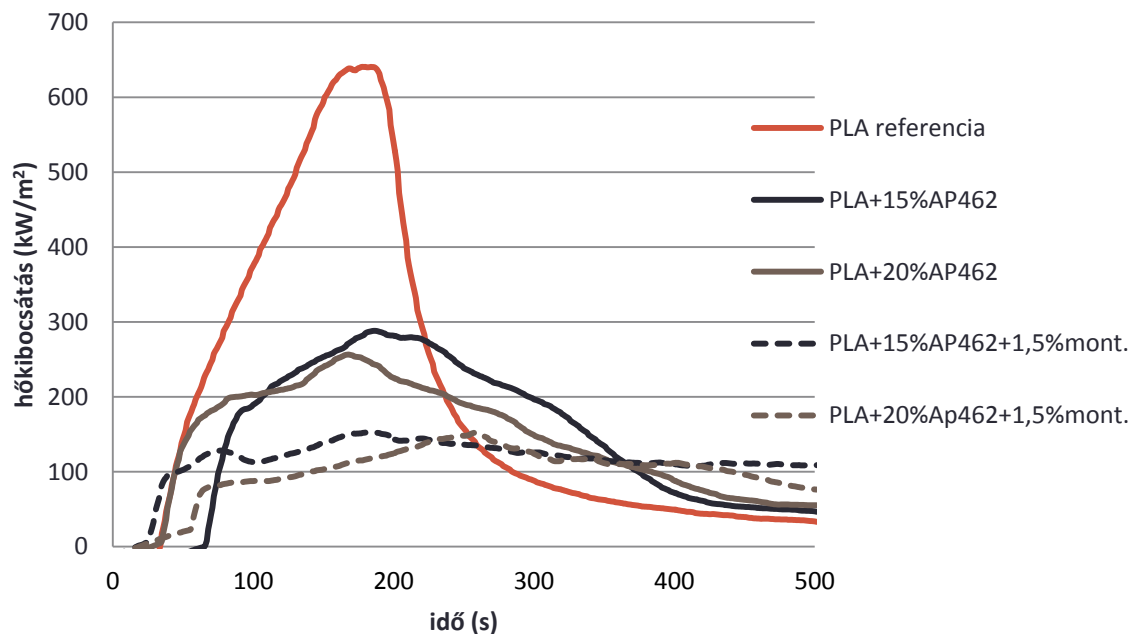
Előzetes kísérleteim során a mátrix alapanyagnak választott Ingeo 6302D típusú politejsavat különböző égésgátlókkal adagoltam annak érdekében, hogy megfelelő éghetőségi- és mechanikai tulajdonságokkal rendelkező, kompozitgyártásra alkalmas mátrixanyagot állítsak elő. Optimális égésgátló adalékként - az irodalmi adatokat összehasonlítva (Li [43]) a korábbi kísérleti tapasztalataimmal - Exolit AP462 típusú mikrokapszulázott, ammónium-polifoszfát alapú felhabosodó égésgátló terméket alkalmaztam montmorillonit agyagásvánnyal társítva. A pontos égésgátlási recept megállapításához további kísérleteket végeztem; 4-féle égésgátló összetételt hasonlítottam össze (9. táblázat).

AP462 égésgátló tartalom	Montmorillonit tartalom
15 m/m%	0 m/m%
15 m/m%	1,5 m/m%
20 m/m%	0 m/m%
20 m/m%	1,5 m/m%

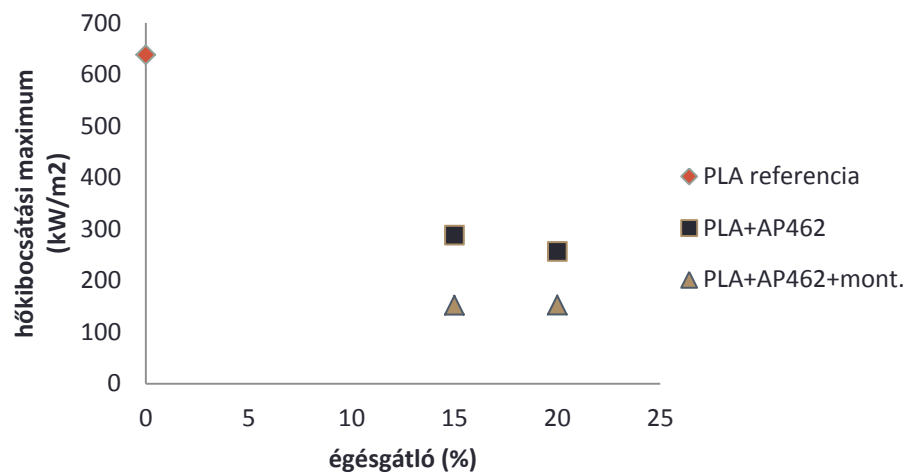
9. táblázat: Az előkísérleti minták égésgátló tartalma

4.2.1. Égésgátló PLA keverékek Cone kaloriméteres vizsgálata

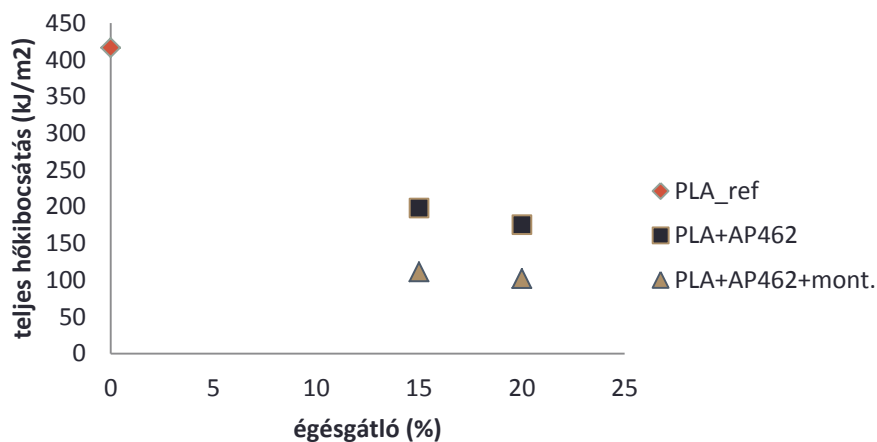
Az égésgátló recept optimalizálásához készült minták éghetőségét cone kaloriméteres vizsgálatok segítségével vetettem össze. A 6. diagram hőkibocsátási görbéin jól látható, hogy a legjobb eredményt, vagyis a legkisebb hőkibocsátást az AP462 típusú égésgátlóval és montmorillonittal együtt adalékolt kompaundok produkálták. Ezt igazolja az is, hogy a maximális (7. diagram) és a teljes hőkibocsátási (8. diagram) értékek is ezekben az esetekben voltak a legalacsonyabbak, és itt maradt vissza a legtöbb égési maradék is (9. diagram) és (17. ábra). A hőkibocsátási diagramon (6. diagram) az is jól látható, hogy az összetartozó 15 illetve 20 m/m% ammónium-polifoszfátot tartalmazó minták éghetősége között nincs túl nagy eltérés, ezért azt a receptúrát (15 m/m% AP462 + 1,5 m/m% MMT) választottam ki a további munkámhoz, ahol arányaiban kevesebb adalékanyaggal kell dolgoznom.



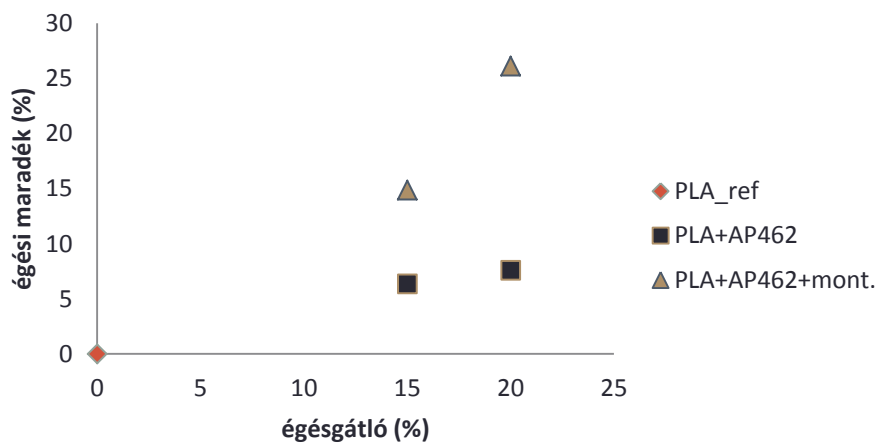
6. diagram: Referencia és égésgátló PLA keverékek hőkibocsátási görbéi



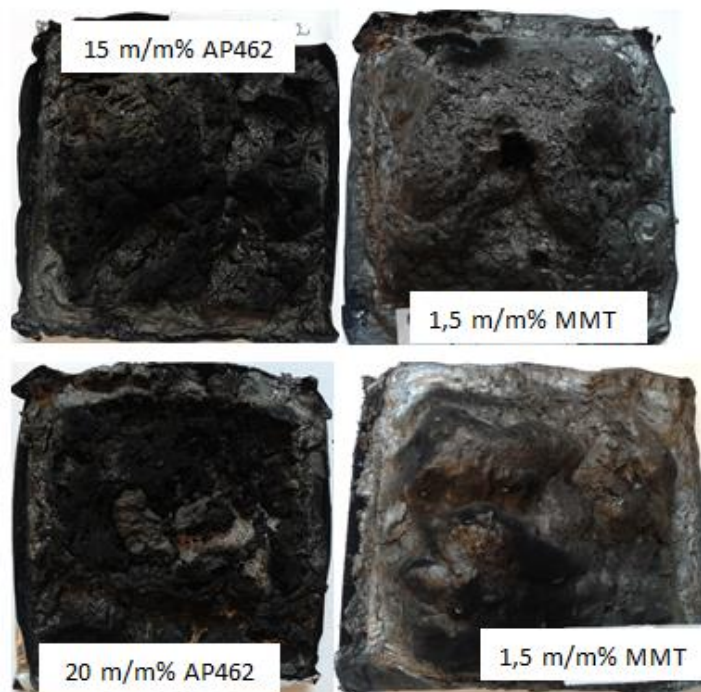
7. diagram: Referencia és éégésgátolt PLA keverékek maximális hő kibocsátás értékei



8. diagram: Referencia és éégésgátolt PLA keverékek teljes hő kibocsátása



9. diagram: Referencia és éégésgátolt PLA keverékek százalékos éégési maradék értékei



17. ábra: ÉG PLA minták égési maradékai

4.3. Égésgátolt mátrixanyag jellemzése

Az éghetőségi vizsgálati eredmények alapján az általam választott égésgátolt mátrixanyag receptje: 15 m/m% AP462 + 1,5 m/m% montmorillonit. A recept alapján két összetételben állítottam elő extrudátumot, majd fóliát a későbbi kompozitok gyártásához: 30 m/m% AP462 + 3 m/m% montmorillonit, illetve 20 m/m% AP462 + 2 m/m% montmorillonit. Ezt az indokolja, hogy az önerősítéses kompozit ~50 m/m% erősítőszálat tartalmaz, így a végső kompozitok közül az egyik égésgátló tartalma az eredeti recept szerinti lesz, a másik pedig azzal kétharmad részt arányos. Az optimalizált összetételű égésgátolt mátrixanyagokat reológiai (MFI) és termoanalitikai vizsgálatok (DSC, TGA) segítségével jellemeztem.

4.3.1. Égésgátolt mátrixanyagok MFI mérése

MFI mérés segítségével vizsgáltam, hogy az égésgátló tartalom hogyan befolyásolta a PLA folyóképességét. Mivel a kompozitokat 140°C-os préhőmérsékleten terveztem kompaktálni, ezen a hőmérsékleten hasonlítottam össze a (0, 22 és 33% égésgátlót tartalmazó) mátrixalapanyagok folyóképességét. A 10. táblázatban látható, hogy az

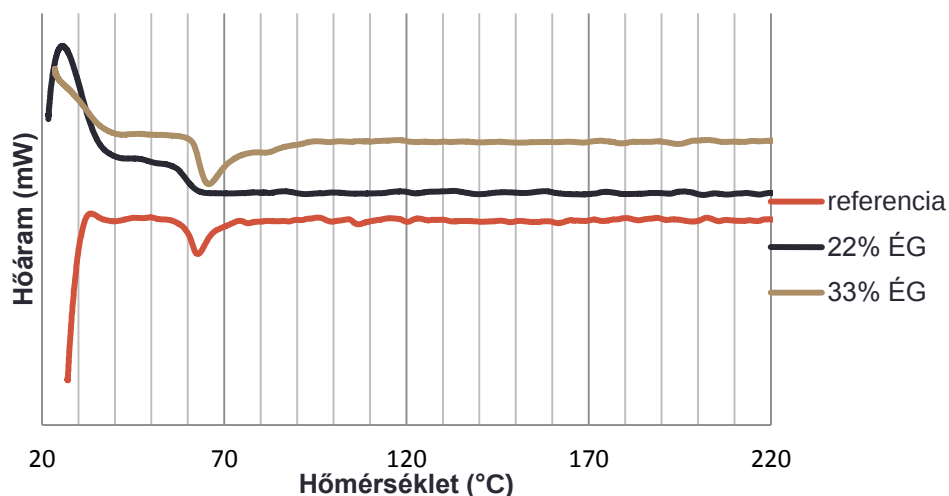
éégsgátló tartalom növekedésével nőtt a folyóképesség, de nem akkora mértékben, hogy ez nehezítse a feldolgozás műveleteit. A megnövekedett folyóképesség alapján az várhatjuk, hogy azonos préselési paraméterek mellett az éégsgátolt mátrixrétegek jobban „körbe tudják folyni” az erősítő szálakat, azaz jobban konszolidált erősített kompozitokat lehet készíteni.

