



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Szerves Kémia és Technológia Tanszék

*Alginát alapú adalék fejlesztése
politejsav égésgátlásához*

TDK dolgozat

Cserni Viktória

Témavezető: Dr. Bordácsné Dr. Bocz Katalin

Konzulens: Decsov Kata Enikő

Budapest

2022

Tartalomjegyzék

1.	Rövidítésjegyzék	4
2.	Bevezetés	5
3.	Szakirodalmi áttekintés.....	7
3.1.	Polimerek égésgátlása	7
3.1.1.	Az égés alapfeltételei, égésgátlás célja	7
3.1.2.	Polimerek égésgátlási lehetőségei	7
3.1.3.	Égésgátló hatásmechanizmusok	8
3.1.4.	Különböző fázisokban zajló reakciók.....	9
3.1.5.	Felhabosodó égésgátló adalékrendszerek	10
3.2.	A politejsav	11
3.2.1.	A politejsav szerkeze	11
3.2.2.	A politejsav tulajdonságai	12
3.3.	A politejsav égésgátlási lehetőségei.....	13
3.4.	A politejsav égésgátlása felhabosodó égésgátló adalékrendszerekkel.....	14
3.4.1.	Megújuló forrásból származó égésgátló adalékok politejsavban	14
3.5.	Nátrium-alginát és alkalmazási lehetőségei.....	16
3.5.1.	Alginátok, mint potenciális égésgátló komponensek	16
4.	Felhasznált anyagok, mintakészítés és vizsgálati módszerek.....	18
4.1.	Felhasznált anyagok.....	18
4.1.1.	Politejsav	18
4.1.2.	Ammónium-polifoszfát	18
4.1.3.	Poliol komponens	19
4.1.4.	Izocianát komponens	19
4.1.5.	Nátrium-alginát.....	19
4.2.	Vizsgálati mintakészítés.....	20
4.2.1.	PSil előállítása	20
4.2.2.	PSil-Alg előállítása	20
4.2.3.	Égésgátló adalékok mátrixba ágyazása	22
4.2.4.	Mintalapok formázása, próbatestek kimunkálása.....	23
4.3.	Vizsgálati módszerek	23
4.3.1.	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR).....	23
4.3.2.	Termogravimetria (TGA)	23

4.3.3.	Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)	24
4.3.4.	Mikrokaloriméter (PCFC)	24
4.3.5.	UL-94 éghetőségi tesztek	24
4.3.6.	Oxigénindex mérés (LOI).....	25
4.3.7.	Kónikus kalorimetria (CC)	26
4.3.8.	Raman spektroszkópia	27
5.	Kísérleti eredmények és értékelésük	28
5.1.	Foszforos szilán (PSil) vizsgálata	28
5.1.1.	IR spektroszkópia (FTIR).....	28
5.2.	PSil-Alginát vizsgálata.....	29
5.2.1.	IR spektroszkópia (FTIR)	29
5.2.2.	Termogravimetria (TGA)	30
5.3.	Égégátolt PLA kompozitok vizsgálata	31
5.3.1.	Égégátolt PLA kompozitok előállítása	31
5.3.2.	Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)	31
5.3.3.	Termogravimetria (TGA)	32
5.3.4.	Mikrokaloriméter (PCFC)	33
5.3.5.	UL-94 éghetőségi tesztek	34
5.3.6.	Oxigénindex mérés (LOI).....	34
5.3.7.	Kónikus kalorimetria (CC)	35
5.3.7.1.	IR spektroszkópia (FTIR)	38
5.3.7.2.	Raman spektroszkópia	39
6.	Összefoglalás	41
7.	Köszönetnyilvánítás.....	43
8.	Ábrajegyzék.....	44
9.	Irodalomjegyzék	45

1. Rövidítésjegyzék

APP	ammónium-polifoszfát
ATH	alumínium-trihidroxid
ATR	gyengített teljes reflexió
CADPP	γ -glicidil-oxipropil-trimetoxi-szilánnal módosított 9,10-dihidro-10-hidroxi-9-oxa-10-foszfafenantrén-10-oxid kalcium-algináttal alkotott sója
Ca-PSil-Alg	foszforos szilánnal módosított alginát kalcium sója, a dolgozatban rövidtve PSil-Alg
CC	kónikus kalorimetria
DOPO	9,10-dihidro-10-hidroxi-9-oxa-10-foszfafenantrén-10-oxid
DPP	γ -glicidil-oxipropil-trimetoxi-szilánnal módosított 9,10-dihidro-10-hidroxi-9-oxa-10-foszfafenantrén-10-oxid
DSC	differenciális pásztázó kalorimetria
FR	égésgátló
FTIR	Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia
HB	vízszintesen végigég
HRC	hőleadó kapacitás
HRR	hőkibocsátási sebesség
IFR	intumeszcens (felhabosodó) égésgátló rendszer
LOI	oxigénindex
MDH	magnézium-dihidroxid
ML	minta tömegvesztesége égés során
ö.m.	önkéntes mérték
PDLA	poli(D-tejsav)
PDLLA	poli(D,L-tejsav)
PER	pentaeritrit
pHRR	hőkibocsátási sebesség maximum értéke
PLA	politejsav
PLLA	poli(L-tejsav)
POSS	poliéderes oligomer szilszeszkvioxán
PP	polipropilén
PP-g-MA	maleinsav-anhidriddel ojtott polipropilén
PSil-Alg	foszforos szilánnal módosított alginát, ez az általam használt adalék
SEM	pásztázó elektronmikroszkóp
TGA	termogravimetrikus analízis
THR	teljes kibocsátott hőmennyiség
TTI	gyulladás idő

2. Bevezetés

Napjaink egyik égető problémája a környezetszennyezés. Ennek egyik gyökérok a szintetikus, kőolaj alapú műanyagok rohamos termelése, illetve a hulladékok szakszerűtlen kezelése, azok természetbe kerülése, újrahasznosításuk helyett. A teljes éves műanyagtermelés világszerte drasztikusan, körülbelül 230-szorosára nőtt az 1950-es évek óta. 2020-ban a teljes éves műanyagtermelés világszerte elérte a 350 millió tonnát [1]. 2014-ben az Egyesült Nemzetek Környezetvédelmi Közgyűlése a tengeri műanyag hulladékszennyezést a 10 legfontosabb környezetvédelmi probléma közé sorolta [2]. Emellett napjainkban a mikroműanyagok is egyre nagyobb figyelmet kapnak. A mikroműanyagok olyan műanyag részecskék heterogén keverékei, amelyek szabad szemmel gyakran láthatatlanok, méretük néhány millimétertől néhány mikronig, vagy akár nanométerig terjed [2]. A mikroműanyagok bekerülnek a légkörbe, a talajba, a vizekbe és ezek által az emberi és más szervezetekbe is, ahol káros hatással vannak az anyagcserére, a szervezet működésére és egészségére.

A nagymennyiségű, környezetre káros hatású, kőolaj alapú műanyagok kiváltása nagy feladat. Környezetbarát alternatívát nyújtanak a biopolimerek, amelyek természetes, megújuló forrásból állíthatók elő, továbbá biológiai úton, rövid idő alatt lebonthatók, emellett kémiai felépítésüknek köszönhetően az élő szervezetekkel jól összeférhetők, azaz biokompatibilisek [3]. Számos előnyük mellett azonban sajnos a biopolimereknek hátrányuk is gyakran akad, mint a feldolgozhatóság, szilárdság, ütésállóság, merevség, degradációra való hajlam, gyors fizikai öregedés, illetve a nem megfelelő lángállóság. Emiatt annak érdekében, hogy a biopolimerek megfeleljenek az adott felhasználási területen elvárt műszaki követelmények mindegyikének, gyakran módosításukra van szükség. A biopolimerek gyengeségeit adalékanyagokkal, töltőanyagok használatával vagy a polimerek módosításával küszöbölhetjük ki.

Jelenleg a biodegradálható polimerek ára magasabb, mint a fosszilis alapú versenytársaiké, ám a rengeteg kutatás és fejlesztés hatására ez a különbség egyre csökken. Ezek közül a megújuló forrásból előállítható, biodegradálható polimerek közül az egyik legjelentősebb képviselő a politejsav (PLA) [3]. A PLA-t napjainkban nagyrészt egyszer használatos eszközök, poharak, tálcák, evőeszközök, csomagolóanyagok alapanyagaként alkalmazzák, de az eddig széles körben elterjedt habosított polisztirol csomagolóanyagok alternatívája is lehet ma már PLA alapú csomagolóanyag.

Mivel a műanyagok nagyrészt szénből és hidrogénből állnak, ezért fokozottan tűzveszélyesek, égésgátlásuk megoldandó feladat. Az elterjedten használt égésgátló adalékok egy része azonban káros hatással van mind a környezetre, mind az emberi szervezetre. Például

a múltban használt klórozott bifenil képes felhalmozódni a szervezetben, emellett bomlástermékeik, mint a polibrómozott bifenil-dioxán bizonyítottan rákkeltő [4]. Napjainkban a foszfortartalmú égésgátló adalékrendszerek számítanak korszerűnek.

Kutatómunkám során egy lebomló biopolimer, a politejsav környezetbarát égésgátlási lehetőségeivel foglalkoztam. Célom, egy bioalapú felhabosodó égésgátló adalékrendszer kifejlesztése volt, melynek egyik fő komponense a nátrium-alginát, amely egy a természetben megtalálható algából származó alginsav nátriummal alkotott sója. Az alginát égésgátló hatékonyságának fokozása érdekében foszfort és szilíciumot tartalmazó vegyülettel terveztem reaktívan módosítani, melléktermékmentes addíciós kémiai reakciók segítségével. Az így kapott új adalékot termikus analitikai és spektroszkópai módszerekkel jellemeztem, égésgátló hatását pedig politejsav mátrixba ágyazva, ammónium-polifoszfát mellett, szabványos éghetőségi tesztekkel vizsgáltam.

3. Szakirodalmi áttekintés

3.1. Polimerek égésgátlása

3.1.1. Az égés alapfeltételei, égésgátlás célja

Az égés definíció szerint olyan fizikai és kémiai folyamatok összessége, melyek során az anyagok oxigénnel egyesülve, kisebb energiájú termékeket hoznak létre. A folyamatot fény- és hőemisszió kíséri, egyes esetekben hanghatások is megfigyelhetők [5].

Az égés alapfeltételei az éghető anyag, elegendő mennyiségű oxigén, az égés megindulásához szükséges gyulladási hőmérséklet, és ezek a feltételek egyidejű jelenléte térben és időben.

Az égésgátlás főbb céljai az emberi élet védelme, anyagi károk csökkentése, biztonság növelése. Ezt késleltetett meggyulladással, csökkent, időben eltolt hőkibocsátással valósítjuk meg.

3.1.2. Polimerek égésgátlási lehetőségei

A mai világban a polimerek használata széles körben elterjedt, mivel mechanikai tulajdonságuk, illetve feldolgozhatóságuk terén is kiváló teljesítményt mutatnak. Azonban ezek az anyagok nagyrészt szénből és hidrogénből állnak, így tűzveszélyesek, ami hatalmas károkat képes okozni [4]. Ez lehet mind emberi, mind a vagyoni veszteség, de érintheti a környezetet is. Így mindenképp fontos foglalkozni a polimerek égéssel szembeni ellenállóképességének fokozásával, égésgátlásával.

Többféle hatékony módszert ismerünk a polimerek égéssel szembeni védelmére. Léteznek eredendően égésgátolt (FR) vagy úgynevezett nagy teljesítményű polimerek is, amelyek nagyon alacsony gyúlékonyságot mutatnak, de ezek olyan speciális anyagok használatát igénylik, amelyek esetleg nem rendelkeznek megfelelő tulajdonságokkal, például nagyon költségesek vagy gyorsan degradálódnak [6].

A második módszer, amikor a kiindulási polimert vagy monomert kémiaiilag megváltoztatják, hogy egy égésgátolt polimert szintetizáljanak. Ezeket a polimereket gyakran csak speciális folyamatokkal lehet előállítani és gyakran csak laboratóriumi léptékben [6].

A harmadik módszer, amikor a polimerbe égésgátlókat és/vagy mikro/nano részecskéket közvetlenül a feldolgozás során építenek be, vagy vonják be velük a polimer felületét. Ezt a módszert gyakran alkalmazzák, mivel alacsony gyúlékonyságot biztosít és egy elfogadható

kompromisszumot nyújt az ár és a tulajdonságok között, mert viszonylag széles mozgásteret biztosít az anyagok tervezése és a tulajdonságok között [6].

3.1.3. Égésgátló hatásmechanizmusok

Az égésgátló anyagok működésük során beavatkoznak az égés különböző folyamataiba, mint például melegedés, bomlás, gyulladás vagy lángterjedés folyamatába, gátolva ezeket.

A főbb égésgátló mechanizmusok a következők:

Védőréteg kialakítása: Az adalékok egy része képes hő hatására egy alacsonyabb hővezetési réteget kialakítani a polimer felületén, ami pajzsként funkcionál, gátolja a hő és anyagtranszportot a polimer és a láng között, ezzel csökkenti a polimer bomlási sebességét. Elzárva a polimert a lángtól, nem lesz se hő, se gázutánpótlás az égéshez, így nem tud az égés önfenntartó lenni. Egy tipikus példa erre a jelenségre az intumeszcens jelenség, ami azt jelenti, hogy egy felhabosodó széntartalmú védőréteg képződik az anyag felületén. A foszfortartalmú adalékok hasonlóan hathatnak. Pirolízisük piro-; és polifoszforos anyagok képződéséhez vezet, melyek stabil, üvegszerű védőréteget képeznek [6].

Anyag hűtése: az adalékok degradációs reakciója részt vehet az égés energia mérlegében. A bomlás endoterm esetben lehűtheti a szubsztrátumot az égés fenntartásához szükséges hőmérséklet alá. Ezen az elven működik az alumínium-trihidroxid (ATH) és a magnézium-dihidroxid (MDH), melyek endoterm bomlása során víz szabadul fel és passzív, oxidos védőréteg képződik. Ezen vegyületek egyik legfőbb hátránya, hogy a kívánt hatás elérése érdekében nagy mennyiségű adalékanyagra van szükség (ez termoplasztikus polimerek esetén 60 tömeg% is lehet) [6], ami jelentősen befolyásolhatja a polimer mechanikai tulajdonságait. A hőközlés hatására endoterm folyamatban, vízkilépés közben alumínium-oxid keletkezik. A reakció endoterm jellege miatt hűti a felületet, emellett a keletkező víz(gőz) hígítja az égésteret, így tovább gátolja az égést. A felületen feldúsuló alumínium-oxid egy passzív védőréteget képez, mely egyúttal gátolja a pirolízis gázok kijutását és az anyag belseje felé irányuló hőtranszportot [5].

Hígítás: Inert anyagok beépítésével (pl. töltőanyagok, talkum vagy kréta), azok bomlása során keletkező inert gázok hígítják az éghető anyag koncentrációját a kondenzált és gáz fázisban, ezért a gázkeverék koncentrációja alatta marad az alsó gyulladási határértéknek [6].

Az égésgátló adalékok gyakran komplex reakcióban fejtik ki hatásukat; például a különböző fém-hidroxidok endoterm bomlásuk során hűtik a felületet, inert gáz képződésével hígítják az

éghető gázkeveréket, csökkentve annak koncentrációját amellet, hogy oxid védőréteget képeznek az anyag felületén [6].

