

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI KONFERENCIA



**TERMOPLASZTIKUS KEMÉNYÍTŐ ALAPÚ CELLULÓZ- ÉS
RÉTEGSZILIKÁT ERŐSÍTÉSŰ KOMPOZITOK FEJLESZTÉSE**

LENDVAI LÁSZLÓ

KONZULENSEK:

PROF. DR. H.C. KARGER-KOCSIS JÓZSEF, EGYETEMI TANÁR

DR. KMETTY ÁKOS, ADJUNKTUS

2014

TARTALOMJEGYZÉK

A DOLGOZATBAN SZEREPLŐ JELÖLÉSEK A	3
A DOLGOZATBAN SZEREPLŐ RÖVIDÍTÉSEK.....	3
1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS	4
2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS	6
2.1. POLIMER KOMPOZITOK.....	6
2.2. LEBOMLÓ POLIMEREK.....	7
2.2.1. <i>A Keményítő</i>	11
2.2.2. <i>A cellulóz</i>	15
2.3. NANOMÉRETŰ ERŐSÍTŐANYAGOK, RÉTEGSZILIKÁTOK.....	16
2.4. CELLULÓZ ÉS RÉTEGSZILIKÁT ERŐSÍTÉSŰ BOKOMPOZITOK.....	18
2.5. CÉLKITŰZÉSEK A SZAKIRODALMI FORRÁSOK ISMERETÉBEN	22
3. A KÍSÉRLETEK SORÁN ALKALMAZOTT ANYAGOK, BERENDEZÉSEK.....	23
3.1. KÍSÉRLETI ANYAGOK	23
3.1.1. <i>Keményítő</i>	23
3.1.2. <i>Cellulóz</i>	24
3.1.3. <i>Rétegszilikát</i>	25
3.1.4. <i>Lágyítószer</i>	26
3.2. AZ KÍSÉRLETEK SORÁN ELŐÁLLÍTOTT ALAPRECEPTEK	26
3.3. KÍSÉRLETI BERENDEZÉSEK, ALKALMAZOTT ELJÁRÁSOK	27
4. KÍSÉRLETI TERV ÉS EREDMÉNYEK.....	32
4.1. KÍSÉRLETI TERV	32
4.2. REFERENCIA MINTÁK LÉTREHOZÁSA.....	33
4.3. NEDVESSÉGTARTALOM VIZSGÁLATA	37
4.4. BOKOMPOZIT ELŐÁLLÍTÁSA KONDICIONÁLT ALAPANYAGBÓL	38
4.5. PRÉSELÉS HATÁSA A BOKOMPOZITOK LEMEZEKRE	41
4.6. RÉTEGSZILIKÁT ERŐSÍTÉS ALKALMAZÁSA	44
4.7. MECHANIKAI VIZSGÁLATOK	48
4.7.1. <i>Keményiségmérés eredményei</i>	48
4.7.2. <i>Szakítóvizsgálatok eredményei</i>	49
4.8. TERMÍKUS (DMA) VIZSGÁLATOK EREDMÉNYEI.....	54
5. ÖSSZEFOGLALÁS.....	56
6. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	57
7. IRODALOMJEGYZÉK.....	58
8. MELLÉKLETEK	HIBA! A KÖNYVJELZŐ NEM LÉTEZIK.

A DOLGOZATBAN SZEREPLŐ JELÖLÉSEK A

E	[GPa]	rugalmassági modulus
ε	[-]	megnyúlás
l	[m; mm; μm , nm]	hosszúság
m	[kg]	tömeg
m%	[%]	tömegszázalék
r	[m; mm; μm]	sugár
σ_Y	[MPa]	húzószilárdság
t	[mm; μm , nm]	magasság
T_d	[°C]	degradálódási hőmérséklet
T_g	[°C]	üvegesedési hőmérséklet
T_o	[°C]	olvadási hőmérséklet

A DOLGOZATBAN SZEREPLŐ RÖVIDÍTÉSEK

AFM	atomic force microscopy (atomerő-mikroszkópia)
DMA	dynamic mechanical analysis (dinamikus mechanikai analízis)
MgST	magnézium-sztearát
MMT	montmorillonit
PE	polyethylene (polietilén)
PC	polycarbonate (polikarbonát)
PCL	polycaprolactone (polikaprolakton)
PHA	polyhydroxyalkanoate (polihidroxilalkanoát)
PLA	polylactic acid (politejsav)
SEM	scanning electron microscopy (pásztázó elektronmikroszkópia)
TGA	thermogravimetric analysis (termogravimetriás elemzés)
TPS	thermoplastic starch (termoplasztikus keményítő)

1. Bevezetés és célkitűzés

A napjainkban általánosan alkalmazott szintetikus műanyagok előállítása jellemzően petrokémiai kőolajszármazékaiból történik. Tény, hogy a világ kőolaj kitermelésének csak néhány százalékát használják fel műanyagok készítésére, azonban a Földön fellelhető véges kőolajkészletek miatt a fenntartható fejlődés tekintetében így is problémákat vethet fel. Gondot jelent továbbá, hogy az ilyen anyagokra jellemző, meglehetősen hosszú lebomlási időből következően a felhalmozódó műanyag hulladék okozta környezetterhelés is folyamatosan növekszik. Bár az újrahasznosítás, mint alternatíva létezik, de az ezzel járó kiadások meghaladják az adott műanyag előállítási költségét, ráadásul az újrahasznosított alapanyagokból gyártott termékek mechanikai tulajdonságai is elmaradnak a hagyományos úton készütekétől. További hátrány, hogy a műanyag hulladék begyűjtésével kapcsolatos melléktevékenységek gyakran nagyobb környezetterhelést jelentenek, mint amennyit maga az újrahasznosítás segít. Egyes előrejelzések szerint a világ műanyagtermelése 2015-re elérheti az évi 300 millió tonnát is. Mindez az egyre szigorodó környezetvédelmi szabályozások végett is komoly aggályokat vethet fel. A kőolajtól való függőség csökkentésének, valamint a környezet óvásának egy hatékony módját jelentheti az ún. biopolimerek alkalmazása. Különösen nagy igény kezdett el mutatkozni ezekre az anyagokra az elmúlt két évtizedben. Többek között ebből adódik, hogy a műanyagokkal kapcsolatos kutatások terén egyre nagyobb hangsúlyt kapnak a természetes, megújuló alapanyagokból készült polimerek, amelyek esetén a belőlük gyártott termékek hasznos élettartamuk végével a környezetbe annak károsítása nélkül visszajuttathatóak [1-3].

A keményítő az egyik legvonzóbb alternatíva ilyen tekintetben. Ezt elsősorban viszonylag alacsony árának és egyszerű hozzáférhetőségének köszönheti. Alkalmazhatóságának korlátokat szabnak szerénynek mondható mechanikai tulajdonságai, ridegsége, valamint, hogy vízzel érintkezve oldódik. Feldolgozása szintén problémákat vet fel. Napjainkban egyre népszerűbbé válik a keményítő alapú polimerek felhasználása olyan alkalmazási területeken, ahol mostanáig szintetikus műanyagokat alkalmaztak. Ennek első sorban olyan termékek előállításánál lehet értelme, ahol a hasznos élettartam viszonylag rövid. Egyre nagyobb tömegek sorakoznak fel az olyan biológiailag lebomló polimerek alkalmazása mögött, amelyeket elsősorban higiéniai okokból jellemzően csak egyszer használunk. Ilyenek például a csomagoló-, és vendéglátó ipari, valamint az orvosi eszközök. Évente számos publikáció lát napvilágot a lebomló polimerek fejlesztésével,

alkalmazhatóságával kapcsolatban, azonban ezek gyakorlati megvalósulása a legtöbb esetben még várat magára. [2-8].

A dolgozatom célja, hogy a termoplasztikus keményítő mechanikai tulajdonságait olyan módon javítsam, hogy azzal az anyag környezetbarát mivoltán ne változtassak. Ezt különböző típusú cellulózrostok, valamint rétegszilikát hozzáadásán keresztül történő biokompozitok létrehozásával kívánom végrehajtani.

2. Szakirodalmi áttekintés

Ebben a fejezetben bemutatom a lebomló polimerek csoportját, azon belül is elsődlegesen a termoplasztikus keményítőt (TPS), kitérve annak tulajdonságaira és feldolgozhatóságára. Részletes elemzést adok a TPS biokompozit anyagok alkalmazhatóságáról, annak cellulózzal, valamint rétegszilikáttal történő erősítésének lehetséges módjairól. Ezt követően ismertetem a témakörrel kapcsolatos nemzetközi eredményeket, végül megfogalmazom a kutatási munkám elsődleges célkitűzéseit.

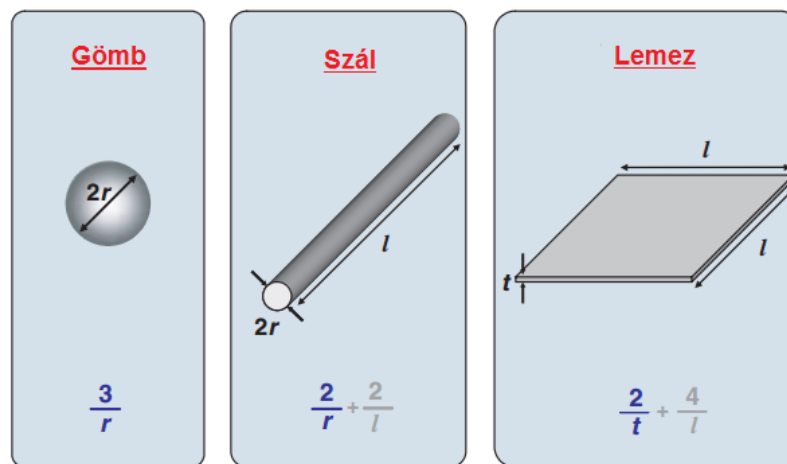
2.1. Polimer kompozitok

A kompozitok olyan szerkezeti anyagok, amelyeket kettő, vagy több összetevő alkot. Az egyes fázisok eltérő fizikai, illetve kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek, amelyek között kiváló adhéziós kapcsolat jön létre. A különböző kompozit rendszerek tervezése során a hangsúlyt arra fektetik, hogy annak jellemzői az adott anyag számára előírt funkció betöltésére kitűnően alkalmasak legyenek. A kompozitok olyan tulajdonságokkal bírnak, amelyeket annak alkotóelemei önmagukban nem lennének képesek felmutatni. A kompozitokat rendszerint úgy tervezik meg, hogy a mátrix, vagy más néven befoglaló anyag legyen a kisebb szilárdságú, de szívósabb, ezáltal ütésállóbb fázis. Ezzel ellentétben az erősítéshez kifejezetten nagy szilárdsággal és rugalmassági moduluszal bíró anyagokat szokás választani [1].

A kompozitok legnagyobb előnye a hagyományos műszaki anyagokhoz képest a tervezett anizotrópia. Ez annyit tesz, hogy az anyag tulajdonságai a tér különböző irányában eltérőek. Kifejezetten előnyös ez, mivel a konstrukciós szerkezeteket terhelő igénybevételek is jellemzően anizotrópok [1, 9].

Kompozit szerkezetek tervezése során nem elegendő csupán egy kellően szívós mátrix, valamint egy szilárd erősítő anyag kiválasztása. Az egyik legfontosabb tényező ugyanis a két alkotó fázis határán kialakuló, az őket összetartó megfelelő kapcsolat. Ez a kapcsolat alapvetően két dologtól függ. Egyrészt nagyban befolyásolja a szál és a mátrix között kialakuló adhézió, ami különböző eljárásokkal, illetve segédanyagokkal javítható. A másik fontos tényező a fázisok közti határfelület nagysága. Ennek fokozására csak az erősítőanyag fajlagos felületének növelésén keresztül van mód. A fajlagos felületet a felületnek a térfogathoz viszonyított arányából származtathatjuk. Ennek nagysága elsősorban az erősítőanyag alakjától függ. Megkülönböztetünk szabálytalan (vagy gömbszerű), szálas,

illetve lemezes geometriákat (1. ábra). A kompozitok tulajdonságai szempontjából nagy jelentőséggel bír az erősítőanyag felület/térfogat aránya. Ez a paraméter szálas és lemezes geometria esetén a legnagyobb [1, 9, 10].



1. ábra: Tipikus erősítőanyag geometriák [11]

A kompozitokat csoportosítása elsősorban azok mátrixanyaga szerint történik. A befoglaló anyag lehet fém, polimer, valamint kerámia egyaránt. A napjainkban előállított kompozitok jelentős hányadának mátrixanyaga polimerből van. Ezeket hívjuk polimer kompozitoknak. Elterjedésüket a műanyagok viszonylag alacsony ára, egyszerű feldolgozhatósága, kielégítő vegyszerállósága és nem utolsósorban kis sűrűsége indokolja. A másik két anyagcsoporthoz képesti nagy hátrányuk, hogy egyes kivételektől eltekintve hőállóságuk kifejezetten alacsony. Polimer kompozitok mátrixanyagaként a műanyagok különböző típusait használják, úgy, mint hőre lágyuló, hőre keményedő polimereket, elasztomereket, illetve az előzőek kombinációjából létrehozott polimer blendeket. Ezek közül is a legnagyobb jelentőséggel az első két csoport bír [1, 9].

2.2. Lebomló polimerek

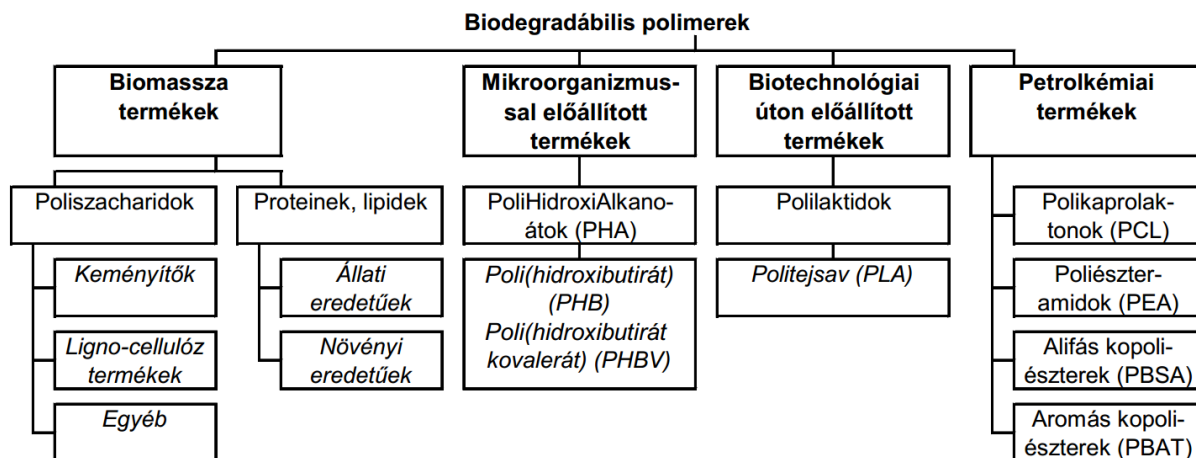
Ahogy már a Bevezetésben is említést tettem róla, a világszerte előállított műanyag mennyisége a 2015-ös évben akár az évi 300 millió tonnát is elérheti. A polimerek nagy hányadának előállításához petrokémiai alapanyagot használnak, ami gazdasági és környezeti problémákat egyaránt felvet. A kőolajtól való függőség csökkentésének egy lehetséges módja a természetes, megújuló alapanyagokból előállítható bioműanyagok fejlesztése. A

polimerekkel között az egyik legdinamikusabb fejlődés a biopolimerek terén figyelhető meg. Egyáltalán nem meglepő módon, éves szinten közel 30%-os növekedést produkál [2].

Biopolimereknek azokat a polimereket nevezzük összefoglaló néven, amelyek vagy biológiai alapú anyagból készülnek, vagy biológiailag degradálhatóak. A biológiai alapú és a biológiailag lebomló polimereket gyakran keverik tévesen. Míg a biológiai alapanyagúak 100%-osan újrahasznosítható anyagból készülnek, addig a biodegradabilisek készülhetnek fosszilis alapanyagokból is, esetleg fosszilis és megújuló anyagok kombinációjából [2].

Definíció szerint [3]: „*Biológiailag lebomló polimerek (röviden lebomló polimerek vagy biopolimerek) alatt olyan, általában természetes alapú megújuló erőforrásból előállított polimereket értünk, amelyek a talajban komposztálva, vagy biotikus környezetbe helyezve a gombák, baktériumok vagy algák enzimatis lebontó képességének hatására hónapok, esetleg néhány év alatt szemmel nem látható részekre bomlanak és a bomlástermékek nem szennyezik a környezetet vagy a komposztot.*”

A lebomló polimereknek számos csoportosítása létezik. Osztályozhatjuk őket többek között anyaguk, vagy akár lebomlási mechanizmusuk szerint is. Anyaguk alapján a 2. ábrán látható módon csoportosíthatjuk őket [3, 4, 12, 13].



2. ábra: A lebomló polimerek típusai [3, 4, 12, 13]

A biomassza alapú termékeket más néven agro-polimereknek is hívják. A mikroorganizmussal és biológiai úton előállított, valamint a petrolkémiai termékeket összefoglaló néven biodegradálható poliésztereknek nevezzük [4].

Az agro-polimerek legjelentősebb képviselői a poliszacharidok, amelyek a bioszférában leggyakrabban előforduló makromolekulák. A csoport legjellemzőbb tagja a

keményítő, amelyre egy későbbi fejezetben részletesen kitérek. Ide tartoznak továbbá a kitin, a kitozán, és a pektin [3, 4].

A biodegradálható poliészterek csoportjába sorolunk minden lebomló poliésztert, függetlenül attól, hogy a megújuló alapanyagból állították-e elő, vagy sem. Legismertebb képviselőjük a polilaktid (PLA), amit keményítő és cukor erjesztésével lehet létrehozni. Előállításuk leggyakrabban cukorrépából, kukoricából és búzából történik. A PLA alapú termékek mechanikailag kiváló tulajdonságokkal bírnak, nem vízzel oldhatók, zsírállóságuk kiemelkedő, az UV fénynek ellenáll. Feldolgozását tekintve jól fröccseníthető, melegalakítható, ezen kívül palackfűvásra is alkalmas. Árát tekintve a PC-hez hasonló kategóriába sorolható, 2 €/kg körül kapható. Hátrányként megemlítendő kis hőállósága. A megújuló lebomló poliészterek közé tartozik még a polihidroxilalkanoát (PHA). A nem megújuló, de lebomló poliészterek legfontosabb képviselői közé a petrokémiai eredetű polikaprolaktonokat (PCL), és az aromás kopoliésztereket sorolhatjuk [3, 4].

A polimereken kívül a polimer mátrixú kompozitok közt is egyre inkább kezd elterjedni a biológiailag lebomló anyagok felhasználása. Egy kompozitot szűk értelmezés szerint akkor sorolhatunk a biokompozitok közé, ha az alábbi három feltétel teljesül, miszerint az [3]:

- Megújuló, vagy természetes, azaz biológiai erőforrásból előállított,
- Biológiai úton lebontható,
- Biokompatibilis, tehát emberi szervezetbe beültethető.

Tágabb értelmezés szerint már akkor is a biokompozitok csoportjába lehet sorolni egy anyagot, ha annak legalább egy komponense természetes, legalább egy összetevője biológiai úton lebontható, vagy ha összességében és részegységeiben is biokompatibilis [3].

Biokompozitok mátrixként elsősorban biológiailag lebomló polimereket, erősítőanyagaként pedig főleg természetes, lebomló szálakat, illetve mesterséges, ásványi nem lebomló szálakat/részecskéket szokás alkalmazni [3].