PLA 6302D	MFI (140°C, 2,16 kg) g/10 perc
referencia	0,73
20 m/m% AP462 + 2 m/m% MMT	2,81
30 m/m% AP462 + 3 m/m% MMT	5,52

10. táblázat: Referencia és ÉG PLA mátrix anyagok MFI értékei 140°C-on

4.3.2. Éégsgátolt mátrixanyag DSC vizsgálata

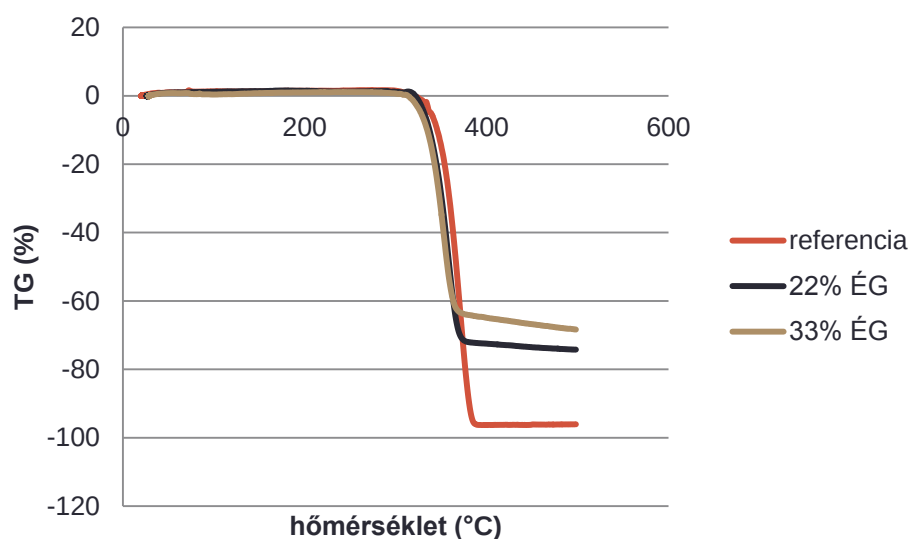
A kiválasztott recept alapján legyártott éégsgátolt mátrix keverékek DSC vizsgálati eredményei (10. diagram) azt mutatták, hogy az éégsgátolt polimerek üvegesedési hőmérsékletei 65°C körüliek, ugyanakkor továbbra is teljes mértékben amorf szerkezetűek maradtak. A mért DSC görbék alapján az találtam, hogy az alkalmazott éégsgátló és agyagásvány nem befolyásolja a polimer termikus tulajdonságait. Mivel a társítani kívánt erősítő szál olvadási csúcshőmérséklete 172°C, arra következtettem, hogy önerősítéses kompozitgyártáshoz kellően széles feldolgozási ablak áll rendelkezésre, amelynek alsó hőmérsékleti küszöbét esetükben nem a mátrixanyag olvadáspontja, hanem elsősorban annak folyóképessége (2. diagram) jelöli ki.



10. diagram: referencia és égésgátolt mátrixanyagok DSC vizsgálati eredményei

4.3.3. Égésgátolt PLA keverék TGA vizsgálata

Az adalékmentes és égésgátolt PLA mátrixanyagokat TGA vizsgálat segítségével is összevetettem. A vizsgálat a során kapott görbék (11. diagram) alapján megállapítható, hogy az égésgátló hatására a referencia PLA mintához képest – amely 400°C-ig mintegy 97,8%-ot veszített a kiindulási tömegéből – jóval kisebb mértékű tömegcsökkenés következett be a vizsgált hőmérséklettartományban. Az égésgátolt PLA minták esetében 400°C-on jelentős mennyiségű maradékot mértünk (rendre 24,7 m/m%, illetve 31,1 m/m%), amely egyértelműen az égésgátló adalékok szenesedést elősegítő hatásával magyarázható.



11. diagram: Referencia és égésgátolt PLA mátrixanyagok TGA görbéi

4.4. Erősítetlen és önerősítéses kompozitok minősítő vizsgálatai

A kutatómunka során készített égésgátolt, önerősítéses PLA kompozitok tulajdonságait minden esetben azonos összetételű, egyszerű kompaundálással készült (erősítetlen), égésgátolt PLA minták jellemzőivel vetettem össze.

4.4.1. Sűrűségmérés

Az alapanyagok adatlapjai szerint a mátrixanyag sűrűsége $1,24 \text{ g/cm}^3$ [46], az erősítő szála $1,25 \text{ g/cm}^3$ [47], az égésgátoló adalék sűrűsége pedig $1,9 \text{ g/cm}^3$ [48]. A 11. táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a fenti adatokból számított elméleti sűrűség értékek és a mért sűrűség értékek között nem jelentős a különbség. Ebből arra lehet következtetni, hogy a készített kompozitok jól konszolidáltak, a mátrixanyag megfelelően körbefolyta a szálakat. Az is megfigyelhető, hogy az égésgátoló tartalom növekedésével nő a kompozitok sűrűsége is, ez az égésgátoló adalék mátrixanyaghoz és erősítő szálhoz viszonyított nagyobb sűrűségével indokolható.

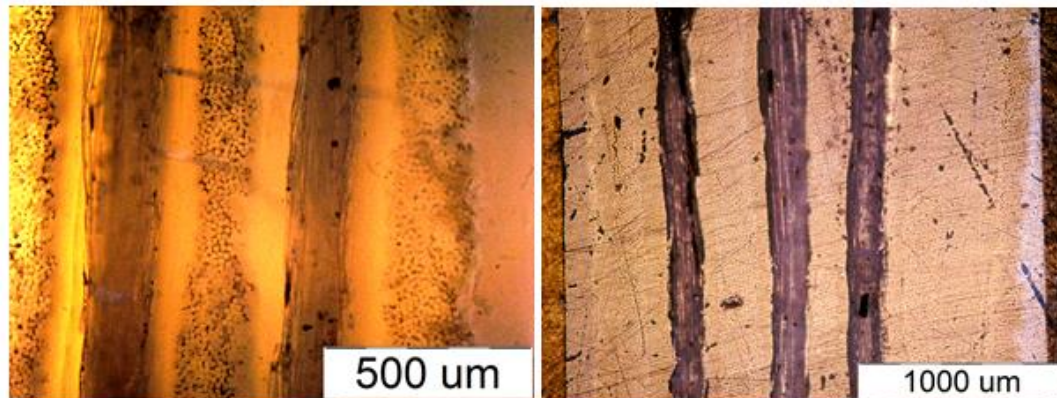
PLA 6302D	sűrűség (g/cm^3)	
	elméleti	mért
referencia	1,22	1,16
10 m/m% ÉG	1,25	1,20
16 m/m% ÉG	1,29	1,25

11. táblázat: PLA kompozitok sűrűség adatai

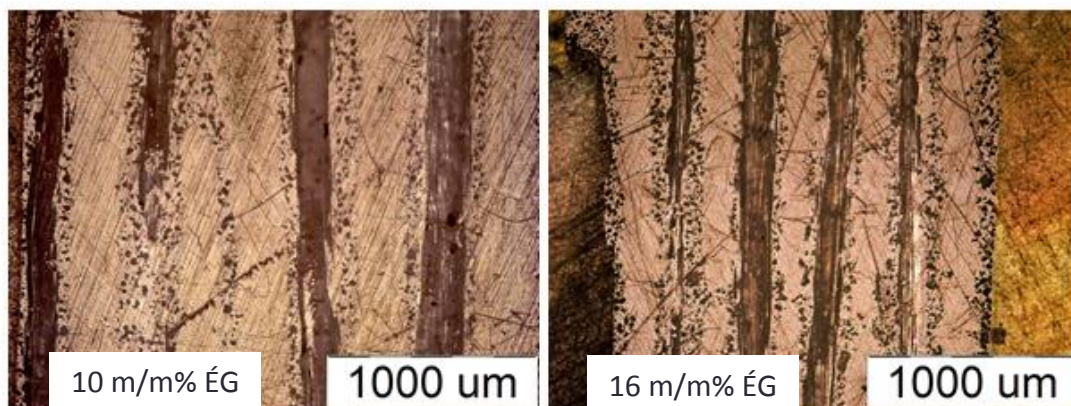
4.4.2. Mikroszkópos vizsgálat

4.4.2.1. Optikai mikroszkópos vizsgálat

Optikai mikroszkóp segítségével vizsgáltam az elkészült önerősítéses kompozitok morfológiáját. A fotókon jól látható, hogy a szálak összefüggő, tömör fázist alkotnak; az elemi szálak sehol sem láthatóak egyenként. Az adalékmentes (18. ábra) és égésgátolt kompozitok egyaránt jól konszolidáltak (19. ábra).



18. ábra: SR referencia kompozit keresztmetszetéről készült optikai mikroszkópos képek

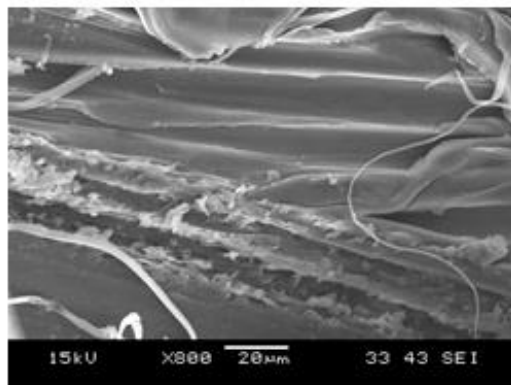
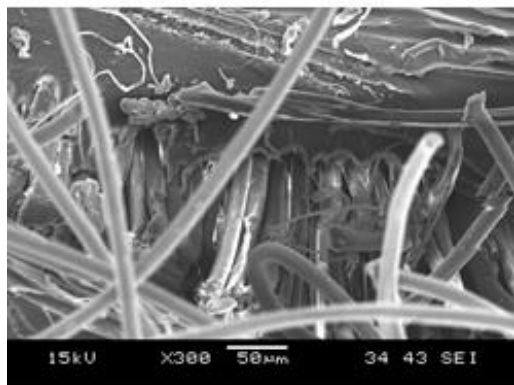


19. ábra: ÉG SR kompozitok keresztmetszetéről készült optikai mikroszkópos képek

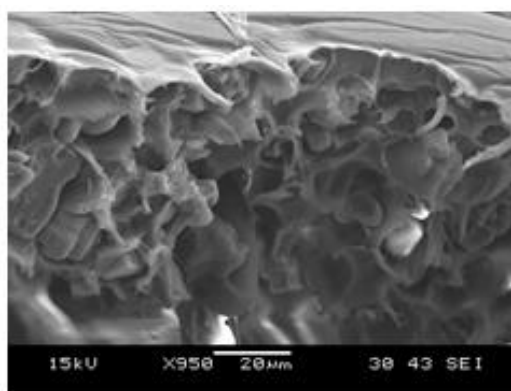
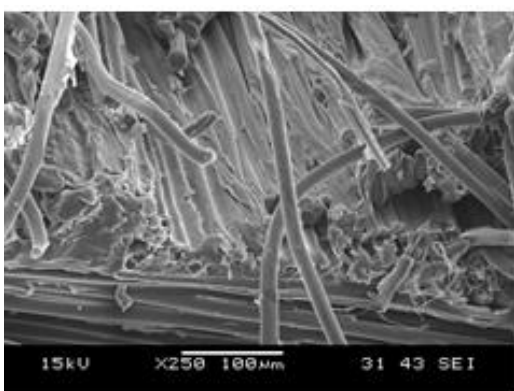
4.4.2.2. *Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálat*

A SEM segítségével is vizsgálhatjuk a kompozitok morfológiáját, ellenőrizhetjük a minták konszolidáltságának mértékét és a mechanikai vizsgálatok során való tönkremenetelének módját.