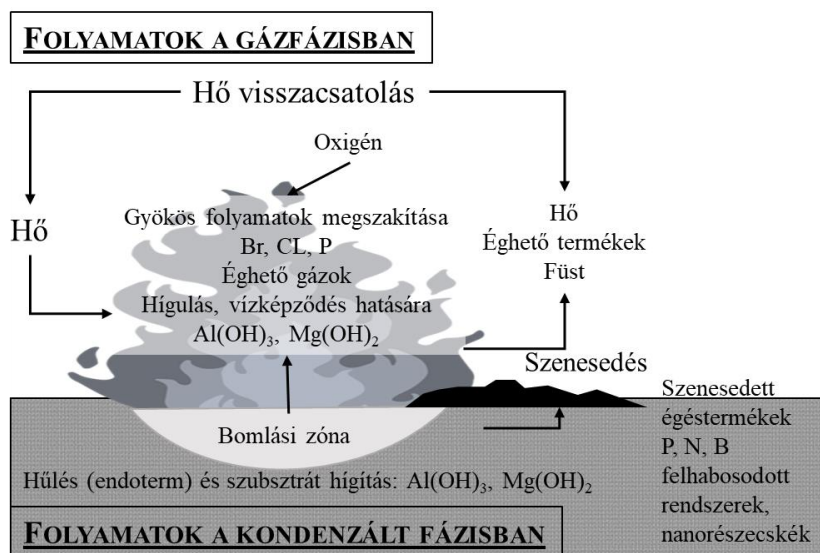
3.1.4. Különböző fázisokban zajló reakciók

Ahogy azt az 1. ábra mutatja, az égésgátlók kémiai reakciókon keresztül az égés folyamatába a kondenzált és gáz halmazállapotú fázisokon keresztül avatkoznak be.

Reakciók kondenzált fázisban: itt két fajta reakció mehet végbe;

- a polimer bomlása az égésgátló anyag hatására felgyorsíthatja a polimer folyását, viszkozitása csökken és ezáltal a láng leszakad a polimer további részéről [6].
- A másik mechanizmus, amikor az égésgátló adalék hatására dehidratáció megy végbe, majd a kialakuló kettős kötések ciklizációjával és térhálósodásával a polimer felületén egy elszenesedett, kerámia-szerű réteg alakul ki [7].

Reakciók gáz fázisban: Az égés gyökös folyamatainak gátlása (reaktív gyökök megkötése, radical trapping). A gyökös égési folyamatok gyökös égésgátlókkal megszakíthatók. Ekkor exoterm égési reakciók leállnak, a rendszer lehűl, az éghető gázok utánpótlása megszűnik és végül teljesen elnyomja az égés folyamatát. Különösen a halogén vegyületek működnek ilyen lánggátlóként [8].



1. ábra Égés során lejátszódó égésgátló hatások [9]

Az égésgátló adalékok önmagukban és társított rendszerekben is alkalmazhatók. Szinergetikus hatást is el tudunk érni, ami azt jelenti, hogy kétféle égésgátló adalék együttes használata jóval nagyobb hatást fejt ki, mintha külön-külön alkalmaznánk őket [6]. Az, hogy

mikor milyen típusú égésgátlót alkalmazunk, függ a polimer tulajdonságaitól, illetve a felhasználási céltól, az elvárt tulajdonságoktól és követelményektől.

3.1.5. Felhabosodó égésgátló adalékrendszerek

Az intumeszcens, azaz felhabosodó égésgátló rendszerek főként a kondenzált fázisban fejtik ki hatásukat. Nagymennyiségű szenes habszerkezet keletkezik a védendő polimer felületén, ami szigetel, ezzel gátolja a visszacsatolt hő útvonálát, elzárja az égési zónát a polimer felületétől, és megakadályozza a hőbomlást [10][11].

A felhabosodó égésgátló rendszerek alapvetően három részből állnak [10][11]:

- poliold komponens, mely vízvesztéssel könnyen szenesedik, így egy szenes habszerkezet alakul ki a polimer felületén (pl. polioldok, keményítő, metilold-melamin, pentaeritrit)
- szervetlen sav vagy savforrás, melyből hő hatására sav képződik (pl. foszforsav, sósav, kénsav, ammónium foszfát, melamin-foszfát, halogenidek)
- szerves nitrogéntartalmú komponens, melyből hő hatására gázok szabadulnak fel, így segítve a habos szénréteg kialakulását (pl. melamin, karbamid, karbamid-formaldehid gyanták, dician-diamidok) [11]

A felhabosodó égésgátló adalékot tartalmazó polimer kompozitok nagy előnye, hogy az égésük során fejlődő gázok sokkal kevésbé toxikusak, mint más hatékony égésgátlóké. Előnyös tulajdonság még az, hogy nem keletkezik korrozív anyag, halogénmentesek és a füstképződés is kicsi [12].

A legelterjedtebb, ammónium-polifoszfát (APP) alapú felhabosodó égésgátló rendszerekből hő hatására képződő elszenesedett habréteg szerkezete összetett, jellemzően 5-50 µm átmérőjű, zárt cellákból épül fel. A cellák méreteloszlása függ az APP mellett alkalmazott segédanyagtól [13].

Szinergetikus hatású adalékokkal a felhabosodó adalékrendszer hatékonysága növelhető. A poliold (pl. pentaeritrit) komponens szenesedni képes polimerekkel (pl. poliamid, poliuretán) helyettesíthető, ezzel a polioldok és a foszfát reakciója a feldolgozás során, valamint a keletkező termék hidrolízise és felületre migrálása kiküszöbölhető [13]. Kimutatták továbbá agyagásványok, zeolitok illetve egyéb nanorészecskék szinergetikus hatását is felhabosodó rendszerekben [14].

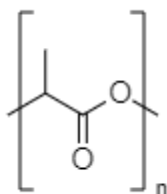
A felhabosodó égésgátló adalékot tartalmazó polimereket legnagyobb mértékben az elektromos iparban, például kábelbevonatot képező polimerek égésgátlására használják.

3.2. A politejsav

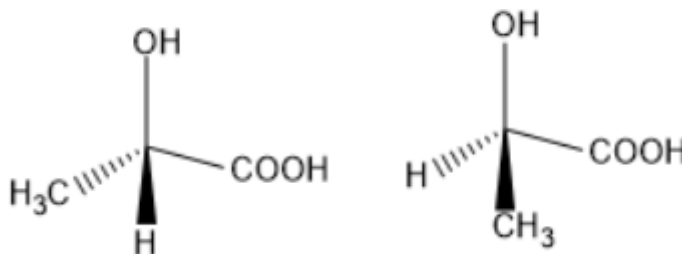
A politejsav (poly(lactic acid), PLA) biológiai úton lebomló, hőre lágyuló műanyag, melyet magas keményítőtartalmú gabonafélékből (kukorica, rizs, búza) állítanak elő tejsavas erjesztéssel és polikondenzációval, vagy pedig a dilaktid polimerizációjával [15].

3.2.1. A politejsav szerkeze

A politejsav lineáris alifás poliészter, amelynek ismétlődő monomeregysége a tejsav, amit a 2. ábra mutat. A tejsav (2-hidroxi-propionsav) a legegyszerűbb aszimmetrikus szénatomos hidroxilsav, melynek két optikai konfigurációja létezik, az (S) L- és (R) D-izomer [16], melyeket a 3. ábra mutat.



2. ábra A politejsav szerkezeti képlete

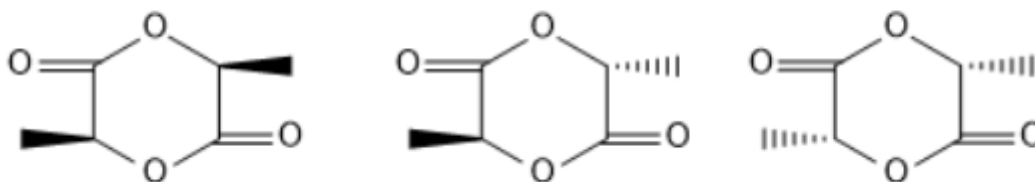


3. ábra Az L és D-tejsav

A tejsav könnyen előállítható melasz, burgonyakeményítő vagy a kukoricából származó dextróz fermentálásával. A fermentációból származó tejsav termelő biológiai organizmusok (Lactobacillus) [12] által termelt tejsav 99,5%-ban L-izomerből áll [17].

A gyártás során a ciklikus laktid dimer intermedier három lehetséges formát eredményez, ezeket szemlélteti a 4. ábra. A D- izomer (PDLA) és L- izomer (PLLA), melyek optikailag aktívak, illetve a D, L-izomer (PDLLA) vagy mezoforma, ami inaktív optikailag. A nagy mennyiségű L-izomert tartalmazó polimer kristályos tulajdonságokkal, míg a D-izomert is tartalmazó (körülbelül 15%) polimer amorf tulajdonságokkal rendelkezik [17]. A PLA lehet teljesen amorf vagy mintegy 40%-os mértékig tud kristályosodni [16]. A kristályosság számos

tulajdonságát befolyásolja a polimernek, mint a keménység, modulus, szakítószilárdság, merevség és olvadáspont [18].



4. ábra Az L- izomer, D,L-izomer és D- izomer

A tejsav polimerizációjával kétféleképpen érhető el nagy molekulású PLA:

- Az egyik eset a közvetlen kondenzáció, amely oldószereket tartalmaz és nagy vákuum alatt végzik, magas oldószerhőmérséklet mellett a víz eltávolítása érdekében. Ezt a módszert használta Wallace Carothers, és a Mitsui Chemicals manapság is ezt használja [12].
- A másik megoldás a ciklusos dimer intermediér képződése (laktid), amely viszont oldószermentes közegben zajlik, majd desztillációval tisztítják [12].

A tartózkodási idő és a hőmérséklet változtatásával, illetve a katalizátor típusával és koncentrációjával szabályozható a D- és L-tejsavegységek aránya és sorrend a végső polimerben [12].

3.2.2. A politejsav tulajdonságai

Az utóbbi időben egyre felkapottabb téma a megújuló forrásból származó műanyagok használata, a kőolaj alapú társaik használatának minimumra csökkentése. A polimerek sokoldalúsága és elterjedtsége miatt számos iparágban jelentős mennyiségű kutatást végeztek biológiailag lebomló polimerekkel kapcsolatban. Az egyik legígéretesebb képviselő a politejsav, amely nem mérgező, biológiailag lebomló poliészter. Ez alkalmazható élelmiszer-csomagolásban, eldobható edények és orvosi eszközök anyagaként, mivel jó mechanikai tulajdonságokkal (nagy modulus és szilárdság) és viszonylag magas olvadásponttal rendelkezik. Emellett módosítva használják még autóalkatrészek, textíliák, burkolatok és elektronikai eszközökként is, ám ezeknek szigorú tűzvesélyességi követelményeknek kell megfelelniük [19].

A nagy molekulatömegű politejsav fényes, színtelen, merev, hőre lágyuló polimer, hasonló a polisztirolhoz. Az amorf PLA a legtöbb szerves oldószerben oldódik, mint például tetrahidrofuránban, klórozott oldószerekben, benzolban, acetonitrilben és dioxánban [20].

A PLA használata számos előnnyel jár: megújuló, mezőgazdasági terményekből (például kukoricából) előállítható; előállítása szén-dioxidot fogyaszt; gyártása széndioxid felhasználásával történik; jelentős energiamegtakarítást nyújt; újrahasznosítható és komposztálható; illetve a fizikai és mechanikai tulajdonságai befolyásolhatók [16].

Mechanikai tulajdonságai a polisztirolhoz hasonlóak, körülbelül 3 GPa húzó rugalmassági modulusz, 50-60 MPa szakítószilárdság, gyenge ütésállóság jellemzi, körülbelül 2 kJ/m² körül van a bemetszett Charpy ütőszilárdsága, rideg, üveges polimer [21].

Magas hőmérsékletű feldolgozáskor nedvességre érzékeny, hiszen hidrolizál, ezzel csökken a moltömege és romlanak a mechanikai tulajdonságai [22]. Fizikailag öregszik, a termék szerkezete változik a tárolás során és ez a tulajdonságok változásához vezet. Idővel csökken a PLA deformálhatósága, ezért még ridegebbé, törékenyebbé válik [22].

3.3. A politejsav égésgátlási lehetőségei

Az intumeszcens égésgátlók alkalmazása az egyik legígéretesebb módszer a PLA égésgátlására. Habár a szervesetlen vegyületek és a nanorészecskék is használhatók égésgátló adalékként, az intumeszcens égésgátlók halogénmentesek és kevesebb füst képződik használatukkor. A Bourbigot csoport számos vizsgálatot végzett a PLA égésgátlásával kapcsolatban, és arról számoltak be, hogy nagy részük kondenzált fázisú mechanizmuson keresztül zajlik, így hatnak az intumeszcens égésgátlók is. Az általánosan használt IFR (intumescent flame retardant) rendszer az ammónium-polifoszfát (APP) és a pentaeritrit (PER) kombinációja [19].

Kimura and Horikoshi 2005-ben azt javasolta, hogy hagyományos égésgátlókat, például fém-hidroxidokat használjanak nagy mennyiségben (mintegy 30 tömeg%-ban) a PLA égésgátlására. Már 20 tömeg% Al(OH)₃ tartalom mellett V-2-es minősítést értek el az UL-94 teszten [23].

Fontaine és Bourbigot foglalkoztak a felhabosodó égésgátló adalékokkal. Rendszerük ammónium-polifoszfátból (APP), mint savforrás, melaminból, mint gázképzőszer, és magából a politejsavból állt, ami kismértékben képes szenesedni. Bebizonyították, hogy maga a polimer is lehet szenesedő komponens. A potencióális szinergista hatásokról is beszámoltak, kifejtve a többfalú szén nanocsövek és az organofilizált montmorillonit hatását [24].

Solarski és társai relatív kis mennyiségben nanorészecskékkal, illetve organofilizált montmorillonittal égésgátoltak, ezzel alacsony gyúlékonyságot elérve. A céluk az volt, hogy a PLA esetében alacsony gyúlékonyságot érjenek el elfogadható mennyiségű adalékanyag hozzáadásával, felhabosodó égésgátló rendszer használatával, a szinergista hatások kihasználásával [25].

3.4. A politejsav égésgátlása felhabosodó égésgátló adalékrendszerekkel

A hagyományosan alkalmazott ammónium-polifoszfát (APP) és a pentaeritrit (PER) kombinációja jó égésgátló tulajdonságokat mutat, különösen polietilén mátrixokba ágyazva. Ezekben a rendszerekben az APP savforrásként és habosítószerként, míg a PER szenesedő komponensként működik.

Shan és társai PLA, APP, PER rendszert igyekeztek fejleszteni. 75% PLA + 16,67% APP + 8,33% PER hatására 41-es oxigénindexet és V-0 besorolást értek el. Amennyiben 0,5% NiFe_2O_4 -et is adtak rendszerükhöz az oxigénindex 43,5%-ra emelkedett és a kezdeti 3,5-ről 9,3-ra nőtt a szenes maradék tömeg%-a 700 °C-on [26].

Mivel a PER egy poliol, amelyet petrokémiai úton állítanak elő, ezért kutatások kezdődtek ennek a komponensnek egy megújuló, bioalapú alternatívájával történő kiváltására. Így kezdtek ligninnel, cellulózzal, illetve keményítővel kísérletezni [11].

3.4.1. Megújuló forrásból származó égésgátló adalékok politejsavban

Korábban leggyakrabban kőolaj alapú PER-t használtak szenesedő ágensként a PLA égésgátlásához, azonban vizsgálatok folynak ennek szénhidrát alapú helyettesítésére. Cukrot, keményítőt és lignint használtak már, hogy növeljék a szenesedés mértékét, s ezáltal az égésgátló hatást PLA-ban [11].

Réti és társai 60% PLA + 30% APP + 10% PER alkalmazásával 58-as oxigénindexet és V-2 éghetőségi kategóriát tudott elérni. Hasonló eredményeket próbáltak elérni PER helyett 10%-ban bioalapú, ligninnel, ebben az esetben 32, 10% keményítő adagolásával pedig 40-es oxigénindexet kaptak, V-0 minősítés mellett. Utóbbi esetében a pHRR-t, a teljes hőkibocsátási sebesség maximumát 40%-kal csökkentették [11].