Lebomlási mechanizmusuk alapján a biodegradálható polimereket az Environmental Australia kiadványban az alábbiak szerint csoportosították őket: [3, 12, 14]:

- *Bio-lebontható* polimereket, amelyeket biotikus környezetbe helyezve, az ott megtalálható mikroorganizmusok által bomlanak le;
- *Komposztálható* polimereket, amik komposztba helyezve egy biológiai folyamat során CO₂-re, vízre, szervetlen vegyületekre, valamint biomasszára bomlanak;

- *Hidrolitikusan, vagy fényre lebomló* polimereket, amelyek kezdeti hidrolízist, vagy foto-degradációt követően enzimatis elbomlásra képesek;
- *Bio-erodálható* polimereket, amelyek hő-, vagy UV öregítés hatására széttöredeznek, de a létrejövő töredékek ténylegesen nem bomlanak el.

A biológiailag lebomló polimerek hétköznapi alkalmazás tekintetében egyre szélesebb körben népszerűvé válnak. A lebomló polimerek feldolgozása hagyományos technológiákkal történik, esetenként bizonyos megkötésekkel. Feldolgozásuk jellemzően extrúziós, fröccsöntéses, fröccsfúvásos és hőformázási technológiákkal megoldható. A biológiailag lebomló polimerek fő alkalmazási területei jelenleg az orvostechika, a csomagolóipar és a mezőgazdaság. Ez a lista napról napra bővül. Az ilyen biológiailag lebomló termékek gyártására specializálódott cégek termékeik fejlesztését folyamatosan szem előtt tartják, az általuk készített eszközök listáját rendszeresen bővítik. Ilyen és ehhez hasonló termékeket gyárt többek között az olaszországi székhellyel rendelkező Novamont, valamint a német BioTec. Ezek a cégek hagyományos polimer feldolgozási technológiákkal gyártanak lebomló hétköznapi termékeket [3, 6, 7].

A bioműanyagok használatának számos előnye lehet. Alkalmazásuknak egyik legjelentősebb területén, az orvostechikában nem feltétlenül csak a higiéniai okokból egyszer használatos, eldobható eszközökre (steril kesztyű, injekciós tű) kell gondolni, hanem akár a sebészeti eljárások során beültetett implantátumokra is. Amennyiben az emberi testbe beültetett anyagok a megadott időt követően önmaguktól elbomlanak, úgy az ezek eltávolítása miatt szükséges második műtétek elkerülhetőek. Egy adott polimer három kritérium teljesülése esetén lehet alkalmas az emberi testbe történő beépítésre: biokompatibilisnek, az emberi szervezetben önmagától lebomlónak, és a mechanikai terhelésekkel szemben ellenállónak kell lennie. Napjainkban egyre elterjedtebbé válik a biológiailag lebomló cérnák alkalmazása vágott sebek összevarrásakor. Ezek nagy előnye, hogy a belőlük készített varratok mechanikai stabilitásukat a szükséges ideig megőrzik, a seb begyógyulását követően viszont külső beavatkozás nélkül feloldódnak, majd nyom nélkül eltűnnek. Érdekes adat, hogy napjainkban a varratokhoz használt cérnák teszik ki az orvostechika területén alkalmazott lebomló polimerek 95%-át. Ebből következően ezen a területen bőven van még fejlesztési potenciál [6, 7].

A másik legfontosabb terület, ahol a biológiailag lebomló polimerek alkalmazása feltétlenül szükséges: a csomagolóanyagok. Mennyiségükből adódóan ezen a területen van a leginkább szükség a lebomló polimerekre. Az orvostechikával ellentétben, ahol a

felhasználásukat elsősorban egészségügyi megfontolások indokolják, a csomagolások esetében a lakosság által kibocsátott hulladék okozta környezetterhelés csökkentése a cél. Hasonlóan az orvosi eszközökhöz a csomagolásként történő felhasználásnak is megvannak a maga kritériumai az anyaggal szemben, de ezek nagyban függenek a csomagolni kívánt terméktől [7]. Viszonylag alacsony előállítási költségének köszönhetően a politejsav (PLA) alapú polimereket elterjedten alkalmazzák többek között szemeteszsákok gyártásához, de megjelent már műanyag poharak, palackok és fóliák alapanyagaként is, mivel bár hidrofílnak, de a víz nem oldja [3, 7]. A poliszacharidok csoportjába tartozó polimereket, mint például a keményítőt (TPS) olyan csomagolófóliák előállítására használják, amelyeknél a légzárás kritérium. Ezen felül nagyon jó optikai és mechanikai tulajdonsággal is bírnak, viszont a nedvességre érzékenyek, ami a felhasználás lehetőségeit jelentősen behatárolja [3, 7].

A mezőgazdasági alkalmazások esetén a biológiai lebomló polimerek legfontosabb olyan tulajdonsága, ami miatt használják őket, hogy biológiailag lebomlóak. Elsősorban keményítő alapú polimerek alkalmazása jellemző ezen a területen. A mezőgazdasági célokra előállított takaró fóliák fő funkciója, hogy megőrizze a termőtalaj nedvességet, növelje annak hőmérsékletét, valamint csökkentsék az elgazosodást, így segítve a növények fejlődését. Előszeretettel alkalmazzák, mert a szezon végén a talajban hagyva magától elbomlik [6, 7].

A fent ismertetett felhasználási területeken kívül a biopolimerek előfordulnak még a járműiparban, konstrukciós szerkezetek, sportszerek, textíliák, valamint higiéniai termékek alapanyagaként egyaránt [6, 7].

2.2.1. A Keményítő

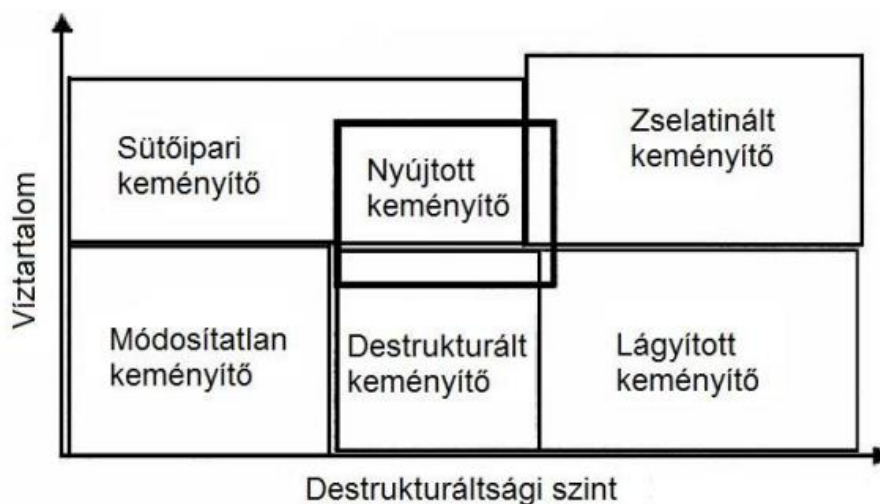
Ahogy az már a fentiekből is kitűnt, az elmúlt két évtizedben nagy igény mutatkozott arra, hogy a hagyományos, szintetikus műanyagokat lehetőség szerint természetes, komposztálható típusúakra váltsuk le. Egyszerű hozzáférhetőségéből, valamint alacsony árából kifolyólag az egyik legvonzóbb alternatíva a teljes mértékben megújuló forrásból származó keményítő [15]. Említésre méltó, hogy csak hazánkban évente több millió tonna gabonát termesztenek, amelynek jelentős részét teszi ki a keményítő egyik legfőbb forrása, a kukorica [13].

Ezeknek a törekvéseknek a hatására napjainkra a növényekben megtalálható poliszacharidokból előállított keményítő a jelenleg előállított biopolimerek egyik legelterjedtebb alapanyagává nőtte ki magát [2].

Szerkezetét tekintve lineáris és elágazó poliszacharidokból áll, amelyeket amilóznak, illetve amilopektinnek neveznek. Ezek aránya nagyban függ attól, hogy az adott keményítőt milyen növényből nyertük ki. Megoszlásuk alapvetően befolyásolja a kristályosság mértékét, ugyanis a keményítő amorf részét az amilóz és az amilopektin molekulák elágazó részei, míg a kristályos részt az amilopektin fő láncai adják. Ez alapján belátható, hogy az amilopektin molekulák arányának növelésével az anyag kristályos részaránya is nagyobb lesz. Általánosságban a keményítő 15-30% amilózt és 70-85% amilopektint tartalmaz, de ez nagyban függ attól is, hogy milyen növényből nyertük ki. A kristályossága ennek megfelelően 20 és 40 % közötti értéket vesz fel, a kukoricakeményítő jellemzően a magasabb tartományokban helyezkedik el [12, 13, 16].

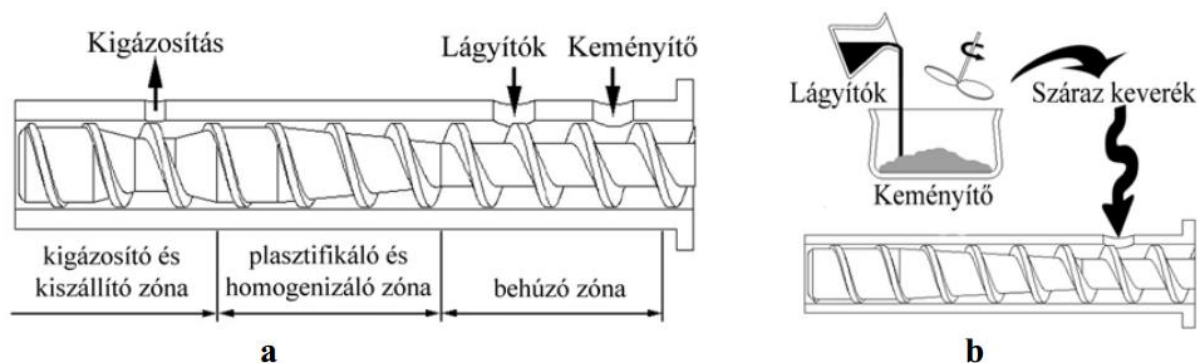
A keményítő olvadási csúcshőmérséklete (T_o) magasabb a degradálódási hőmérsékleténél (T_d) a benne található számos intermolekuláris hidrogénkötés miatt. Ez annyit tesz, hogy normál állapotában nem lehet ömledék állapotba vinni, ami a feldolgozhatóságot jelentősen befolyásolja. Erre a problémára megoldást a megfelelő lágyítószer alkalmazása jelenti, amelyek az üvegesedési és az olvadási hőmérsékletet egyaránt csökkentik. Keményítő feldolgozásához bevált lágyítószer közé sorolható a víz, a glicerín és a szorbitol. Feldolgozás során 50-90 m% keményítőhöz 10-50 m% lágyítót szokás adagolni [2-4, 12, 13, 17].

A lágyítók hatására bizonyos körülmények között a keményítőt a hőre lágyuló polimerekhez hasonló termoplasztikus állapotba lehet hozni. Víz hatására ugyanis megduzzad, így az intermolekuláris kötések gyengülnek. Ilyen állapotban hevítve az anyagot a szemcsék egyre nagyobb rezgésének hatására a hidrogénkötések felszakadnak, a víz ezáltal közvetlenül kapcsolódhat a keményítő molekuláihoz. Ilyen módon kerül az ún. zselatinált állapotba. A zselatinált keményítőt jellemzően az élelmiszeriparban használják, hagyományos technológiákkal polimerként nem dolgozható fel túlzott víztartalma miatt. A zselatinált állapotnál alacsonyabb víztartalom mellett azonban a kötések mechanikai úton (nyírással) felszakíthatóak. Ilyen eljárással esetén egy olyan destrukturált állapot hozható létre (3. ábra), ahol a keményítő kristályossága megszűnik, helyette egy amorf polimerömledék-szerű anyag, termoplasztikus keményítő (TPS) keletkezik [2, 3, 12, 13].



3. ábra: A keményítőből előállítható termékek a víztartalom és a destrukturáltság függvényében [3, 12, 13]

A termoplasztikus keményítő feldolgozására a hagyományos technológiák közül az extrudálással, a fröccsöntéssel és a melegalakítással van lehetőség. A gyártás során létrehozott termoplasztikus keményítő morfológiai tulajdonságai függenek az összetételtől, a keményítőt értő nyíró terhelés időtartamától, a nyírás nagyságától, valamint a hőmérséklettől egyaránt [2-4]. Nagy mennyiségben történő előállításának legelterjedtebb módja az extrúzió. Két elterjedt feldolgozási mód létezik, amelyeknek sematikus vázlatát a 4. ábra mutatja. Egylépcsős eljárás során (4./a ábra) a keményítő, valamint a lágyítók beadagolása az extruderbe egymás után, különböző helyeken történik. Kétlépcsős módszer (4./b ábra) esetében a keményítőt és a lágyítókat előzetesen összekeverik, létrehozva az ún. száraz keveréket, majd ezt táplálják be az extruderbe [2, 3, 18].



4. ábra: A termoplasztikus keményítő egy- (a) és kétlépcsős (b) gyártása extrúzióval [2, 3]

Amennyiben lágyítószerként víz kerül felhasználásra, úgy feltétlenül ügyelni kell a gőz elvezetésére. Extrúzióval történő feldolgozáskor gyakran használnak kis mennyiségű csúsztató adalékot, amelynek funkciója megakadályozni, hogy az ömledék feltapadjon a csigára, vagy akár a szerszámmra, így javítva az extrudátum minőségét. Termoplasztikus keményítő előállításakor csúsztatóként jellemzően a szintén természetes eredetű sztearin savak valamelyikét választják.

A keményítő feldolgozása során, történjen az bármilyen módszerrel, ügyelni kell rá, hogy a technológia során beállított paraméterek hatására homogén TPS jöjjön létre, amelyben nincsenek visszamaradott, el nem nyírt keményítő szemcsék. Amennyiben a rendszerben mégis találhatók ilyenek, úgy ezek hibahelyként funkcionálva ronthatják az anyag mechanikai tulajdonságait.

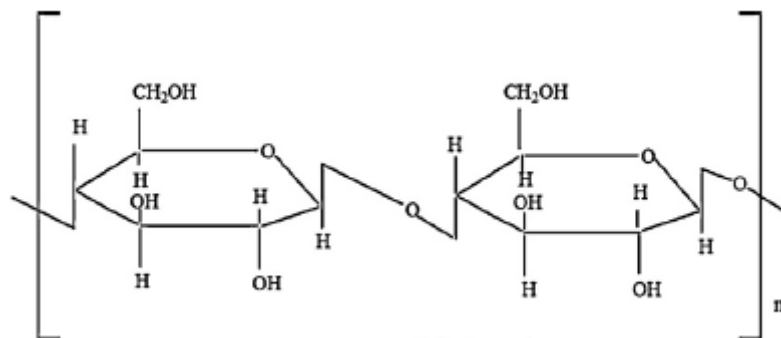
A termoplasztikus keményítőre jellemző a jó gázzárás, valamint a gyors lebomlás, és viszonylag olcsón előállítható. A TPS-ből gyártott termékeket életciklusuk végén a termőföldben elhelyezve, azok természetes trágyaként funkcionálnak. Hátrányaiként meg kell említeni, hogy mechanikailag gyenge, öregedésre hajlamos, vízben oldódik, a lebomlása pedig különösen gyors [2, 3].

Bár a termoplasztikus keményítőből önmagában is lehet hasznos terméket készíteni, az extrém nedvességérzékenysége korlátozza ezek gyakorlati felhasználását. Ebből kifolyólag ahhoz, hogy hétköznapi termékek előállításához alkalmazhassuk, elengedhetetlen a TPS polimerekkel, illetve adalékokkal történő keverése. Korábbi kutatások a termoplasztikus keményítőt, mint adalékanyagot kezelték, amelyet más polimerek láncába beépítve (pl.: polietilén) azokat bio-erodálhatóvá tehetik. Évekkel később egyes kutatók [2] új megvilágításba helyezték ezt a kutatási területet, és rámutattak, hogy a cél olyan termékek gyártása, amelyek teljesen természetes alapú anyagokból készülnek. Mindemellett napjainkban nagy erőfeszítéseket tesznek olyan anyagok kifejlesztésére is, amelyekben a TPS-t biológiailag lebomló poliészterekkel keverve blendet hoznak létre, így próbálva biológiailag teljesen lebomló polimert létrehozni. A nedvességállóság javítása érdekében is elsősorban egyéb polimerekkel alkotott blendjeivel kísérleteznek (PLA, PCL, PVA). Megfelelő erősítőanyagok hozzáadásával egyes kutatók már létrehoztak ún. nagy teljesítményű, keményítő alapú anyagokat is [15]. A világ számos pontján találkozhatunk már olyan cégekkel, amik termékeik gyártásához TPS-t alkalmaznak. Ezek közül a legnagyobbak a Novamont, a Rodenberg Biopolymers, a Biotec GmbH, Earthshell, valamint a Plantic Technologies [2, 3, 15].

2.2.2. A cellulóz

A cellulóz egy a környezetünkben nagy mennyiségben rendelkezésre álló természetes polimer. A növényi sejtek legfőbb alkotó eleme. Világszerte 7,5 gigatonna cellulóz tűnik el és termelődik újra évente. Az iparban számos formájában felhasználják. Elsődlegesen papírt, robbanóanyagot és textíliákat gyártanak belőle. Ipari alkalmazásokhoz a cellulózt főként fából, valamint pamutból nyerik ki, de cellulózrostok mezőgazdasági melléktermékekből (gabonanövények szára, cukornád) is kivonhatók [19]. Ebből következik az is, hogy előállítása nem szezonális, gyakorlatilag az év minden szakában egyenletesen előállítható.

A természetben előforduló cellulóz egy polidiszperz, lineáris, homogén poliszacharid amely, β 1,4-D-glükózon alapuló, ismétlődő egységekből áll. Molekuláris szerkezetét az 5. ábra mutatja [2].



5. ábra: A cellulózmolekula szerkezete [2]

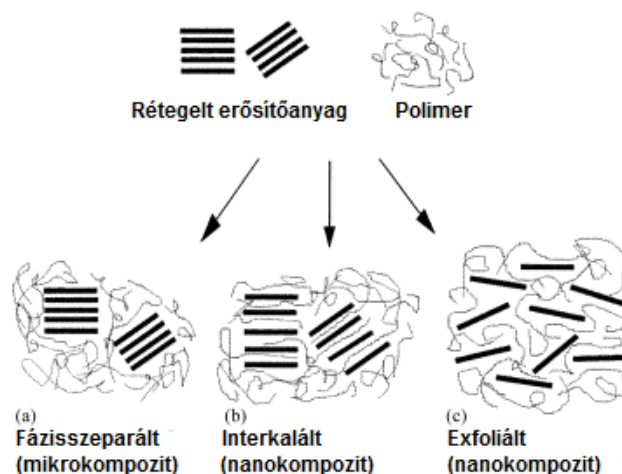
Hasonlóan más mikro- és nanoméretű erősítőanyagokhoz a cellulózrostok is nagy fajlagos felülettel, illetve felület/térfogat aránnyal rendelkeznek, ezáltal kompozitok erősítőanyagaként kiválóan alkalmasak. Mindemellett egyáltalán nem elhanyagolható a 140 GPa-t megközelítő rugalmassági modulusuk és majdnem 17 GPa szakítószilárdságuk sem [13, 16, 20].

További nagy előnye a cellulózrostok erősítőanyagként történő alkalmazásának, hogy szerkezetükből adódóan szál formájúak. Az egyes típusok hossza és átmérője az előállítás módjától függően több nagyságrend eltérés is lehet. Jelenleg a polimerek erősítésére szánt cellulózból készült mikro-, illetve nanoméretű rostokat elsősorban finomra őrölt falisztból állítják elő, illetve kísérleti jelleggel nanocellulóz rostokat már bakteriális úton is létre tudnak hozni [2].

Felhasználásuknak gátat szab, hogy a cellulóz hidrofil, emiatt száradásakor aggregátumokba rendeződik. Ez a jelenség a szálak méretének csökkenésével egyre inkább fokozódik. Ebből adódóan a nanoméretű cellulózzrostokat jellemzően csak vízben diszpergálva lehet beszerezni. Jelenleg számos fejlesztés folyik világszerte azzal a céllal, hogy cellulózzal erősített polimer mátrixú kompozitokat folyamatos, extrúziós gyártással stabilan, jó minőségűen elő tudjanak állítani [13, 16, 20].