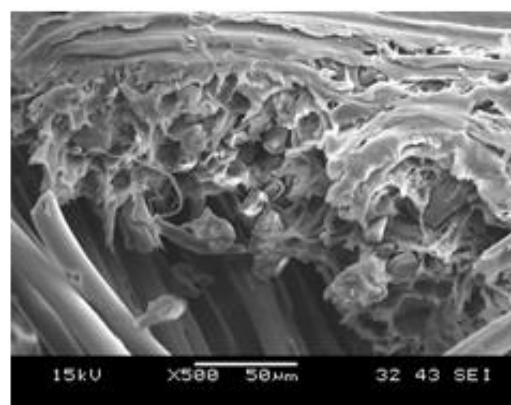
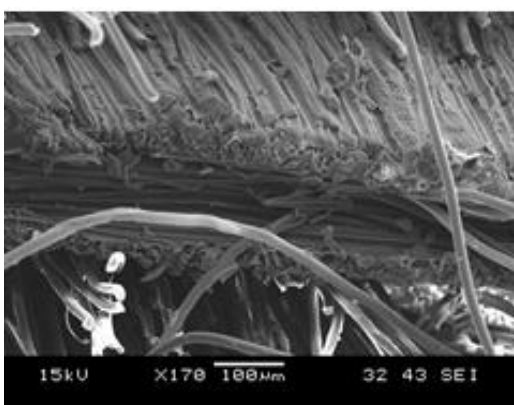
Az elektronmikroszkópos felvételek alapján (20. ábra, 21. ábra, 22. ábra) is megállapítható, hogy a vizsgált kompozitok mindegyike jól konszolidált: jól láthatóak a mátrixanyag által körbefolyt szálrétegek.



20. ábra: Referencia kompozit



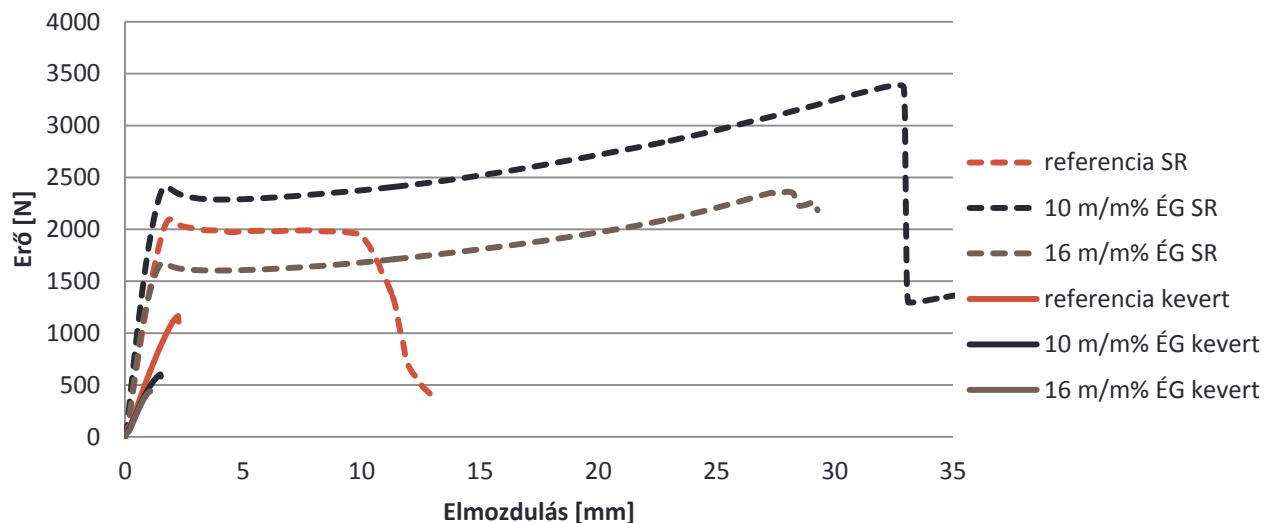
21. ábra: 10 m/m% ÉG tartalmú kompozit



22. ábra: 16 m/m% ÉG tartalmú kompozit

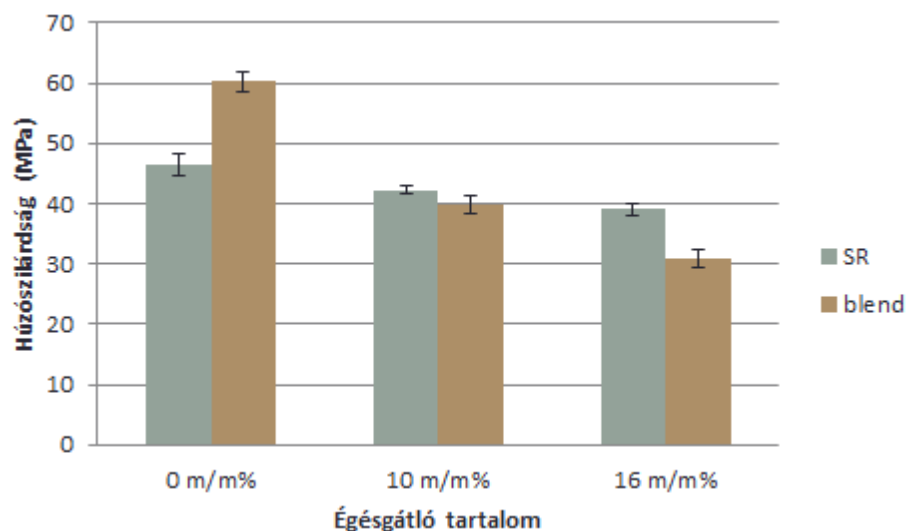
4.4.3. Szakítóvizsgálat

Az elkészült önerősítéses PLA kompozitok mechanikai tulajdonságait szakító vizsgálatok segítségével vettem össze az azonos összetételű, egyszerű kompanudálással készült égésgátolt politejsav minták teljesítőképességével. A 12. diagram szemlélteti a kevert és az SR minták eltérő szakadási karakterisztikáját. Míg a kevert minták ridegen törtek, addig az erősített kompozitok esetében először a szálak rendeződése volt tapasztalható, majd ezek után szakadtak csak el a minták.



12. diagram: SR és keverék PLA minták erő-elmozdulás görbéi

A 13. diagram az erősített és az erősítetlen minták húzószilárdság értékeit szemlélteti. Jól látható, hogy az égésgátolt önerősített minták esetében mért húzószilárdság értékek nagyobbak, mint az azonos mennyiségű égésgátlót tartalmazó kevert mintákhoz tartozó eredmények. Az is látható, hogy az erősített kompozitok húzószilárdsága az égésgátló tartalom mennyiségének növekedésére kevésbé érzékeny, mint az erősítetlen keverékek. Ez annak tulajdonítható, hogy az SR kompozitok esetében a terhelést elsősorban a nyújtott PLA szálak viselik, ezért a mátrixrétegek égésgátló tartalma elsősorban „csak” a szál-mátrix adhéziót befolyásolja. Ezzel szemben az égésgátolt keverékek esetében a szemcsés töltőanyag körül kialakuló feszültségkoncentráció és a határfelületek egyre nagyobb eséllyel elválása okozza a társított rendszer töltőanyag-tartalom függvényében csökkenő szilárdságát.



13. diagram: SR és kevert minták húzószilárdsága az égésgátló tartalom függvényében

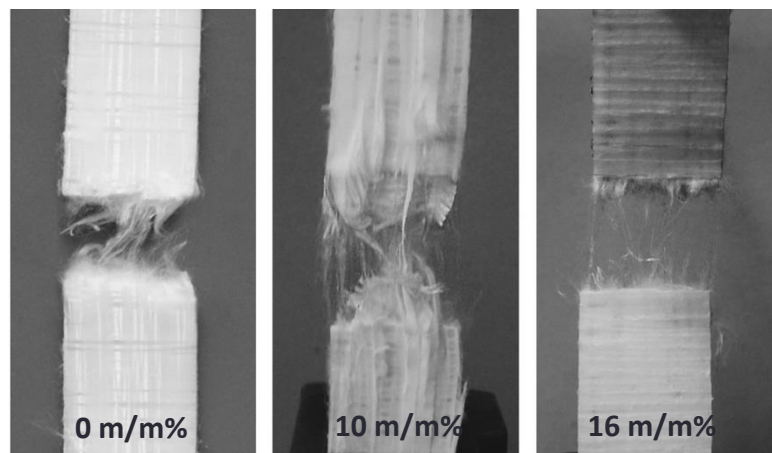
További kiértékelt mérési eredményeket a 12. táblázat tartalmaz. Itt is éles tendenciák figyelhetők meg: a húzószilárdsághoz tartozó szakadási nyúlás és a rugalmassági modulus az önerősítéssel kompozitok esetében szintén nőnek az égésgátló tartalom növekedésével. Amennyiben a 16 m/m% égésgátló adalékot tartalmazó kevert és erősített minták mechanikai tulajdonságait hasonlítjuk össze (12. táblázat) megállapítható, hogy a húzószilárdság, megnyúlás és rugalmassági modulus értékeit tekintve egyaránt sokkal kiemelkedőbb eredményeket ért el az önerősített kompozit.

PLA 6302D	Nyúlás	Szakadási szilárdság	Szakadási nyúlás	Rugalmassági modulus
	%	MPa	%	GPa
Kevert referencia	3,13 ± 0,08	60,22 ± 1,62	3,13 ± 0,08	1,37 ± 0,07
10 m/m% ÉG kevert	2,15 ± 0,08	39,81 ± 1,40	2,15 ± 0,08	1,46 ± 0,07
16 m/m% ÉG kevert	1,59 ± 0,14	30,74 ± 1,47	1,48 ± 0,08	1,39 ± 0,06
SR referencia	2,74 ± 0,04	20,61 ± 1,72	47,23 ± 1,24	1,66 ± 0,09
10 m/m% ÉG SR	2,55 ± 0,03	45,14 ± 2,24	58,19 ± 2,77	1,73 ± 0,13
16 m/m% ÉG SR	2,37 ± 0,06	39,40 ± 1,96	54,05 ± 2,81	2,03 ± 0,15

12. táblázat: PLA önerősített kompozitok szakítási eredményei

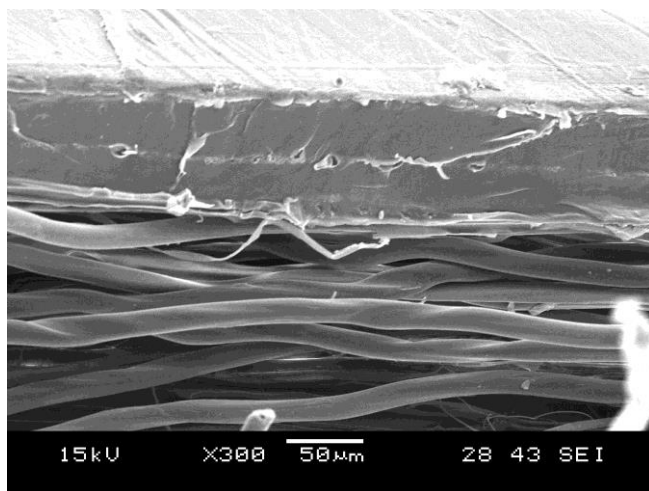
Az előállított önerősített PLA kompozitok esetében mért húzószilárdság és modulus értékeket a természetes szálerősített kompozitokéval (*Tao* [22], *Oksman* [23], *Bax és Müssig* [24], *Graupner, Herrmann és Müssig* [25]) és az önerősítéses kompozitokra vonatkozó irodalmi adatokkal (*Peijs* [26], *Li és Yao* [27]) összevetve megállapítható, hogy azok kis mértékben ugyan, de minden esetben elmaradnak az irodalmi versenytársaktól. Az is látható ugyanakkor, hogy az égésgátló tartalom növekedésével ez a különbség csökken. Az irodalmi vizsgálatokban szereplő önerősített kompozitok mechanikai tulajdonságaitól való eltérés oka az lehet, hogy a használt erősítő multifilament nyújtottsági aránya nem elég nagy [9]; így a jövőben más, jobban orientált PLA szálát választva várhatóan tovább javulnak majd az eredmények.

A szakadási felületeket a 23. ábra mutatja. Látható, hogy a 16 m/m% égésgátló tartalmú mintákat kevésbé delaminálódtak, inkább törtek; míg a többi minta esetében jelentős delamináció figyelhető meg. Ezt az állítást igazolják a SEM vizsgálat során készült felvételek (24. ábra, 25. ábra és 26. ábra) is. Az is megfigyelhető, hogy a 16 m/m% égésgátló adalékot tartalmazó kompozit esetében a szakadási felület egyenletesebb; a szálak nem húzódtak ki egyáltalán, a minta tönkremenetele főképp töréssel jellemezhető. Ez feltehetően a legtöbb égésgátlót tartalmazó (33 m/m%) mátrixanyag esetében mért legnagyobb folyóképességgel (MFI = 5,52) (10. táblázat) van összefüggésben, amely az azonos gyártási paraméterek mellett a legkompaktabb (pl. légbuborék mentes) rendszert eredményezte.