Zhang és társai karbamiddal módosított lignint alkalmaztak ammónium-polifoszfát mellett a politejsav égésgátlására [27]. Az eredmények azt mutatták, hogy a PLA-t sikerült hatékonyan égésgátolni [28]. 77% PLA + 18,4% APP + 4,6% lignin alkalmazása mellett 33-as oxigénindexet és V-2-es besorolást ért el, míg ugyanezen összetétellel, csak karbamiddal

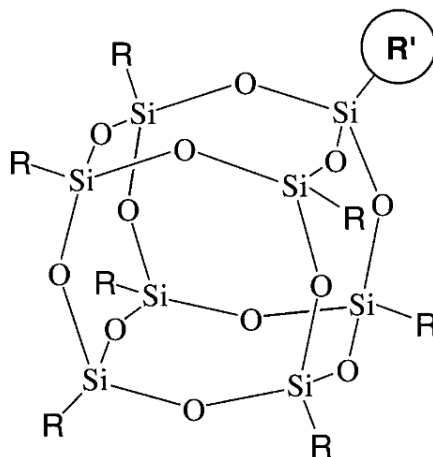
módosított lignint használva már 34,5%-os oxigénindex és V-0 besorolás jellemezte a vizsgálati mintáikat [28].

Nie és munkatársai szemibiokompozitokat készítettek mikrokapszulázott ammónium-polifoszfát (MCAPP), keményítő és polipropilén (PP) felhasználásával. A keményítő töltötte be a szenesedő komponens szerepét és a keményítőtartalom növekedése jelentős mértékben növelte a kompozit égésgátoltságát. 55% PP + 5% PP-g-MA + 20% MCAPP + 20% keményítő adagolásával még égett és csepegett a minta, 30% keményítő tartalom mellett viszont már V-2-es, 40%-os mennyiségben pedig már V-0 besorolást ért el az UL-94 teszten [29].

Pack és társai azt találták, hogy megnövekedett a kompatibilitás a keményítővel bevont rezorcin-di(fenil-foszfáttal) és az Ecoflex elasztomer keverékei között, és az így előálló PLA kompozit szignifikánsan nagyobb szívósságot mutatott, miközben az UL-94 vizsgálaton a V-0 jelölést is elérte [30], azaz önkioltó lett.

A legtöbb tanulmányban azt találták, hogy az APP jelenléte fokozza a polimer és az adalékanyag sav hatására bekövetkező vízkilépését és ezáltal a polimer szenesedését. Wang és társai javaslata alapján ez a hatás minimálisra csökkenthető az APP poliuretánnal való mikrokapszulázásával, ám ezeknek a kompozitoknak a javított égésgátló tulajdonságai mellett a gyengébb mechanikai tulajdonságai továbbra is problémát okoznak [31].

Egy újonnan szintetizált adalék, amely hatékonyan mérsékelheti az IFR rendszerek gyengeségeit - mint a rossz időjárásállóság, a viszkoelaszticitás és a mechanikai szilárdság csökkenése - a poliédres oligomer szilszeszkvioxán (POSS). Douglas és társai kimutatták, hogy a POSS a kompozitokban erősítő hatást fejt ki, s egyúttal csökkenti az éghetőséget azáltal, hogy egy ellenállóbb, kerámiaszerű szén védőréteget hoz létre, szinergetikus hatása van az IFR rendszerrel. A POSS szerkezetét a 5. ábra ismerteti, melyet alkalmazva politejsav kompozitok merevsége és szakítószilárdsága nőtt [19].



5. ábra POSS szerkezete [19]

Azonban néhány hátránya még mindig korlátozza ezeknek a környezetbarát égésgátlóknak a gyakorlati használatát, beleértve az alacsony hőstabilitást, a nagy nedvességfelvételt, nem kielégítő lángállóságot és rossz kompatibilitás a polimer mátrixszal [4].

3.5. Nátrium-alginát és alkalmazási lehetőségei

A nátrium-alginát az alginsav nátriummal alkotott sója. Az alginsav, mint megújuló és természetes nyersanyag tengeri növényekből, általában barnamoszatokból, a *Macrocystis pyrifera*ból, *Ascophyllum nodosum*ból vagy a *Laminaria* fajtákból származik [32].

Az alginátok számos területen beváltak már. Ezek közül a legfontosabbak az élelmiszeradalékanyagok, általános textilbevonatok, papírenyvezők, formaleválasztó szerek és biohatóanyagok formulázása. Az élelmiszeripar nagy mennyiségben használja, mint emulgeálószer, stabilizátor és sűrítőszer. Emellett számos területen szükség van az alginátok égésgátlására, mint például a tűzoltó ruházat és katonai ruházat, beltéri berendezések vagy a hangszigetelés esetén. Kutatások folynak azzal kapcsolatban is, hogy ezek az barnamoszatok potenciális bioüzemanyag, illetve energiaforrások lehetnek [33].

3.5.1. Alginátok, mint potenciális égésgátló komponensek

Kutatások vannak arról, hogy egyes alginsav-származékok, mint például kalcium-alginát, cink-alginát, réz-alginát, és bárium-alginát, kiváló égésgátló tulajdonságokkal bírnak. A kétértékű fémkationok égésgátló hatását, termikus degradációra, illetve az alginát pirolízistermékeire gyakorolt hatását Zhang és munkatársai vizsgálták [34]. A kutatás eredménye kimutatta, hogy a kétértékű fémionok kelátos szerkezetet alkothatnak az algináttal. Eközben fémoxidok és fémkarbonátok is keletkeznek, amelyek beborítják az anyag felületét, ezzel gátolva az oxigén bejutását és elzárva az illékony anyagokat [34].

Zhang és munkatársai a kalcium-alginátot reaktív foszfor és szilíciumvegyülettel kombinálva kémiai úton reagáltatták. Az így kapott égésgátló sokkal kedvezőbb vízállóságot, hőstabilitást és szenesedő képességet mutatott [34].

Wei Chen és társai epoxi gyantába beépülő, abban gyakran alkalmazott égésgátló adalékot – DOPO-t (9,10-dihidro-10-hidroxi-9-oxa-10-foszfafenantrén-10-oxid) – módosítottak γ -glicidil-oxipropil-trimetoxi-szilánnal, majd az így létrejött ún. DPP-t reagáltatták kalcium algináttal (CADPP). Az így létrehozott adalékot sikeresen alkalmazták epoxigyanta (EP) égésgátlására, 30 tömeg% CADPP adalékanyaggal sikeresen a felére csökkentették a HRC-t, illetve a pHRR-t. 15% CADPP adalék a tiszta epoxi 19-es oxigénindexét 22,4-re, 20% CADPP-

vel 27,3-ra, illetve 30% adalékanyag mennyiség esetén 29,3-ra növelte. 25% CADPP tartalom mellett V-2 értékelést értek el az UL-94 vizsgálaton [4].

4. Felhasznált anyagok, mintakészítés és vizsgálati módszerek

4.1. Felhasznált anyagok

4.1.1. Politejsav

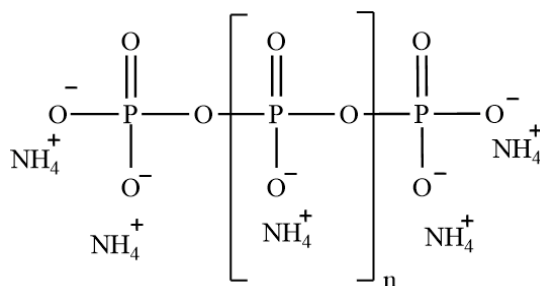
A kísérletekhez Ingeo™ Biopolymer 4032D típusú PLA-t használtam, amelyet a NatureWorks LLC gyárt. A felhasználást megelőzően minden esetben 80 °C-on szárítottam az anyagot egy éjszakán keresztül. A polimer további tulajdonságait a 1. táblázatban foglaltam össze.

1. táblázat Politejsav tulajdonságai

Maradék monomer mennyisége	0,2 %
D izomer mennyisége	1,5 %
Üvegesedési hőmérséklet	61,5 °C
Olvadáspont	150-170 °C
M _n	± 68000 g/mol
Folyási index (MFI) (190 °C, 2,16kg)	9 g/ 10min

4.1.2. Ammónium-polifoszfát

A felhasznált ammónium-polifoszfát (6. ábra) égésgátló komponens a Clariant Plastics & Coatings GmbH által gyártott Exolit® AP 422 típus volt . Ennek főbb adatait az 2. táblázatban foglaltam össze.



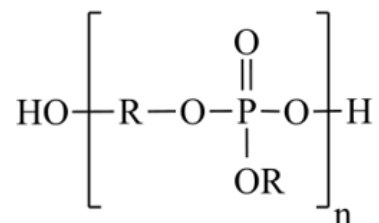
6. ábra Ammónium-polifoszfát szerkezeti képlete

2. táblázat APP tulajdonságai

Foszfor tartalom	31-32 tömeg%
Nitrogén tartalom	14-15 tömeg%
Víztartalom	≤0.25 tömeg%
Vízoldhatóság	≤0.5 tömeg%

4.1.3. Polioli komponens

Az általam előállított foszforos szilán vegyület egyik alapanyaga az Exolit OP 560 foszfortartalmú polioli, melynek szerkezeti képletét 7. ábra, tulajdonságait a 3. táblázat ismerteti. Ezt a könnyen folyó folyadékot a Clariant Plastics & Coatings GmbH (Németország) gyártja. Elsősorban puha poliuretán habok égésgátlására használják.



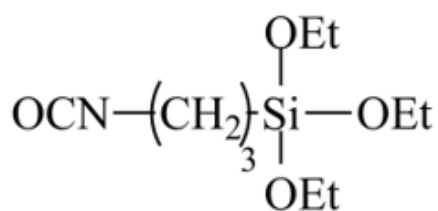
7. ábra Polioli komponens szerkezeti képlete

3. táblázat Exolit OP 560 polioli tulajdonságai

Foszfor tartalom	10-13 tömeg%
Sűrűség	1,20 g/cm ³
Viszkozitás	max. 500 mPas
pH	4,5

4.1.4. Izocianát komponens

A foszforos szilán vegyület előállításához kiindulási komponensként a 3-(triethoxiszilil)-propil izocianátot (TESPI) (8. ábra) használtam, melyet a Merck Life Science Kft (Budapest, Magyarország)-tól szereztünk be.



8. ábra Izocianát komponens szerkezeti képlete

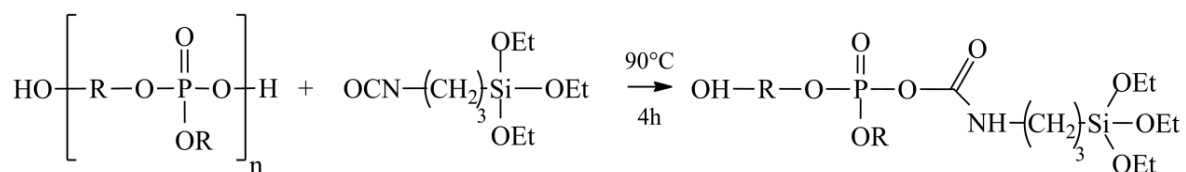
4.1.5. Nátrium-alginát

A felhasznált nátrium-alginát a Sigma-Aldrich terméke. Vízben jól oldódó fehér por, amely kétértékű kationok jelenlétében térhálósodásra képes. Azonosítószáma: CAS-No: 9005-38-3

4.2. Vizsgálati mintakészítés

4.2.1. PSil előállítása

A foszforos szilán (PSil) előállításához (9. ábra) egy 25 ml-es lombikba automata pipettával kimértem 8,4 ml Exolit OP 560-at, majd szintén automata pipettával hozzámértem 19,6 ml 3-(triethoxiszilil)-propil izocianát-ot. Mágneses keverővel intenzíven kevertettem, szilikon-olajfürdő segítségével pedig 4 órán át 90 °C-on tartva melegítettem. A reakciót vízmentes közegben kell végezni, ezért egy szárítószerrel töltött szárítócsonkot helyeztem a hűtőre.