2.3. Nanoméretű erősítőanyagok, rétegszilikátok

A nanoméretű erősítőanyagoknak anyagát és alakját tekintve is számos változata létezik. Az anyaguk tekintetében a legelterjedtebben alkalmazott nanoméretű erősítőanyagok a rétegszilikátok, egyes fém-oxidok, illetve a szén különböző allotróp módosulatai. Előnyük a hagyományos erősítőanyagokhoz képest, hogy kiemelkedően nagy fajlagos felületük révén a polimer mátrixszal kiváló adhéziót képesek kialakítani, valamint hogy már kis mennyiségben adagolva is jelentősen mértékben képesek javítani a mátrixanyag tulajdonságait. A hagyományos erősítőanyagokhoz hasonlóan ezeket is geometriájuk alapján szokás csoportosítani. A legtöbb nanorészecske szabálytalan, vagy gömb alakú, de akadnak lemezes szerkezetűek (rétegszilikátok, grafén) és szál jellegűek (szén nanocső) egyaránt. Nanoméretű erősítőanyagok alkalmazása esetén az elsődleges problémát részecskék aggregálódási hajlama okozza. Ezt azt jelenti, hogy a részecskék nem egyesével, hanem egymáshoz tapadva, mikronos nagyságrendű csoportokban helyezkednek el a térben. A megfelelő erősítő hatás elérése érdekében ezeket a csoportokat fel kell bontani. Ha az eloszlítás egyáltalán nem történik meg, akkor egy ún. fázisszeperált állapot jön létre. Ilyenkor a részecskék valójában mikroméretű erősítőanyagként (esetleg hibahelyként) funkcionálnak (6./a ábra). Ha a polimer molekulái már bejutnak a rétegek közé, és azokat el is távolítják egy kis mértékben egymástól, de a rétegek közti vonzóerő még él, akkor az interkalált, vagy más néven beágyazott állapot jön létre (6./b ábra). Ha a lemezeket teljesen sikerül szeparálni és azok egymástól függetlenül, statisztikusan helyezkednek el a polimerben, akkor beszélhetünk exfoliált állapotról (6./c ábra). Nanokompozitok előállításakor ennek az állapotnak az elérése a cél [9, 10]. A nanorészecskék eloszlításának számos módszere ismert. Ilyenek például az in situ polimerizáció, az ömledékes eljárás, az oldószeres módszerek, az ultrahangos kezelés, illetve az attritor malommal, vagy más egyéb úton történő mechanikai őrlés [10, 21].

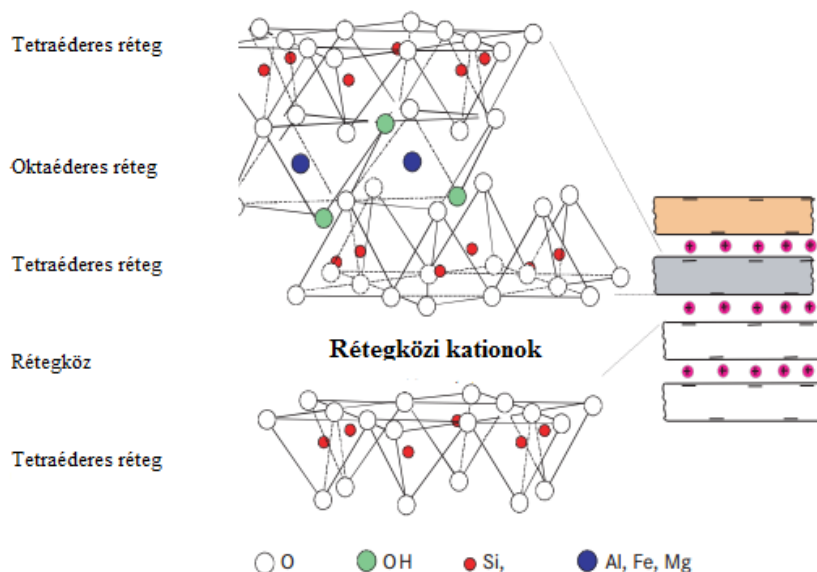


6. ábra: Réteges szerkezetű nanorészecskék agglomerátumának felbomlási folyamata [9]

A rétegszilikátok egyik képviselője a bentonit. A bentonit egy vulkáni eredetű, matt, zöld színű kőzettípus. Fő összetevője a montmorillonit (MMT) elnevezésű, réteges agyagásvány. Ez alapvetően befolyásolja a szerkezetét. Hasonlóan a MMT-hoz, a bentonit is szmektitesszerű szerkezettel rendelkezik (7. ábra). Az ilyen anyagok hármassrétegződésű rácsos szerkezettel bírnak, ahol két tetraéderez rácssík közé egy oktaéderez illeszkedik. Ezt általában 2:1 rétegtípusnak nevezik. Az ilyen lemezek erős negatív töltéssel rendelkeznek, amit a rétegek között megtalálható pozitív töltésű ionok egyenlítenek ki. Természetes eredetű bentonitoknál ez rendszerint Na^+ , Ca^{2+} , vagy Mg^{2+} ionokat jelent. Ebből adódik, hogy az egyes rétegek ionos kötéssel kapcsolódnak egymáshoz, amelyeket nehéz felbontani [10, 22].

Az ilyen szerkezettel rendelkező anyagok lényeges tulajdonsága, hogy a rétegek közötti kationok helyére a víz, illetve más hasonló anyagok könnyen adszorbeálhatnak, ezáltal a rétegvastagságot megnövelve. Egyes források épp emiatt a sajátosságai miatt „duzzadó agyag”-ként hivatkoznak rá [22].

A rétegek közt megtalálható kationok típusától függően megkülönböztethetjük a Ca-bentonitot és a Na-bentonitot. Ca-bentonit esetében a pozitív töltésű Ca^{2+} ionok erős kötést képesek kialakítani a rétegek közt. Ez a típus pontosan emiatt általában akár 15-20 rétegből álló kötegek formájában helyezkedik el a térben. Az erős kötés a rétegek közé bejuttatható víz mennyiségét is korlátozza. Na-bentonit esetében a kötés annyira gyenge, hogy víz hatására a rétegek szétbomlanak. Az 1 nm vastagságú, 500-800 nm szélesség és hosszúságú részecskék egymástól teljesen szeparálódnak [10, 22].



7. ábra: Szmektites szerkezet jellemző felépítése [22]

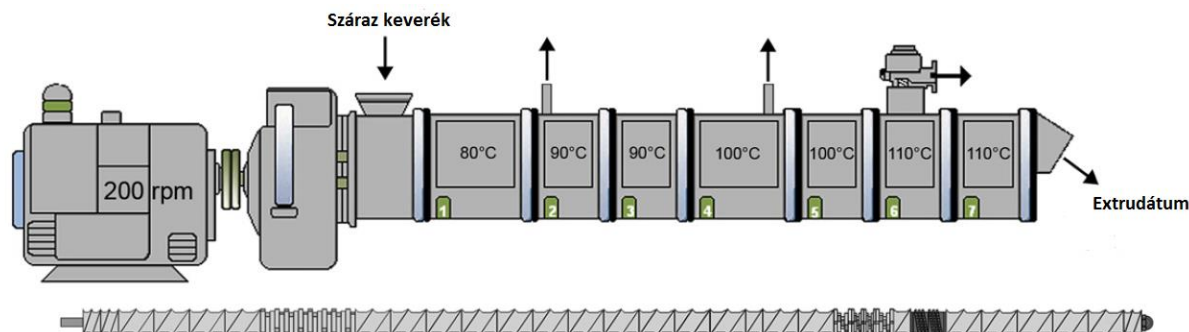
Hagyományos polimerek esetében, ahol feldolgozás során a nedvesség jelenléte kerülendő a rétegek exfoliálása problémát jelenthet. Termoplasztikus keményítőbe való adagolás esetén viszont akár előnyt is jelenthet.

2.4. Cellulóz és rétegszilikát erősítésű biokompozitok

A cellulózzal, valamint rétegszilikátokkal töltött természetes, illetve ásványi alapanyagokból előállított biokompozitokkal kapcsolatos kutatások viszonylag rövid, alig néhány éves múltra tekintenek vissza. Ebből adódóan a témában rendelkezésre álló szakirodalmi források száma is korlátozott. Ebben a fejezetben összegyűjtöttem, hogy néhány, a témában jártas kutató, világszerte milyen eredményeket tudott felmutatni termoplasztikus keményítő alapú biokompozitok előállításával kapcsolatban. A termoplasztikus keményítővel kapcsolatos kutatások szerteágazóak. Ebből adóan külön cikkek részletezik az egyes adalékanyagoknak, illetve azok mennyiségének hatását a TPS mechanikai, morfológiai, illetve termikus tulajdonságaira.

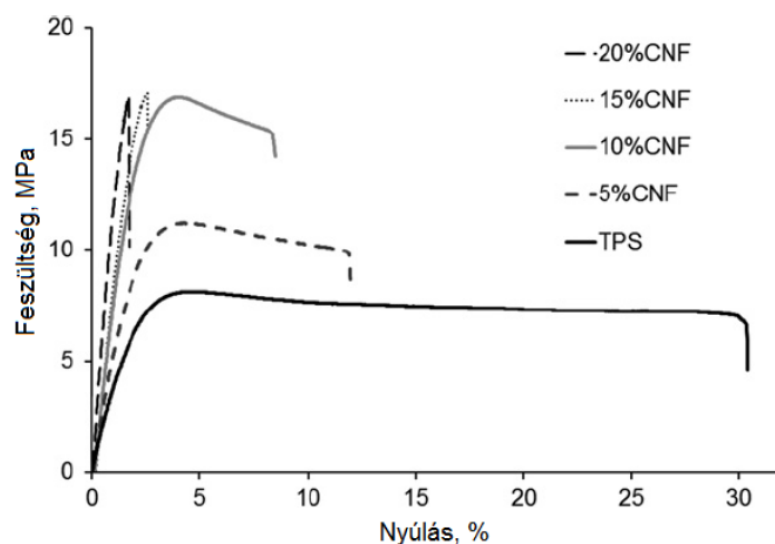
Hietala és társai [20] 5-20 m% nanocellulózzal erősített, TPS mátrixú kompozit folyamatos előállítására tettek kísérletet ikercsigás extruder segítségével. Kísérleteikhez burgonyából kinyert keményítőt használtak, lágyítószerként 30 m% szorbitolt alkalmaztak. A cellulózt 1:8 arányban előzetesen vízben diszpergálták az aggregátum képződés megelőzése érdekében. Ezen felül 1 m% sztearinsavat juttattak még a rendszerbe elkerülendő, hogy az

anyag feltapadva eltömítse a szerszámot. A kísérlet során 200 1/perc fordulatszámot alkalmaztak, az egyes fűtési zónák hőmérséklete 80-110°C-ig fokozatosan emelkedett a 8. ábrán látható elrendezés szerint.



8. ábra: Az extrúzió során beállított paraméterek Hietala és társai kísérletei során [20]

A fordulatszámot elégségesnek ítélték meg ahhoz, hogy a nedvesség vákuumozás segítségével távozhasson az anyagból. Ezt követően préseléssel állítottak elő próbatesteket, amelyeken kimutatták, hogy a 9. ábrán is látható módon az adagolt cellulóz hatására az anyag szilárdsága és merevsége nő, míg a nyúlása drasztikusan csökken.



9. ábra: Nanocellulózzal erősített TPS-hez tartozó szakítógörbék [20]

Lee és Han [23, 24] bemutatták a termoplasztikus keményítő morfológiai szerkezetének változását belső keverő, valamint extruder felhasználása során. Megállapították, hogy az alapanyag meglehetősen érzékeny a technológiákra. A keményítőt

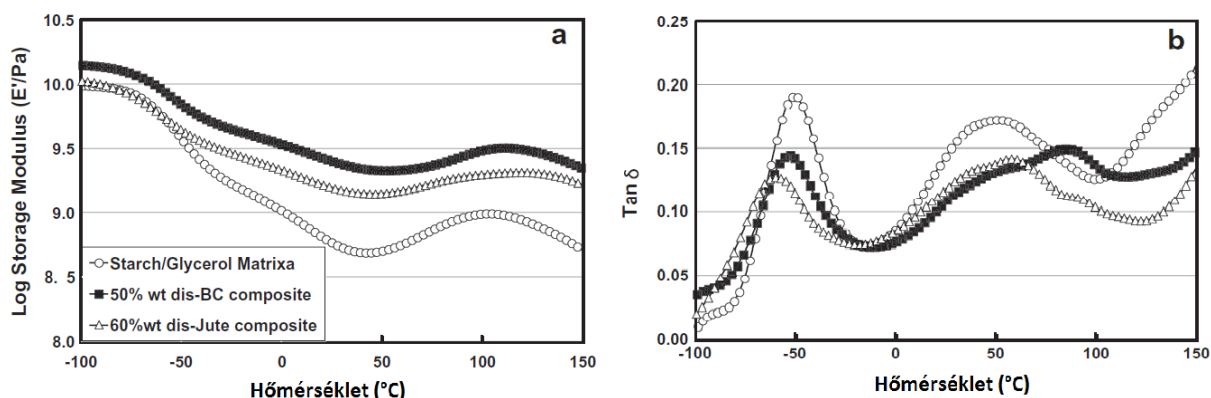
ért nyírás mértéke, intenzitása, valamint a feldolgozási paraméterek is jelentősen befolyásolják a kialakuló szövetszerkezetet.

Schlemmer és társai [25] montmorillonittal erősített termoplasztikus keményítő alapú nanokompozit előállításával kísérleteztek. Kutatásaik során 1-10 m% MMT-t adagoltak a keményítő mátrixba. Az anyagokból kis mennyiségeket állítottak elő, hagyományos keverővel 95°C-on bekeverve, majd a keveréket Petri-csészébe töltve hozták létre a próbatestjeiket. A rétegszilikátot exfoliált állapotban sikeresen eloszlatták a kompozitban. Kimutatták, továbbá hogy a hozzáadott montmorillonit hatására az anyag degradálódási hőmérséklete magasabb lesz.

Magalhães és társai [26] Ca-bentonittal erősített kompozit előállításával kapcsolatban végeztek kutatásokat. Kísérleteik során először a kukoricakeményítőt keverték össze a lágyítóként használt (20,75-29,24 m%) glicerinnel. Az így létrehozott diszperziót 10 napon keresztül 4°C-on tárolták. A felhasznált (0,34- 11,65 m%) rétegszilikátot közvetlenül az extrúziót megelőzően adták hozzá. A feldolgozáshoz egy 4 fűtő zónával ellátott (90, 105, 105, 90°C) egycsigás extrudert használtak 40 1/perc fordulatszám mellett. Bemutatták, hogy a bentonit tartalom növelésének hatására a polimer mátrixban lejátszódó retrogradációs folyamatok egyre lassabban játszódnak le (retrogradáció alatt egy elsősorban az amilózra jellemző tulajdonság értünk, amikor két molekula ütközése következtében részlegesen dehidratálódik, kinyúlik, majd a hidrogén kötések révén asszociálódik). Az erősítőanyag jelenlétének hatására az anyag szakítószilárdságát minimális mértékben, de javítaniuk sikerült anélkül, hogy ez a nyúlás kárára ment volna.

Soykeabkaew és társai [15] különböző természetes szálakkal erősített, termoplasztikus keményítő mátrixú kompozitok morfológiai, mechanikai és termikus tulajdonságait vizsgálták. Vizsgálataik során különböző mennyiségű mikro- és nanoméretű jutával, valamint cellulózzal töltötték a rendszert. Megállapították, hogy a nagyobb cellulóz tartalom nagyobb szilárdsághoz és merevséghez vezet a szakadási nyúlás rovására. Ezt a mátrix és az erősítőanyagok közt fellépő erős hidrogénkötéseknek tudták be. Dinamikus mechanikai analízissel kimutatták, hogy a kompozitok tárolási modulusa, valamint üvegesedési hőmérséklete (10. ábra) is egyre nagyobb lesz a száltartalom növelésével párhuzamosan. A tangens δ görbén megjelenő két csúcspot ($\sim -50^\circ\text{C}$ és $\sim 50^\circ\text{C}$) a rendszerben jelenlévő két különböző tulajdonságokkal bíró fázis jelenlétének tulajdonították. Meglátásuk szerint a kisebb hőmérsékleti csúcs a gliceriben gazdag anyagrész üvegesedéséhez, míg a magasabb a keményítőben gazdag fázisok üvegesedési átmenetét jelzi. Mindkét általuk felhasznált

erősítőanyag jelenlétének hatására az üvegesedési átmenet jellemzően magasabb hőmérséklettartományba tolódott.



10. ábra: Különböző erősítésű, TPS mátrixú kompozit tárolási modulusa és fáziseltolódása [15]

Cellulóz alkalmazása esetén a degradáció is csak nagyobb hőmérsékleten következett be. Sikertült kimutatniuk továbbá, hogy cellulóz felhasználása mellett a termoplasztikus keményítő optikai tulajdonságai nem változnak, áttetsző marad, illetve az ilyen rendszerek jobban ellenállnak a nedvességnek, mint jutával töltött társaik.

Nasri-Nasrabadi és társai [27] a termoplasztikus keményítőt rizsszalmából kinyert nanoméretű cellulózzsálakkal erősítették. Kísérleteik során kifejezetten nagy mennyiségű (akár 95 m%) vizet használtak fel a cellulóz eloszlatásához, amelyet aztán hosszú hőtartási idővel kompenzálva távolítottak el a rendszerből. Vizsgálataik során, hasonlóan más kutatókhoz, azt sikerült kimutatniuk, hogy a cellulóz jelenlétének hatására a kompozit szilárdsága, valamint merevsége megnő. DMA mérésekkel kimutatták, hogy a száltartalom növelésével a keményítőben gazdag fázisok üveges átmenete 73°C -ról 120°C -ra nő.

Nasseri és Mohammadi [28] nanoméretű cellulózzsálakkal és keményítő részecskékkal erősítették a termoplasztikus keményítőt. Kutatásaik során elsősorban a létrehozott biokompozitok morfológiai és termikus tulajdonságait vizsgálták. Megállapították, hogy az erősítőanyag jelenlétének hatására a gliceriben gazdag fázisok üvegesedési átmeneti hőmérséklete nem változik, míg a keményítőben gazdag régióké jelentősen megnő. Ebből azt a következtetést vonták le, hogy az adalékanyagok a keményítőben gazdag fázisokkal kerülnek közvetlen kapcsolatba.

2.5. Célkitűzések a szakirodalmi források ismeretében

A nemzetközi szakirodalomban rendelkezésre álló források áttekintése alapján a célom, hogy tisztán természetes, megújuló forrásokból cellulózzal erősített, termoplasztikus keményítő alapú biokompozitokat hozzak létre. Kutatásaim során megvizsgálom, hogy különböző típusú, illetve mennyiségű mikro-, illetve nanoméretű cellulózrostok milyen hatást fejtenek ki a TPS mechanikai és morfológiai tulajdonságaira. Célom továbbá olyan anyagmintákat előállítani, amelyekben a cellulóz mellett különböző mennyiségben adagolt bentonit, mint rétegszilikát is megtalálható nanoméretű erősítőanyagként, ezáltal természetes-ásványi eredetű hibrid kompozitot létrehozva.

A létrehozott anyagminták morfológiai tulajdonságait elektronmikroszkópiával, termikus tulajdonságait dinamikus mechanikai analízissel (DMA), mechanikai paramétereit pedig szakítóvizsgálattal, illetve keménységméréssel célom minősíteni.