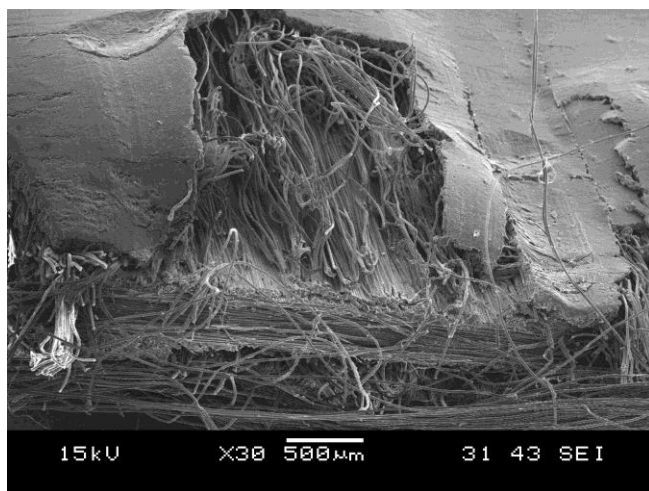


23. ábra: SR PLA és égésgátló SR PLA kompozitok szakítása

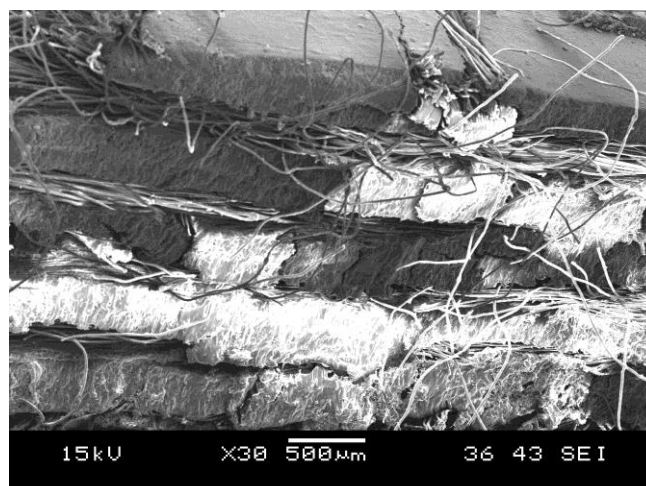
A szakítóvizsgálatok után a minták tönkremeneteli felületéről is készítettem SEM felvételeket. Az képeken (24. ábra, 25. ábra és 26. ábra) látható, hogy a minták csak kevésbé delaminálódtak, tönkremenetelük inkább törésként jellemezhető.



24. ábra: Referencia kompozit szakítási felülete



25. ábra: 10 m/m% ÉG tartalmú kompozit szakítási felülete



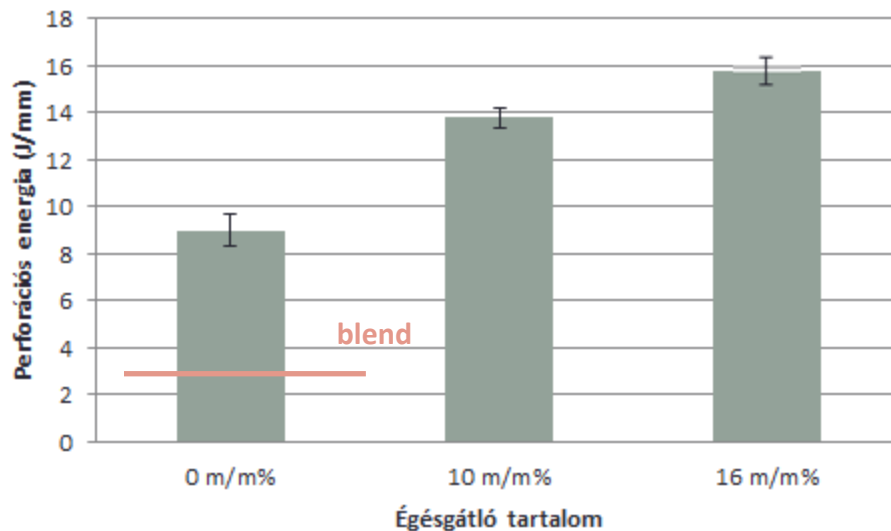
26. ábra: 16 m/m% ÉG tartalmú kompozit szakítási felülete

4.4.4. Ejtősúlyos vizsgálat

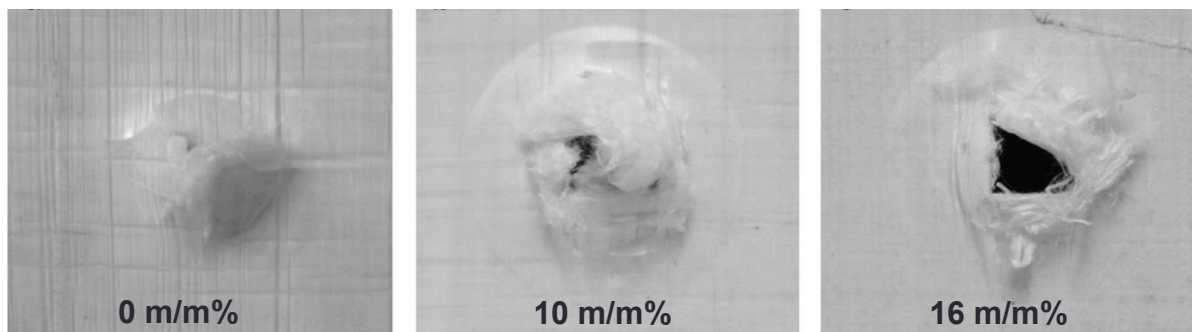
Ejtősúlyos vizsgálatok segítségével jellemeztem az előállított kompozitok dinamikus teherbíró képességét. A mérési eredményekből meghatároztam a perforációs energia (E_p) és a duktilitási index (D_r) értékeket. Az eredményeket a 13. táblázat és a 14. diagram tartalmazza. Látható, hogy a perforációs energia és a teljes törési energia a minták égésgátló tartalmával növekszik, míg a duktilitási index csökken. A duktilitás csökkenése a kompozitok plasztikus deformációs képességének csökkenésével van összefüggésben [49]. Összehasonlítva az erősített és az erősítetlen referencia minták esetében mért perforációs energia értékeket (14. diagram) megállapítható, hogy az SR minták sokkal nagyobb ütésállósággal jellemezhetők. Az égésgátló tartalom növekedésével az energiaelnyelő képesség is jelentősen javult az SR kompozitok esetében, amit a 27. ábra által bemutatott, tönkrement próbatestekről készült fotók is jól szemléltetnek.

PLA 6302D	E_{max}	D_r
	J	%
SR PLA	$11,45 \pm 1,65$	$50,75 \pm 2,69$
10 m/m% ÉG SR	$22,92 \pm 2,14$	$25,23 \pm 2,53$
16 m/m% ÉG SR	$25,26 \pm 0,72$	$17,66 \pm 1,58$

13. táblázat: Önerősített PLA kompozitok ejtősúlyos vizsgálati eredményei



14. diagram: Perforációs energia az égésálló tartalom függvényében



27. ábra: SR PLA és égésálló SR PLA kompozitok ejtésúlyos vizsgálata után készült fotók

4.4.5. Dinamikus mechanikai analízis

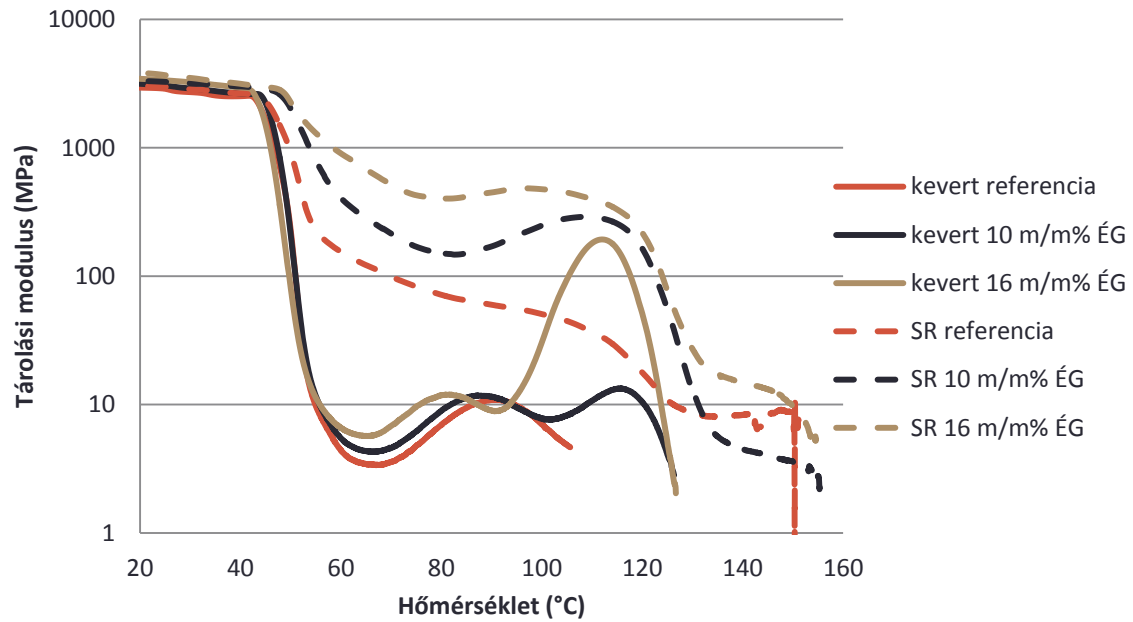
Az erősítetlen és az erősítéses referencia minták mechanikus terhelhetőségi hőmérséklet-tartományának összehasonlítása céljából DMA vizsgálatokat végeztem.

A DMA mérések pontossága nagymértékben függ a próbatest geometriától. Mivel a próbatestek vastagsága kissé eltérő volt (1,85 mm és 2,39 mm), továbbá mechanikus úton lettek kimunkálva, így 1°C/perc felfűtési időt választottam, hogy biztosítsam a megfelelő hőmérséklet-eloszlást a mérés során. A megszokottól eltérően nem állandó amplitúdóra szabályoztam, hanem 0,02% megnyúlási értékre. További beállításként megadtam, hogy a készülék a mérést 0,1 MPa tárolási modulus érték elérése esetén állítsa le.

Az erősítetlen minták (Lásd Függelék F-1, F-3 és F-5 diagramok) esetében a tárolási modulus - ami a minta merevségével arányos - csak 65-70°C-ig értelmezhető; az

adalékmentes minta esetében a mérés már 107°C-on le is állt. Ez a minta T_g feletti könnyű deformálhatóságával magyarázható (28. ábra). Az erősítéses minták esetében a mérések 155°C környékén álltak le. Ezen a hőmérsékleten a szálak még nem olvadtak meg, de a mátrixanyag megömlött (2. diagram), és kifolyt a rétegek közül (29. ábra). Az erősítetlen és az erősítéses (lásd Függelék) minták esetében közel azonos, 54-55°C körüli üvegesedési hőmérsékleteket mértünk. A DSC vizsgálat (5. diagram és 10. diagram) során kapott T_g értékekhez képest (62-65°C) mért eltérést elsősorban az alkalmazott eltérő felfűtési sebesség (DSC esetében 10°C/perc, DMA esetében pedig 1°C/perc) okozhatja. A veszteségi modulus maximum értékéhez tartozó és a tangens delta (a tárolási modulus és a veszteségi modulus hányadosa, azaz a veszteségi tényező) maximum értékéhez tartozó hőmérséklet az erősített és erősítetlen minta esetében szintén közel azonosnak mondható (49°C, illetve 55°C) (lásd Függelék). Rendre megfigyelhető, hogy a veszteségi tényező az erősítéses minták esetében sokkal alacsonyabb, mint az erősítetlen esetekben. Az erősítéses minták esetében észlelhető volt egy második fizikai-kémiai átalakulás is (a referencia minta esetében 129°C, a 10 m/m% és 16 m/m% ÉG tartalmú minták esetében 132°C környékén), mielőtt még a szálak megolvadtak volna (155°C). Összehasonlítva az erősítetlen és az erősítéses mintákat megállapítható, hogy az erősítéses kompozitokhoz tartozó tárolási modulus érték sokkal lassabban csökken, sőt az égésgátló adalék mennyiségével a csökkenés mértéke is egyre kisebb (15. diagram). Az adalékanyag-mentes erősítetlen minta tárolási modulusa 65°C-on mindössze 3,5 MPa, ezzel szemben az erősítéses adalékmentes mintáé 133 MPa, sőt még 110°C-on is 40 MPa. A 10 m/m% égésgátlót tartalmazó erősítéses minta esetében jelentős javulás figyelhető meg; 65°C-on már 282 MPa a tárolási modulus, 110°C-on 287 MPa, 40 MPa-ra pedig csupán 126°C-nál csökken le. Ez a tendencia folytatódik az égésgátló tartalom növekedésével: 16 m/m% adalékanyag tartalmú minta esetében a tárolási modulus 65°C-on 682 MPa, 110°C-on 400 MPa, és 40 MPa-ra 128°C-on csökken csak le (15. diagram). Megállapítható, hogy önerősítéssel az adalékmentes minta esetében is sokkal jobb mechanikai tulajdonságokkal rendelkező PLA kompozitot állítottam elő, melynek egyúttal az alkalmazhatósági hőmérsékleti határa is nagymértékben – mintegy 65°C-kal - javult az

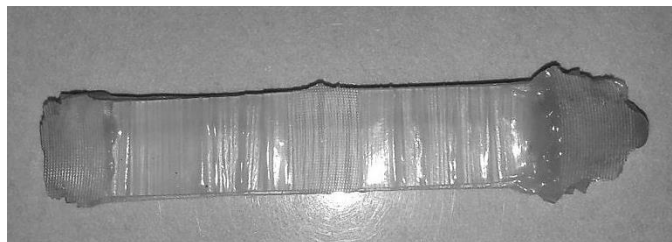
erősítetlen PLA mintához képest. Továbbá az erősítéses minták alkalmazhatóság hőmérsékleti tartományát tovább növelték az alkalmazott égésgátló adalékok.