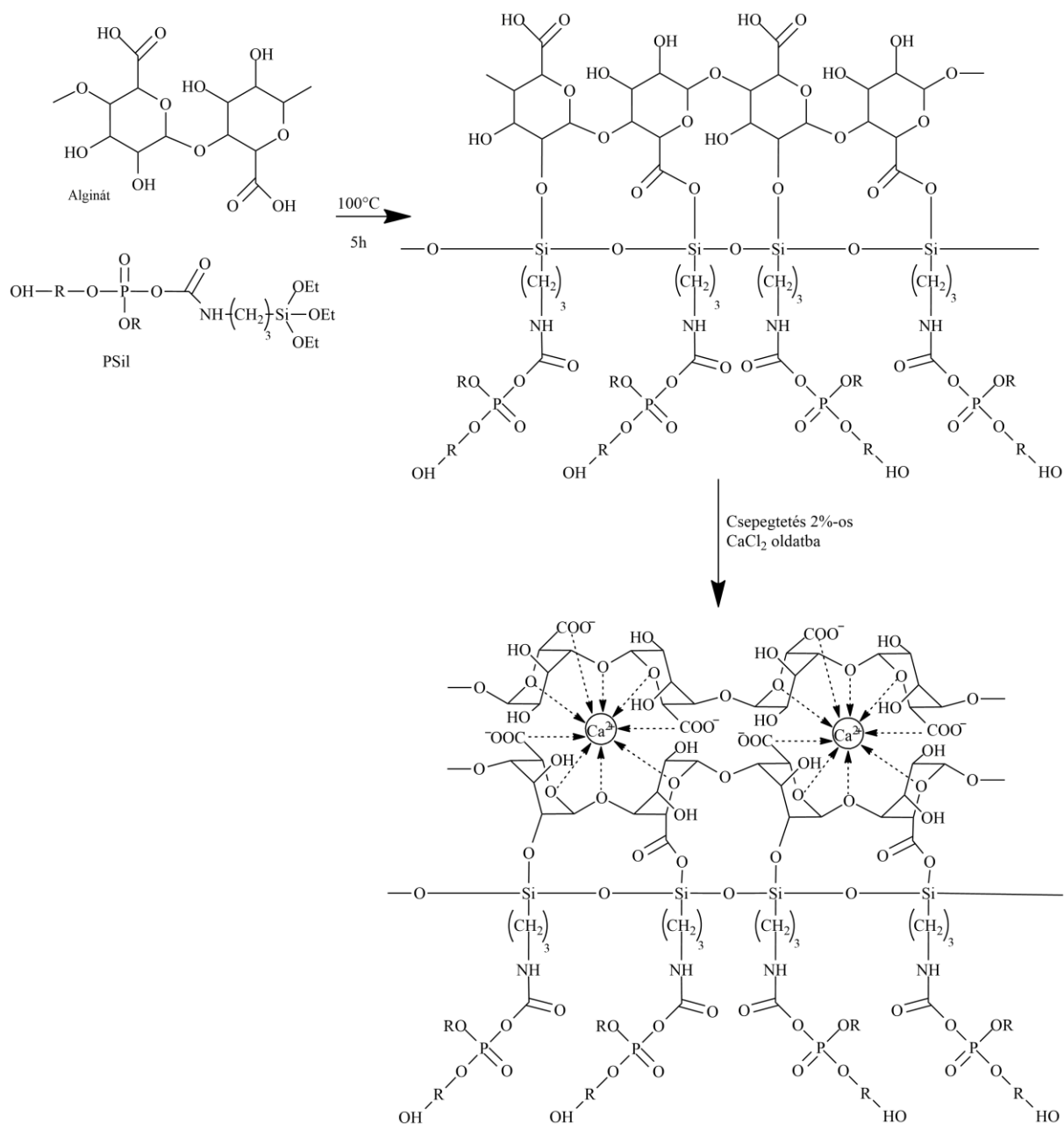


9. ábra Foszforos szilán előállítása

4.2.2. PSil-Alg előállítása

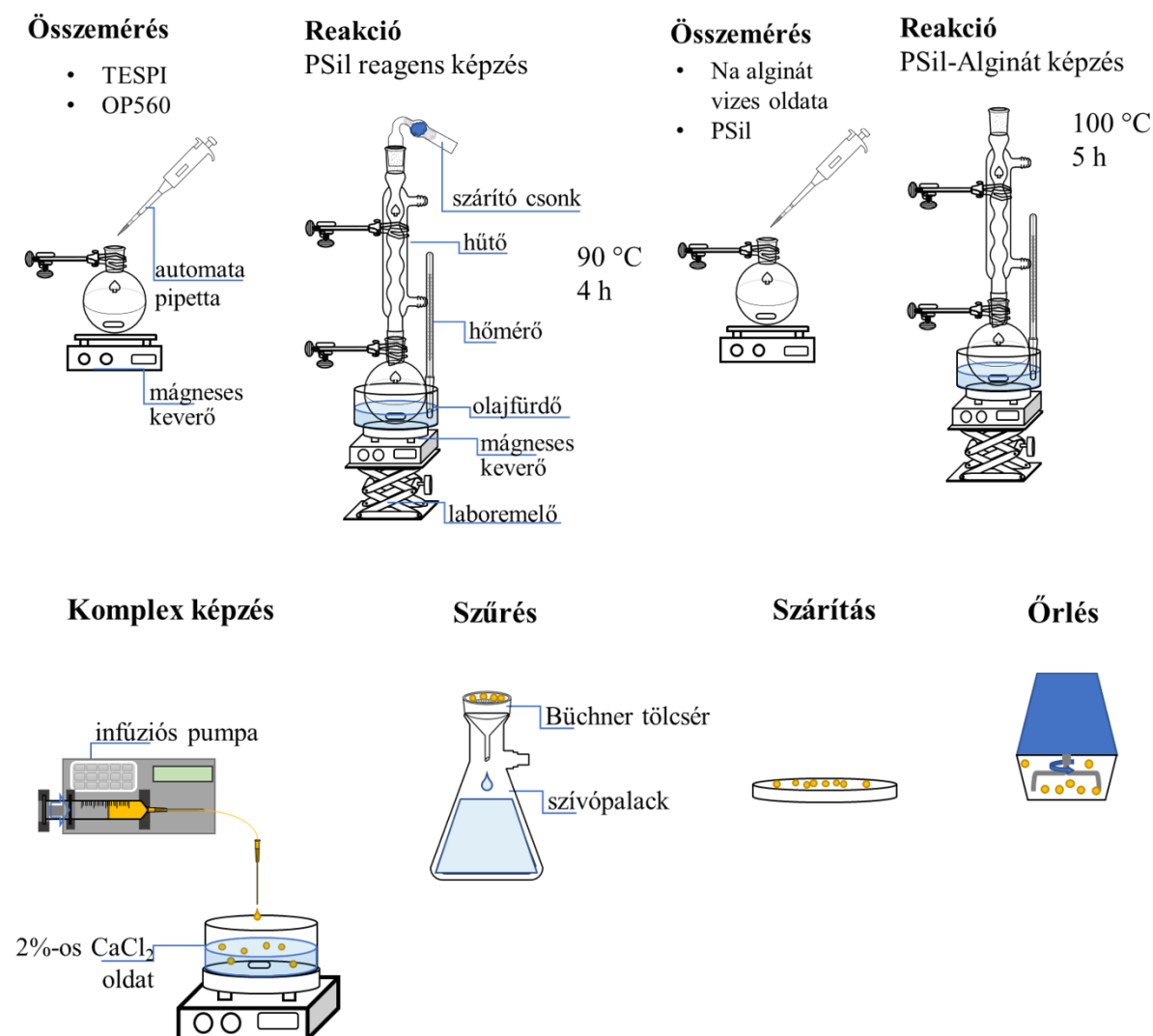
A PSil-Alginát előállításának első lépése a nátrium-alginát vizes oldatának elkészítése volt. Első lépésként egy 1 literes lombikba kimértem 400 ml desztillált vizet, majd belemértem 14,0 g szilárd nátrium-alginátot. Mágneses keverőmag segítségével intenzíven kevertettem. Amikor feloldódott az összes anyag, dugattyús pipettával lassan hozzá adagoltam a foszforos szilánt. A nátrium-alginát és a foszforos szilán tömegaránya 1:2 volt. Az így kapott elegyet intenzív keverés és hűtés mellett 5 órán át olajfürdő felett 100 °C-on refluxáltattam.

A Na-alginát oldatából kalcium ionokkal vízben oldhatatlan só képezhető. A foszforos szilánnal módosított nátrium-alginátot (Na-PSil-Alg), illetve a belőle képzett hidrogél (Ca-PSil-Alg) szerkezetét mutatja a 10. ábra. A koagulátum képzéséhez 2%-os CaCl₂ oldatot készítettem, majd folyamatos kevertetés mellett kisebb részletekben beleadagoltam egy infúziós pumpa segítségével a foszforos szilánnal reagáltatott nátrium-alginát oldatot (Na-PSil-Alg). Büchner tölcséren, szűrőpapír használata mellett leszűrtem az anyagot (Ca-PSil-Alg) és félretettem száradni. Miután teljesen kiszáradt, egy ipari darálóval leőröltem az adalékot. A továbbiakban a kész Ca-PSil-Alg égésgátló adalékot PSil-Alg-ként hivatkozom.



10. ábra A PSil-Alg és a kalciumionos sóképzés sematikus ábrája

A PSil-Alg adalék előállításának szemléltetésére készítettem egy sematikus ábrát a folyamatokról (11. ábra).



11. ábra Az égésgátló adalék előállítása

4.2.3. Égésgátló adalékok mátrixba ágyazása

A polimer és az általam gyártott adalék homogenizálása egy Brabender Plasti-Corder Lab-Station típusú (Brabender GmbH & Co. KG, Duisburg, Németország) W 50 EHT 3Z feltéttel rendelkező belső keverőben történt. A belső keverőt 180 °C-ra fűtöttem és 50 1/perc fordulatszámot állítottam be. Először a PLA granulátumot adagoltam bele, melyet előtte egy éjszakán át 80 °C-os szárítószekrényben szárítottam, majd mikor az megömlött, hozzáadtam óvatosan kisebb adagokban a 15 % APP-t, majd ezek után a PSil-Alg adalék is belekerült. A keverőt lezártam és 4 percig kevertettem. Az idő letelte után kinyertem a homogén anyagot, majd szobahőmérsékleten hagytam kihűlni, majd bezacskoztam.

4.2.4. Mintalapok formázása, próbatestek kimunkálása

Az éghetőségi és mechanikai vizsgálatokhoz a Teach-Line Platen Press 200E (Dr. Collin GmbH, Munich, Németország) típusú berendezéssel lapokat préseltem a kevert anyagból. A présgép alsó és felső fűthető szerszámát 180 °C-ra melegítettem, majd fokozatosan 50 bar nagyságig növeltem a nyomást, ezen a nyomáson 2 percig tartottam, majd nyomás alatt vízhűtés segítségével 50 °C-ra hűtöttem. A mintalapokból körfűrész segítségével munkáltam ki a vizsgálatokhoz szükséges méretű próbatesteket. A próbatesteket szobahőmérsékleten, zárt tasakokban tároltam a tesztek előtt.

4.3. Vizsgálati módszerek

4.3.1. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR)

Az Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektroszkópiai vizsgálatokat egy Bruker Tensor 37-es berendezéssel végeztem. A kiindulási anyagokat, az Exolit OP 560 poliolt, a 3-(trietoxiszilil)propil-izocianátot, és a szintetizált foszforos szilánt, illetve a nátrium-alginátot, kalcium-alginátot és a foszforos szilánnal módosított alginátot (PSil-Alg) is ATR (attenuated total reflectance - gyengített teljes reflexiós) módban vizsgáltam. A kónikus kaloriméteres vizsgálat után visszamaredt szenes maradékokat szintén ATR-FTIR módszerrel elemeztem. A kiértékelés során használt spektrumokat 600–4000 cm^{-1} tartományban 4 cm^{-1} -es felbontással, 16 spektrum átlagaként kaptam meg.

4.3.2. Termogravimetria (TGA)

A termogravimetriás analízis (TGA) lehetővé teszi a minta tömegveszteségének megfigyelését a hőmérséklet függvényében, miközben a mintát egy meghatározott hőmérsékleti programmal melegítjük. A méréseket oxidatív (levegő) és inert atmoszférában is végezhetjük.

A TGA méréseket TA Instruments Q5000 típusú berendezéssel végeztem. Az egyensúlyi és öblítőgáz térfogatáramát egyaránt 25 ml / perc értékre állítottam be. A vizsgálatokat inert N_2 atmoszférában végeztem. 5-10 mg-os mintamennyiségeket helyeztem nyitott platina mintatartó tálcákba. A behelyezett mintákat 10 °C / perc sebességgel fűtöttem egészen 600 °C-ig. A hőmérsékletmérés pontossága $\pm 1,5$ °C az 50-600 °C hőmérséklet-tartományban.

4.3.3. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)

A differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) egy termoanalitikai technika, amely során a minta és a referencia hőmérsékletének növeléséhez szükséges hőmennyiség különbsége a hőmérséklet függvényében mérhető.

Segítségével vizsgáltam a kompozitok kristályosodási tulajdonságait. Ehhez egy Mettler Toledo (Greifensee, Svájc) által gyártott DSC3+ típusú gépet használtam. Az analízis során az 5-6 mg tömegű mintákat 25 °C-ról 200 °C-ra fűtöttem 10 °C/perc sebességgel, majd 200 °C-ról hűtöttem 2 °C / perc sebességgel 25 °C-ra, aztán újra 10 °C/perc sebességgel fűtöttem 200 °C-ig a rendszert 25 ml/perc térfogatáramú N₂ áram mellett.

4.3.4. Mikrokaloriméter (PCFC)

A mikrokalorimetriai (PCFC - Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter) vizsgálatok során az 3-15 mg-nyi mintát szabályozott inert körülmények között állandó hőmérséklet-emelkedési sebességgel hevítjük, pirolizáljuk. A keletkező pirolízis gázok inert vivőgázzal, majd oxigénnel keveredve egy nem-lángos égető kemencébe jut, ahol a bomlástermékek teljesen oxidálódnak. Az égési gázok oxigénkoncentrációi és áramlási sebességei az égési folyamatban részt vevő oxigénfogyasztás meghatározására szolgálnak, és ezekből a mérésekből határozhatjuk meg a hőleadási sebességeket és égési jellemzőket.

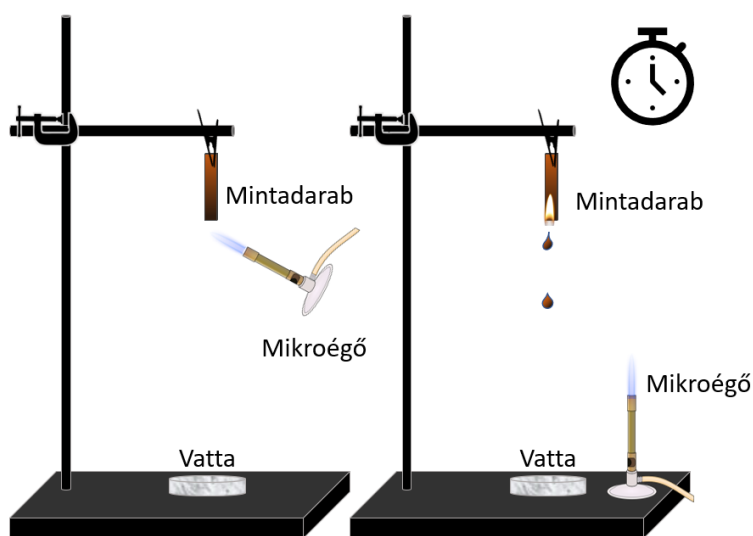
4.3.5. UL-94 éghetőségi tesztek

Az UL-94 egy olyan szabványosított módszer (szabvány: ASTM 1356-90 és ANSI/ASTM D-635/77), mellyel a minták éghetősége, gyúlékonysága vizsgálható. Annak érdekében, hogy a próbatesteket éghetőségi kategóriákba csoportosítsuk, szükséges gyúlékonyságuk és lángterjedési sebességük ismerete. Erre alkalmas módszer az UL-94, melyet sematikusán mutat a 12. ábra.

Első lépésként vízszintesen befogtam a $100 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ nagyságú próbatestet, úgy, hogy a minta síkja 45°-os szögben legyen és 2,5; illetve onnan 8 cm-re megjelöltem. Az egyik sarkánál egy mikroégővel 10 másodpercig gyújtottam, majd miután elvettem az égőt, figyeltem, hogy tovább ég-e. Amennyiben tovább égett, vizsgáltam a terjedési sebességét, azaz az égés időtartamát (8 cm-t mennyi idő alatt tett meg a láng). Ilyen esetben HB (horizontal burning) kategóriába kerül a minta. Amennyiben nem égett végig a minta, függőlegesen fogtam be, és alá egy darab pamutvattát tettem, úgy, hogy a pamutvatta és a minta alsó része közt a távolság éppen 30 cm legyen. 10 másodpercen keresztül gyújtottam a minta alsó sarkát, majd mértem az

égés idejét, illetve figyeltem, hogy a lecseppenő csepp begyűjtja-e a pamutvattát. Ebben az esetben, amennyiben az első gyújtás után kialudt a minta, másodszor is elvégeztem a 10 másodpercig tartó gyújtást, majd ismét mértem az égési idejét. Az égési idők és a csepegés alapján a mintákat 5 kategóriába lehet besorolni; „NC” - No classification, azaz nem besorolt; „HB” -horizontal burning, azaz könnyen éghető; „V-2”; „V-1”; „V-0” azaz önkioltó.

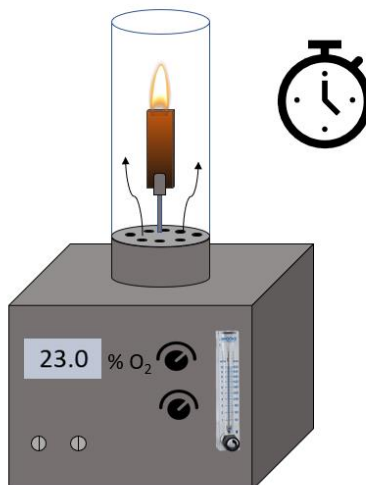
Minden egyes mintából 5-5 próbatestem végeztem a mérést.



12. ábra UL-94 mérés sematikus lépései

4.3.6. Oxigénindex mérés (LOI)

A limitáló oxigénindex (LOI) egy szabványosított (ASTM D 2863 szabvány) vizsgálat, amely a műanyagok éghetőségének jellemzésére szolgál. Az oxigénindex mérés során azt a minimális oxigéntartalmat határoztam meg, szabványos sebességgel áramló oxigén-nitrogén gázelegy térfogatszázalékában kifejezve, amelyben az előírt vizsgálati körülmények között az anyag meggyullad és égése 3 percig vagy 5 centiméter eléréséig fennmarad. A LOI eszköz kísérleti beállítását a 13. ábra jeleníti meg. A méréseket egy Fire Testing Technology (FTT) berendezésen végeztem szobahőmérsékleten, $100 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$ nagyságú mintákon. A mérőberendezés egy hőálló üvegcsőben található mintatartóból és az alulról érkező gázelegy keveredését szolgáló apró lyukas fémlapból állt. Az oxigénkoncentrációt kezdeti 0% és 100% kalibrálása után egy kijelzőn tudtam követni tizedesjegyre pontosan. Adott nitrogénáramot állítottam be a készüléken lévő rotaméter segítségével (10,6 liter/perc) és mellé adagoltam a megfelelő mennyiségű oxigént.



13. ábra Az oxigénindex mérő berendezés sematikus ábrája

4.3.7. Kónikus kalorimetria (CC)

A kónikus kaloriméter (CC – Cone Calorimeter) lehetővé teszi a tűzveszélyes állapotok szimulálását kis méretarányban az ISO 5660-1 szabvány szerint. A műszer központi eleme egy csonka kúp alakú elektromos fűtőelem, amely egy sík vízszintes minta felett helyezkedik el, adott távolságra és általunk kiválasztott hőáramot bocsát arra.

A kaloriméter a kilépő gázok oxigénkoncentrációjából számítja ki a mintából az égési folyamatok során felszabaduló hőmennyiséget. A hőkibocsátási sebesség (HRR – heat release rate) kalibrációját metánnal végeztem, melynek során 100 mg/s tömegáramú gázt – melynek ismertem az égéshőjét – égettem a mintatartóban, és közben mértem az oxigénkoncentrációt. Ezzel a a méréssel megkaptam a „C” konstans értékét, melyből a későbbiekben a szoftver kiszámítja az oxigénfogyás függvényében a kibocsátott hőmennyiséget..