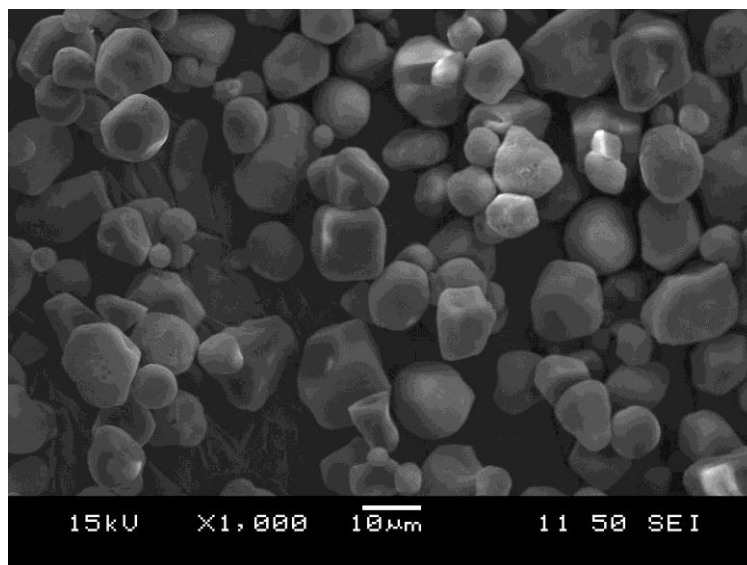
3. A kísérletek során alkalmazott anyagok, berendezések

Ebben a fejezetben ismertetem a kutatásaim során alkalmazott anyagokat, berendezéseket, valamint az alapanyagok előkészítéséhez és vizsgálataihoz felhasznált technológiákat, eljárásokat.

3.1. Kísérleti anyagok

3.1.1. Keményítő

A kutatási munka során mátrixanyagként a Brenntag Hungária Kereskedelmi Kft. által forgalomba hozott, HUNGRAMID F Meritena 100 típusú, natív kukoricakeményítő port alkalmaztam, amelyet a termelő a kukorica nedvesúti feldolgozásán keresztül állít elő. Alapvetően élelmiszeripari alapanyagként alkalmazzák, ennek megfelelően emberi fogyasztásra alkalmas. Állaga szerint fehér, homogén, finom por. Nedvességtartalmát tekintve a gyártó garantálja, hogy nem haladja meg a 14%-ot. A keményítő szemcsékről készült elektronmikroszkópos felvételt a 11. ábra mutatja.



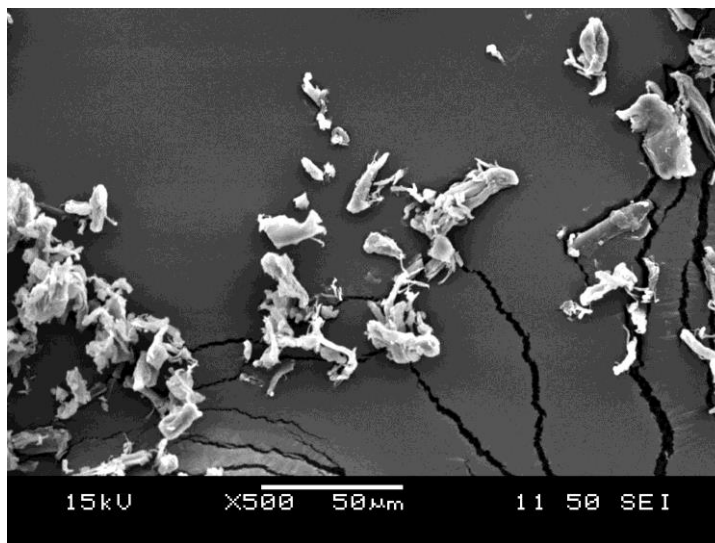
11. ábra: A HUNGRAMID F Meritena 100 típusú keményítőről készült SEM felvétel

3.1.2. Cellulóz

Az alábbiakban ismertetem a kutatásaim során a felhasznált különböző típusú cellulózrostokat, amelyeket a termoplasztikus keményítő erősítőanyagaként alkalmaztam. Céлом annak vizsgálata volt, hogy az eltérő típusok milyen hatást fejtenek ki az előállított biokompozitra.

JRS Arbocel® UFC-100, ultrafinom cellulóz (UFC-100)

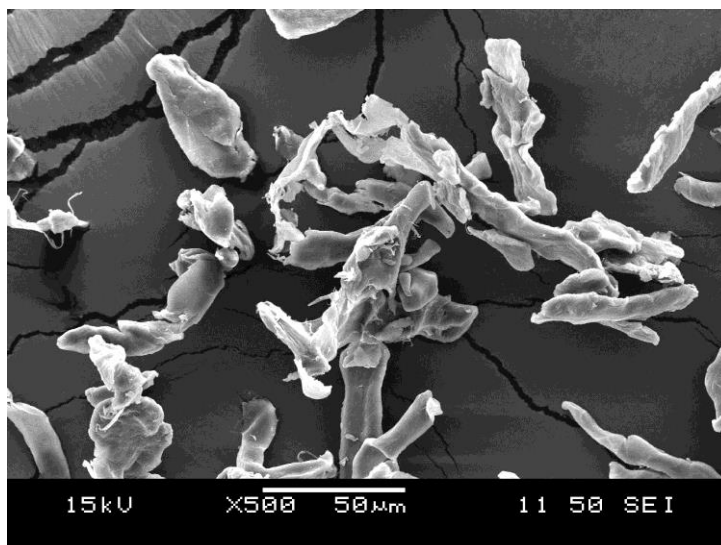
A németországi JRS GmbH által előállított Arbocel UFC-100 egy ultrafinom, fehér színű cellulózpor. A por vízben nem oldható, de részlegesen diszpergálható. Az UFC-100 típus egy 99,5%-os tisztaságú cellulóz, amely a 12. ábrán is látható módon alapvetően statisztikus geometriával bír, az egyes rostok méretszórása nagynak mondható. A gyártó által biztosított információk a részecskék átlagosan 2 µm átmérőjűek és 8 µm hosszúságúak. A por látszólagos sűrűsége 180-220 g/l.



12. ábra: SEM felvétel az Arbocel UFC-100 típusú cellulózzról

JRS Arbocel® B 600, cellulóz (B 600)

Szintén a németországi JRS GmbH állítja elő az Arbocel B 600 típusú, fehér színű cellulózport. A por vízben nem oldható, de részlegesen diszpergálható. Az B 600 típus egy 100%-os tisztaságú cellulóz, amely megközelítőleg 20 µm átmérőjű és 60 µm hosszúságú, rost-szerű részecskékből áll. Ahogy a 13. ábra nagyon jól szemlélteti, az egyes cellulózrostok mérete közel tízszerese annak, mint amit az UFC-100-as típusnál lehetett tapasztalni. A por látszólagos sűrűsége 160g/l.



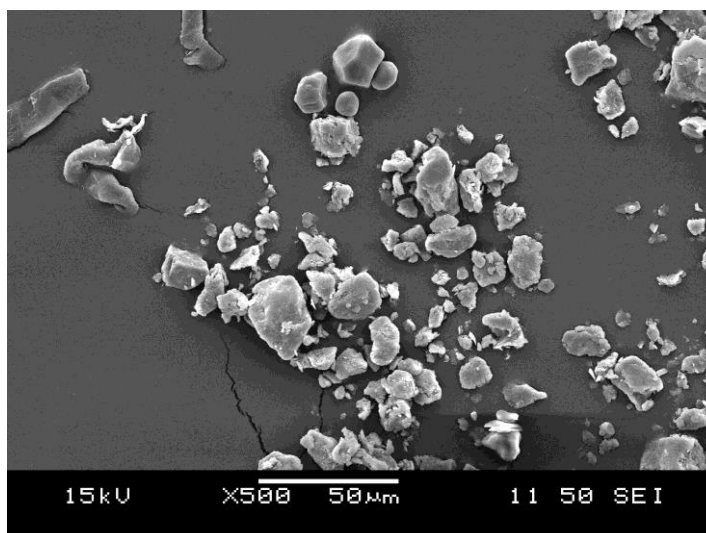
13. ábra: SEM felvétel az Arbocel B 600 típusú cellulóizról

JRS Arbocel® NANO MF 40-7, diszpergált nanocellulóz (MF 40-7)

Az Arbocel MF 40-10 egy ultrafinom, fehér színű nanocellulóz vízben eloszlatva. Adott esetben 93 tömegegységnyi vízben diszpergáltak 7 tömegegységnyi cellulózport. Az eloszlatott részecskék átlagos mérete 4,5 μm . Sajátosságából adódóan, miszerint a gyártó eleve diszpergált állapotban forgalmazza, a nanocellulóz részecskékről elektronmikroszkópos képet nem tudtam készíteni.

3.1.3. Rétegszilikát

A cellulóz, mint erősítőanyag alkalmazása mellett kísérleti jelleggel megvizsgáltam a keményítő alapú kompozit, ásványi anyaggal történő erősítését is, ezáltal hibrid kompozitot létrehozva. Az alkalmazott réteges szerkezetű szilikát a BYK által forgalomba hozott, CLOISITE 116 típusú Na-bentonit. A részecskék átlagos mérete a 15 μm -t nem haladja meg. A por állagú, nagy fajlagos felülettel bíró nanoméretű erősítőanyagot a BME Vegyészmérnöki Kar biztosította számomra. A bentonitot felületkezeletlen állapotban alkalmaztam. A kompozitok előállításakor lágyítóként felhasznált víz a rétegek közé adszorbeálva, azok távolságát megnöveli, így a keményítővel való összeférhetősége is javul, ezáltal a szerkezetben bentonit aggregátumok remélhetőleg nem maradnak vissza. Egy a bentonit porról készült elektronmikroszkópos felvétel a 14. ábrán látható.



14. ábra: SEM felvétel a kísérletekhez használt bentonitról

3.1.4. Lágyítószerkek

A kompozitok előállítása során két különböző folyadékot alkalmaztam párhuzamosan lágyítószerként: desztillált vizet, amelyet a Szerves Kémia és Technológia Tanszék biztosított valamint a Csepp Bt. által forgalomba hozott 99,5%-os tisztaságú glicerint.

3.2. Az kísérletek során előállított alapreceptek

Vizsgálataim során állandó alapösszetételhez (keményítő + víz + glicerín) adagoltam eltérő típusú, illetve mennyiségű cellulózrostokat, illetve rétegszilikátot. A különböző erősítő fázisok hatásának elemzésével kapcsolatos kísérleteim során előállított alapanyagok receptjeiről összefoglaló tájékoztatást ad az 1. táblázat.

Minta jelölése	Keményítő [m%]	Glicerín [m%]	Desztillált víz [m%]	Cellulóz [m%]	Bentonit [m%]	Cellulóz típusa	Alapanyag előkezelése
R-NATUR	50	20	30	-	-	-	szárítás
R-B600	50	20	30	11	-	B 600	szárítás
R-UFC100	50	20	30	11	-	UFC-100	szárítás
R-MF40-7	50	0	0 (46,55)	50 (3,5)	-	MF40-7	szárítás
K-UFC100_10	50	20	30	11	-	UFC-100	kondicionálás
K-B600_5	50	20	30	5,25	-	B 600	kondicionálás
K-B600_10	50	20	30	11	-	B 600	kondicionálás
K-B600_15	50	20	30	17,7	-	B 600	kondicionálás
K-BENT_2	50	20	30	11	2,05	B 600	kondicionálás
K-BENT_4	50	20	30	11	4,2	B 600	kondicionálás
K-BENT_6	50	20	30	11	6,4	B 600	kondicionálás

1. táblázat: A kísérletek során alkalmazott keverékek azonosítása és összetétele

3.3. Kísérleti berendezések, alkalmazott eljárások

Szárítás

Egyes receptek esetén, az előkísérletek során a belső keverővel történő feldolgozás előtt, az alapanyagokat 10 órán keresztül 85°C-on szárítottam. A szárítást KDCL típusú szárítószekrényben végeztem.

Kondicionálás

Az anyagok kondicionálását egy Climacell típusú klímasekrényben hajtottam végre. Egyes receptek esetén a belső keverést megelőzően kondicionáltam az alapanyagokat. Ennek funkciója hasonlóan a szárításhoz az volt, hogy a levegő véletlenszerűen változó páratartalma, ebből adódóan a keményítő és a cellulóz által felvett nedvesség ne befolyásolja az előállítandó kompozit összetételét.

Mindemellett a mechanikai minősítő vizsgálatok előtt a kísérlethez használt próbatesteket is kondicionálásnak vetettem alá. Ez többek között a mérési eredmények

összehasonlíthatóságának szempontjából volt szükséges, mivel a termoplasztikus keményítő tulajdonságai a nedvességtartalom függvényében jelentős eltérést mutathatnak.

A klímakamra beállítása során igyekeztem a paramétereket úgy megadni, hogy azok a laborkörülményekhez közeli értékek legyenek. Ennek szellemében minden esetben 25°C-os hőmérsékletet, valamint 50%-os páratartalmat állítottam be. Az anyagminták kondicionálása 5, illetve 24 órán keresztül zajlott.

Belső keverés

A kísérleti anyagok feldolgozását egy 300 cm³-es kamrával felszerelt Brabender Plastic-Corder típusú belső keverővel végeztem. A zárt térben történő keverést a 2. táblázatban megadott paraméterek beállítása mellett hajtottam végre.

Keverési paraméter	Kiinduló állapot	Befejezési állapot
Keverő fordulatszám [1/perc]	20	40
1. kamrarész hőmérséklete [°C]	90	110
2. kamrarész hőmérséklete [°C]	85	105
3. kamrarész hőmérséklete [°C]	90	110

2. táblázat: A belső keverő használata során beállított paraméterek

Hengerszékkel történő keverés

A belső keverőben előzetesen előállított kompozit alapanyagot hengerszékkel történő feldolgozásnak vettem alá. Ez alapvetően két funkciót szolgált: az immár termoplasztikussá vált keményítő alapú kompozit további homogenizálását a két henger eltérő fordulatszámán (frikció) keresztül, illetve azok síklappá történő formálását. A hengerszék beállításait a 3. táblázat tartalmazza.

Hengerlési paraméter	Érték
Hengerlés időtartama [perc]	10
Külső henger fordulatszám [1/perc]	17
Belső henger fordulatszám [1/perc]	15
Első henger 1. zóna hőmérséklete [°C]	60
Első henger 2. zóna hőmérséklete [°C]	58
Első henger 3. zóna hőmérséklete [°C]	60
Hátsó henger 1. zóna hőmérséklete [°C]	40
Hátsó henger 2. zóna hőmérséklete [°C]	38
Hátsó henger 3. zóna hőmérséklete [°C]	40

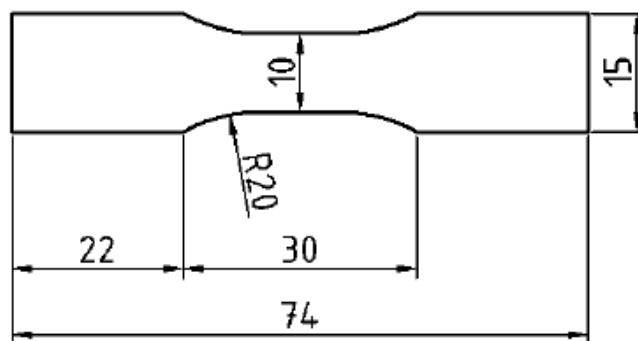
3. táblázat: A hengerek használata során beállított paraméterek

Préselés

A kísérleti anyagokból készült lapok felületi egyenetlenségeinek korrigálására utólagos préselést végeztem rajtuk. Ehhez egy Schwabentan Polystat 300S, valamint egy Collin Teach-Line Platen Press 200E típusú laborprést használtam. A préselést eleinte 30 másodpercen keresztül, 100 bar nyomás mellett, 80°C-on hajtottam végre, a későbbiekben ezeket az értékeket célszerűen módosítottam. Ennek okait a kapcsolódó fejezetben (ld. 4.5. fejezet) ismertetem.

Stancolás

A létrehozott lapokból golyós prés segítségével stancolással vágtam ki az MSZ EN ISO 8256-2000 szabványnak megfelelő (3. típusú) geometriájú, a 15. ábrán is látható szakító próbatesteket. A próbatestek vastagsága szándékosan nem szerepel az ábrán, mivel ez a paraméter az egyes anyagminták esetében 1,1-2 mm közt változó volt.



15. ábra: A kistancolt próbatest geometriai vázlata

Termogravimetria (TGA)

A keményítőt, valamint a különböző cellulózrost típusokat termogravimetriás mérésnek vettem alá a szobahőmérsékleten, laborkörülmények közt fennálló nedvességtartalmuk meghatározására. Ehhez egy a BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszékén megtalálható Perkin Elmer TGA 6 típusú mérőgépet alkalmaztam. A vizsgálat során szobahőmérsékletről 200°C-ra hevítettem a mintákat 10°C/perc felfűtési sebesség mellett, ez alatt mértem a tömegvesztést.

Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

Az előállított próbatestek töretfelületeit JEOL JSM 6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltam meg. Az anyagmintákat a töretfelületre gőzölögtetett aranyréteggel tettem elektronmikroszkópiára alkalmassá, egy szintén JEOL gyártmányú, JPC-1200 típusú, erre a célra szolgáló berendezéssel.

Keménységmérés

Az anyagmintákon Zwick/Roell típusú mérőeszközzel Shore D skála szerinti keménységmérést végeztem. Mivel a lapok önmagukban nem voltak elég vastagok a hiteles mérés megvalósításához, ezért több réteget helyeztem a szűrőszerszám alá.

Szakítóvizsgálat

Az előállított anyagmintákból stancolással kivágott próbatestek szilárdsági paramétereit szakítóvizsgálattal minősítettem. A méréseket egy Zwick Z020 típusú univerzális, számítógéppel vezérelt szakítógépen hajtottam végre. A szakítást 5 mm/perc húzási sebességgel, 30 mm befogási hossz mellett végeztem el.

Dinamikus mechanikai analízis

Egyes előállított anyagmintákon termikus dinamikai vizsgálatot végeztem. Ehhez egy DMA Q800 típusú analizátort használtam. A 10 mm széles, 60 mm hosszú próbatesteket kétoldali (ún. dual cantilever) befogás mellett, 35 mm-es alátámasztási távolságot alkalmazva hárompontos hajlításnak vettem alá. A vizsgálat során beállított mérési frekvencia 1 Hz, az amplitúdó a próbatest 0,02 %-os deformációjának felelt meg. A vizsgált tartomány 0 és 120°C közé esett.

4. Kísérleti terv és eredmények

Ebben a fejezetben az előzőekben ismertetett anyagokból, vagyis keményítőből, cellulózból, valamint rétegszilikátból történő természetes kompozitok előállításának menetét ismertetem. Ezt követően bemutatom a létrehozott anyagmintákon elvégzett morfológiai és mechanikai vizsgálatok eredményeit.

4.1. Kísérleti terv

Kutatásom hosszú távú célja egy olyan termoplasztikus keményítő alapú kompozit kifejlesztése, amely mechanikai, fizikai és kémiai tulajdonságai alapján alkalmas lehet a hétköznapi alkalmazásra. Ehhez mindenképp először a megfelelő alapanyagokat, illetve azok összetételi arányát kell megtalálni. Ezt követően egy folyamatos gyártástechnológiai megoldás kifejlesztése a cél. Jelen dolgozat ennek a kutatási projektnek a kezdeti fázisát ismerteti, amelyben az elsődleges feladat a termoplasztikus keményítőhöz leginkább megfelelő természetes erősítőanyag kiválasztása, reprodukálható anyagminták létrehozásával.

Mivel az ilyen típusú kísérletekhez az egyes anyagmintákból viszonylag kis mennyiségre van szükség, így az extruderrel történő feldolgozás helyett egy Brabender gyúrókamrát (belső keverőt) alkalmaztam. Ennek nagy előnye, hogy zárt térben, adott térfogatú anyag nyírással történő feldolgozását teszi lehetővé fűtött kamrában. A belső keverőben létrehozott termoplasztikus keményítő alapú kompozit anyagokat hengerszék segítségével formáltam lemezzé. Ezeket a lapokat utólagosan préselve már olyan felületi minőségű darabokat tudtam létrehozni, amelyeken releváns, reprodukálható vizsgálatokat tudtam végrehajtani.