15. diagram: PLA minták tárolási modulus görbéi a hőmérséklet függvényében



28. ábra: Erősítetlen referencia minta deformációja DMA vizsgálat közben



29. ábra: 10 m/m% ÉG tartalmú erősítéses minta DMA vizsgálat után

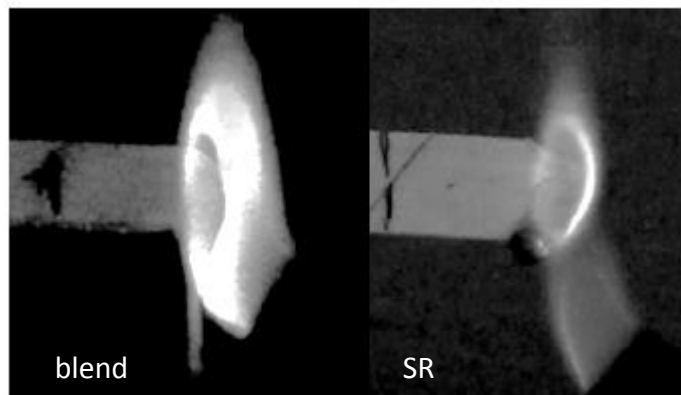
4.4.6. UL-94 mérés

A szabványos UL94 éghetőségi vizsgálat eredményeit a 14. táblázatban foglaltam össze. A referencia PLA HB besorolásúnak adódott, csak úgy, mint az adalékmentes önerősített minták. Mindkét minta esetében már a gyújtás során lángoló cseppek keletkeztek, amelyek a minta alá helyezett vattát meggyújtották. A HB besorolású minták esetében kiszámoltam a láng terjedési sebességét. Az erősítetlen, égésgátló adalékot tartalmazó minták erősen csöpögtek, szinte folytak; a 10 m/m% égésgátló adalékot tartalmazó erősítetlen minták esetében a cseppek lángoltak, de a vattát nem gyújtották meg. Az erősített minták esetében azt tapasztaltam, hogy azok sokkal kevésbé csöpögtek, mint a keverték; továbbá a legjobb, V-0 minősítést érték el mindössze 16 m/m% égésgátló tartalom mellett. Ez az eredmény azért meglepő, mert szakirodalmi adatok alapján minimum 20 m/m% hasonló adalékanyag-rendszer szükséges az ilyen besorolás eléréséhez (*Feng [44], Li [45]*). Az is megfigyelhető (30. ábra), hogy az SR minták és az egyszerű kevert minták égési felülete teljesen eltérő jellegű. Az SR minták esetében a nyújtott és a mátrixanyagba ágyazott PLA szálak melegítés hatására zsugorodnak (3. diagram), így egy kompakt, szenes felületet képződik, ami elzárja az útját a lángot tápláló oxigénnek. A leírt égésgátlási mechanizmust korábban SR PP kompozitok esetében részletesen tanulmányoztuk kutatócsoportunkban [50].

Függőleges éghetőségi vizsgálatot is végeztem az égésgátolt minták esetében. Egyik esetben sem (a második gyújtásra sem) égtek befogásig a próbatestek, de az erősítetlen minták ez esetben is erősen folytak. Az erősített minták esetében a gravitációs erő ellenében ható zsugorodási jelenség még döntőbb volt a kiemelkedő égésgátolt tulajdonság elérésében.

PLA 6302D	UL-94 minősítés	lángterjedési sebesség (mm/min)
Kevert referencia	HB	18,5
10 m/m% ÉG kevert	V-2	
16 m/m% ÉG kevert	V-0	
SR referencia	HB	43,5
10 m/m% ÉG SR	V-2	
16 m/m% ÉG SR	V-0	

14. táblázat: SR és kevert PLA UL-94 mérési eredményei

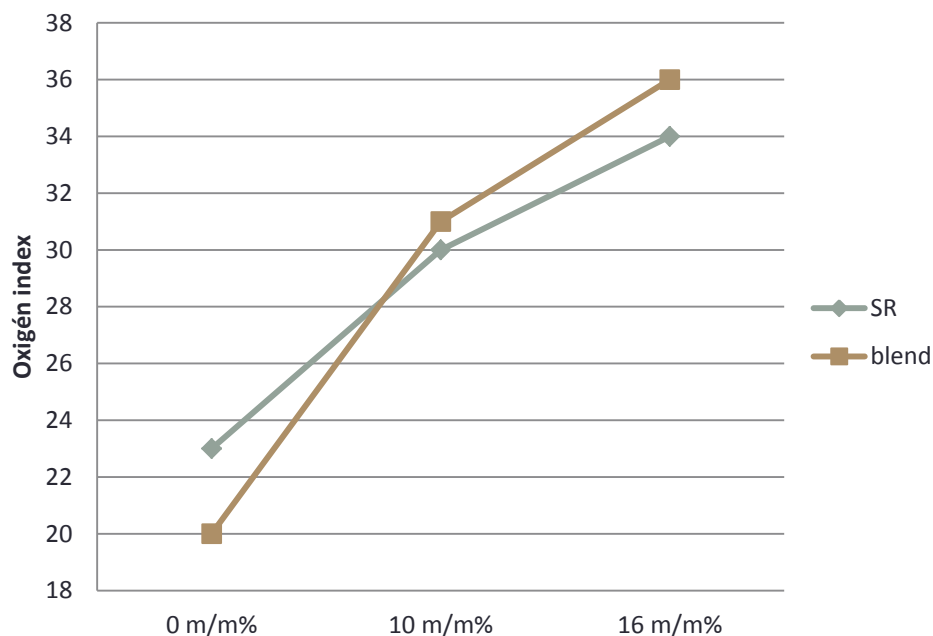


30. ábra: kevert és SR 16 m/m% égésgátlót tartalmazó PLA minták UL-94 vizsgálata

4.4.7. LOI mérés

A bekeveréssel készült és önerősítéses kompozitokon mért oxigén index értékeket a 16. diagramon tüntettem fel. A referenciához képest ($LOI=20$) jelentős javulást értem el mind az erősitetlen, mind az erősitett kompozitok égésgátlásával. A legtöbb általam vizsgált szakirodalomban talált erősitetlen égésgátolt PLA mintákon mért LOI értékekhez képest is jelentős javulást figyelhető meg: 20 m/m% égésgátló tartalommal *Tao* 28,2 [39], *Feng* pedig 34,2 [42] oxigén indexet ért el. Magasabb LOI eléréséhez másoknak jóval több égésgátló adalékra volt szükségük: *Zhan* 25 m/m% adalékkal 38-as oxigén indexet ért el [38], 30 m/m% különböző égésgátló adalékok alkalmazásával *Wang*nak sikerült elérnie 38, illetve 41 LOI értéket [40], viszont *Ke* ugyanekkora mennyiségű adalékkal mindössze 26,2-es oxigén indexet mért az égésgátolt PLA mintákon [41].

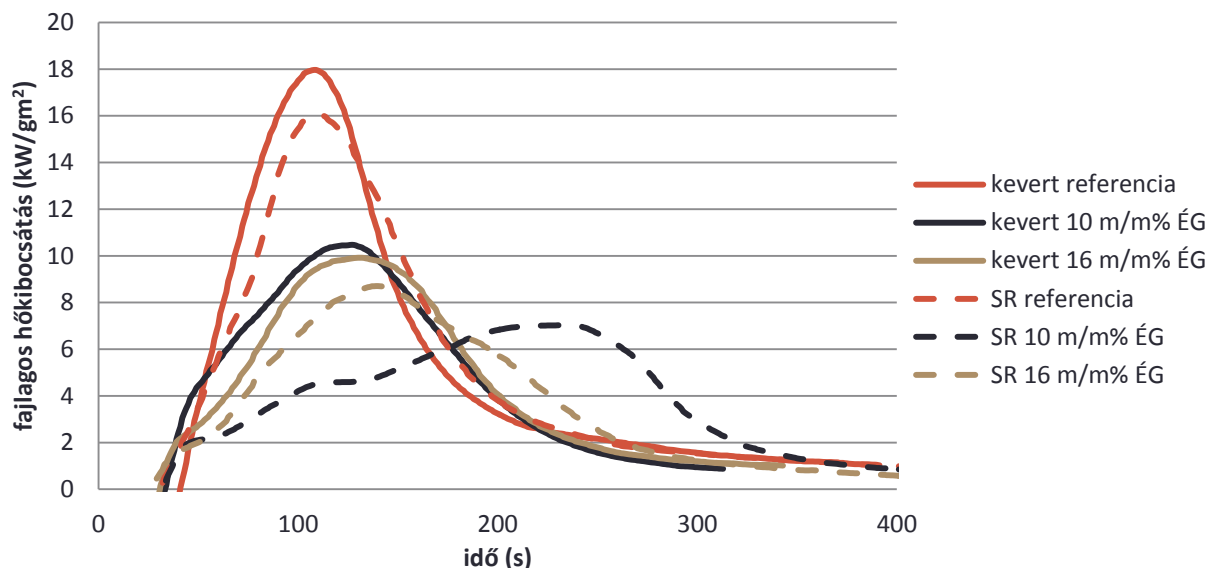
Az égésgátolt önerősítéses minták esetében – az erősitetlen mintákéval megegyező égésgátló-tartalmak ellenére – rendre valamennyivel alacsonyabb LOI értékeket mértem, ami az adalékmentes erősítő rétegek (a kompozitok mintegy 55 m/m%-a) gyúlékonyságot növelő hatásának tulajdonítható. Azonban az is látható, hogy az eltérések minimálisak az összetartozó minták esetében.



16. diagram: SR és kevert PLA minták mért LOI értékei

4.4.8. Cone kaloriméteres vizsgálat

Az erősítetlen és önerősítéssel PLA kompozitok éghetőségét cone kaloriméter segítségével is vizsgáltam. A 17. diagram tömegre fajlagosított hőkibocsátási görbéin jól látható, hogy az égésgátolt mintáknak jelentősen kisebb volt a hőkibocsátása, mint az adalékmentes referenciáké. Az is megfigyelhető, hogy az összetartozó erősítetlen és erősített minták azonos égésgátló tartalma ellenére az SR minták maximális fajlagos hőkibocsátási értéke átlagosan 10-35%-kal kisebb. A vizsgálat további eredményeit a 15. táblázat foglalja össze. Látható, hogy a begyulladásig eltelt idő az SR minták esetében rendre rövidebb, mint a keverteknél. A gyújtás során megfigyelhető volt, hogy az erősített mintáknál először a felső réteg gyulladt meg, majd annak „felpenderedése” után kapott lángra a teljes kompozit.