A vizsgálattal kapott értékek a következők: hőkibocsátási sebesség (HRR), a hőkibocsátási sebesség csúcserőértéke (pHRR – peak heat release rate), a teljes hőkibocsátás (THR – total heat release), a gyulladási idő (TTI – time to ignition) és a minta tömegvesztesége égés során (ML – mass loss). Ebben a munkában a CC-méréseket egy NETZSCH TAURUS INSTRUMENTS által gyártott TCC 918 Cone Calorimeter berendezéssel végeztem. Esetben – ISO 5660-1 [35] szerint – minden mintalap dimenziója 100 x 100 x 3 mm³ volt, ezek a mintalapok a fűtőelemtől 35 mm-re helyezkedtek el és onnan 35 kW/m² hőszugárzás érte őket, enyhe tüzet szimulálva ebben a vizsgálatban. A gyújtást egy, a minta felett elhelyezkedő szikragyújtó biztosította.

4.3.8. Raman spektroszkópia

A Raman-spektrometriás vizsgálatokat a Horiba Jobin Labram típusú Raman-mikroszkópjával hajtottuk végre. A minták fókuszáláshoz és besugárzásához Olympus BX-40 típusú optikai mikroszkóp és 532 nm-es Nd-YAG szennyezett ionkristálylézert (40 mW) használtunk. A képek és spektrumok felvételéhez 20×-os nagyítású objektívvel végeztük a fókuszálást. Mérés közben a lézerfény áthalad az objektíven és a minta egy definiált pontjára fókuszálódik, majd a visszaszóródó fényt is egyazon objektíven keresztül gyűjti össze a műszer. Az összegyűjtött sugárzást - a Rayleigh-fotonok (változatlan energiájú fotonok) kiszűrése után – az 1800 vonás/mm vonalsűrűségű optikai rács bontja fel hullámhossz szerint és juttatja a diódasoros detektorra (CCD). A mérések során a degradáció elkerülésére D1-es intenzitásűzőt használtunk, amely 10%-ra csökkentette a lézerfény teljesítményét. A pontmérések a 322-1801 cm^{-1} -es tartományról 20 másodperces mérési idővel és 3 spektrum átlagolásával készültek. Az adatok gyűjtése és feldolgozása a Labspec 6.6.1.14. szoftver segítségével történt.

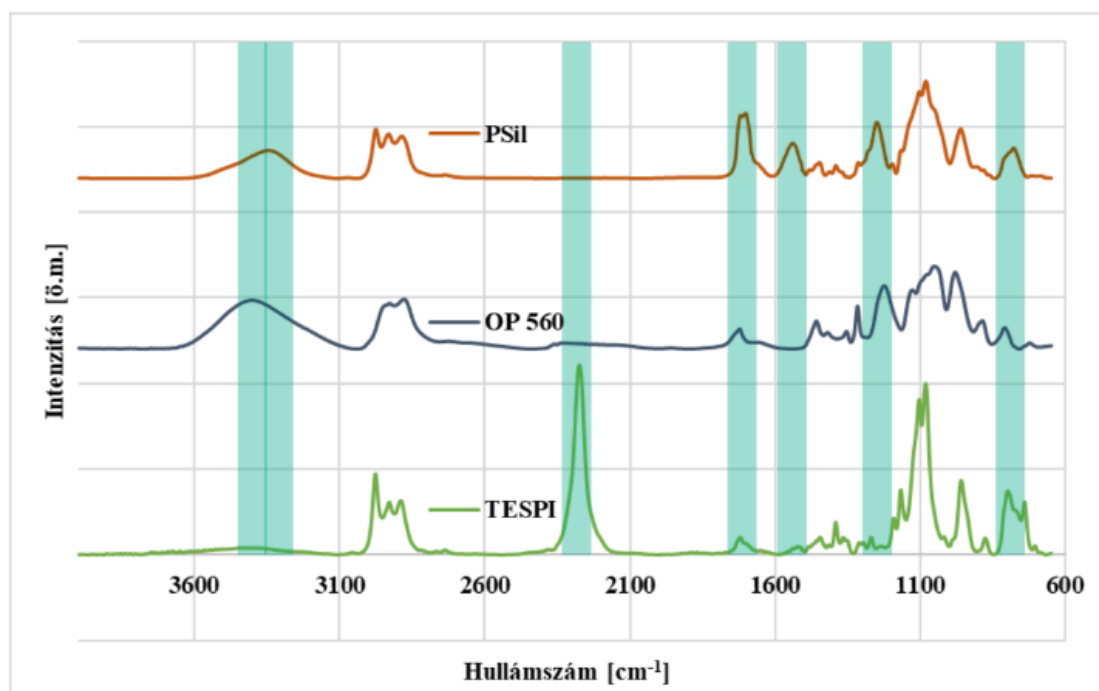
5. Kísérleti eredmények és értékelésük

Munkám céljából egy új, bioalapú adalék fejlesztését tűztem ki politejsav égésgátlására. Ehhez - a természetben megtalálható algákból származó - alginsav nátriummal alkotott sójából (Na-Alg) indultam ki, amely hidroxil csoportjai révén a szenesedő komponens szerepét töltheti be az égésgátló rendszerben. Az égésgátló hatékonyság fokozása érdekében a vízben feloldott Na-Alg-ot foszfortartalmú poliol és 3-(triethoxiszilil)propil izocianát addíciós reakciójával előállított foszforos szilán (PSil) vegyülettel terveztem módosítani. A reaktívan módosított nátrium alginát (Na-PSil-Alg) oldatát kalcium-klorid vizes oldatába csepegtetve hidrogél képezhető (PSil-Alg), amely szárítás és őrlés után szilárd adalékként beágyazható a polimer mátrixba. Az újonnan előállított PSil-Alg adalékot spektroszkópai és termoanalitikai módszerekkel jellemeztem, égésgátló hatását pedig (1-3-5%-ban) PLA mátrixba ágyazva, 15% ammónium-polifoszfát alapégésgátló mellett szabványos éghetőségi tesztekkel vizsgáltam.

5.1. Foszforos szilán (PSil) vizsgálata

5.1.1. IR spektroszkópia (FTIR)

A kiindulási anyagokról és az előállított PSil-ről felvett FTIR spektrumok alapján sikerült kimutatnom (14. ábra), hogy az addíciós reakció (9. ábra) sikeresen lezajlott.

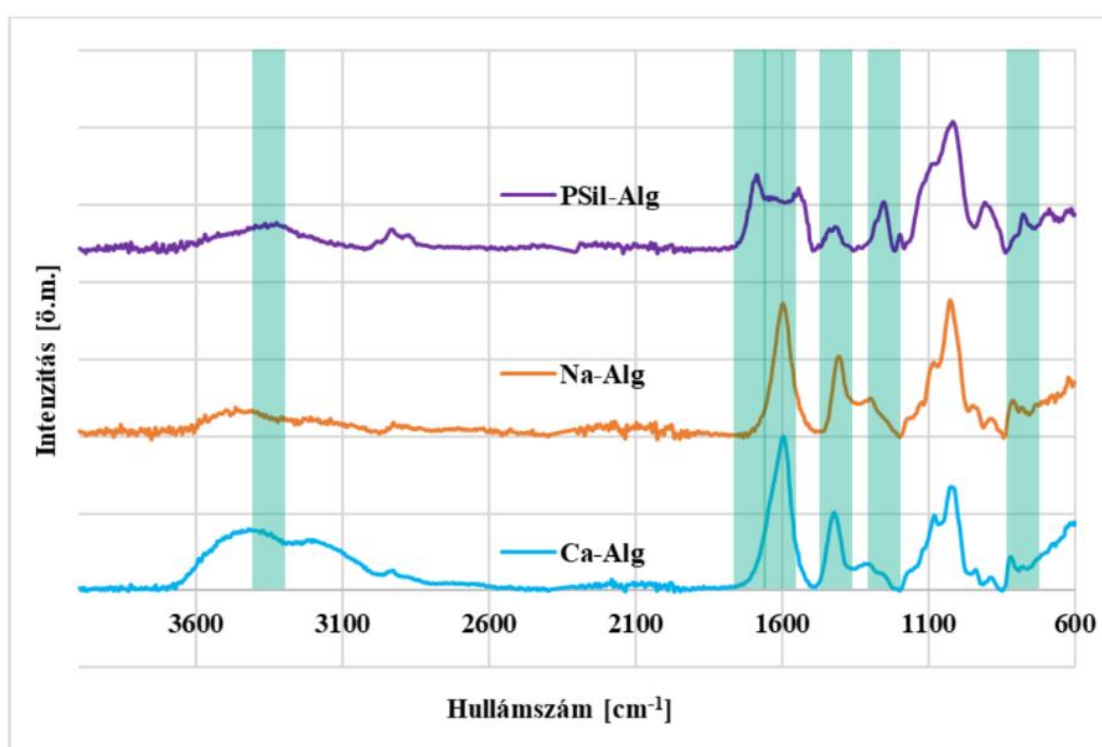


14. ábra A PSil spektroszkópiás vizsgálata

Az OP 560 poliol OH-kötéseinek rezgése 3380 cm^{-1} -nél jelenik meg, amelyek elreagáltak a TESPI izocianát csoportjával (2283 cm^{-1}), ennek eredményeként megjelent a PSil termék spektrumán a karbamát kötés karboxil csoportjának rezgéséhez tartozó IR csúcs (1540 cm^{-1}), illetve az N-H kötésre jellemző abszorbanancia (3340 cm^{-1}) is. Ezek mellett a termék további kötéseinek jellemző csúcsai is megtalálhatóak a spektrumon, mint például a C=O (1721 cm^{-1}), Si-C (780 cm^{-1}), vagy a P=O (1250 cm^{-1}). Az izocianát csúcs teljes eltűnése jelzi, hogy az összes reagens elreagált.

5.2. PSil-Alginát vizsgálata

5.2.1. IR spektroszkópia (FTIR)

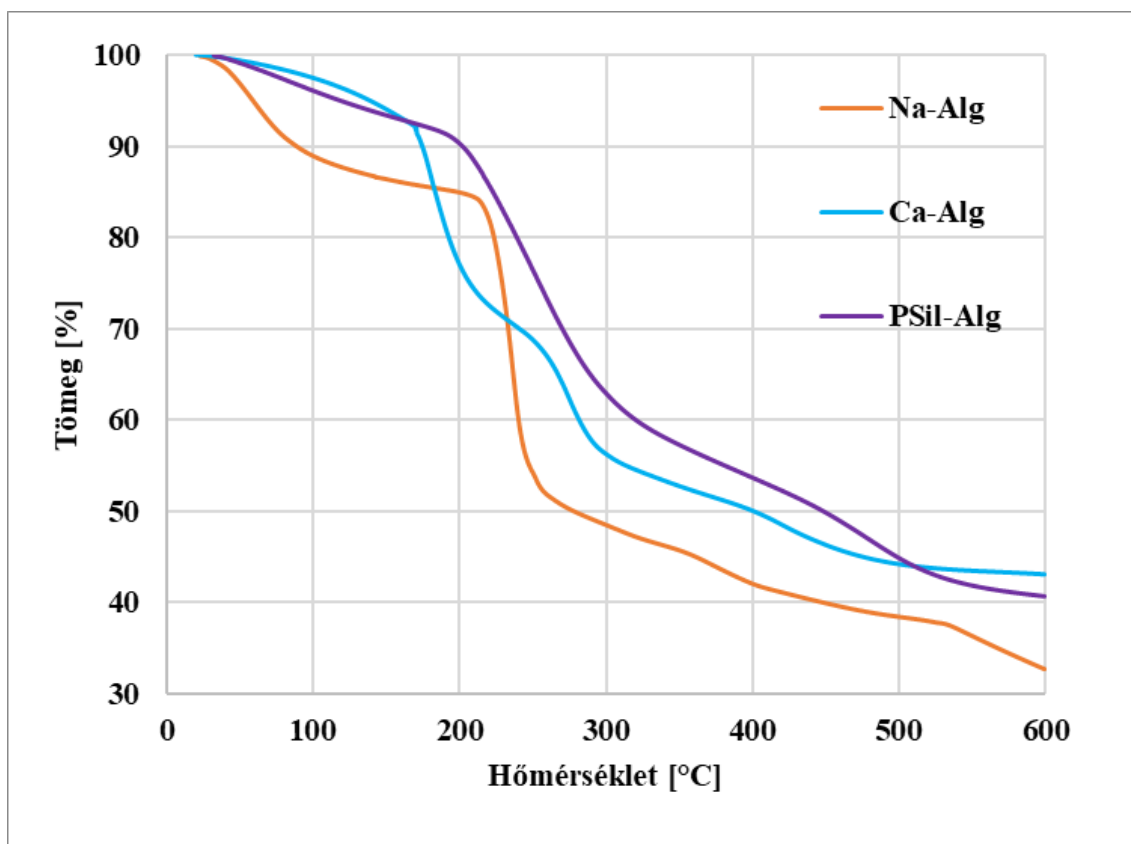


15. ábra Alginátok spektroszkópiás vizsgálata

A 15. ábra a kiindulási és módosított alginátok IR spektrumainak összehasonlítása mutatja be. Nátrium-alginát és kalcium-alginát esetén is éles a karboxil csoport csúcsa (1540 és 1680 cm^{-1}), míg a PSil-lel kezelt alginát esetén kevésbé. A PSil-Alg spektrumán pedig nagy intenzitással megjelennek a foszforos szilán kezelőszerre jellemző csúcsok, mint például a P=O (1250 cm^{-1}), a C=O (1540 cm^{-1}), Si-C (780 cm^{-1}), illetve N-H (3340 cm^{-1}) kötések abszorbananciájához köthető sávok. Ezek alapján arra következtettem, hogy jelentős mennyiségű PSil-t sikerült kovalens kötésekkel rögzítenem az algináton.

5.2.2. Termogravimetria (TGA)

Ahogy a 16. ábra mutatja, a kiindulási nátrium-alginátnál jóval stabilabb termikusan az újonnan előállított, foszforos szilánnal módosított alginát (PSil-Alg). A nátrium-alginát körülbelül 250 °C-on hirtelen veszít a tömegéből, a kalcium-alginát lassabban, egyenletesebben, míg az általam szintetizált adalék veszít a tömegéből a legegényetesebben, más lefutással, mint a referencia alginátok, így látható, hogy az alginát degradációs tulajdonságait sikeresen megváltoztattam. A PSil-Alg esetén 600 °C-on a maradék tömeg is nagyobb, ahogy azt a 4. táblázat is mutatja. A TGA görbék azt támasztják alá, hogy az alginát reaktív módosítása sikeres volt, termikusan stabil, jelentős szén maradvékot képző adalékot sikerült előállítanom.



16. ábra Alginátok termogramjai

4. táblázat Alginátok termogravimetrikus elemzése

	Nátrium-alginát	Kalcium-alginát	Foszforos szilán-alginát
Hőmérséklet 95%-os tömegnél [°C]	59,0	140,1	119,5
Bomlási sebesség maximumának hőmérséklete [°C]	235,9	181,3	252,0
Bomlási sebesség maximuma [%/°C]	-1,5	-0,6	-0,3
Maradék tömeg 600 °C-on [%]	32,7	43,1	40,7

5.3. Égégátolt PLA kompozitok vizsgálata

5.3.1. Égégátolt PLA kompozitok előállítása

Az égégátolt kompozitok előállítása során az Ingeo 41032 D típusú politejsav granulátumot adalékoltam Exolit AP 422 típusú ammónium-polifoszfáttal valamint az általam gyártott foszforos szilán-alginát (PSil-Alg) adalékkal. Az APP mennyiségét rögzítettem, részaránya minden mintában 15% volt. A PSil-Alg adalékot 1, 3 illetve 5%-os mennyiségben alkalmaztam.