Kísérleteim során első lépésként referencia anyagokat hoztam létre, elsősorban a Gönczi Ákos diplomamunkájában leírtakra [13] támaszkodva. Felhasználtam a tapasztalatokat, amelyeket kutatási munkája során szerzett, illetve igyekeztem mind a feldolgozási technológiát, mind pedig a receptet tovább tökéletesíteni. Ezen túlmenően kísérleti jelleggel ásványi eredetű, nanoméretű erősítőanyag alkalmazhatóságát is vizsgáltam.

Az előállított anyagminták morfológiáját elektronmikroszkópos felvételek segítségével, termikus tulajdonságaikat DMA vizsgálatokkal elemeztem. Az anyagok mechanikai tulajdonságait keménységmérések és szakítóvizsgálatok eredményein keresztül értékeltem ki.

4.2. Referencia minták létrehozása

Első lépésként olyan referencia anyagokat hoztam létre, amelyek a későbbi kísérletek során előállított lapok tulajdonságainak vizsgálatakor viszonyítási alapként szolgálhatnak. A referenciaként szolgáló minták összetételét a 4. táblázat tartalmazza.

Minta jelölése	Keményítő [m%]	Glicerín [m%]	Desztillált víz [m%]	Cellulóz [m%]	Cellulóz típusa	Alapanyag előkezelése
R-B600	50	20	30	11	B 600	szárítás
R-UFC100	50	20	30	11	UFC-100	szárítás
R-MF40-7	50	0	0 (46,5)	50 (3,5)	MF40-7	szárítás
R-NATUR	50	20	30	-	-	szárítás

4. táblázat: Az egyes minták összetétele

Mind a keményítő, mind pedig a cellulóz nedvességtartalmát jelentős mértékben befolyásolja azok tárolási környezete. A reprodukálhatóság tekintetében nem megengedhető, hogy az egyes minták elkészítésekor az alapanyagok nedvességtartalma a labor páratartalmának függvényében változzon, ez ugyanis jelentős mértékben befolyásolhatja azok fizikai és mechanikai tulajdonságait. Ennek a tényezőnek más polimerek esetében is különös figyelmet szentelnek. Tekintve, hogy termoplasztikus keményítő esetében a víz, mint lágyítószer, és mint a gyártástechnológia elengedhetetlen összetevője a recept részét képezi, itt fokozott körültekintéssel kell eljárni. Ebből kifolyólag első lépésként a minták elkészítése előtt a keményítő port és a cellulózrostokat 10 órán keresztül történő, 85°C-os szárításnak vetettem alá (ez alól természetesen kivételt képez, az eleve vízben diszpergált MF 40-7 típusú nanocellulóz).

A gyúrókamrával történő keverést megelőzően a kiszárított cellulózt, valamint a lágyítószereket előzetesen kézzel összekevertem. Megfigyeltem, hogy a keverés megszakítását követően a cellulóz fázis rövid időn belül szeparálódik a lágyítóktól. Ezt elkerülendő az előkevert elegyet rögtön beletöltöttem a már 90°C-ra felfűtött gyúrókamrába, amelynek keverőszárait ekkor 20 1/perc fordulatszámra állítottam be. A keverésnek ebben a szakaszában a magasabb hőmérsékletet kerülni kellett, nehogy az elegyben viszonylag nagy mennyiségben megtalálható víz a kamra falához érve azonnal elforrjon. Miután (kb. 2 perc alatt) a kamra kiegyenlítette azt a hőmérsékletet, amelyet a szobahőmérsékletű anyag

betöltése miatt elvesztett, a hőmérséklet szabályzókat 110°C-ra, a fordulatszámot pedig 40 1/percre növeltem. A felfűtés 4-5 perces időtartama alatt fokozatosan beadagoltam a keményítőt is. A hangsúly a fokozatosságon van, ugyanis túl nagy mennyiségű száraz por hirtelen betöltése esetén a keveredés nem tökéletes, a rendszerben lokálisan nagy mennyiségű keményítőpor gyűlhet fel, amely nem jut elegendő lágyítóhoz, így termoplasztikus keményítővé sem tud átalakulni. A termoplasztikus keményítővé történő átalakuláshoz szükséges nyíró igénybevétel azt követően kezd terhelni az anyagot, miután a kamra teljes térfogatában megtelt. Szabad szemmel megfigyeltem, amint a kezdetben fehér színű elegy sárgás (bézs), tésztaszerű, rugalmas anyaggá alakult át. Ez a 110°C-os hőmérséklet elérését, és a kamra teljes megtöltését követően nagyjából 2 perc alatt történt meg. Mivel a rendszer hőmérséklete meghaladja a víz 100°C-os forráspontját, ezért nem meglepő módon a folyamat lejátszódása közben jelentős gőzképződést, esetenként forrást tapasztaltam. Ez a jelenség, bár segíti az átalakulási folyamatot [13], fokozott odafigyelést igényel. A keverés végeztével a gyúrókamrából az anyagot a lehető leggyorsabban el kell távolítani, a nyírás megszűnésével ugyanis rövid időn belül megszilárdul. Többek közt ebből adódik, hogy a hengerszékkal történő további feldolgozást azonnal meg kell kezdeni. A belső keverőből kinyert különböző típusú cellulózzal erősített anyagok bár rugalmasságilag érezhetően eltérőek voltak, de eddig a pontig a technológia tekintetében nem mutattak számottevő különbséget.

A hengerszékkal történő további feldolgozás esetében az egyes minták viselkedése már jelentős eltérést mutatott. Ahogy már a 3. táblázatban ismertettem, a hengereket 60°C-ra, illetve 40°C-ra fűtöttem, azok fordulatszáma 17 és 15 1/perc volt (tehát a frikció értéke 1,113). Az elvárásoknak megfelelően a frikció és a hőmérséklet hatására ismét kilágyuló kompozitok a nagyobb hőmérsékletű, valamint nagyobb fordulatszámú hengerre tapadtak fel. A homogenizáció befejeztével frikció nélküli, további hengereléssel egyenletesítettem a létrehozott lap felületét. Ahogy megtapasztaltam, ilyen viszonyok mellett a feldolgozás befejeztével a lap eltávolítása nem megoldható, ugyanis az anyag - annak ragacsosságából adódóan - a hengerhez tapad, húzás hatására szétszakadozik. Megoldást minden esetben a henger 35°C-ra hűtése jelentett. Az így eltávolított, 300 x 400 mm felületű lapok két oldala eltérő felületi minőséget mutatott. Míg a hengerhez tapadt felület sima, és egyenletes volt, addig a külső felülete bár sima volt, lokális felületi egyenlőtlenségek jelentek rajta.

Az R-B600 jelzésű anyagminta már a belső keverőből eltávolítva is érezhetően lágy és rugalmas volt. Ennek az anyagnak a hengerszékkal történő további keverése, illetve lappá formálása probléma mentesen végbement. Jó minőségű, homogén, egyenletes mintadarabot sikerült létrehoznom.

Az R-UFC100-as anyag sokkal merevebb volt, ami kétség kívül az előzőtől eltérő típusú cellulózrostnak tudható be. Ennek a hengerszéssel történő feldolgozása sikertelen volt, ugyanis a gép nem tudott elegendő nyomatékot leadni ahhoz, hogy az anyagot lappá formálja, ennek következtében automatikusan leállt. Mire az anyagmintát a hengerek közül eltávolítottam, az teljesen lehült, és a korábbinál is merevebb, ráadásul ridegebb viselkedést is mutatott (16. ábra). Ebből adódóan további feldolgozásra alkalmatlanná vált.



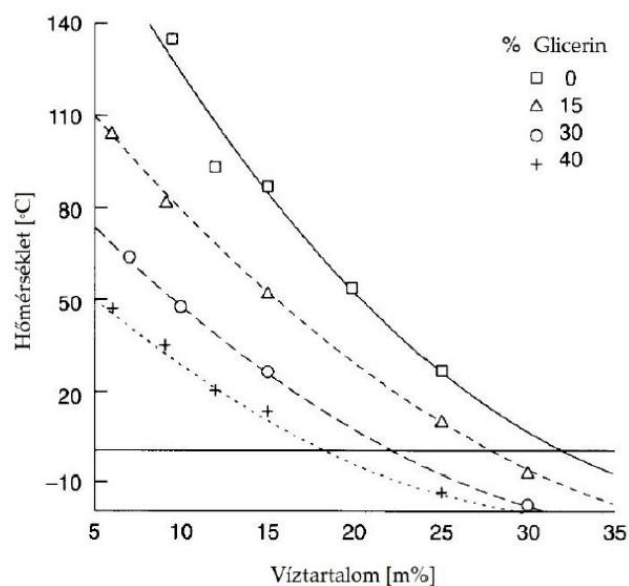
16. ábra: Az UFC-100 típusú cellulózzal erősített kompozit lap

Az MF40-7 típusú nanocellulózzal erősített kompozit esetében az egyik feltűnő jelenség a belső keverőből való meglehetősen alacsony anyagkihozatal, a másik, az anyag nagy szárazsága, ridegsége volt. Ez nem is meglepő, mivel a cellulóz nagy mennyiségű vízben történt diszpergálásából adódóan ennél a mintánál a glicerint, mint lágyítószer használatát mellőztem. A rendszerben a nedvesítést így kizárólag a víz biztosította, amelynek jelentős része a belső keverőben történő feldolgozás során elforrt. Nyilvánvaló megoldást a glicerint alkalmazása jelenthetne, ám ezzel a megoldással az eleve nagyon alacsony (esetemben is mindössze 3,5 m%) tényleges tömegarányos cellulóztartalom még tovább csökkenne. A hengerszékes feldolgozás igaz gond nélkül megtörtént, de az előállított lap néhány nap alatt drasztikusan kiszáradt, vetemedett (17. ábra) és már kisebb terhelés hatására (kézbe véve) darabokra tört.



17. ábra: Az MF40-07 típusú cellulózzal erősített kompozit lap

A tapasztalt eredményt összevetve a 18. ábrával látható, hogy az elridegedés elsődleges oka a glicerín hiánya mellett a technológia során bekövetkező vízvesztésből adódó, viszonylag magas üvegesedési hőmérséklet (T_g).



18. ábra: Keményítóből készült műanyag üvegesedési hőmérséklete az összetétel függvényében [29]

A fent ismertetett okokból kifolyólag beláttam, hogy kísérleteimhez az MF40-7 típusú nanocellulóz nem alkalmas, így az ezzel kapcsolatos kutatásokat a továbbiakban felfüggesztettem.

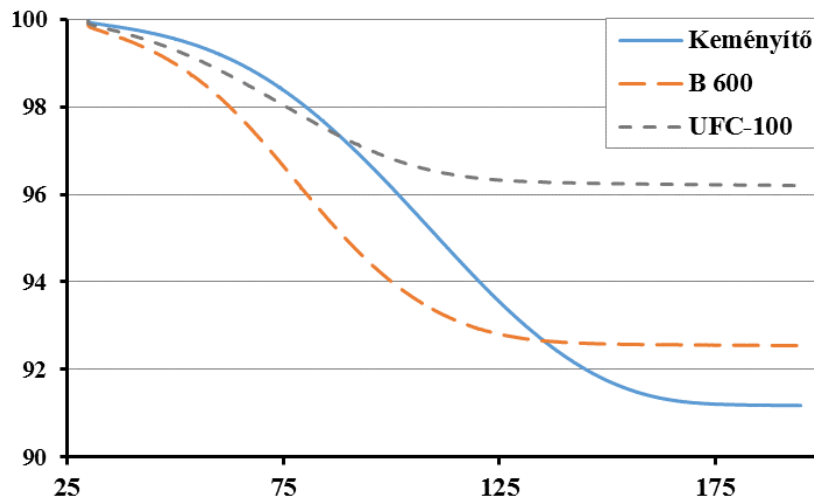
Megpróbálkoztam ezen kívül egy olyan összetétel létrehozásával, amelyben a lágyító és a keményítőtartalom azonos a cellulózzal erősített anyagmintákénál alkalmazottakkal, azonban ezúttal cellulóz hozzáadása nélkül (R-NATUR). Ilyen formában termoplasztikus keményítőt nem sikerült létrehozni, ugyanis az összetevőket kézileg előkeverve egy „nem newton-i” viselkedést mutató, dilatáns folyadék jött létre, amelyben a részecskék közti súrlódási tényező drasztikusan függött a folyadékrészecskék közt fellépő nyíró igénybevételtől. Hétköznapi nyelven megfogalmazva az anyag az előkeverésre használt edényben folyadékként viselkedett mindaddig, amíg külső mechanikai igénybevétel nem érte. Az edényt mozgatva az anyag „löttyögött”, de ha egy keverőpálcát belerakni nem (vagy csak nagyon óvatosan) lehetett, ellenkező esetben ugyanis azonnal megszilárdult. A kézzel történő további keverés ilyen módon kivitelezhetetlenné vált. Ebből következően a keverőgépbe sem volt célszerű beadagolni, mivel ez jó eséllyel a gép károsodásához (töréséhez) vezetett volna. Ez arra enged következtetni, hogy van az a maximális lágyító mennyiség, amit a keményítő képes felvenni, mielőtt ezt a „nem newton-i” állapotot felvenné. Ez azt mutatja, hogy a cellulóz jelentős mennyiségű folyadékot köt meg, mivel annak jelenlétében a kézileg előkevert összetétel nem folyékony, de inkább az élelmiszerboltokban kapható tehéntúró állagához hasonlítható.

Az eddigi kísérletek során arra a következtetésre jutottam, hogy a különböző cellulózrostok típusuktól függően eltérő nedvességfelvétellel bírnak, ami a feldolgozást is jelentősen befolyásolhatja. Ezt bizonyítja az is, hogy az UFC-100-as cellulózzal erősített kompozitok receptje megegyezett a Gönczi Ákos kutatásaiban [13] sikeresen, gond nélkül előállított anyagokéval – és a B 600-as esetében is nagyon hasonló volt –, a technológiában pedig mindössze annyi eltérés volt, hogy vele ellentétben én nem csak a keményítőt, de a cellulózt is szárítottam feldolgozás előtt a kísérletek reprodukálhatóságának javítása céljából. Elméletem bizonyítása céljából mind a keményítő, mind pedig a különböző cellulózrostok nedvességtartalmát termogravimetriás vizsgálatok segítségével ellenőriztem.

4.3. Nedvességtartalom vizsgálata

Az alapanyagok laborkörülmények közt ($\sim 23^{\circ}\text{C}$ hőmérséklet, $\sim 43\%$ páratartalom) fennálló nedvességtartalmát termogravimetriás (TGA) mérésekkel ellenőriztem. A vizsgálathoz a por állagú anyagokat használtam, amelyek a mérést megelőzően semmilyen előkezelésen nem estek át. A mérés eredményeit a 19. ábra szemlélteti. Megfigyelhető, hogy a legnagyobb nedvességtartalma a keményítőnek van, amely 9 m% vizet tartalmaz. Ehhez

hasznló értéket mutatott a B 600-as cellulóz is. Kiemelendő, hogy az UFC-100 jelzésű cellulózrostok ennél lényegesen kevesebb, mindössze 4 m% vizet tartalmaznak.



19. ábra: A termogravimetriás (TGA) mérések során felvett görbék

A tapasztalatokat levonva a továbbiakban nem szárítottam az alapanyagot. De mivel a technológiát továbbra is reprodukálható módon szerettem volna elvégezni, ezért helyette az anyagok nedvességtartalmát más módon szabályoztam: kondicionálással. A kondicionálást klímaszekrényben végeztem a feldolgozást megelőzően 5 órán keresztül. A paraméterek megadásakor igyekeztem a környezetihez hasonló értéket felvenni annak érdekében, hogy az anyagtulajdonságokat (ellentétben a korábbi szárítással) lehetőleg ne változtassam meg. Ezt szem előtt tartva 25°C-os hőmérsékletet és 50%-os relatív páratartalmat állítottam be.

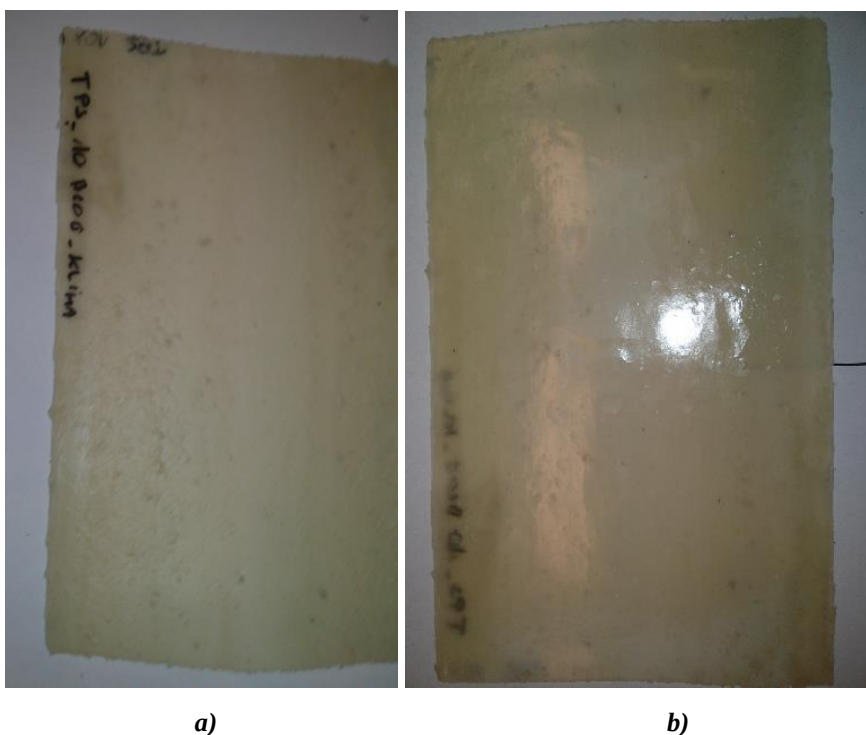
4.4. Biokompozit előállítása kondicionált alapanyagból

Az előző fejezet tanulságait levonva megismételtem az R-B600-as, valamint az R-UFC100-as minták előállítását, ezúttal nem szárított, hanem kondicionált alapanyagból. Az így feldolgozott biokompozitok összetételét és jelölését az 5. táblázat tartalmazza.

Minta jelölése	Keményítő [m%]	Glicerín [m%]	Desztillált víz [m%]	Cellulóz [m%]	Cellulóz típusa	Alapanyag előkezelése
K-UFC100_10	50	20	30	11	UFC-100	kondicionálás
K-B600_5	50	20	30	5,25	B 600	kondicionálás
K-B600_10	50	20	30	11	B 600	kondicionálás
K-B600_15	50	20	30	17,7	B 600	kondicionálás

5. táblázat: A kondicionált alapanyagból előállított biokompozitok összetétele

Az előállítás folyamata hasonló volt a 4.2 fejezetben leírtakéhoz, azzal a különbséggel, hogy ezúttal mindkét cellulóz típus alkalmazása esetén probléma mentesen sikerült létrehoznom a kompozit lapokat. Első megközelítésben ezúttal is 10 m% cellulózzal töltöttem a rendszert. A feldolgozás során sem a keverőkamra, sem pedig a hengerszék alkalmazása közben nem tapasztaltam fennakadást. A lapok eltávolítása a hengerről gond nélkül megoldható volt. Amit még ezeknél a mintáknál sem sikerült tökéletesen kivitelezni, hogy míg a lapok hengerhez tapadt oldala sima és fényes lett, addig a külső felületükön a 20. ábrán látható módon továbbra is lokális egyenlőtlenségeket figyeltem meg.