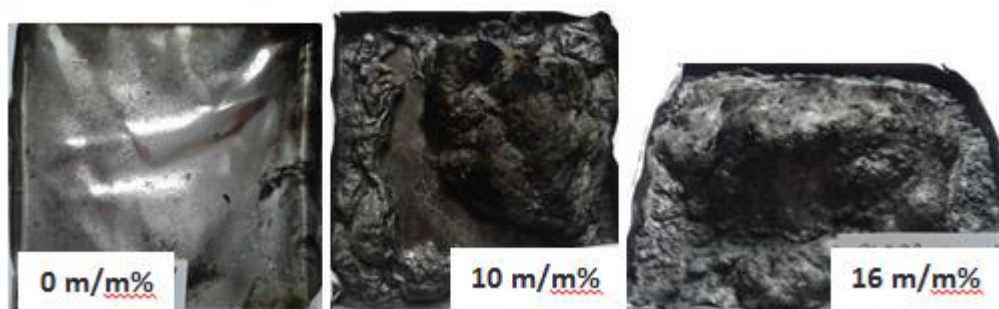


17. diagram: Bekeveréssel készült és önerősített PLA minták fajlagos hő kibocsátása

ÉG tartalom (m/m%)	0		10		16	
minta	blend	SRC	blend	SRC	blend	SRC
gyújtási idő (s)	31	20	25	18	25	19
maradék (%)	0,3	1,3	11,2	4,85	15,5	16,5

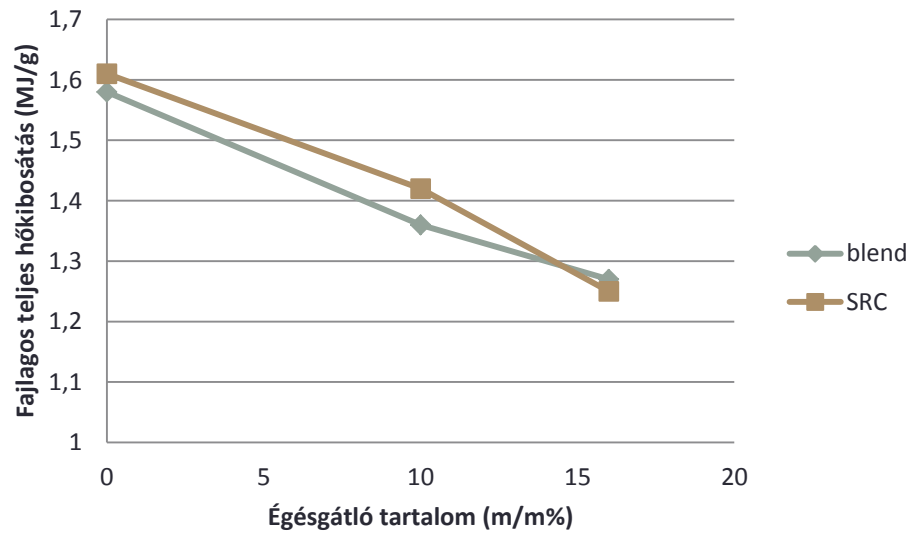
15. táblázat: SR és kevert PLA minták cone kaloriméteres vizsgálati eredményei

Az égési maradékokat tekintve megállapítható, hogy a referencia PLA minták esetében semmi nem maradt hátra, míg az égésgátló mintáknál az égésgátló tartalom növekedésével egyre sűrűbb és kompaktabb szén maradékok keletkeztek (31. ábra); ez a 15. táblázatban feltüntetett égési maradékok tömegnövekedése alapján is látható.



31. ábra: Égési maradékok

A tömegre fajlagosított teljes hőkibocsátási értékeket szemlélve megállapítható, hogy az összetartozó (azonos mennyiségű égésgátlót tartalmazó) erősített és az erősítetlen minták közel azonosan viselkedtek a vizsgálat során. (18. diagram).



18. diagram: SR és kevert minták fajlagos teljes hőkibocsátása

5. Összefoglalás

Diplomamunkám céljával olyan biológiailag lebomló kompozit előállítását tűztem ki, amely nem csak környezetbarát, hanem biztonságos is és kiváló mechanikai tulajdonságainak köszönhetően valós alternatívát jelenthet a jelenleg alkalmazott fosszilis eredetű és nehezen újrahasznosítható jármű-, illetve építőipari szerkezeti anyagok helyett.

Munkámhoz kereskedelmi forgalomban kapható PLA granulátumokból és szálak anyagokból fizikai tulajdonságaik alapján választottam önerősítéses kompozit előállítására alkalmas kiinduló anyagokat. Az alapanyagok jellemzését elsősorban morfológiai (optikai mikroszkóp, SEM), termikus analitikai (DSC, TGA), valamint mechanikai (szakítóvizsgálat) vizsgálatok segítségével végeztem. Mátrixanyagnak teljesen amorf ($T_g = 65^\circ\text{C}$, MFI = 11,47 g/10 min), erősítőszálnak pedig nagymértékben kristályos (olvadási csúcshőmérséklet 172°C), gyártás során többszörösére nyújtott (orientált) politejsavat választottam.

A mátrixként használt anyaghoz különböző mennyiségű felhabosodó égésgátló adalékot (AP462) és agyagásványt (15 m/m% AP462 + 1,5 m/m% MMT, illetve 20 m/m% AP462 + 1,5 m/m% MMT receptek szerint) adtam annak érdekében, hogy mérsékeljem az éghetőségét. DSC módszer segítségével vizsgáltam az adalékanyagok hatását a síkfóliagyártással előállított, adalékolt mátrixfóliák termikus viselkedésére, valamint meghatároztam a feldolgozási hőmérséklettartományt ($130 - 172^\circ\text{C}$), amin belül a mátrix ömledék állapotba kerül anélkül, hogy az erősítőszálak megolvadnának; a kísérletek során optimális préselési hőmérsékletnek a 140°C bizonyult. A mért görbék alapján az alkalmazott égésgátló és agyagásvány nem befolyásolta az olvadási csúcshőmérsékletet, viszont befolyásolta a szegmens-mozgékonyyságot, így a folyóképeséget is.

Rétegeléses eljárással nagy száltartalmú (kb. 50%), crossply, önerősített, és önerősített égésgátolt politejsav kompozitokat készítettem. Összehasonlítva az erősítetlen és az erősített kompozitokat dinamikus mechanikai analízis alapján megállapítottam, hogy az erősített, égésgátolt minták jobb mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, és alkalmazhatósági hőmérsékleti határuk is jelentősen (mintegy 65°C -kal) magasabb. Vizsgáltam továbbá az égésgátolt kompozitok mechanikai (szakítószilárdság, ütésállóság) és éghetőségi (UL-94 éghetőségi besorolás, LOI, égési hőkibocsátás) tulajdonságait is. A

mechanikai tulajdonságokat tekintve az önerősített, égésgátolt kompozitok sokkal kiemelkedőbb eredményeket értek el mind a szakítószilárdság (39,01 MPa), mind a rugalmassági modulus tekintetében (2,03 GPa), továbbá többszörösére nőtt a perforációs energiával jellemzett ütésállóságuk; a politejsav rideg anyagi tulajdonságára, illetve elégtelen ütésállóságára megoldást adott a szálerősítéses eljárás. Értékes eredmény, hogy az égésgátló adalék - mint töltőanyag - nem rontotta jelentősen az önerősített kompozit mechanikai tulajdonságait, épp ellenkezőleg, a mátrixfóliák égésgátló tartalmának függvényében tovább nőtt az önerősítéses kompozitok rugalmassági modulusa és energiaelnyelő képessége. Az égésgátolt önerősítéses kompozitok esetében az UL-94 szabvány szerinti V-0, azaz a legjobb éghetőségi besorolást, magas, LOI=34 értéket, továbbá jelentősen (mintegy 50%-kal) lecsökkentett hőkibocsátást sikerült elérni mindössze 16 m/m% égésgátló adalékanyag alkalmazásával. Összehasonlítva a vizsgált szakirodalmi adatokkal megállapítható, hogy hasonló eredmények eléréséhez korábban ennél minden esetben nagyobb mennyiségű adalékanyagra volt szükség.

Az eredmények összefoglalásaként kijelenthető, hogy az előállított PLA alapú önerősített, égésgátolt biokompozitok mechanikai és éghetőségi jellemzői alapján akár műszaki alapanyagként is hasznosíthatók, ugyanakkor jelentős környezetvédelmi előnyökkel rendelkeznek: egyszerű termomechanikai módszerekkel többszörösen újrafeldolgozhatók, életciklusuk lejárta után pedig teljes mértékben biodegradálhatók.

A diplomamunkám során végzett kutatómunka eredményeiből angol nyelvű konferencia előadást [51] készítettem és adtam elő, továbbá egy magyar nyelvű közlemény alapjául is szolgáltak az eredményeim [52].

7. Irodalomjegyzék

- [1] Cvikovszky T., Nagy P., Gaál J.: A polimertechnika alapjai. Műegyetemi Kiadó, Budapest, (2007)
- [2] Ward I. M., Hine P. J.: The science and technology of hot compaction, *Polymer*, 45, p. 1413-1427 (2004)
- [3] Hine P. J., Ward I.M.: High stiffness and high impact strength polymer composites by hot compaction of oriented fibers and tapes, *Polymer*, 44, p. 1117–1131 (2003)
- [4] Peijs T.: Composites for recyclability, *Materials Today*, 4, p. 30–35 (2003)
- [5] Izer A., Kmetty Á., Bárány T.: Környezetbarát önerősítéses polimer kompozitok. *Műanyag és Gumi*, 45, p. 463-467 (2008)
- [6] Houshyar S., Shanks R. A., Hodzic A.: Influence of different woven geometry in polypropylene woven composites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 290, p. 45-52 (2005)
- [7] Bárány T., Karger-Kocsis J., Czigány T.: Development and characterization of self-reinforced polypropylene composites. Carded mat reinforcement, *Polymers for Advanced Technologies*, 17, p. 818–824 (2006)
- [8] Bárány T., Izer A., Czigány T.: High performance selfreinforced polypropylene composites, *Materials Science Forum*, 537-538, p. 121–128 (2007)
- [9] Bárány T., Izer A., Czigány T.: A konszolidáltság mértékének hatása az önerősítéses kompozitok mechanikai tulajdonságaira, *Anyagvizsgálók Lapja*, 4, p. 113–115 (2005)
- [10] Bánhegyiné Tóth Á.: Érdekes újdonságok az erősített hőre keményedő és hőre lágyuló műanyagok területén, *Műanyagipari Szemle*, 4 (2003)
- [11] Alcock B., Cabrera N. O., Barkoula N.-M., Loos J., Peijs T.: The mechanical properties of unidirectional all-polypropylene composites, *Composites: Part A* 37, p. 716–726 (2006)
- [12] Alcock B., Cabrera N. O., Barkoula N.-M., Spoelstra A. B., Loos J., Peijs T.: The mechanical properties of woven tape all-polypropylene composites, *Composites: Part A* 38, p. 147–161 (2007)
- [13] Tábi T.: Keményítőből és politejsavból előállított fröccsöntött lebomló polimerek feldolgozásának és felhasználhatóságának elemzése. PhD értekezés, Polimertechnika Tanszék, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest, (2010)
- [14] Haidekker B.: Biológiailag lebomló csomagolóanyagok megújuló nyersanyagokból. 2013-mas számú tanulmány, Környezetvédelmi Füzetek, Budapest, (2001)
- [15] Bánhegyi Gy.: Hőformázott csomagolóeszközök politejsavból, *Műanyagok és a környezet*, *Műanyagipari Szemle* (2004)
- [16] Saeidlou S., Huneault M. A., Li H., Park C. B.: Poly(lactic acid) crystallization. Progress in Polymer Science, 37, p. 1657-1677 (2012)

- [17] Bodnár I.: Potenciálisan Potenciálisan biodegradábilis, biodegradábilis, politejsav bázisú polimerek szintézise és vizsgálata. PhD értekezés, Debreceni Egyetem, TTK, (2002)
- [18] Dr. Máthé Csabáné: Erősítőszálak választéka és tulajdonságai, Műanyagipari Szemle, 3. szám (2008)
- [19] Ikada Y., Tsuji H.: Macromol. Rapid Comm. 21, p. 117. (2000)
- [20] Federal Trade Commission: Rules and Regulations Under the Textile Fiber Products Identification Act. (2002)
- [21] Borsa J.: Új szál: a politejsav. Magyar Textiltechnika, LXIII. Évf. 2010/5 p. 192-204 (2010)
- [22] Tao Y., Yan L., Jie R.: Preparation and properties of short natural fiber reinforced poly(lactic acid) composites, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 19, p. 651-655 (2009)
- [23] Oksman K., Skrifvars M., Selin J-F.: Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites, Composites Science and Technology, 63, p. 1317-1324 (2003)
- [24] Bax B., Müssig J.: Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites, Composites Science and Technology, 68, p. 1601-1607 (2008)
- [25] Graupner N., Herrmann A. S., Müssig J.: Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas, Composites: Part A, 40, p. 810-821 (2009)
- [26] Peijs T., Bilotti E., Palatov K., Mai F.: Self-reinforced Polylactic Acid (PLA) biocomposites with degradation sensing. School of Engineering and Materials Science, (2012)
- [27] Li R., Yao D.: Preparation of single poly(lactic acid) composites. Applied Polymer Science, 107, p. 2909-2916 (2008)
- [28] Yu L., Liu H., Xie F., Chen L., Li X.: Effect of annealing and orientation on microstructures and mechanical properties of polylactic acid. Polymer Engineering & Science, 48, p. 634-641 (2008)
- [29] Égés gátlás környezeti hatásainak vizsgálata, Labor előirat, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szerves Kémia és Technológia Tanszék
- [30] 2011/65/EU irányelv - Magyar rendelet: 374/2012. (XII. 18.) Korm. rendelet az egyes veszélyes anyagok elektromos és elektronikai berendezésekben való alkalmazásának korlátozásáról
- [33] Vandershall, H.L.: Intumescent coating systems, their development and chemistry, Journal of Fire and Flammability, vol. 2, 9, p. 97-140 (1971)
- [34] Le Bras M., Bourbigot S.: Intumescent fire retardant polypropylene formulations, In: *Polypropylenen An A-Z Reference* (ed. Karger- Kocsis J.) Kluwer Academic Publishers, London, p. 357-365 (1999)