5.3.2. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)

5. táblázat Az égégátolt kompozitok DSC vizsgálatának eredményei

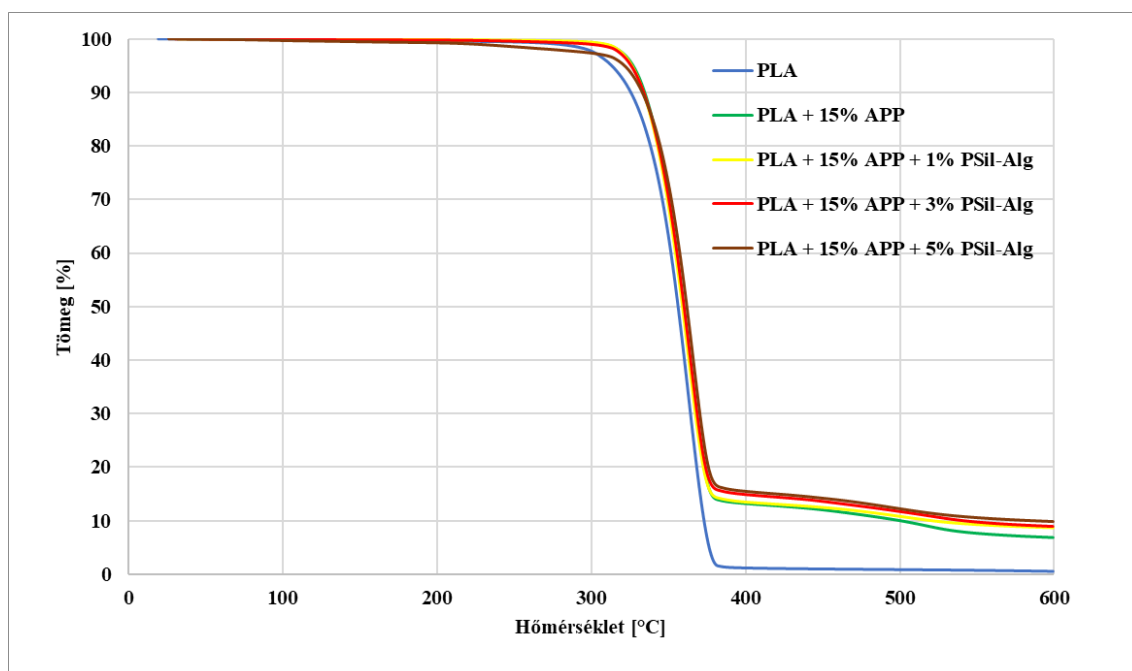
	PLA	PLA + 15% APP	PLA + 15% APP + 1% PSil-Alg	PLA + 15% APP + 3% PSil-Alg	PLA + 15% APP + 5% PSil-Alg
Olvasási hőmérséklet T_m [°C]	170,8	162,3	171,7	170,7	171,7
Üvegesedési átmenet T_g [°C]	69,6	62,2	63,2	65,3	62,1
Relatív kristályosság* [%]	52,40	5,27	9,34	6,21	12,45
Olvasási hőmérséklet T_m [°C]	167,7	160,2	169,2	159,1	159,3
Relatív kristályosság** [%]	14,50	29,68	34,49	27,3	35,89

*első fűtésből számolt, ** második fűtésből számolt

Ahogy 5. táblázatban látható, az égégátoló adalékok hozzáadásával PLA üvegesedési átmeneti hőmérséklete lecsökkent. Az első fűtésből számolt relatív kristályosság a kezeletlen PLA-hoz képest csökkent, ám az adalék mennyiségének növelésével nőtt. A második felfűtésből számított kristályosság az égégátolt kompozitok esetében rendre magasabb, 30% körüli. Ez arra utal, hogy az égégátoló adalékok a magas hőmérsékletű feldolgozás során a PLA savas hidrolízisét katalizálták [31], ezáltal rövidebb molekulaláncok keletkeztek, amelyek könnyebben tudnak kristályrácsba rendeződni. A degradáció mértékének és következményeinek feltárása érdekében a későbbiekben tervezem vizsgálni, hogy az égégátolók hogyan befolyásolják a PLA kompozit mechanikai tulajdonságait.

5.3.3. Termogravimetria (TGA)

Termogravimetrikus analízissal vizsgáltam az égésgátolt politejsav kompozitokat. A 17. ábra, illetve a 6. táblázat adatai alapján is jól látható, hogy a 600 °C-on mért maradék tömeg a PSil-Alg mennyiségével nő. A 15% APP-t és 5% PSil-Alg adalékot tartalmazó kompozit esetében a kiindulási mintatömeg közel 10%-a megmaradt, ami termikusan stabil, szén-szerkezet képződésére utal. A 95%-os tömegnél leolvasott hőmérsékletek alapján megállapítható, hogy a PLA termikus stabilitása nem csökkent az égésgátlók hatására, sőt, minimálisan nőtt is.



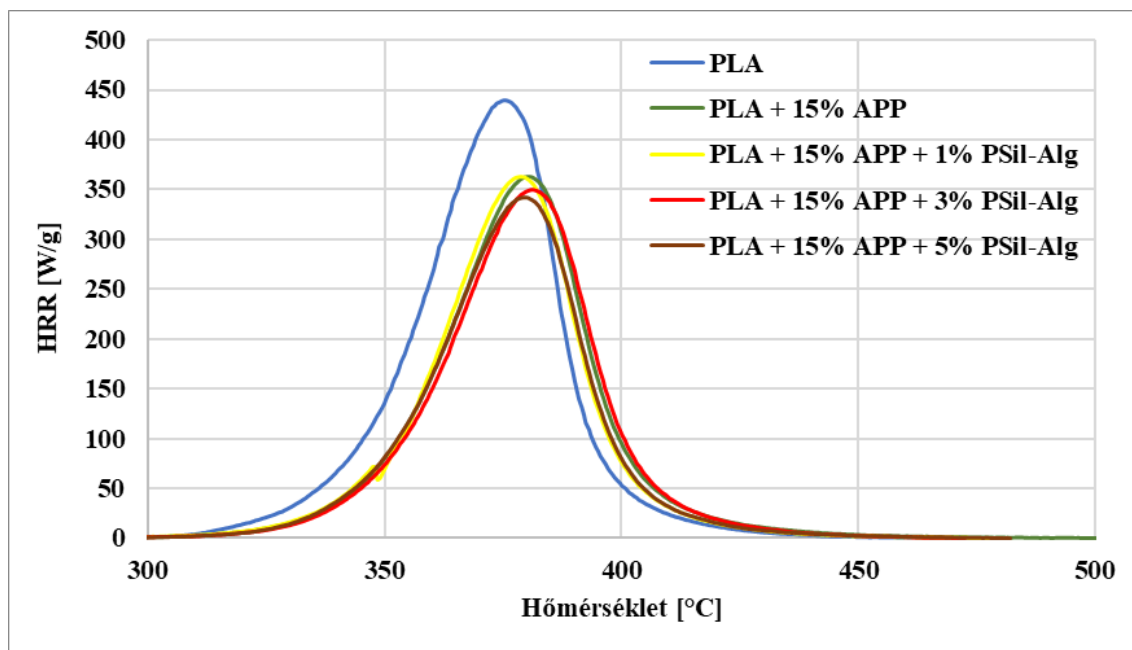
17. ábra Az égésgátolt kompozitok termogramjai

6. táblázat Kompozitok termogravimetriás vizsgálata

	PLA	PLA+ 15% APP	PLA +15% APP +1% PSil-Alg	PLA +15% APP +3% PSil-Alg	PLA +15% APP +5% PSil-Alg
Hőmérséklet 95%-os tömegnél [°C]	313,3	327,1	326,4	325,8	321,5
Bomlási sebesség maximumának hőmérséklete [°C]	362,8	364,3	362,6	363,7	365,6
Bomlási sebesség maximuma [%/°C]	-2,56	-2,37	-2,40	-2,41	-2,42
Maradék tömeg 600 °C-on [%]	0,6	6,9	8,7	9,0	9,9

5.3.4. Mikrokaloriméter (PCFC)

A 18. ábra és a 7. táblázat mutatják a mikrokalorimetriás vizsgálat során kapott eredményeket. Látható, a hőkibocsátási maximum értékét (peak HRR) mintegy 20%-kal sikerült mérsékelni az alginátot is tartalmazó égésgátló rendszerekkel. Szintén megállapítható, hogy - a TGA eredményekkel összhangban (6. táblázat) -, a PSil-Alg mennyiségének növelésével arányosan nőtt a mérés végén visszamaradt tömeg.



18. ábra Az égésgátló kompozitok mikrokalorimetriás vizsgálata

Míg a maradék tömeg sima PLA esetén 0,3% volt, addig a 15% APP-t és 5% PSil-Alg adalékot tartalmazó kompozitból 11,4% maradt vissza, ami számottevő változás. Ennek megfelelően jelentősen csökkent a teljes kibocsátott hőmennyiség is, 5% PSil-Alg alkalmazása esetén mintegy 20%-kal, 17,0 kJ/g-ról 13,4 kJ/g-ra. A mikrokalorimetriai vizsgálatok alapján arra következtettem, hogy a foszfor és szilícium vegyülettel módosított alginát megnövelt hatékonysággal tölti be a szenesedő komponens szerepét APP mellett.

7. táblázat Mikrokalorimetriás vizsgálat eredményei

	PLA	PLA + 15% APP	PLA + 15% APP + 1% PSil-Alg	PLA + 15% APP + 3% PSil-Alg	PLA + 15% APP + 5% PSil-Alg
HRC [J/gK]	449	367	369	354	347
Peak HRR [W/g]	439,4	362,1	362,3	349,3	341,6
Total HR [kJ/g]	17,0	14,4	14,0	14,0	13,4
Hőmérséklet [°C]	375,4	380,1	378,6	381,1	379,6
Maradék tömeg [%]	0,3	7,2	8,7	7,8	11,4

5.3.5. UL-94 éghetőségi tesztek

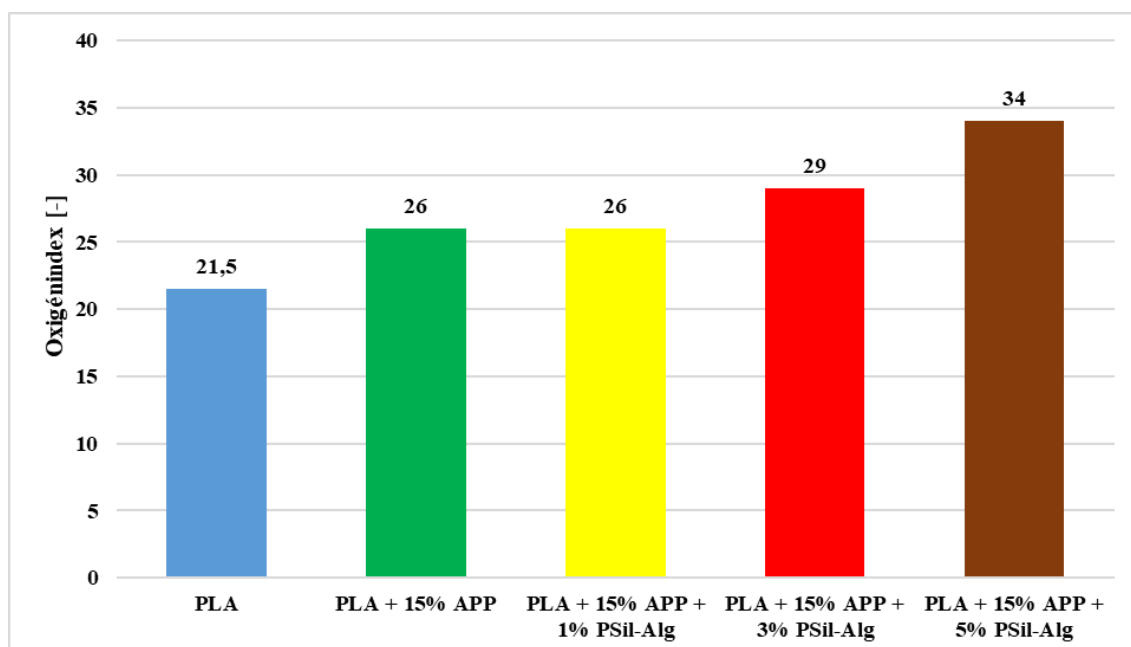
A szabványos éghetőségi teszten a PLA kompozit mintáim hasonló eredményt értek el; a láng minden esetben elaludt, ám a lecseppenő oldvadékcseppek minden esetben begyűjtötták a minták alatt elhelyezett pamutvattát, így a kompozitok - ahogy az a 8. táblázatban látható -, az UL-94 szerinti V-2 kategóriába sorolandók.

8. táblázat Az égésgátolt kompozitok UL-94 besorolása

PLA	HB
PLA + 15% APP	V-2
PLA + 15% APP + 1% PSil-Alg	V-2
PLA + 15% APP + 3% PSil-Alg	V-2
PLA + 15% APP + 5% PSil-Alg	V-2

5.3.6. Oxigénindex mérés (LOI)

A 19. ábra jól mutatja, hogy a limitáló oxigénindex mérések során a 15% APP-t tartalmazó kompozithoz képest nem mutatott eltérést az 1% PSil-Alginátot is tartalmazó rendszer. A 3% PSil-Alg adaléktartalmú azonban már magasabb, 29-es oxigénindexet ért el, míg 5% PSil alkalmazása esetén csak kimagasló, 34 téfogszázalék oxigén tartalmú atmoszférában volt önnfenntartó a PLA kompozit égése.



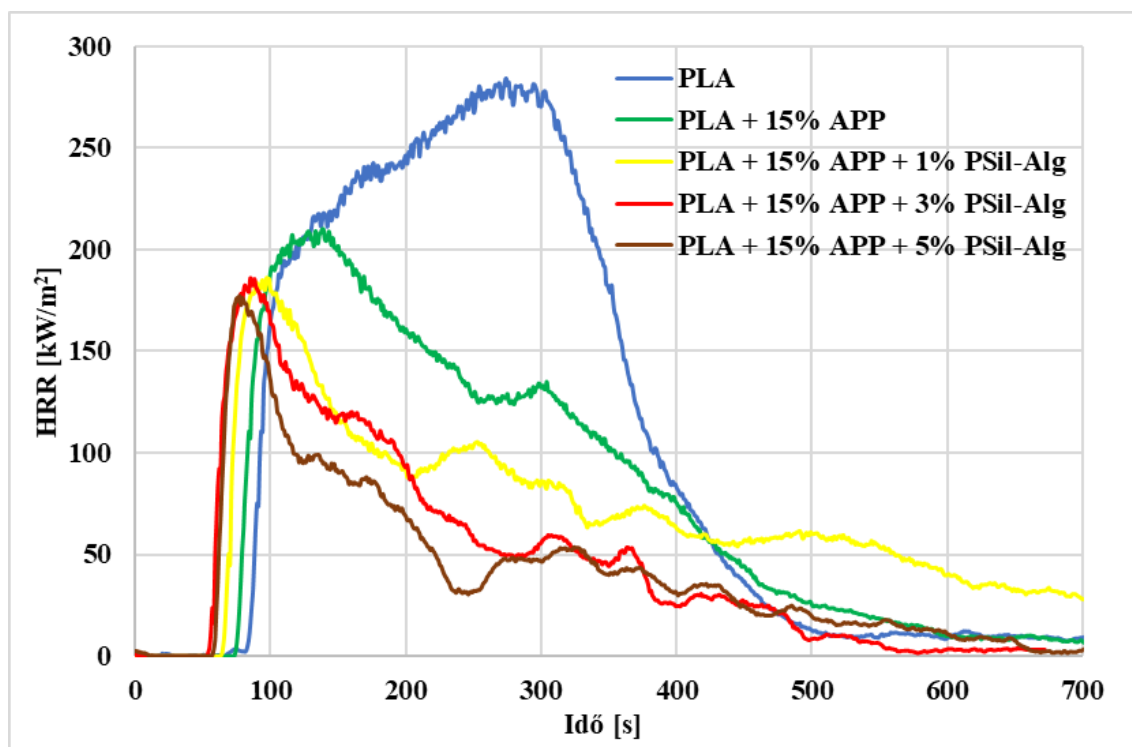
19. ábra Az égésgátolt kompozitok oxigénindexei

Míg Réti és társai lignin alapú égésgátló rendszer esetében 40% adalékmennyiséggel tudtak 32-es oxigénindexet elérni [11], addig én feleannyi, mindössze 20% adalékkal értem el

magasabb, 34-es LOI értéket. Zhang és munkatársai [28] 34-es oxigénindex értéket szintén csak nagyobb mennyiségű, 23%-nyi bioalapú égésgátló rendszerrel tudtak elérni PLA-ban.