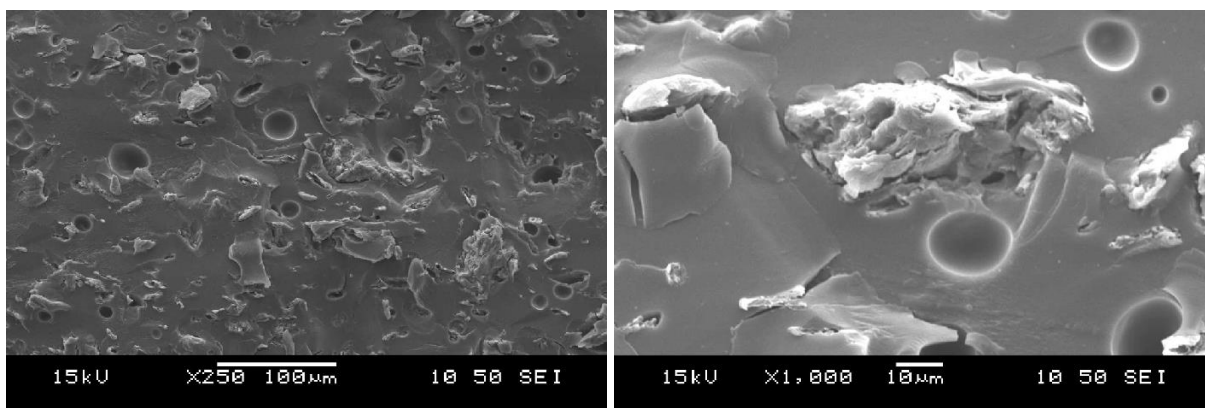


20. ábra: A K-B600_10-es mintalap érdes (a) és sima (b) felülete

A mintákból próbatesteket vágtam ki, amelyeken töretfelületet létrehozva pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltam meg azokat. A töretfelületek létrehozásához a mintadarabokat folyékony nitrogénben lehűtöttem, majd két fogó segítségével ridegen eltörtem. Számos felvételt készítettem, amelyek alapján fontos következtetéseket vontam le mind a technológiának, mind pedig az erősítőanyagoknak a kompozit morfológiájára gyakorolt hatásáról. A vizsgálat során 100-5000x-es tartományban különböző nagyításokat használtam, hogy a rendszer makroszerkezetét, valamint a finomabb részleteket is alaposan kielemezhessem.

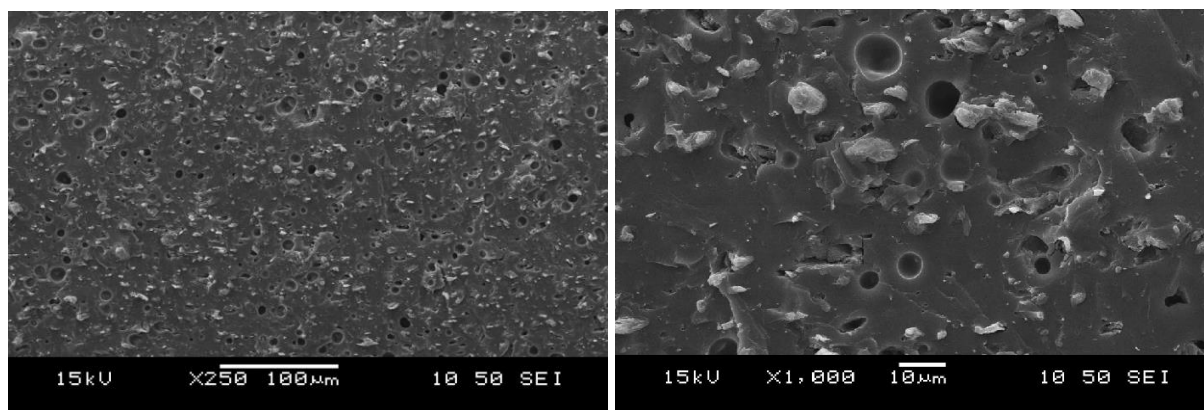
A felvételek alapján általánosságban elmondható, hogy a keményítő feltárása sikeres volt, átalakulatlan zárványokat a töretfelületen nem találtam. Amennyiben mégis lettek volna, úgy azok feltételezhetően hibahelyként szolgáltak volna a kompozit rendszerben, így a törés is onnan indult volna ki. Pozitív tapasztalat továbbá, hogy a bekevert cellulózrostok egyenletesen oszlottak el az anyagban, a kísérletek ilyen szempontból tehát sikeresnek tekinthetőek. Hátrány viszont, hogy a feldolgozási technológia során az anyagba jelentős mennyiségű légbuborék kerül. A problémával már Gönczi Ákos [13] is találkozott, ő ezeknek a keletkezését a hengerszékes, frikcióval történő gyúrásnak tulajdonítja. Ezeknek a kiküszöbölése mindenképp szükségszerű, ugyanis ilyen formában bár csökkentik az anyag sűrűségét (ami akár előny is lehet), de hibahelyként szolgálva valószínűleg rontják a mechanikai tulajdonságokat.

A K-B600_10 jelzésű mintáról készült felvételeken (21. ábra) jól látszik, hogy a rendszeren belül a cellulóz eloszlása egyenletes. Az átlagosan 10-50 μm hosszúságú cellulózrostokon kívül a töretfelületen 5-20 μm átmérőjű légbuborékokat lehet felfedezni.



21. ábra: Különböző nagyítású SEM felvételek a B 600 típusú cellulózrostokkal erősített biokompozitról

A K-UFC100_10 jelzésű minta esetében (22. ábra) a cellulózrostok eltérő típusukból adódóan tized akkorák, mint a korábbiak. Ami figyelemre méltó, hogy ezzel párhuzamosan a légbuborékok mérete is sokkal kisebb, a számuk viszont megnőtt. Ezek szerint az adagolt cellulózrost típusán keresztül a biokompozit anyagának szerkezete is befolyásolja a létrejövő légbuborékok számát és méretét, nem csak a gyártási technológia.



22. ábra: Különböző nagyítású SEM felvételek az UFC100 típusú cellulózrostokkal erősített biokompozitról

A 10 m% cellulózzal töltött lapok sikeres előállítását követően más erősítőanyag tartalommal is próbálkoztam. Ennek megfelelően a B 600-as típusú cellulózból készítettem 5 m%, valamint 15 m% tartalmú anyagmintákat is. Hasonlóan az előzőekhez, az előállítás ezúttal is probléma mentesen sikerült.

Összegzésként elmondható, hogy a klímasekrény alkalmazásával a gyártástechnológia stabilizálása sikeres volt. Az egyes lapokból továbbiakat készítve azok is hasonló tulajdonságokat mutattak, így a reprodukálhatóságot megoldottam. Ami ezen a ponton még problémát jelentett, az az egyenetlen felület, valamint a kompozit rendszer által tartalmazott légbuborékok jelenléte.

4.5. Préselés hatása a biokompozitok lemezekre

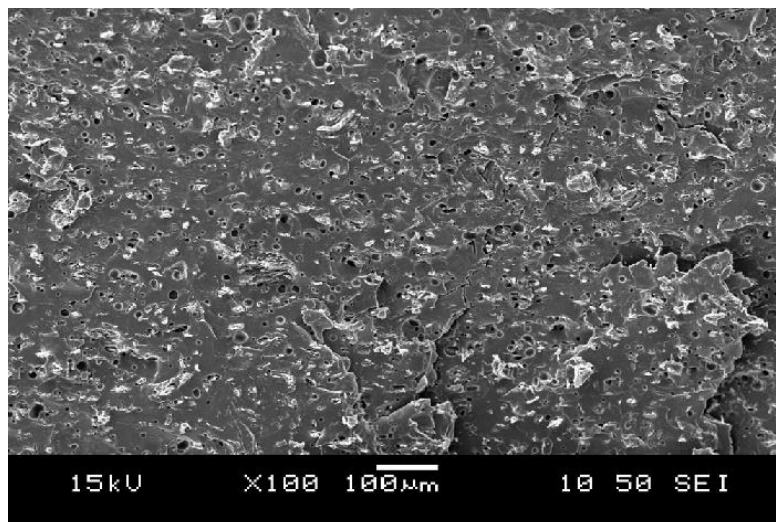
A felület egyenletesebbé tételének legkézenfekvőbb megoldását a préselés jelentette. A préselést először egy Schwabentan Polystat 300S típusú gépen, 80°C-ra fűtött lapok közt végeztem 100 bar nyomással, 30 másodpercen keresztül. Mivel a kompozit lemezek időközben jelentősen kiszáradtak, ezért fennállt a préselés során azok töredezésének veszélye.

Ezt elkerülendő préselés előtt magas páratartalom mellett klimatizáltam őket, így növelve azok nedvességtartalmát és ezzel együtt alakíthatóságát. Az eljárás sikeresnek mondható, a kifejtett nyomás hatására a lemezek felülete – bár nem tökéletesen –, de a kiinduló állapothoz képest sokkal egyenletesebb lett. Nem várt jelenséggént azonban a lapok felületének nagyjából negyedének, szemmel jól láthatóan megváltozott a szerkezete is. A 23. ábrán látható módon foltok jelentek meg a lemezeken, amelyeket leginkább ahhoz tudnám hasonlítani, amikor egy anyag átázik. Ezeken a foltokon a lapok áttetszővé váltak.



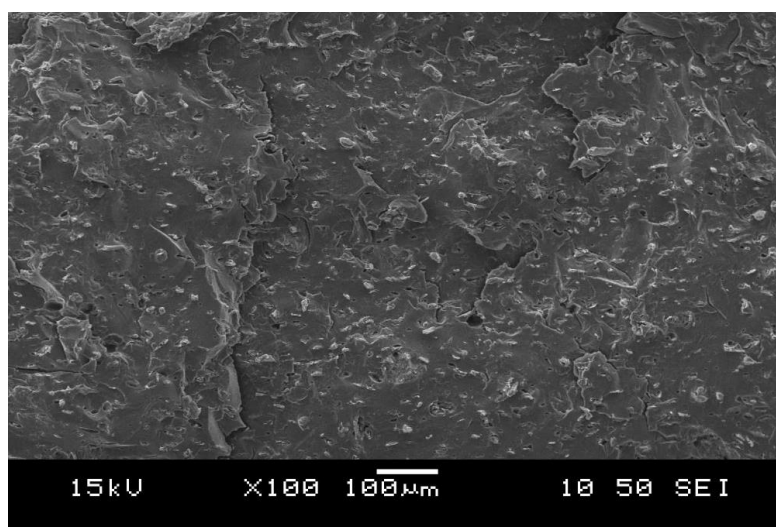
23. ábra: A préselés hatására megjelent elváltozások

Az elváltozás okáról/okairól számos feltételezésem volt, de hogy bizonyosságot nyerjek a préselt lapokról is SEM felvételeket készítettem. A préselt lemez elváltozatlan és elváltozott részéből is próbatesteket vágtam ki. A K-B600_10 jelzésű minta elváltozatlan anyagrészből kivágott darabon létrehozott töretfelületekről készült elektronmikroszkópos képek a 24. ábra mutatja. Észrevehető, hogy a préseletlen mintához képest a légbuborékok átmérője nagyjából a felére csökkent, számuk viszont megnőtt.



24. ábra: A préselt K-B600_10 jelzésű kompozit elváltozatlan részéről készült SEM felvétel préselést követően

Ennél jelentősebb megfigyelést tettem az elváltozott részről készült felvétel esetében, ahol jól látható, hogy a préselés hatására a légbuborékok kivétel nélkül elhagyták a kompozit rendszert (25. ábra). Ez magyarázatul szolgál a lap színének elváltozására, illetve az optikai tulajdonságok megváltozására. Valószínűsíthető, hogy az anyagban található számos buborék határfelülete a tér különböző irányába szórta a fényt, ebből adódhatott a lapok kezdeti matt színe. Ezek megszüntetésével az anyag jól láthatóan áttetszővé vált. Arra a kérdésre, hogy a lapoknak miért csak egy része változott meg ilyen módon a préselés során feltételezhetően a préselőlap egyenlőtlen hőmérséklet-eloszlása jelentheti a választ.



25. ábra: A préselt K-B600_10 jelzésű kompozit elváltozott részéről készült SEM felvétel préselést követően

Következésképp elmondható, hogy a préselés több szempontból is pozitív tapasztalatokat hozott. Az előző fejezetben felvetődő mindkét problémára megoldást jelentett. A felületi minőség javítása, és a légbuborékok megszüntetése is sikeres volt.

A későbbiekben célom volt megvizsgálni a légbuborékok megszűnésének hatását az anyag mechanikai tulajdonságaira. Ennek okán továbbiakban elkészült lapokat kettévágva, azokat eltérő paraméterekkel préseltem. A lap egyik felét minden esetben alacsonyabb hőmérsékleten (75°C) és rövidebb ideig (10 s), hogy a felületi egyenetlenségeket korrigálja, de a buborékokat ne szüntesse meg. A másik felét magasabb hőmérsékleten (105°C), és hosszabb ideig (180 s), valamint nagyobb nyomással (150 bar) préseltem a légbuborékok garantált eltűntetése érdekében. Mivel a kisebb, kettévágott lapok már befértek a lényegesebben pontosabb szabályzású Collin Teach-Line Platen Press 200E típusú présbe, ezért a továbbiakban ezt használtam.

4.6. Rétegszilikát erősítés alkalmazása

Kutatásom során kísérletet tettem olyan hibrid kompozitok előállítására, amelyeknél a természetes alapanyagok mellett megjelenik egy ásványi eredetű rétegszilikát is, mint erősítő fázis. Mivel elsődleges célom a gyártási technológia működőképességének vizsgálata volt, ezért első megközelítésben kis mennyiségű, csupán 4 m% bentonitot adagoltam a már jól bevált K-B600_10 jelzésű recepthoz. Ezt követően megvizsgáltam az ennél kisebb (2 m%) és nagyobb mennyiségű (6 m%) bentonit alkalmazásának hatását a kompozitra. A bentonittal töltött anyagminták összetételét a 6. táblázat tartalmazza.

Minta jelölése	Keményítő [m%]	Glicerín [m%]	Desztillált víz [m%]	Cellulóz [m%]	Bentonit [m%]	Cellulóz típusa	Alapanyag előkezelése
K-BENT_2	50	20	30	11	2,05	B 600	kondicionálás
K-BENT_4	50	20	30	11	4,2	B 600	kondicionálás
K-BENT_6	50	20	30	11	6,4	B 600	kondicionálás

6. táblázat: A rétegszilikáttal erősített kompozitok összetétele

Az előállítás során hasonlóan a többi anyaghoz, a felhasznált rétegszilikátot is kondicionáltam a 4.4 fejezetben ismertetett körülmények között. A bentonitot a kézíleg összekevert cellulóz és lágyítószer elegyéhez adtam hozzá még a gyúrókamrába történő

betöltés előtt. A hozzáadott rétegszilikát hatására a belső keverőből kinyert anyag az eddig megszokott bézs színtől eltérően ezúttal zöldes árnyalatot vett fel (26. ábra). Az anyag egységesen felvette ezt a színt, ami arra utal, hogy a bentonit egyenletesen eloszlott a rendszerben.



26. ábra: A belső keverőből kinyert, 4 m% bentonittal töltött anyag

A hengershékkal történő további feldolgozás folyamán különös jelenséget tapasztaltam. A hengerfelületen létrejövő kompozit réteg a palást mentén a szivárványhoz hasonló módon szabályosan elkülöníthető sávokban, a 27. ábrán látható módon eltérő árnyalatokat vett fel. Míg a lap két szélén a zöld szín dominált, addig a közepe visszatért a kezdeti, tésztához hasonló bézs árnyalatra.



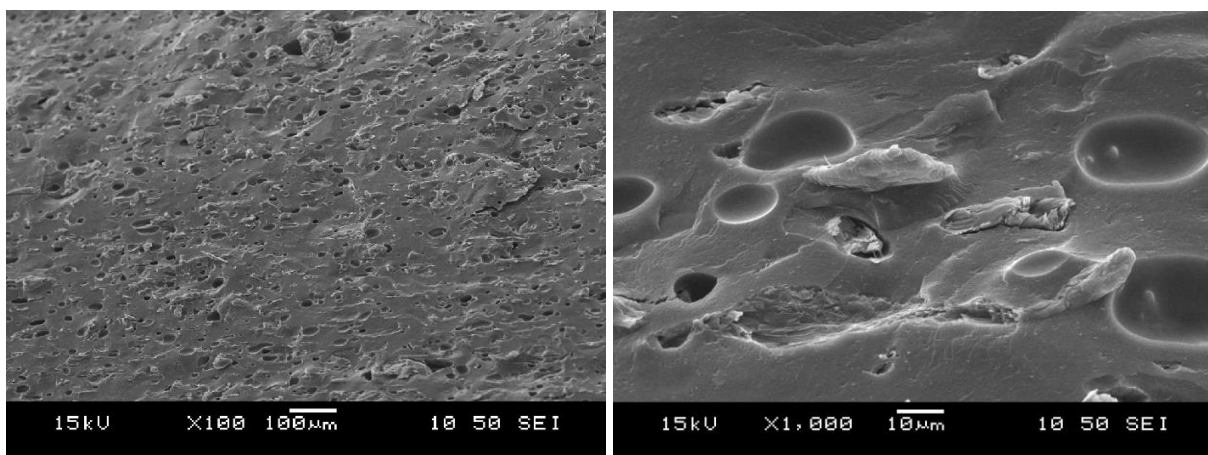
27. ábra: A hengershéken kialakult sávos szerkezet

A jelenség egyértelműen azt mutatja, hogy a rétegszilikát a hengerlés során szeparálódni próbált a kompozit lap szélei irányába. Ennek egyetlen logikus magyarázata a berendezés bizonyos korlátaira vezethető vissza. A henger három fűtött zónája közül ugyanis a középső minden esetben néhány (esetenként akár 10) fokkal magasabb hőmérsékletű a két oldalsónál. Valószínűsíthető, hogy a rétegszilikát a feldolgozás során az alacsonyabb hőmérsékletű tartományokban sűrűsödött fel.

A fennálló probléma megoldásaként megpróbálkoztam a középső zóna szándékos alulszabályozásával. Ennek megfelelően a továbbiakban a hengereknek csak a két szélső tartományát fűtöttem, a középső zónát szobahőmérsékletre állítottam be. Ilyen módon sikerült megoldani, hogy a két henger hőmérséklet-eloszlása nagyjából egyenletes legyen a feldolgozás során. A 4 m% tartalmú anyagminta újbóli előállítása ezzel az eljárással már sikeres volt, az előzőekben megfigyelhető sávosság ezúttal elmaradt, a bentonit eloszlása sikeresen megtörtént. Ezen felbátorodva elkészítettem a 2, illetve 6 m% rétegszilikáttal töltött hibrid-kompozit lapokat is. Említést érdemel, hogy a bentonit tartalom növelésének függvényében az anyagminták egyre merevebbek lettek, vélhetően a rétegszilikát által megkötött jelentős mennyiségű víz miatt.

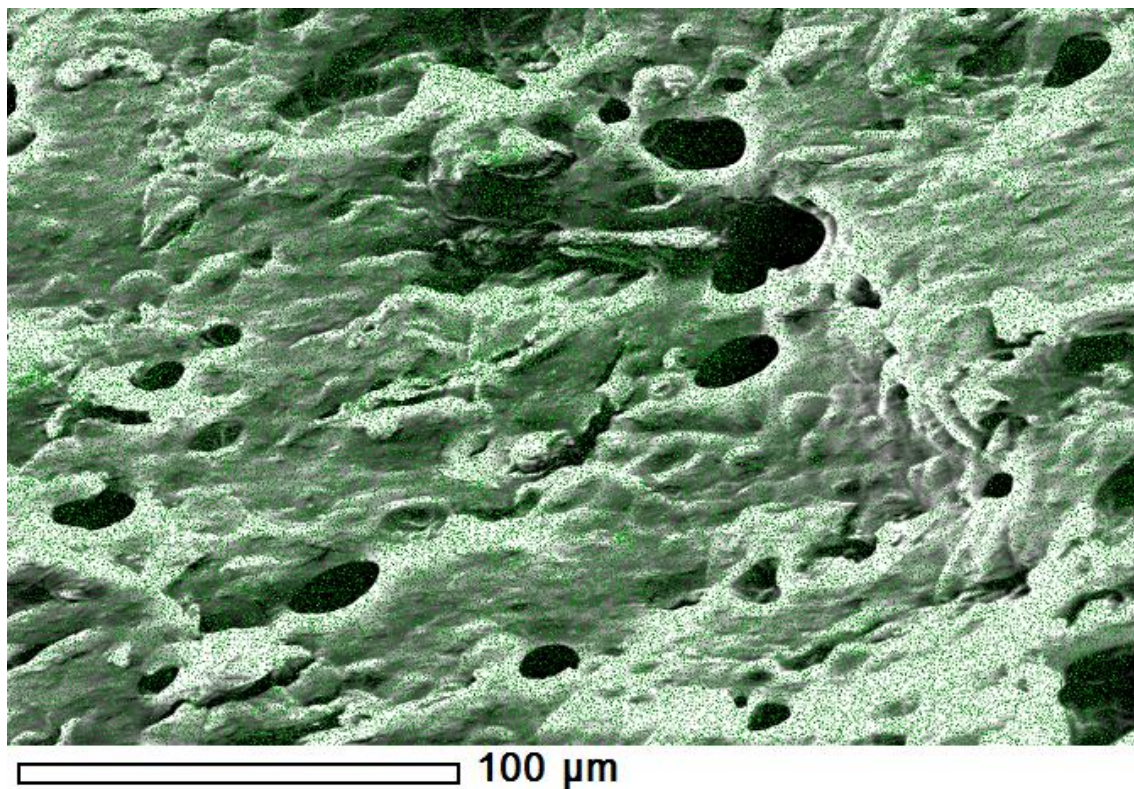
A bentonittal töltött anyagminták morfológiáját hasonlóan az előzőekhez, elektronmikroszkópos felvételeken keresztül elemeztem. Elsődleges célom annak megvizsgálása volt, hogy mennyire egyenletesen sikerült a rétegszilikátot elosztatni a kompozitban.

A mikroszkópos felvételek a kevésbé erőteljesen préselt laprésről készültek, így a korábbiakhoz hasonlóan a légbuborékok ezúttal is megjelentek a töretfelületen, ami közel ugyanolyan jelleget mutatott, mint a rétegszilikáttal nem erősített mintáknál (28. ábra).



28. ábra: Különböző nagyítású SEM felvételek a 4m% bentonittal töltött kompozitról

Az erősítő fázisok a TPS-től jól elkülöníthetőek voltak, azt viszont csupán a vizualizációra hagyatkozva nem lehetett megállapítani, hogy azok közül melyik lehet cellulóz és melyik bentonit. Ennek eldöntésére az elektronmikroszkópnak a kémiai összetétel megállapítására alkalmas EDS funkcióját használtam. Ilyen módon számos rétegszilikátnak vélt erősítő fázison vegyelemzést elvégeztem, ám az összetételük alapján mindannyiszor csak cellulózrostokat találtam. Végző megoldásként egy 250 x 150 μm -es felületen pásztázó EDS vizsgálatot hajtottam végre, hogy kimutassa, lokálisan hol található nagy mennyiségű szilícium. A vizsgálat eredménye a 29. ábrán látható. A zöld pontok jelölik azokat a helyeket, ahol az EDS szilícium jelenlétét mutatta ki. Az elemzés alapján kapott felvétel szerint a felületen sehol nem figyelhető meg lokális dúsulás a vizsgált elemből, a szilícium homogénen eloszlva a teljes tartományban megtalálható. Bár a rétegszilikát jelenlétét vizuálisan nem sikerült bemutatnom, ez a felvétel kétséget kizáróan azt igazolja, hogy a bentonitot a kompozitban egyenletesen, homogén módon, valószínűleg exfoliált állapotba hozva sikerült elosztatni. Az anyagminták receptjében megtalálható nagy mennyiségű víz is indokolja a rétegszilikát részecskék széparáltságát.



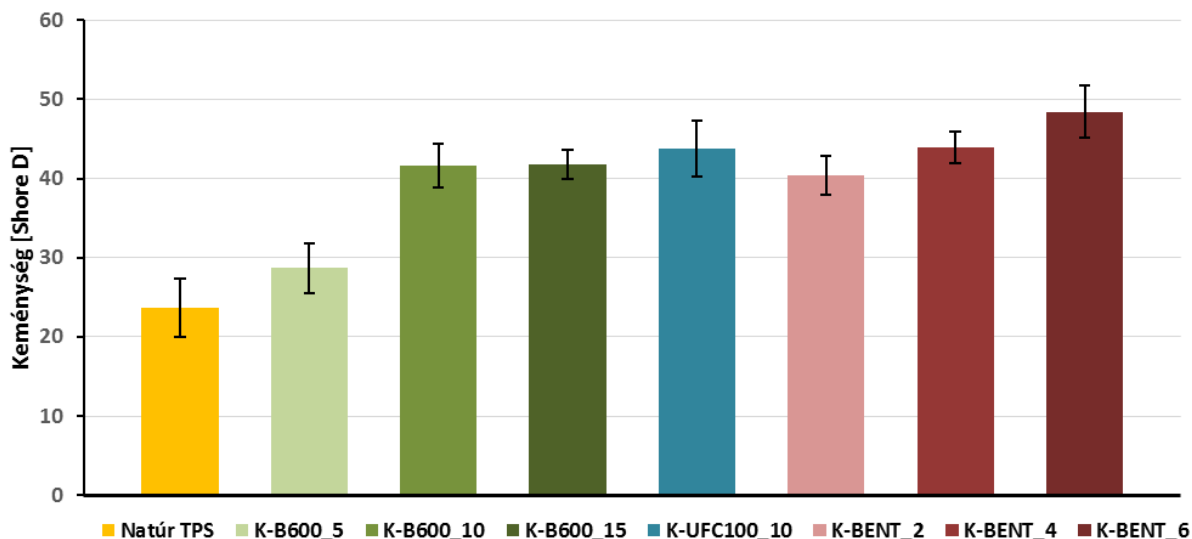
29. ábra: Töretfelület EDS-sel pásztázott képe (a zöld pontok a szilícium jelenlétét jelölik)

Összegzésképp elmondható, hogy a különböző mennyiségű rétegszilikát eloszlátása a rendszerben sikeres volt. A hengersizék beállításainak módosításával stabilan gyártható módszert fejlesztettem ki bentonittal töltött TPS lapok előállítására. Mivel az EDS felbontóképessége mikronos nagyságrendű, így a nanoméretű részecskék eloszlátottsága csak valószínűsíthető. Ennek bizonyítására olyan technológiákra volna szükség (pl.: atomerő mikroszkópia (AFM)), amely nem áll rendelkezésemre.

4.7. Mechanikai vizsgálatok

4.7.1. Keménységmérés eredményei

A műanyagok karc-, illetve kopásállóságának minősítésére alkalmas azok keménységének meghatározása. A vizsgálat során tíz-tíz mérést végeztem az általam előállított anyagminták különböző pontjain. Ezen kívül referenciaként méréseket végeztem a Gönczi Ákos által [13] korábban létrehozott, erősítőanyag nélküli natúr termoplasztikus keményítő lapon is (60 m% keményítő, 20 m% glicerín, 20 m% desztillált víz). A mérés eredményeit a 30. ábrán látható oszlopdiagram szemlélteti.



30. ábra: Kísérleti anyagok keménységének összehasonlítása

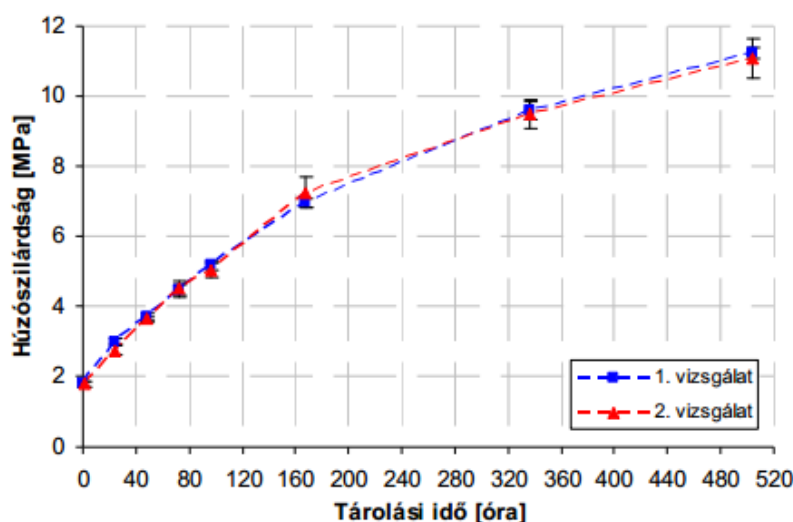
Megállapítható, hogy a kezdeti, Shore D skála szerinti ~23-as keménység 5 m%-nyi B 600-as cellulóz hatására kis mértékben megnő. Viszonylag nagyobb ugrás figyelhető meg 10 m% cellulóz jelenlétében. Az eredmények azt mutatják, hogy a két cellulóz típus között ebben a tekintetben lényeges különbség nincsen. Mind az B 600, mind pedig az UFC-100

cellulóz típus alkalmazása esetén a keménység ~ 42 Shore D értékre adódik. A cellulóztartalom további növelése nem befolyásolja a biokompozit keménységét.

Rétegszilikát adagolásának hatására a keménység kis mértékben tovább növelhető. Amennyiben bentonit tartalom 2-4 m%, akkor a növekmény minimális, szórásstartományon belül van, azonban 6 m% rétegszilikát tartalomnál már lényegesen nagyobb, közel 60 Shore D értékek adódnak.

4.7.2. Szakítóvizsgálatok eredményei

A sikeresen elkészített, kondicionálással előkezelt alapanyagú mintalapokból golyós présrel szakító próbatesteket stancoltam ki. Céлом annak megvizsgálása volt, hogy az UFC-100 és a különböző mennyiségben hozzáadott B 600 típusú cellulózzrostok közül melyik alkalmazása esetén mutat jobb mechanikai tulajdonságokat a biokompozit, illetve, hogy a tisztán 10 m% B 600-as cellulózzal töltöthöz képest a hozzáadott változó mennyiségű bentonit milyen változásokat okoz. Ahogy Tábi [3] bebizonyította (31. ábra), a tárolási idő jelentősen befolyásolja a termoplasztikus keményítő mechanikai tulajdonságait. Ebből kiindulva a szakítóvizsgálatokat minden esetben legkorábban a mintalapok elkészültét követően 250 óra elteltével végeztem el.



31. ábra: A TPS húzószilárdsága a tárolási idő függvényében [3]

Mivel a termoplasztikus keményítő alapú anyagok mechanikai paramétereit a nedvességtartalom erőteljesen befolyásolja, ezért a kistancolt próbatesteket a szakítóvizsgálat előtt 24 órán keresztül azonos körülmények között, klímakamrában kondicionáltam, így biztosítva a releváns mérési eredményeket. Elsődlegesen azokból a lapokból vettem ki a

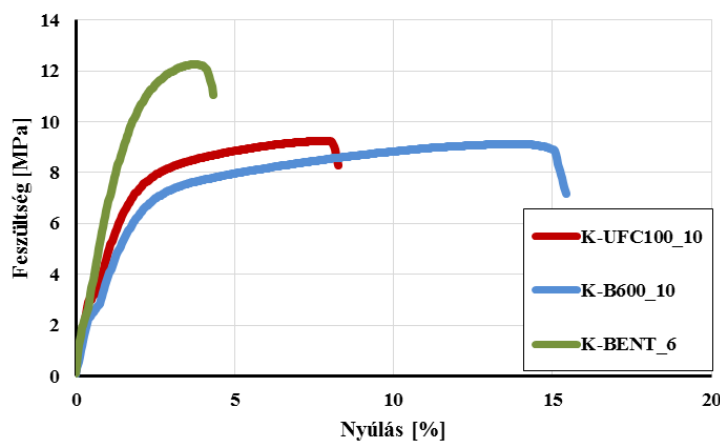
mintákat, amelyek a préselés során megőrizték matt színüket, tehát légbuborékokat is tartalmaztak. A későbbiekben azt is megvizsgáltam, hogy mekkora az eltérés a mechanikai tulajdonságokban a légzárványokat tartalmazó, és az azoktól mentes anyagminták mechanikai tulajdonságai között.

Minden anyagmintából öt próbatestet szakítottam el. A szakítóvizsgálat eredményeit a 7. táblázatban foglaltam össze. A táblázatba viszonyítási alapként feltüntettem a Gönczi Ákos által [13], minden erősítőanyagot mellőző, natúr termoplasztikus keményítőn mért eredményeit is.

Minta jelölése	Szakítószilárdság [MPa]	Rugalmassági modulus [GPa]	Szakadási nyúlás [%]
Natúr TPS	$4,20 \pm 0,30$	$0,30 \pm 0,02$	$28,90 \pm 2,6$
K-B600_5	$6,12 \pm 0,29$	$0,25 \pm 0,02$	$29,19 \pm 1,7$
K-B600_10	$9,28 \pm 0,43$	$0,22 \pm 0,01$	$14,71 \pm 2,6$
K-B600_15	$5,92 \pm 0,10$	$0,32 \pm 0,03$	$14,28 \pm 0,7$
K-UFC100_10	$9,36 \pm 0,25$	$0,24 \pm 0,04$	$8,71 \pm 0,4$
K-BENT_2	$9,86 \pm 0,35$	$0,53 \pm 0,03$	$12,73 \pm 1,2$
K-BENT_4	$9,41 \pm 1,2$	$0,62 \pm 0,04$	$6,63 \pm 2,2$
K-BENT_6	$9,74 \pm 1,4$	$0,88 \pm 0,08$	$2,76 \pm 0,8$

7. táblázat: A szakítóvizsgálat eredményei

Egyes anyagminták jellegzetes szakítógörbáját mutatja be a 32. ábra.

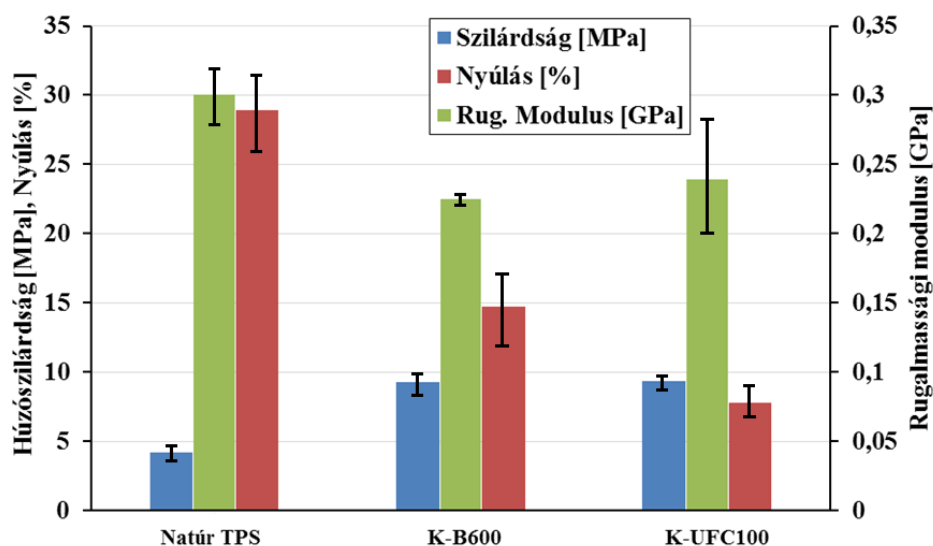


32. ábra: Az anyagminták jellegzetes szakítógörbéi

Az áttekinthetőség kedvéért a következőekben oly módon végzem el az eredmények diagramokkal történő szemléltetését, valamint szöveges értékelését, hogy az eredményeket kisebb csoportokra bontom, ahol az egyes anyagmintákban valamilyen közös vonás (azonos töltőanyag típus/mennyiség) van.

A különböző cellulóztípusok hatása

Elsőként a két különböző típusú cellulóznak a mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatását hasonlítom össze. A 33. ábrán lévő diagram a töltetlen, valamint a 10 m% B 600-as, illetve UFC-100-as cellulóz tartalmú anyagminták mérési eredményeit mutatja.



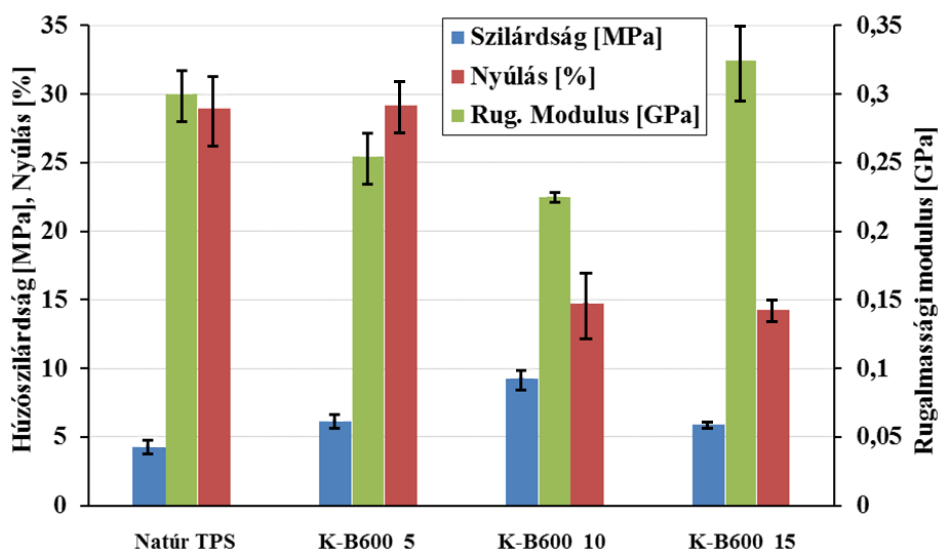
33. ábra: Különböző típusú cellulóz hatása

A szakítóvizsgálat eredményei alapján az egyes erősítőanyag típusok hatását egyértelműen ki lehet mutatni. Mindenképpen pozitívként emelném ki, hogy az előállított biokompozitok húzószilárdsága 10 m% cellulóztartalom hatására mindkét esetben több mint kétszerese lett az erősítetlen termoplasztikus keményítőénél. Még ha ez így is mindössze 9-10 MPa közötti értékeket jelent, úgy gondolom, hogy 200%-os növekedést elérni az adott anyag egyik leglényegesebb szilárdsági paraméterén mindenképpen figyelemreméltó. Mind a B 600, mind pedig az UFC-100 jelzésű cellulózzrostok esetében 9,3 MPa körüli húzószilárdságot mértem, a köztük lévő eltérés szórásmezőn belül van. Ilyen tekintetben lényeges eltérés tehát nincs a két cellulóz típus között. Az egyes minták merevsége, valamint szakadási nyúlása eltérő mértékben, de minden esetben csökkent a natúr TPS-hez képest. Míg

az UFC-100 egy kicsivel nagyobb rugalmassági modulust biztosít, addig a B 600 közel kétszer akkora nyúlással rendelkezik (igaz, ez még így is alig fele az erősítetlen TPS-ének). Következésképpen elmondható, hogy a cellulóz alkalmazása a szilárdságot nagyjából azonos mértékben javítja, függetlenül a rostok szálhosszától. A szálak méretének eltérése elsődlegesen a merevséget és a nyúlást befolyásolja ebben az esetben.

A különböző mennyiségű cellulóztartalom hatása

A 34. ábrán bemutatom a különböző mennyiségben (5, 10, 15 m%) adagolt B 600 típusú cellulóz hatását a mechanikai tulajdonságokra, összehasonlítva azokat egymással, valamint a töltetlen termoplasztikus keményítő paramétereivel.

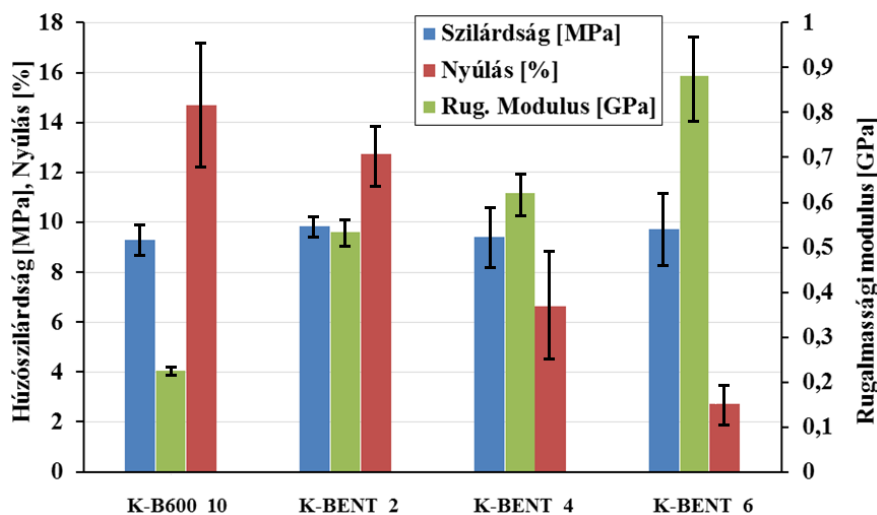


34. ábra: Különböző mennyiségű cellulóz hatása

Az eredmények azt mutatják, hogy alacsony cellulóztartalom (5 m%) mellett az anyag szakítószilárdsága úgy növelhető másfélszeresére, hogy közben nem csökken annak szakadási nyúlása. A magasabb mennyiségben történő adalékolás hatására a kompozit nyúlása a felére csökken. Húzószilárdság tekintetében a 10 m% cellulózzal töltött minta egy maximumot mutatott, az ennél nagyobb mennyiség már csökkenti azt. A merevség érdekes tendenciát szerint alakult, ugyanis kis mennyiségű cellulóz hatására jelentősen csökkent, viszont a cellulóztartalom növelésével a kezdeti, erősítetlen termoplasztikus keményítő mutatta értékekre állt vissza.

A különböző mennyiségben adagolt rétegszilikát hatása

A szakítóvizsgálatok során mért anyagtulajdonságok a bentonittartalom függvényében a 35. ábrán láthatóak. Mivel a rétegszilikáttal töltött minták mind tartalmaztak 10 m% B 600 típusú cellulózt is, ezért az alábbi diagramban az jelenti a referenciát.



35. ábra: A bentonitot tartalmazó kompozitok tulajdonságainak összehasonlítása a rétegszilikát mennyiségének függvényében

Látható, hogy a rétegszilikát jelenléte az anyag szilárdságára nem volt jelentős hatással. Szembetűnő, hogy a vizsgált tartományban a bentonittartalom növelésével párhuzamosan a minták merevsége kiemelkedő növekedést mutat, míg azok nyúlása drasztikusan lecsökken. A 10 m% B 600-zal, valamint 6 m% rétegszilikáttal töltött hibridkompozit nyúlása az adalékanyagoktól mentes termoplasztikus keményítőének mindössze tizede.

A légzárványok jelenlétének hatása a mechanikai tulajdonságokra

A különböző típusú és mennyiségű cellulóz, valamint bentonit hatásának elemzését követően megvizsgáltam, hogy milyen eltérések vannak a légzárványokkal teli, illetve az azoktól mentes (intenzívebb préselésnek alávetett) anyagminták közt. Ezt a vizsgálatot minden összetétel esetén nem végeztem el. Véletlenszerűen választottam ki hármat. Mivel a tulajdonságok változásának trendje mindhárom esetben azonos volt, így feltételezhető, hogy a többi összetétel is hasonló. Az eredményeket és az összehasonlítást a 8. táblázat tartalmazza.

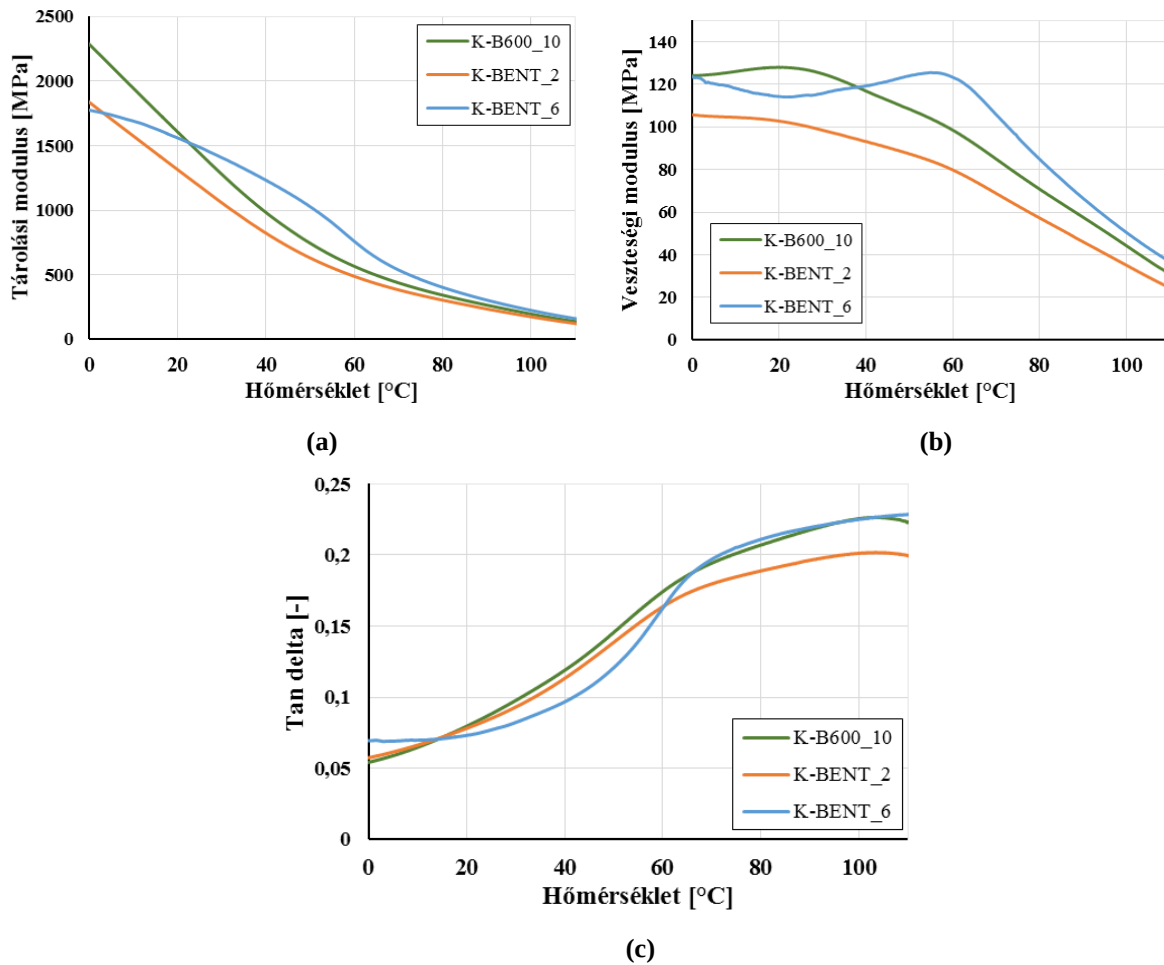
Minta jelölése	Anyagtulajdonság	Légzárványos anyagminta	Légzárvány mentes minta
K-B600_15	<i>Húzószilárdság [MPa]</i>	5,92±0,10	6,62±0,27
	<i>Rug. modulus [GPa]</i>	0,31±0,03	0,38±0,07
	<i>Szakadási nyúlás [%]</i>	14,28±0,7	12,06±1,6
K-BENT_2	<i>Húzószilárdság [MPa]</i>	9,86±0,35	9,67±0,54
	<i>Rug. modulus [GPa]</i>	0,53±0,03	0,53±0,06
	<i>Szakadási nyúlás [%]</i>	12,73±1,2	15,37±1,00
K-BENT_6	<i>Húzószilárdság [MPa]</i>	9,74±1,4	8,77±1,54
	<i>Rug. modulus [GPa]</i>	0,88±0,08	0,82±0,02
	<i>Szakadási nyúlás [%]</i>	2,76±0,8	3,28±0,8

8. táblázat: A légzárványokkal teli, valamint azoktól mentes anyagminták mechanikai paraméterei

Az eredmények, amint az a táblázatban foglalt értékekből kiolvasható azt mutatják, hogy a légzárványokkal teli és az azoktól mentes anyagminták esetében a vizsgált mechanikai tulajdonságok közt érdemi eltérés nincsen. A kettő közti differencia gyakorlatilag minden esetben szórásmezőn belül helyezkedett el pozitív, valamint negatív irányban egyaránt. A lényeges különbség mindössze a szórás nagysága volt, ami légzárványos próbatestek esetében szinte mindenhol nagyobb volt a tömör anyagmintákhoz viszonyítva. Konklúzióként elmondható, hogy a jelenlévő mikroméretű légzárványok érdemileg nem befolyásolják a mechanikai paramétereket, csak azok szórását.

4.8. Termikus (DMA) vizsgálatok eredményei

Egyes anyagminták termikus tulajdonságait DMA vizsgálattal elemeztem. Megvizsgáltam, hogy az anyag tárolási, valamint veszteségi modulusa milyen mértékben változik a kompozitba töltött bentonit függvényében. A mérés során az anyag túlzott kiszáradását a szakirodalomban javasolt [30] módon T-szilox típusú szilikonzsírral történő bevonással akadályoztam meg. A DMA mérés eredményei a 36. ábrán láthatóak.



36. ábra: A DMA mérés eredményei

A vizsgálat eredménye rámutat, hogy a hőmérséklet növelésének hatására mind a tárolási, mind pedig a veszteségi modulus értéke csökken. A rétegszilikáttal nem töltött mintához képest a 2 m%-ot tartalmazó darabnak mind a tárolási, mind pedig a veszteségi modulusa csökkent, ha csak minimális mennyiségben is, míg a 6 m%-ot tartalmazóé nőtt. Ez a szakítóvizsgálat eredményeinek ismeretében némileg ellentmondásos, ezért a későbbiekben mindenképpen további kivizsgálásra lesz szükség. Az üvegesedési hőmérséklet (T_g) a tangens δ maximumához köthető, amely a kezdeti 103°C-ról 6 m% bentonit hatására 111°C-ra nőtt. Ezek a kiemelkedően magas értékek a szakirodalmi forrásokat [26] figyelembe véve meglehetősen nagy nedvességtartalomról árulkodnak.

A tangens δ görbék alapján feltételezhető, hogy alacsonyabb hőmérsékletről indítva a vizsgálatot egy másik csúcs is megjelenne, amely a keményítőben gazdagabb, lágyítóban szegényebb fázisokhoz köthető. Ennek igazolását a későbbiekben újabb DMA mérésekkel tervezem igazolni.

5. Összefoglalás

A dolgozatomban termoplasztikus keményítő mátrixú, cellulózzal, valamint bentonittal töltött bio- és hibridkompozitok előállításával foglalkoztam. Munkám során elsődlegesen a különböző típusú cellulózzrostokkal erősített anyagminták feldolgozhatóságát vizsgáltam belső keverővel, valamint hengerszékkel. Mivel a kompozit szerkezetek mechanikai viselkedését befolyásolja azok morfológiai szerkezete, ezért az erősítő részecskék eloszlata az előállítandó anyag tulajdonságainak szempontjából nagy jelentőséggel bír.

Dolgozatomban bemutattam, hogy a biokompozitok gyártásához használt alapanyagok nedvességtartalma, ezzel együtt mechanikai és fizikai tulajdonságai is jelentősen függenek a környezet páratartalmától. Kísérletek útján rávilágítottam, hogy mind a keményítőport mind pedig a cellulózt célszerűbb a feldolgozás előtti szárítás helyett kondicionálni, ezáltal a technológia lényegesen stabilabbá tehető.

A cellulózzrostok egyenletes eloszlátását a termoplasztikus keményítő mátrixban sikeresen végrehajtottam, ezt elektronmikroszkópos felvételekkel alátámasztottam. Az előállított lemezekon gyártástechnológiából adódó felületi egyenetlenségeket, illetve az anyagminták belsejében létrejövő légbuborékokat préseléssel megszüntettem.

Megvizsgáltam a bentonitnak a kompozit rendszerben történő eloszathatóságát. A SEM felvételek tanulsága alapján aggregátumok a rendszerben nem maradtak vissza.

Mechanikai vizsgálatokat végezve sikeresen kimutattam, hogy a vizsgált cellulózzrostok a TPS keménységét fokozzák, szilárdságát bizonyos esetekben több mint kétszeresére növelik. A mérési eredmények alapján ilyen tekintetben az egyes cellulózztípusok között lényegi eltérés nem mutatkozott. A B 600-as típus a szakadási nyúlás, míg az UFC-100-as a merevség szempontjából előnyösebb. A bentonit alkalmazásával a merevség jelentősen növelhető a szakadási nyúlás csökkentésének árán.

A létrehozott anyagmintákon végzett mérési eredmények azt mutatták, hogy egy a kisteljesítményű tömegműanyagok kiváltására alkalmas anyagot sikerült kifejlesztenem, amelynek legnagyobb előnye, hogy biológiailag lebomló.

Hosszabb távú terveim közt szerepel egy olyan termoplasztikus keményítő alapú biokompozit kifejlesztése, amely mechanikai, fizikai és kémiai tulajdonságai alapján alkalmas lehet a hétköznapi alkalmazásra. Ehhez további kísérleteket teszek a megfelelő alapanyagok, illetve azok összetételi arány optimalizálása érdekében. A végső cél, egy folyamatos, stabil, extrúzió, illetve fröccsöntésen alapuló gyártástechnológiai kifejlesztése.

6. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindenkinek, aki ennek a dolgozatnak a megszületéséhez bármilyen formában hozzájárult. Köztük is elsősorban témavezetőmnek, **Dr. h.c. Karger-Kocsis József** professzor úrnak, valamint konzulensemnek, **Dr. Kmetty Ákosnak**, akik az elmúlt hónapokban segítették munkámat, szakmai fejlődésemet, előrelépésemet.

Szeretnék köszönetet mondani továbbá **Gönczi Ákos**, okleveles gépészmérnöknek, aki a szakterületen szerzett tapasztalatával számos alkalommal elősegítette munkámat.

Külön köszönet **Dr. Mészáros Lászlónak**, aki nem csak mint mentor, de mint barát is végig mellettem állt. Türelme és tanácsai nélkül aligha jutottam volna el idáig.

Szeretném kiemelni még **Szakács Józsefet**, a Polimertechnika Tanszék doktorandusz hallgatóját, aki az pásztázó elektronmikroszkópiás felvételek elkészítésében segédkezett, **Dr. Tábi Tamást**, akinek a termoplasztikus keményítővel kapcsolatos fröccsöntési tapasztalata elengedhetetlen volt a kísérletek során, valamint a Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék adjunktusát, **Dr. Kállay-Menyhárd Alfrédot** a termogravimetriás mérések elvégzésében nyújtott segítségéért.

Végül, de egyáltalán nem utolsó sorban **szüleimnek** szeretnék köszönetet mondani kitartó támogatásukért.

„A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/1-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.” A kutatást az Országos Tudományos Kutatási Alap 109409 számú pályázata támogatta.

7. Irodalomjegyzék

1. T. Czvikovszky, P. Nagy, J. Gaál: A polimertechnika alapjai, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2000
2. M.M. Reddy, S. Vivekanandhan, M. Misra, S.K. Bhatia, A.K. Mohanty: Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities, Progress in Polymer Science, Vol. 38., p. 1653-1689, 2013
3. T. Tábi: Keményítőből és politejsavból előállított fröccsöntött lebomló polimerek feldolgozásának és felhasználhatóságának elemzése, PhD értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2010
4. L. Avérus, E. Pollet: Biodegradable Polymers, Environmental Silicate Nano-Biocomposites p. 13-39, 2012
5. S. Berkesch: Biodegradable Polymers, A Rebirth of Plastics, Michigan State University, 2005
6. Á. Perényi: Lebomló műanyagok alkalmazása, Műanyagipari szemle, Vol.1, 2003/1, 2003
7. I. Vroman, L. Tighert: Biodegradable polymers – Review, Materials 2009/2, p. 307-344, 2009
8. A.A. Kumar, Karthick. K, K.P. Arumugam: Properties of Biodegradable Polymers and Degradation for Sustainable Development, International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 2., 2011/3, p. 164-167, 2011
9. S. Thomas, K. Joseph, S.K. Malhotra, K. Goda, M.S. Sreekala: Introduction to Polymer Composites, Polymer Composites, Vol. 1., 2012
10. L. Mészáros: Polimer mátrixú nanokompozitok fejlesztése, PhD értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2010
11. F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R.E. Gorga: Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, Journal of Composite Materials, Vol. 40., p. 1511-1575, 2006
12. G. Dogossy: Mezőgazdasági melléktermékekkel társított polimer rendszerek, PhD értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2006
13. Á. Gönczi: Termoplasztikus keményítő előállítása és cellulóz mikro- és nanoszálakkal való erősítése, Diplomamunka, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, 2013

14. Environment Australia: Biodegradable plastics – Developments and environmental impacts, NOLAN-ITU Pty Ltd, ExcelPas Australia, Melbourne, 2002
15. N. Soykeabkaew, N. Laosat, A. Ngaokla, N. Yodsuwan, T. Tunkasiri: Reinforcing potential of micro- and nano-sized fibers in the starch-based biocomposites, *Composites Science and technology*, Vol. 72., p. 845-852, 2012
16. C. Dong, H. Takagi: Flexural properties of cellulose nanofibre reinforced green composites, *Composites, Part:B*, Vol. 58., p. 418-421, 2014
17. A.M. Nafchi, M. Moradpour, M. Saeidi, A.K. Alias: Thermoplastic starches: Properties, challenges and prospects, *Review, Starch/Stärke*, Vol. 65., p. 61-72, 2013
18. T. Czigány, G. Romhány, J. G. Kovács: Starch for injection molding purposes, *Engineering Biopolymers: Homopolymers, Blends and Composites*, Hanser Publishers, Vol 3., p. 81-108, 2007
19. Sz. Klébert: Modification of Cellulose Acetate by Reactive Processing – Chemistry, Structure and Properties, PhD Thesis, Budapest University of Technology and Economics, 2007
20. M. Hietala, A.P. Mathew, K. Oksman: Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion, *European Polymer Journal*, Vol. 49., p. 950-956, 2004
21. L. Lendvai, J. Szakács: Preparation of PEEK/MWCNT powder mixtures by attrition milling, *International Engineering Symposium at Bánki (IESB)*, CD, p. 189-195, 2013
22. D. Koch: European bentonites as alternatives to MX-8, *Science and Technology Series*, Vol. 334., p. 23-30, 2008
23. J.K. Lee, C.D. Han: Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer, *Polymer*, Vol. 40., Issue 23., p. 6277-6296, 1999
24. J.K. Lee, C.D. Han: Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder, *Polymer*, Vol. 41., Issue 5., p. 1799-1815, 2000
25. D. Schlemmer, R.S. Angélica, M.J.A. Sales: Morphological characterization of thermoplastic starch/montmorillonit nanocomposites, *Composite Structures*, Vol. 92., p. 2066-2070, 2010
26. N.F. Magalhães, C.T. Andrade: Calcium Bentonite as Reinforcing Nanofiller for Thermoplastic Starch, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 21., No. 2., p. 202-208, 2010

27. B. Nasri-Nasrabadi, T. Behzad, R. Bagheri: Preparation and Characterization of Cellulose Nanofiber Reinforced Thermoplastic Starch Composites, *Fibers and Polymers*, Vol. 15., No. 2., p. 347-354, 2014
28. R. Nasser, N. Mohammadi: Starch-based nanocomposites: A comparative performance study of cellulose whiskers and starch nanoparticles, *Carbohydrate polymers*, Vol. 106., p. 432-439, 2014
29. Van Soest, J.J.G. and Vliegenthart, J.F.G.: Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties, *Trends in Biotechnology*, Vol. 15., p. 208-213, 1997
30. F.J. Rodriguez-Gonzalez, B.A. Ramsay, B.D. Favis: Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 58., p. 139-147, 2004