- [35] Bourbigot S., Fontaine G.: Flame retardancy of polylactide: an overview, *Polymer Chemistry*, 1, p. 1413-1422 (2010)
- [36] Kimura K., Horikoshi Y.: Bio-based Polymers, *Fujitsu Scientific and Technical Journal*, 41, p. 173-180 (2005)
- [37] Nodera A., Hayata Y.: Compatibilization and Characteristics of PC/PLA alloy, *Nagoya* (2006)
- [38] Iga K., Ueno T., Mizuno K., Ishikawa T., Takeda K.: The flammability and Cage effect of the immiscible alloy polycarbonate/polylactic acid, *Kobunshi Ronbunshu*, 64, p. 561-567(2007)
- [39] Nishida H., Fan Y., Mori T., Oyagi N., Shirai Y., Endo T.: Feedstock recycling of flame-resisting poly(lactic acid)/aluminium hydroxide composite to L,L-lactide, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, p. 1433-1437 (2005)
- [40] Zhan J., Song L., Nie S., Hu Y.: Combustion properties and thermal degradation behavior of polylactide with an effective intumescent flame retardant, *Polymer Degradation and Stability*, 94, p. 291-196 (2009)
- [41] Tao K., Li J., Xu L., Zhao X., Xue L., Fan X., Yan Q.: A novel phosphazene cyclomatrix network polymer: Design, synthesis and application in flame retardant polylactide, *Polymer Degradation and Stability*, 96, p. 1248-1254 (2011)
- [42] Wang X., Hu Y., Song L., Xuan S., Xing W., Bai Z., Lu H.: Flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant poly(lactic acid)/strach biocomposites, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50, p. 713-720 (2011)
- [43] Ke Ch., Li J., Fang K., Zhu Q., Zhu J., Yan Q., Wang Y.: Synergistic effect between a novel hyperbranched charring agent and ammonium polyphosphate on the flame retardant and anti-dripping properties of polylactide, *Polymer Degradation and Stability*, 95,p. 763-770 (2010)
- [44] Feng J., Su S. and Zhu J.: An intumescent flame retardant system using b-cyclodextrin as a carbon source in polylactic acid (PLA), *Polymers for Advanced Technologies*, 22, p. 1115–1122 (2011)
- [45] Li S., Yuan H., Yu T., Yuan W. and Ren J.: Flame-retardancy and anti-dripping effects of intumescent flame retardant incorporating montmorillonite on poly(lactic acid), *Polymers for Advanced Technologies*, 20, p. 1114–1120 (2010)
- [46] http://www.natureworksllc.com/~media/Technical_Resources/Technical_Data_Sheets/TechnicalDataSheet_6302D_fiber-melt-spinning_pdf.pdf
- [47] <http://www.radicigroup.com>: (2013).
- [48] http://www.clariant.com/bu/additives/PDS_Additives.nsf/www/DS-OSTS-7SHDHK?open (2013)
- [49] <http://www.exo.net/~jillj/activities/mechanical.pdf> (2013)

- [50] Bocz K., Igricz T., Domonkos M., Bárány T., Marosi Gy.: Self-extinguishing polypropylene with a mass fraction of 9% intumescent additive II – Influence of highly oriented fibres, *Polymer Degradation and Stability*, 98, p. 2445-2451 (2013)
- [51] Domonkos M./Budapest University of Technology and Economics, Budapest, Hungary, Development of flame retarded self-reinforced composites from renewable resources, 15. Österreichische Chemietage, Graz (2013)
- [52] Bocz K., Domonkos M., Igricz T., Kmetty Á., Bárány T., Marosi Gy.: Önerősített politejsav kompozit kifejlesztése és égésgátlása, *Műanyag és Gumi*, 50, p. 463-466. (2013)

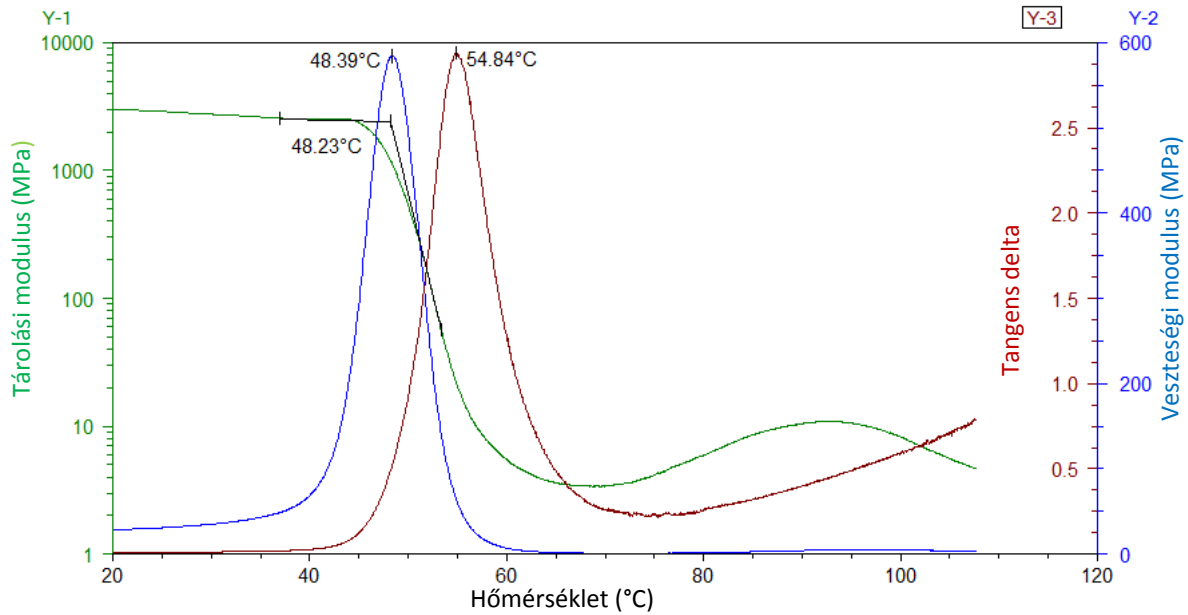
8. Ábrajegyzék

1. ábra: Brabender Plastograph gyúrókamra	26
2. ábra: Extrudálás	27
3. ábra: Fóliagyártás.....	28
4. ábra: Tekercselő berendezés	29
5. ábra: Kompozitgyártás sematikus rajza	29
6. ábra: Schwabentan Polystat 300S prés gép.....	30
7. ábra: Cone kaloriméter	31
8. ábra: UL-94 szabvány vizsgálat	32
9. ábra: Oxigén index mérési elrendezés.....	32
10. ábra: Számítógép-vezérlésű kapilláris plasztométer és felépítése.....	33
11. ábra: SEM vizsgálathoz előkészített minta és készülék	34
12. ábra: Az erő-elmozdulás görbe nevezetes pontjai	36
13. ábra: DMA készülék és dual cantilever feltét a mintával	37
14. ábra: PLA fólia szakítása.....	39
15. ábra: PLA elemi szál optikai mikroszkópos felvétele	41
16. ábra: PLA multifilament SEM képe	41
17. ábra: ÉG PLA minták égési maradékai	46
18. ábra: SR referencia kompozit keresztmetszetéről készült optikai mikroszkópos képek...50	
19. ábra: ÉG SR kompozitok keresztmetszetéről készült optikai mikroszkópos képek.....50	
20. ábra: Referencia kompozit.....	51
21. ábra: 10 m/m% ÉG tartalmú kompozit	51
22. ábra: 16 m/m% ÉG tartalmú kompozit	51
23. ábra: SR PLA és égésgátolt SR PLA kompozitok szakítása.....	54
24. ábra: Referencia kompozit szakítási felülete	55
25. ábra: 10 m/m% ÉG tartalmú kompozit szakítási felülete	55
26. ábra: 16 m/m% ÉG tartalmú kompozit szakítási felülete	56
27. ábra: SR PLA és égésgátolt SR PLA kompozitok ejtősúlyos vizsgálata után készült fotók .57	
28. ábra: Erősítetlen referencia minta deformációja DMA vizsgálat közben	59

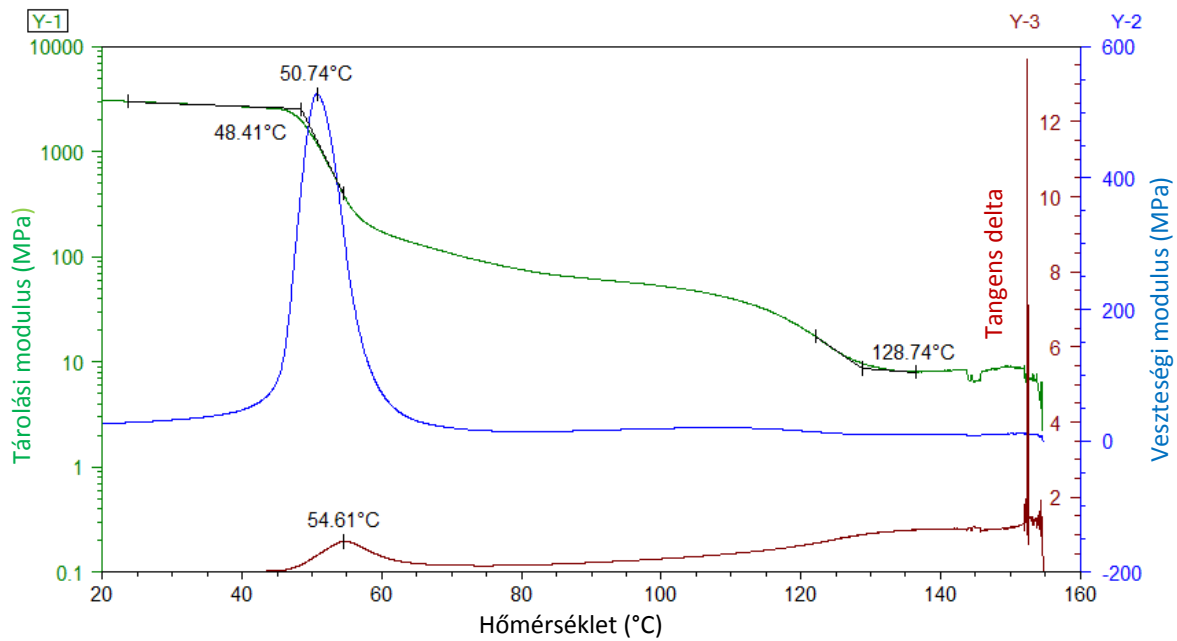
29. ábra: 10 m/m% ÉG tartalmú erősítéses minta DMA vizsgálat után	59
30. ábra: kevert és SR 16 m/m% égésgátlót tartalmazó PLA minták UL-94 vizsgálata	61
31. ábra: Égési maradékok.....	63
1. diagram: PLA szál szakító (feszültség – nyúlás) görbéi eltérő nyújtási arányok (DR) esetén [9]	13
2. diagram: PLA mátrixanyag MFI értékei a mérési hőmérséklet függvényében.....	38
3. diagram: PLA szál zsugorodása melegítés hatására	40
4. diagram: PLA elemi szál jellegzetes szakítógörbéje.....	42
5. diagram: PLA mátrix és szál DSC görbéje.....	43
6. diagram: Referencia és égésgátolt PLA keverékek hőkibocsátási görbéi.....	44
7. diagram: Referencia és égésgátolt PLA keverékek maximális hőkibocsátás értékei	45
8. diagram: Referencia és égésgátolt PLA keverékek teljes hőkibocsátása	45
9. diagram: Referencia és égésgátolt PLA keverékek százalékos égési maradék értékei	45
10. diagram: referencia és égésgátolt mátrixanyagok DSC vizsgálati eredményei	48
11. diagram: Referencia és égésgátolt PLA mátrixanyagok TGA görbéi.....	48
12. diagram: SR és keverék PLA minták erő-elmozdulás görbéi.....	52
13. diagram: SR és kevert minták húzószilárdsága az égésgátló tartalom függvényében	53
14. diagram: Perforációs energia az égésgátló tartalom függvényében	57
15. diagram: PLA minták tárolási modulus görbéi a hőmérséklet függvényében.....	59
16. diagram: SR és kevert PLA minták mért LOI értékei	62
17. diagram: Bekeveréssel készült és önerősített PLA minták fajlagos hőkibocsátása.....	63
18. diagram: SR és kevert minták fajlagos teljes hőkibocsátása	64
1. táblázat: PLA lebomlási ideje különböző hőmérsékleteken és nedvességtartalom mellett [46]	11
2. táblázat: PLA mátrixanyag tulajdonságai [46]	24
3. táblázat: PLA szál tulajdonságai [47].....	25
4. táblázat: Extrúder zónahőmérsékletei.....	26