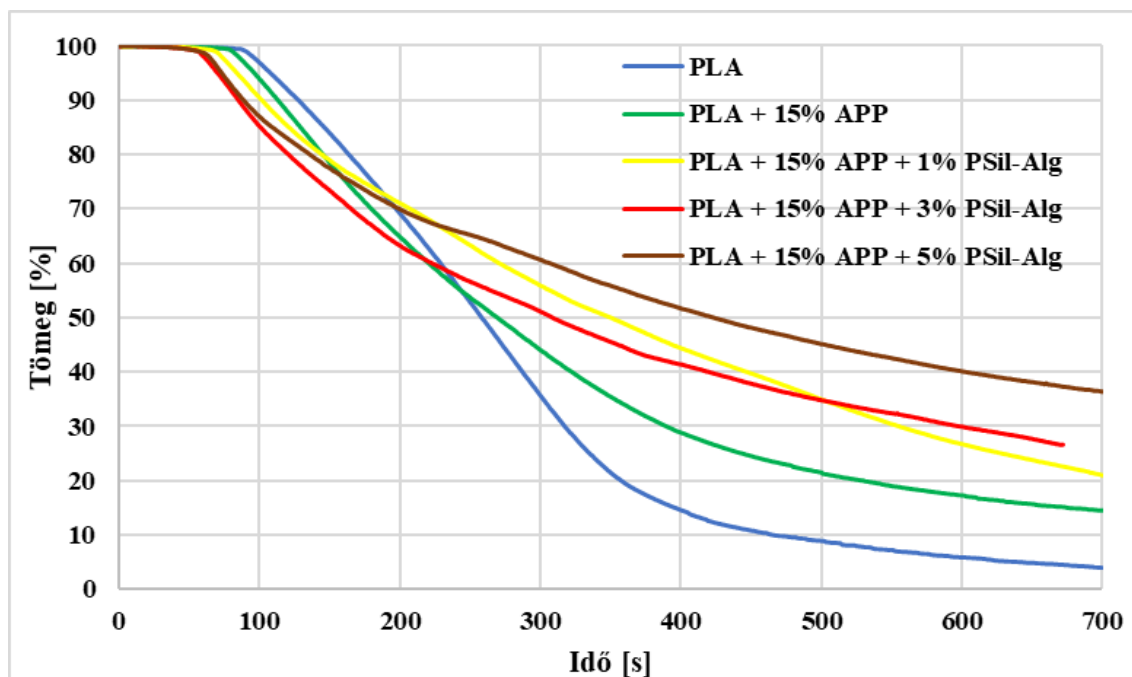
5.3.7. Kónikus kalorimetria (CC)

A 20. ábra mutatja az egyes minták hőkibocsátását az idő függvényében, a kiértékelt éghetőségi jellemzőket pedig a 9. táblázat tartalmazza. A teljes kibocsátott hőmennyiséget (THR) a görbe alatti terület mutatja. A kezeletlen PLA-hoz képest már a 15% APP is 30%-kal csökkentette a kibocsátott hőmennyiséget, további 3% PSil-Alg pedig 57%-kal, mindössze 20% adalékanyagtartalom (15% APP + 5% PSil-Alg) mellett pedig 62,2%-kal kevesebb a hőkibocsátás. Ilyen mértékű hőkibocsátáscsökkenést a szakirodalomban csak 20%-ot meghaladó foszfortartalmú égésgátló adaléktartalommal értek el [28]. Míg Réti és társai 40% megújuló alapú adalékanyagtartalom mellett 40%-kal csökkentették a pHRR-t [11], addig én ugyanezt a hatást 20% égésgátló adalékkal értem el.



20. ábra A minták hőkibocsátási görbéi

A maradék tömeg 15% APP segédanyag mellett körülbelül 13%, míg 5% PSil-Alg hozzáadásával ez az érték közel 37%-ra nő, ami a módosított alginát foszfor által katalizált hatékony önszenesedének, valamint a szilícium okozta keramizáló hatásának köszönhető.



21. ábra A minták tömegvesztése az idő függvényében

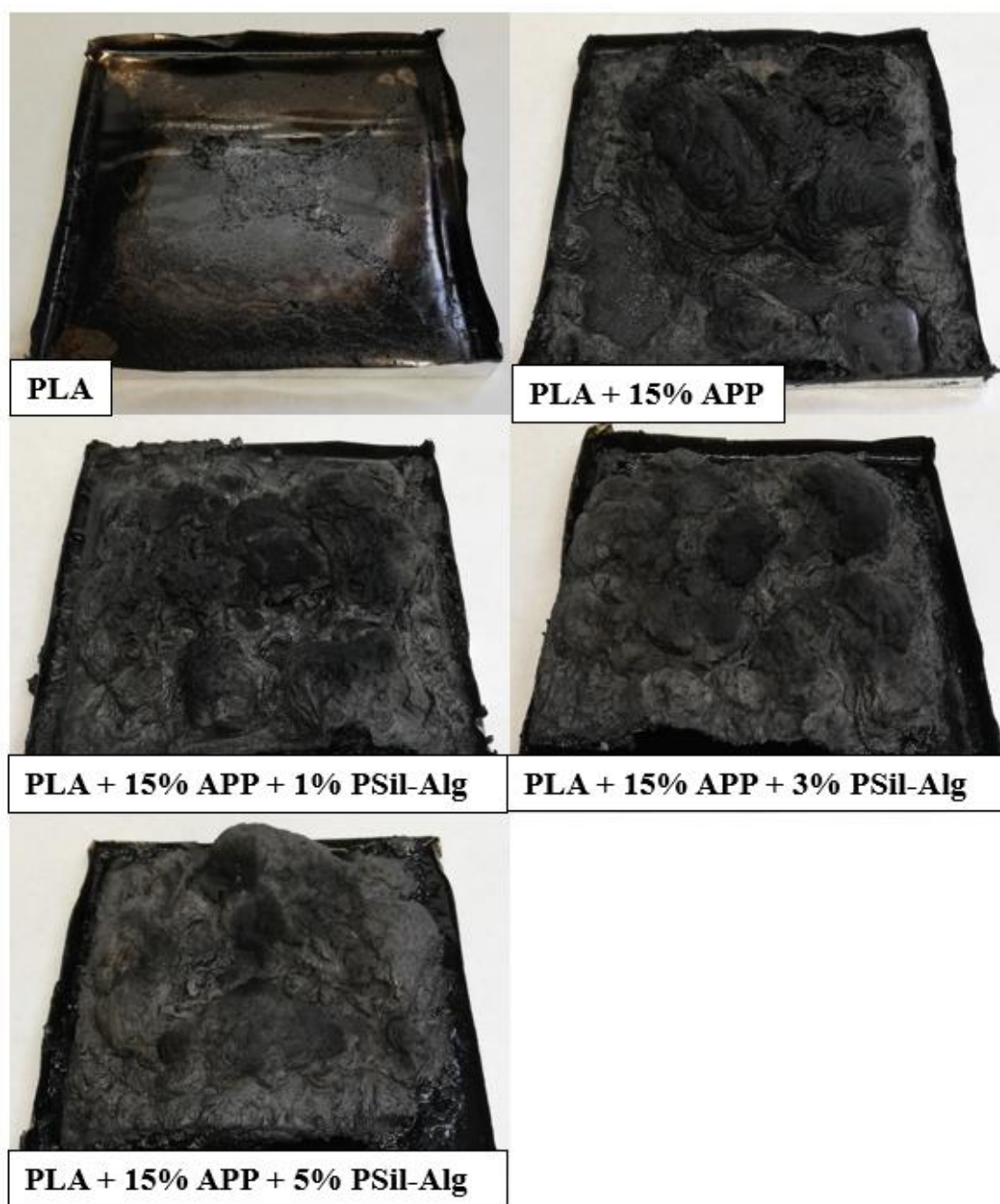
A 21. ábra mutatja a minták tömegvesztését az idő függvényében. Jól látható, hogy a kezeletlen PLA görbéje meredeken csökken és kis maradék tömeget eredményez, míg a PSil-Alg adalékkal módosított kompozitok ugyan egy kicsivel hamarabb kezdenek bomlani, viszont kevésbé meredek görbéket kapunk és a maradék tömeg is jelentősen nagyobb. A legjobban az 5% PSil-Alg-ot tartalmazó rendszer szerepelt, 35 kw/m²-es hőfluxus melletti égítés után a PLA

9. táblázat Az égésgátolt kompozitok kónikus kalorimetriás vizsgálati eredményei

	PLA	PLA + 15% APP	PLA + 15% APP + 1% PSil-Alg	PLA + 15% APP + 3% PSil-Alg	PLA + 15% APP + 5% PSil-Alg
peak HRR [kW/m²]	284,1	210,0	185,9	186,0	177,1
peak HRR ideje [s]	334	199	157	145	137
THR [MJ/m²]	76,5	53,6	51,2	32,7	28,9
égési idő [s]	947	661	811	499	598
maradék tömeg [%]	0,0	12,8	12,8	26,6	36,4

kompozit számottevő része, mintegy 36%-a szenes formában maradt vissza.

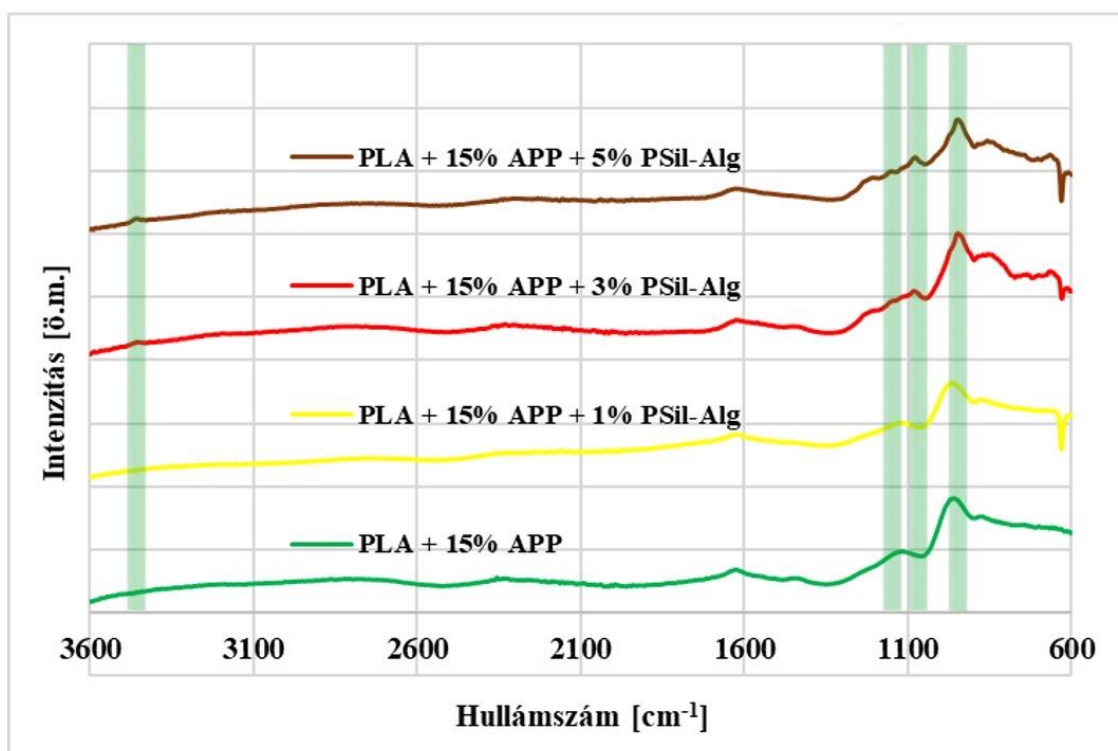
A kónikus kalorimetriás vizsgálat után kapott szenes maradékokról készült képeket a 22. ábra mutatja. Jól látható, hogy a PSil-Alg adalék mennyiségével nő a szenes maradék térfogata. A habszerkezetek folytonosak, hibahelyek nem láthatók rajtuk, amely megfigyelés összhangban van a vizsgálat során tapasztalt kiemelkedő égésgátló hatékonyságukkal.



22. ábra Szemes maradékok

5.3.7.1. IR spektroszkópia (FTIR)

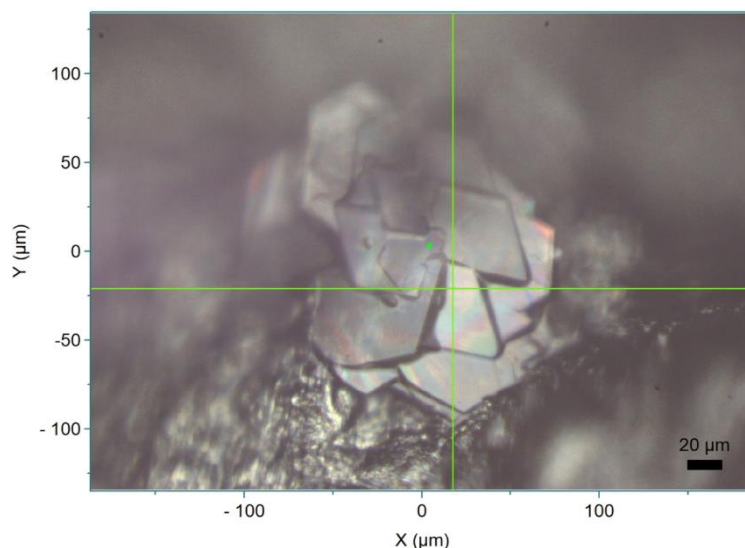
Az általam szintetizált adalékkal módosított kompozitok égetés után visszamaradt szenes maradékainak felületén csillogó szemcséket fedeztem fel. A szenes maradékok kémiai összetételét ATR-FTIR módszerrel vizsgáltam. Ahogy a 23. ábrán is látszik, a foszforos szilán-algináttal adalékolt szenes maradékok FTIR spektrumain új abszorpciós csúcsok jelentek meg a csupán 15% APP tartalmú maradék spektrumához képest. A PSil- Alg tartalmú minták spektrumain 1080 cm^{-1} -nél megjelenő éles csúcs a Si-O-Si/sziloxán csoportnak feleltethető meg, míg az 1150 cm^{-1} -nél lévő csúcs tetraédres szerkezetű SiO_4 jelenlétére utal. 950 cm^{-1} -nél a Si-OH kötés rezgései jelennek meg, a Si-OH kötésben az OH csoport rezgései pedig 3456 cm^{-1} -nél jelentkeznek. Ezek alapján arra következtettem, hogy az égés körülményein a PSil-Alg adalékból szilikát kristályok képződnek, amelyek - nagy IR tartományú reflektivitásuk révén - szintén hozzájárulhatnak az égésgátló hatás fokozásához.