5. táblázat: Fóliagyártó extrúziós berendezés zónahőmérsékletei	27
6. táblázat: Fóliagyártó berendezés beállított paraméterei	28
7. táblázat: PLA fólia szakítási eredményei.....	39
8. táblázat: Elemi szálszakítás eredményei.....	42
9. táblázat: Az előkísérleti minták égésgátló tartalma	43
10. táblázat: Referencia és ÉG PLA mátrix anyagok MFI értékei 140°C-on	47
11. táblázat: PLA kompozitok sűrűség adatai	49
12. táblázat: PLA önerősített kompozitok szakítási eredményei.....	53
13. táblázat: Önerősített PLA kompozitok ejtő súlyos vizsgálati eredményei	56
14. táblázat: SR és kevert PLA UL-94 mérési eredményei	60
15. táblázat: SR és kevert PLA minták cone kaloriméteres vizsgálati eredményei	63

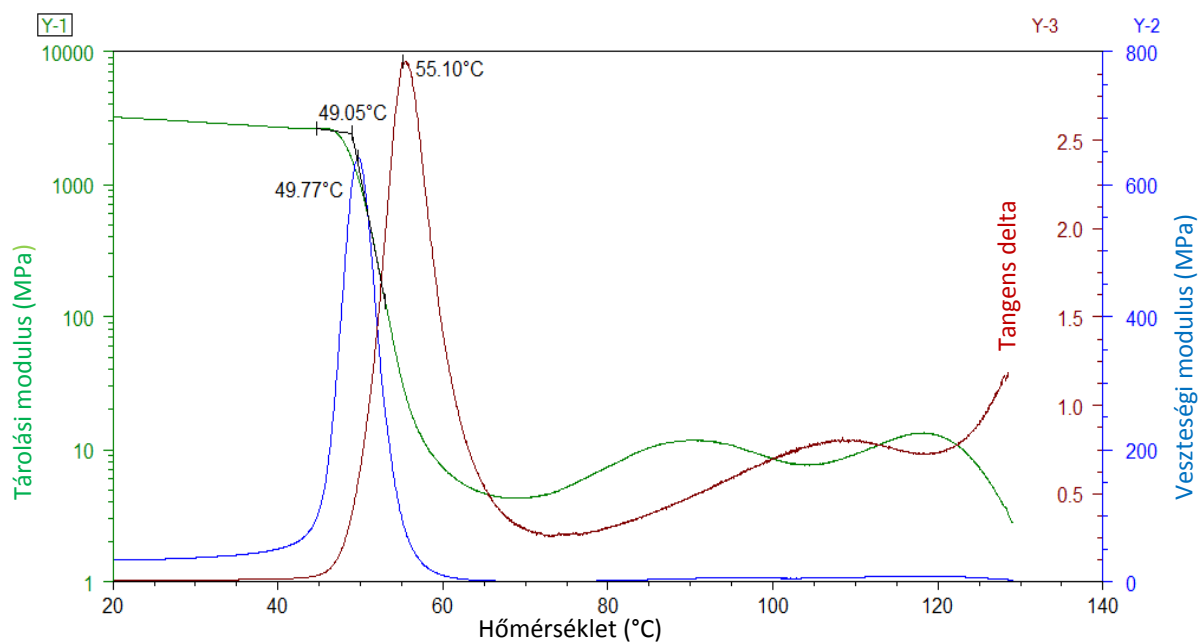
9. Függelék



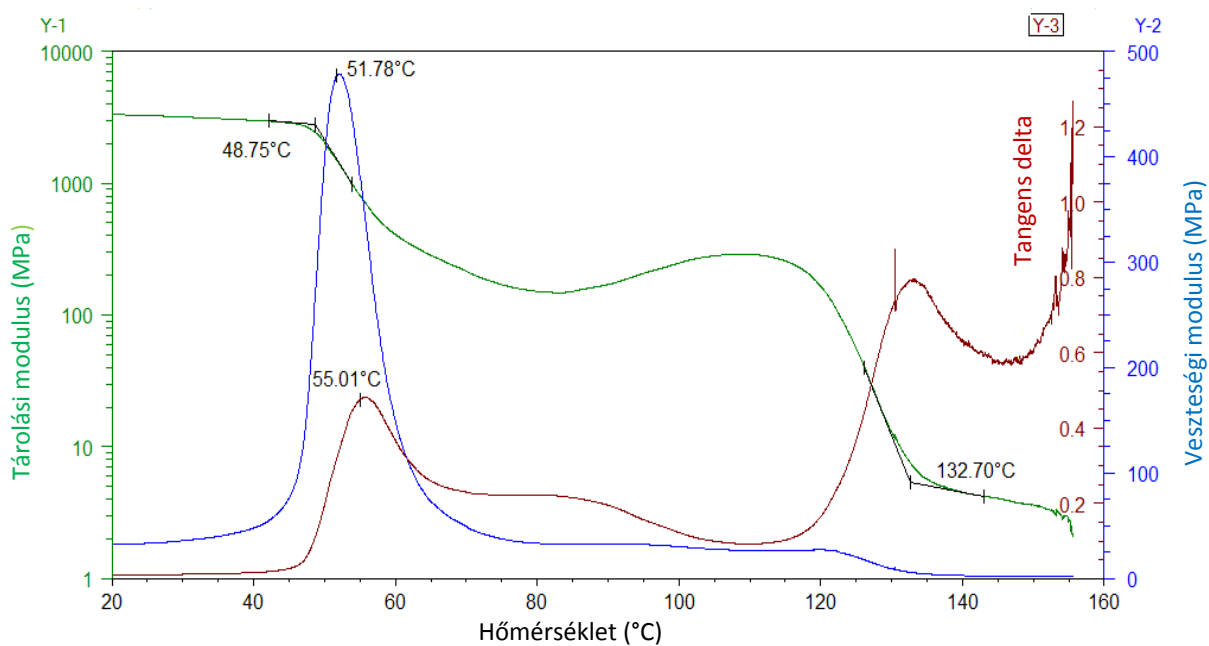
F-1 diagram: Erősítetlen PLA minta DMA mérési eredményei



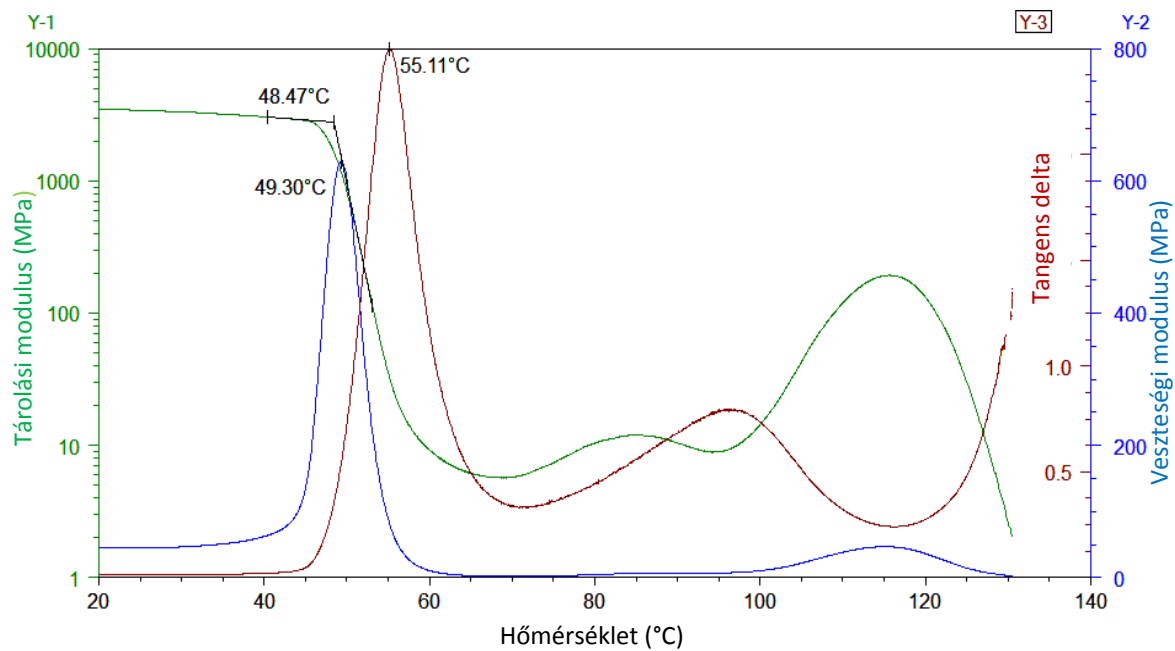
F-2 diagram: SR PLA minta DMA mérési eredményei



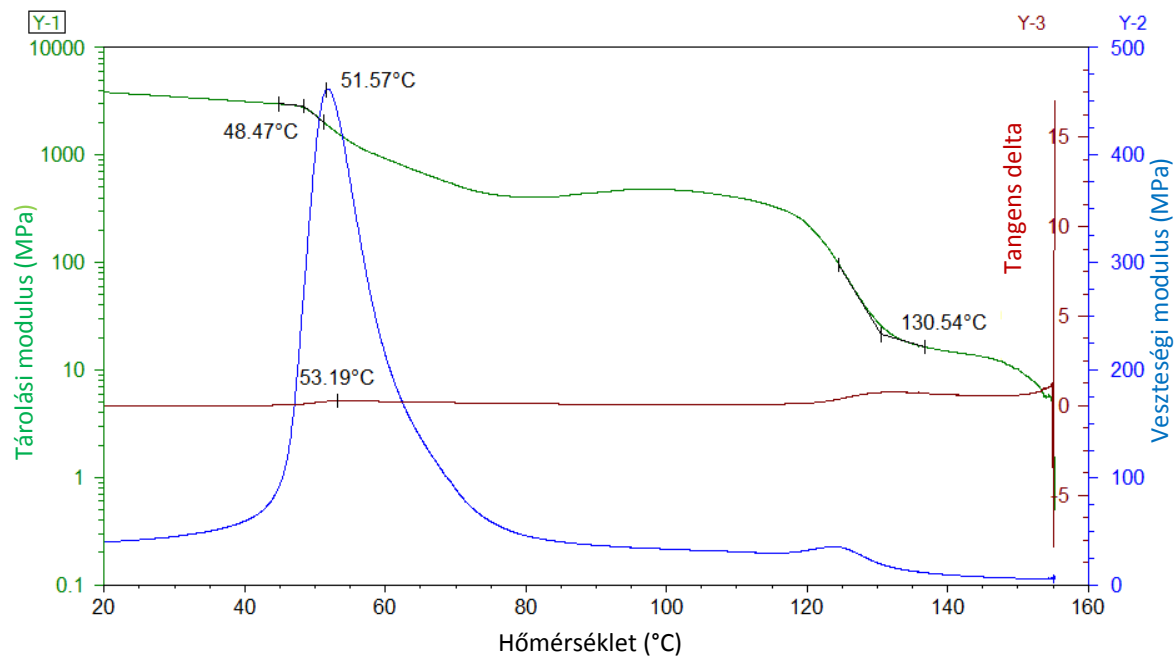
F-3 diagram: 10 m/m% ÉG tartalmú kevert PLA minta DMA mérési eredményei



F-4 diagram: 10 m/m% ÉG tartalmú SR PLA minta DMA mérési eredményei



F-5 diagram:: 16 m/m% ÉG tartalmú kevert PLA minta DMA mérési eredményei



F-6 diagram: 16 m/m% ÉG tartalmú SR PLA minta DMA mérési eredményei

10.Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni mindazon személyeknek, akik időt és energiát fektettek abba, hogy diplomamunkám elkészülhessen, tanácsaikkal, véleményeikkel irányították és segítették munkámat.

Köszönet illeti a Szerves Kémia és Technológia Tanszéken dolgozó valamennyi doktoránst, kiemelten Szolnoki Beátát, aki az éghetőségi vizsgálatokban segített, továbbá Igricz Tamást és Vertetics Zoltánt, akik a berendezések helyes használatában nyújtottak segítséget.

Külön köszönettel tartozom a Polimer Technika Tanszéknek, amiért rendelkezésemre bocsátották a szükséges eszközöket, gépeket. Továbbá szeretném megköszönni a Polimer Technika Tanszék dolgozóinak segítségét, különösen Dr. Kmetty Ákos egyetemi adjunktusnak szeretnék köszönetet mondani a mátrixanyagok extrudálásában és a síkfóliagyártásban nyújtott segítségéért, továbbá Dr. Bárány Tamás egyetemi docensnek szakmai tanácsaiért.