23. ábra Szenes maradékok spektroszkópiás vizsgálata

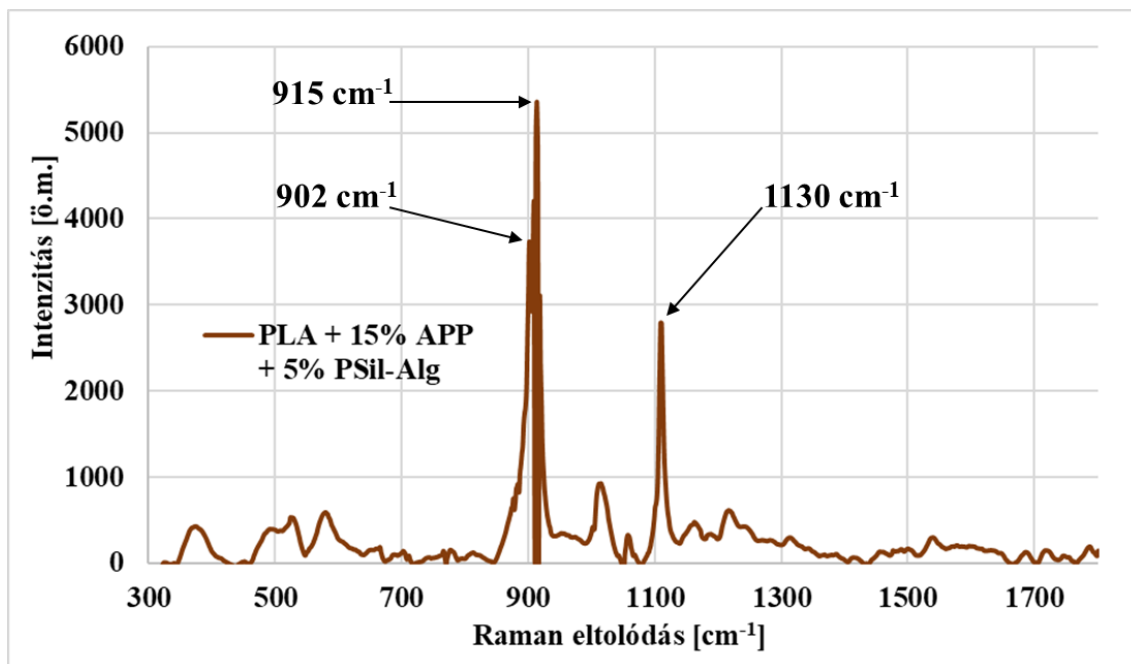
5.3.7.2. Raman spektroszkópia

A 15% ammónium-polifoszfát és 5% PSil-Alg tartalmú minta szenes maradékát Raman spektroszkópiával is jellemeztem. A 20×-os nagyítású objektívvel egy apró, csillogó szemcsére fókuszálva (24. ábra) vettem fel spektrumot, amit a 25. ábra mutat.



24. ábra A csilligó szemcséről készült felvétel

A 902 cm^{-1} -nél jelentkező csúcs a SiO_4 szerkezeteknek feleltethető meg, 915 cm^{-1} -nél a Si-O-Si kötés rezgései, 1130 cm^{-1} -nél pedig a Si-O kötés abszorbanciájára jellemző csúcs jelenik meg.



25. ábra Az 5% PSil-Alg tartalmú minta szenes maradékáról felvett Raman spektrum

A Raman spektrum elemzése tehát megerősítette, hogy a szenes maradékok felületén szabad szemmel is megfigyelhető csillógó szemcsék kvarcszerű, SiO_4 tetraéderes szerkezettel rendelkeznek; szilikát alapú üvegszerű réteg alakult ki a PSil-Alg adalékot tartalmazó szenes minták felületén.

6. Összefoglalás

A fenntartható fejlődési célok eléréséhez a kőolaj alapú műanyagok minél nagyobb mértékű és minél szélesebb körű kiváltása megújuló előforrásokból előállítható, egyúttal biodegradálható, ú.n. biopolimerekkel mindannyiunk közös érdeke.

Kutatási tevékenységem során alginát alapú égésgátló anyagot állítottam elő/fejlesztettem politejsav (PLA) égésgátlásához. Napjainkban a politejsav az egyik legelterjedtebben alkalmazott biopolimer. Műszaki polimerekkel összevethető szakítószilárdsága (60-65 MPa) és húzó rugalmassági modulusza (2-3 GPa) ellenére többnyire csak kisebb igénybevételű alkalmazásokban kap szerepet, mint például különféle csomagolóipari termékeként, a nagyobb igénybevételű alkalmazások területén továbbra is a hagyományos műanyagok dominálnak. A PLA nagyobb volumenű elterjedését műszaki területeken elsősorban alacsony hőállósága, ridegsége illetve fokozott gyúlékonysága korlátozza.

Kutatómunkám során a PLA égésgátlási lehetőségeivel foglalkoztam. Külön hangsúlyt fektettem arra, hogy az új égésgátló megoldás és az alkalmazott eljárások minél inkább a zöld kémia illetve a körforgásos gazdaság irányelveit kövessék. Ennek érdekében az új égésgátló adalék kifejlesztéséhez megújuló alapanyagból – a természetben megtalálható algákból származó alginsav nátriummal alkotott sójából (Na-Alg) – indultam ki, melléktermékmentes addíciós kémiai reakciókat részesítettem előnyben, továbbá szerves oldószerek helyett vizet alkalmaztam.

Az égésgátlási hatékonyság növelése érdekében vízben feloldott Na-Alg-ot foszfortartalmú poliol és 3-(trietoxiszilil)propil izocianát addíciós reakciójával előállított foszforos szilán (PSil) vegyülettel reaktívan módosítottam, majd kalcium-klorid vizes oldatába csepegtetve koaguláltam. Az így nyert hidrogélből szárítás és őrlés után kaptam a Ca-PSil-Alg adalékot, amelyet spektroszkópai és termoanalitikai módszerekkel jellemeztem, égésgátló hatását pedig (1-3-5%-ban) PLA mátrixba ágyazva, 15% ammónium-polifoszfát (APP) alapégésgátló mellett szabványos éghetőségi tesztekkel vizsgáltam.

Az újonnan előállított alginát alapú adalékot mindössze 5%-ban alkalmazva az APP tartalmú PLA kompozit oxigénindexét 26%-ról 34%-ra növeli, égési hőkibocsátását pedig több mint 60%-kal csökkenti, jelentős – mintegy 40% – szenes maradék képzése mellett. Ezzel a PLA hatékony égésgátlását a szakirodalmi adatoknál kevesebb adalékanyag felhasználásával sikerült megvalósítanom. A kiemelkedő égésgátló hatást a módosított alginát foszfor által katalizált hatékony szenesedésével, valamint a szilícium okozta keramizáló hatással magyaráztam,

amelyek együtt tömör, termikusan és mechanikailag ellenálló tűzgátló réteg kialakulásához járulnak hozzá.

7. Köszönetnyilvánítás

Ezúton is szeretném megköszönni mindazoknak, akik segítették a munkámat és a TDK dolgozatom elkészültét. Hálás köszönet a rengeteg tanácsért, segítségért és a jó hangulatú közös munkáért!

Először is szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Bordácsné Dr. Bocz Katalinnak, a témaválasztást, rengeteg szakmai segítséget, támogatást és a remek ötleteket.

Köszönettel tartozom konzulensemnek, Decsov Kata Enikőnek, aki szintén mindenben támogatott és segített.

A mérések elvégzésében nagy segítség volt számomra Vertetics Zoltán, illetve Tóth Lászlóné Erzsébet is, a kutatócsoport technikusai segítő munkájukkal.

Köszönetet mondok továbbá a Szerves Kémia és Technológia Tanszék valamennyi dolgozójának.

Hálával tartozom családomnak és barátaimnak, hogy mindenben számíthattam rájuk.

8. Ábrajegyzék

1. ábra Égés során lejátszódó égésgátló hatások [9].....	9
2. ábra A politejsav szerkezeti képlete	11
3. ábra Az L és D-tejsav.....	11
4. ábra Az L- izomer, D,L-izomer és D- izomer	12
5. ábra POSS szerkezete [19]	15
6. ábra Ammónium-polifoszfát szerkezeti képlete	18
7. ábra Poliol komponens szerkezeti képlete.....	19
8. ábra Izocianát komponens szerkezeti képlete.....	19
9. ábra Foszforos szilán előállítása	20
10. ábra A PSil-Alg és a kalciumionos sóképzés sematikus ábrája.....	21
11. ábra Az égésgátló adalék előállítása	22
12. ábra UL-94 mérés sematikus lépései	25
13. ábra Az oxigénindex mérő berendezés sematikus ábrája	26
14. ábra A PSil spektroszkópiás vizsgálata	28
15. ábra Alginátok spektroszkópiás vizsgálata.....	29
16. ábra Alginátok termogramjai.....	30
17. ábra Az égésgátolt kompozitok termogramjai.....	32
18. ábra Az égésgátolt kompozitok mikrokalorimetriás vizsgálata.....	33
19. ábra Az égésgátolt kompozitok oxigénindexei.....	34
20. ábra A minták hőkibocsátási görbéi	35
21. ábra A minták tömegvesztése az idő függvényében.....	36
22. ábra Szenes maradékok	37
23. ábra Szenes maradékok spektroszkópiás vizsgálata.....	38
24. ábra A csilligó szemcséről készült felvétel.....	39
25. ábra Az 5% PSil-Alg tartalmú minta szenes maradékáról felvett Raman spektrum	39

9. Irodalomjegyzék

1. Bucknall DG (2020) Plastics as a materials system in a circular economy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 378:20190268. <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0268>
2. Chang X, Fang Y, Wang Y, Wang F, Shang L, Zhong R (2022) Microplastic pollution in soils, plants, and animals: A review of distributions, effects and potential mechanisms. *Science of The Total Environment* 850:157857. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157857>
3. Imre B, Renner K, Pukánszky B (2013) A politejsav módosítása – PLA alapú társított rendszerek. *Műanyag és Gumi* 50:104–108
4. Chen W, Liu Y, Liu Y, Wang Q (2017) Preparation of alginate flame retardant containing P and Si and its flame retardancy in epoxy resin. *J Appl Polym Sci* 134:. <https://doi.org/10.1002/app.45552>
5. Műanyagok égésgátlásának alapjai <https://www.cnc.hu/2016/08/muanyagok-egesgatlasanak-alapjai/>. Elérés dátuma: 2022.09.20.
6. Bourbigot S, Fontaine G (2010) Flame retardancy of polylactide: An overview. *Polym Chem* 1:1413–1422
7. Kishore K, Mohandas K (1981) Mechanistic studies on the action of ammonium phosphate on polymer fire retardancy. *Combust Flame* 43:145–153. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90013-4](https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90013-4)
8. Green J (1996) Mechanisms for flame retardancy and smoke suppression - A review. *J Fire Sci* 14:426–442. <https://doi.org/10.1177/073490419601400602>
9. Decsov KE (2018) Bioepoxi gyantával mikrokapszulázott ammónium-polifoszfát adalék kifejlesztése politejsav égésgátlására, TDK dolgozat, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar.
10. Fazekasné Márton A, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (2004) Új típusú égésgátolt polipropilén rendszerek fejlesztése - PhD tézis
11. Réti C, Casetta M, Duquesne S, Bourbigot S, Delobel R (2008) Flammability properties of intumescent PLA starch and lignin. *Polym Adv Technol* 19:628–635. <https://doi.org/10.1002/pat.1130>
12. Gupta B, Revagade N, Hilborn J (2007) Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Progress in Polymer Science (Oxford)* 32:455–482

13. Marosfői BB, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (2009) Nanoadalék-tartalmú égésgátolt poliolefin rendszerek fejlesztése - PhD tézis
14. Bodzay B, Bocz K, Bárkai Z, Marosi G (2011) Influence of rheological additives on char formation and fire resistance of intumescent coatings. *Polym Degrad Stab* 96:355–362. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.022>
15. Tábi T, Bocz K, Sauceau M, Fages J „Politejsav alapú habok szuperkritikus széndioxiddal segített extrúziós előállítás és vizsgálata”. *Polimerek* (3), 80-81. o, Kiadó: Magyar Műanyagipari Szövetség. ISSN 2415-9492. (2015. szeptember)
16. Auras R, Harte B, Selke S (2004) An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromol Biosci* 4:835–864. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>
17. Mehta R, Kumar V, Bhunia H, Upadhyay SN (2005) Synthesis of Poly(Lactic Acid): A Review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 45:325–349. <https://doi.org/10.1080/15321790500304148>
18. Farah S, Anderson DG, Langer R (2016) Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications - A comprehensive review. *Adv Drug Deliv Rev* 107:367–392. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>
19. Fox DM, Novy M, Brown K, Zammarano M, Harris RH, Murariu M, McCarthy ED, Seppala JE, Gilman JW (2014) Flame retarded poly(lactic acid) using POSS-modified cellulose. 2. Effects of intumescent flame retardant formulations on polymer degradation and composite physical properties. *Polym Degrad Stab* 106:54–62. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.007>
20. Garlotta D (2001) A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *J Polym Environ* 9:63–84. [https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1020200822435](https://doi.org/10.1023/A:1020200822435)
21. Bartos A, Nagy K, Anggono J, Antoni, Purwaningsih H, Móczó J, Pukánszky B (2021) Biobased PLA/sugarcane bagasse fiber composites: Effect of fiber characteristics and interfacial adhesion on properties. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 143:106273. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106273>
22. Cui L, Imre B, Tátraaljai D, Pukánszky B (2020) Physical ageing of Poly(Lactic acid): Factors and consequences for practice. *Polymer (Guildf)* 186:122014. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122014>
23. Kimura K, Horikoshi Y (2005) Bio-based Polymers. *FUJITSU Sci Tech J* 41:173–180. <https://doi.org/10.1109/ECODIM.2005.1619179>

24. Fontaine G, Bourbigot S (2009) Intumescent polylactide: A nonflammable material. *J Appl Polym Sci* 113:3860–3865. <https://doi.org/10.1002/app.30379>
25. Solarski S, Ferreira M, Devaux E, Fontaine G, Bachelet P, Bourbigot S, Delobel R, Coszach P, Murariu M, da Silva Ferreira A, Alexandre M, Degee P, Dubois P (2008) Designing polylactide/clay nanocomposites for textile applications: Effect of processing conditions, spinning, and characterization. *J Appl Polym Sci* 109:841–851. <https://doi.org/10.1002/app.28138>
26. Shan X, Han J, Jiang K, Li J, Xing zhixiang (2019) Effect of NiFe₂O₄ @graphene in intumescent flame-retarded poly(lactic acid) composites. *Polym Compos* 40:652–656. <https://doi.org/10.1002/pc.24702>
27. Klapiszewski Ł, Jesionowski T (2017) Novel Lignin-Based Materials as Products for Various Applications. In: *Handbook of Composites from Renewable Materials*. Wiley, pp 519–554
28. Zhang R, Xiao X, Tai Q, Huang H, Hu Y (2012) Modification of lignin and its application as char agent in intumescent flame-retardant poly(lactic acid). *Polym Eng Sci* 52:2620–2626. <https://doi.org/10.1002/pen.23214>
29. Nie S, Song L, Guo Y, Wu K, Xing W, Lu H, Hu Y (2009) Intumescent flame retardation of starch containing polypropylene semibiocomposites: Flame retardancy and thermal degradation. *Ind Eng Chem Res* 48:10751–10758. <https://doi.org/10.1021/ie9012198>
30. Pack S, Bobo E, Muir N, Yang K, Swaraj S, Ade H, Cao C, Korach CS, Kashiwagi T, Rafailovich MH (2012) Engineering biodegradable polymer blends containing flame retardant-coated starch/nanoparticles. *Polymer (Guildf)* 53:4787–4799. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.08.007>
31. Wang X, Hu Y, Song L, Xuan S, Xing W, Bai Z, Lu H (2011) Flame Retardancy and Thermal Degradation of Intumescent Flame Retardant Poly(lactic acid)/Starch Biocomposites. *Ind Eng Chem Res* 50:713–720. <https://doi.org/10.1021/ie1017157>
32. Lee KY, Mooney DJ (2012) Alginate: properties and biomedical applications. *Prog Polym Sci* 37:106–126. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003>
33. Kabir II, Sorrell CC, Mofarah SS, Yang W, Yuen ACY, Nazir MT, Yeoh GH (2021) Alginate/Polymer-Based Materials for Fire Retardancy: Synthesis,

- Structure, Properties, and Applications. *Polymer Reviews* 61:357–414.
<https://doi.org/10.1080/15583724.2020.1801726>
34. Zhang J, Ji Q, Shen X, Xia Y, Tan L, Kong Q (2011) Pyrolysis products and thermal degradation mechanism of intrinsically flame-retardant calcium alginate fibre. *Polym Degrad Stab* 96:936–942.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.029>
35. International Organization for Standardization: ISO 5660-1 Reaction-to-fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate.