

# Lenszál erősítésű, termoplasztikus keményítő kompozitok égésgátlási lehetőségeinek vizsgálata

Szabó Lujza, Bocz Katalin, Szolnoki Beáta, Zimonyi Emese, Víg András, Marosi György

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Szerves Kémia és Technológia Tanszék  
1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3.

**Kulcsszavak:** Égésgátlás; Biokompozit, Termoplasztikus keményítő, Lágyító, Természetes szál;  
**Keywords:** Retardancy, Biocomposite, Thermoplastic starch, Plasticizer, Natural fibre

## Kivonat

Ebben a kutatásban teljesen lebomló, keményítő alapú, természetes szálerősítésű biokompozit égésgátlási lehetőségeit vizsgáltuk. A termoplasztikus keményítő (TPS) mátrixanyag éghetőségének csökkentése érdekében a keményítő lágyítására foszfortartalmú poliolt (glicerín-foszfát) alkalmaztunk, amely lágyító funkciója mellett égésgátló hatást is kifejtett. Az égésgátló keményítő mátrixot vágott lencsázakkal erősítettük. Az erősítő szálak lángállóságának fokozása érdekében foszfortartalmú vegyülettel (ammónium-dihidrogén-foszfát), thermotex elvű felületkezelést alkalmaztunk. Az elkészült teljes mértékben biodegradálható kompozit - amely foszfortartalmú poliolt és egyben égésgátló erősítő szálakat tartalmaz - jelentős javulást mutatott mind a mechanikai, mind az éghetőségi tulajdonságok tekintetében. A szabványos UL-94-es éghetőségi vizsgálat alapján a legjobb, V-0 (önkioltó) minősítésű lett, LOI értéke 34-re nőtt, az égése során kibocsátott hőmennyiség pedig a felére csökkent a glicerinnel lágyított referencia TPS mintához képest. A mechanikai tulajdonságok tekintetében is jelentős javulást értünk el; az erősítetlen referenciához viszonyítva 2,5-szeres szakítószilárdságot, 25-szörös hajlítási szilárdságot, valamint több mint százszoros húzó- és hajlító rugalmassági moduluszokat mértünk az égésgátló, erősített biokompozit esetében.

## Abstract

In this work, possibilities for improving the flame retardancy of flax fibre reinforced, starch-based, fully biodegradable composites were investigated. In order to reduce the flammability of the thermoplastic starch (TPS) matrix material a phosphorus-containing polyol, glycerol phosphate, was applied as a plasticizer for starch, which, besides its plasticizing function, displayed also flame retardant activity. The flame retarded TPS matrix was reinforced with flax fibres. The reinforcing flax fibres were flame-retardant-treated with ammonium dihydrogen phosphate according to the thermotex procedure. The obtained fully biodegradable composites, containing both phosphorus containing polyol and flame retarded reinforcing fibres, can be characterized with significantly improved mechanical and flame retardant performance at the same time. The best V-0 rating according to the standard UL94 flammability test, LOI as high as 34 vol% and a 50% reduction of heat emission were achieved compared to the glycerol plasticized TPS reference. At the same time, significantly improved mechanical properties were achieved; compared to the unreinforced reference 2.5-fold increase in tensile strength, 25-fold increase in flexural strength and more than 100-fold increase in both tensile- and flexural moduli was measured for the flame retarded, reinforced biocomposite.

## 1. Bevezető

A köolaj alapú műanyagipari termékek világszerte növekvő mértékű használata számos környezetvédelmi és fenntarthatósági problémát vet fel, ezért a megújuló alapanyagokból készülő és biodegradálható polimerek

iránti igény napról napra fokozódik. Biodegradálható polimerek használatával mérsékelhető a fosszilis erőforrások használata, csökkenthető az üvegházhatású gázok kibocsátása és egyúttal megoldást jelenthetnek az egyre fokozódó műanyag hulladék kezelési problémákra. Mindezen előnyök miatt egyes előrejelzések szerint a biodegradálható műanyagok iránti kereslet 2015-re akár a háromszorosára is nőhet a 2010-es évhez képest. Ebben a keresletnövekedésben – a széles alapanyag választéknak és a kedvező árak köszönhetően – jelentős szerepet játszanak a keményítő alapú biopolimerek, pl. a termoplasztikus keményítő (TPS).

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

Az elmúlt évek szigorodó európai uniós normáinak köszönhetően a hatékonysági, gazdaságossági és környezetvédelmi megfontolások mellett a biztonságtechnika is egyre hangsúlyosabb szerepet kap. Ennek egyik következménye, hogy egyre bővül azoknak az ipari alkalmazásoknak a köre, amelyeknél alapvető követelmény a termékek csökkentett éghetősége, esetleg teljes égésgátlottsága. Kémiai szerkezetükből adódóan a TPS kompozitok alapanyagai, a poliszacharidok azonban a könnyen gyulladó anyagok közé tartoznak, és lángterjedésük is gyors, így növekvő alkalmazásuk fokozódó veszélyforrást jelent, mégis a mai napig csak kevés tanulmány foglalkozik a keményítő alapú polimerek égésgátlásával<sup>v,vi,vii</sup>, ezért ez mindenképp kiemelten fontos és aktuális feladat.

Kutatásunk célja olyan természetes szál erősítésű biokompozit kifejlesztése, amely valós alternatívája lehet egyes, jelenleg széles körben alkalmazott, fosszilis

eredetű és nehezen újrahasznosítható jármű- illetve építőipari szerkezeti anyagoknak.

A szoba jöhető égésgátlók közül a halogénmentes, foszfortartalmú vegyületek alkalmazása mellett köteleztük el magunkat.

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

Az új típusú, égésgátló TPS mátrix anyagot vágott lenszállakkal erősítettük. A természetesszáll-erősítéses kompozitok égésgátoltságát, az irodalmi példák alapján<sup>viii,ix,x</sup> az erősítő lenszállak felületének szintén foszfortartalmú vegyületekkel történő kezelésével kívántuk fokozni. Az erősítésre felhasznált kezeletlen, ill. felületkezelt lenszállakat spektroszkópiai- és termikus analitikai módszerekkel vizsgáltuk. Az előállított biokompozitok mechanikai és éghetőségi tulajdonságait szabványos módszerekkel széleskörűen jellemeztük.

A kutatás eredményeként kifejlesztésre került egy teljes mértékben biodegradálható, égésgátló kompozit.

## 2. A felhasznált anyagok és alkalmazott vizsgálati módszerek

### 2.1. Felhasznált anyagok

Természetes szálerősítéses biokompozitjainkhoz kétféle (referencia és égésgátló) termoplasztikus keményítő (TPS) mátrixanyagot állítottunk elő. Kísérleteinkhez mindkét esetben a Natura Reformélelmiszer (Pécs) által forgalmazott kukoricakeményítőt alkalmaztunk. A referencia TPS (TPS-Ref) esetében a keményítő lágyítására kereskedelmi forgalomban kapható glicerint (Azúr Vegyszerbolt) alkalmaztunk, míg az égésgátló TPS (TPS-GF) mátrixanyag előállításakor glicerín és általunk előállított glicerín-foszfát 1:1 arányú elegye szolgált lágyítószerként.

A TPS mátrixanyagok erősítésére 2 mm-es vágott lenszállakat alkalmaztunk, amelyeket az Institute of Natural Fibres and Medicinal Plants (Poznan) lengyel kutatóintézet biztosította számunkra. A szállak éghetőségének csökkentése érdekében ammónium-dihidrogén-foszfátos (ADHF) felületkezelést alkalmaztunk.

### 2.2. Szálkezelés

Az általunk alkalmazott szálkezelési eljárást *Nbakan* és kutatótársai<sup>xi</sup> által vizsgált diammonium-foszfátos (DAP) szálkezelési eljárás alapján dolgoztuk ki. Első lépésként meleg vízzel többször átmostuk a lenszállakat, majd desztillált vízzel öblítettük át őket. Az átmosott szállakat mintegy 7-8 órára 80°C-ra melegített

szárítószekrénybe tettük. Következő lépésként elkészítettük a kezelőfolyadékot, amely 5 m/m% ammónium-dihidrogén-foszfátot (ADHF) és 95 m/m%-ban desztillált vizet tartalmazott. A szál és kezelőfolyadék arányát 1:10-hez határoztuk meg. A lenszállakat a szárítószekrényből történő kivétel után közvetlenül (még forrón) a kezelőfolyadékba merítettük. Erre azért volt szükség, hogy a hőmérsékletkülönbség hatására a szállak mikrokapillárisaiban vákuum keletkezzen és ezáltal a kezelőszer fizikai kölcsönhatásokkal megkösse a jól ismert termotex elvnek megfelelően<sup>xii</sup>.

A kapott szál-kezelőszer elegyet centrifugával választottuk szét, majd a szállakat 1-2 órára 80°C-os szárítószekrénybe helyeztük.

### 2.3. Próbatetek gyártása

Első lépésként a keményítőt dörzsmozsárban összekevertük a megfelelő mennyiségű (30 m/m%) lágyítószerezrel és 1 napig állni hagytuk, mert kísérletek bizonyították<sup>xiii</sup>, hogy a keményítő és a lágyító előkeverése és szobahőmérsékleten tartása, elősegíti a későbbi fel-tároló/lágyító folyamatot. Ezt követően 250 g anyag-mennyiséget kétcsigás gyűrőkamrában (Brabender Plastograph PL 2000), 60 1/perc-es fordulatszámmal, 150°C-on, 6 percig homogenizáltattunk, miközben a keverő nyomatékfelvételét folyamatosan rögzítettük. A szálerősítéses kompozitok készítésénél a nyomatékgörbe állandósult értékre történő visszaállása után adagoltuk a szállakat (25 m/m%) az immár plasztifikált keményítőhöz, majd további 3 percig homogenizáltattuk az agyagot. A kétcsigás gyűrőkamrából kinyert anyag-mennyiségből Collin P200E típusú temperálható prés segítségével mintánként egy 100 x 100 x 4 mm-es lapot és egy 160 x 160 x 4 mm-es lapot préseltünk. A préseléseket minden esetben 150 °C-on végeztük, kezdetben minimális nyomásértéken (néhány bar), majd fokozatosan (mintegy 10 perc alatt) 150 bar-ra növelve a présnyomást. Nyomás alatt hagytuk a mintalapokat szobahőmérsékletre hűlni.

Munkánk során a különböző módon (szálkezeléssel vagy lágyítóval) bevitt égésgátlók hatásának vizsgálata érdekében többféle összetételű kompozitot állítottunk elő. A keményítő és a lágyító (glicerín) arányát szakirodalmi analógiák alapján<sup>xiv,xv</sup> 7:3-nak határoztuk meg. A legyártott mintalapok pontos összetételét az I. táblázat foglalja össze.

I. táblázat. A kutatás során készített biokompozit minták összetétele

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

## 2.4. Vizsgálati módszerek

### 2.4.1. Elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálat

Vizsgálatainkat JEOL JSM-5500 LV típusú berendezéssel végeztük, amely pásztázó elektronmikroszkóp-ból és hozzá csatolt IXRF típusú energiadiszperzív röntgenanalizátorból (EDX) áll. A mintákat kétoldalt vezető ragasztószalaggal rögzítettük. A vizsgálat során alkalmazott gyorsítófeszültség 15-20 keV, a munkatáv 10 mm volt. A mintákat a vizsgálat előtt aranyréteggel vontuk be 45 s kezelési időt és katódporlasztásos technikát alkalmazva.

### 2.4.2. Termogravimetria (TGA)

A termikus vizsgálatok SETARAM Labsys TG DTA/DSC típusú készülékkel történtek. A termogravimetriai vizsgálatokat (TGA) inert atmoszférában végeztük. A vizsgálatok során a nitrogén gáz térfogat-árama 60 ml/perc volt. Az alkalmazott felfűtési sebesség 10 °C/min volt.

### 2.4.3. Tömegspektroszkópia (MS)

A tömegspektroszkópiai vizsgálatokat Perkin Elmer Sciex API 365 LC/MS/MS típusú berendezéssel végeztük. A mintákat 10 µL/min-es injektálási sebességgel jutattuk a tömegspektrométerbe. Az ESI ionforrást pozitív és negatív üzemmódban is működtettünk. A tömegspektrumokat Q1 pásztázó módban m/z 50–500 tartományban vettük fel.

### 2.4.4. <sup>31</sup>P NMR

Az égésgátló hatású lágyítóról felvett <sup>31</sup>P NMR spektrumot 25 MHz-en működtetett a Bruker-300 NMR segítségével vettük fel. A vizsgálatához mintegy 40 mg glicerín-foszfát elegyet D<sub>2</sub>O-ban oldottuk fel.

### 2.4.5. Infravörös spektroszkópia

Az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok Bruker Tensor 37 típusú FTIR készülékkel készültek, szilárd fázisú IR esetén 400-4000 cm<sup>-1</sup>, míg folyadék fázis esetén 650-4000 cm<sup>-1</sup> hullámhossz-tartományban 4 cm<sup>-1</sup>-es felbontással, DTGS detektorral. Mivel a műszer egysugaras kialakítású, a méréseket megelőzően minden esetben háttér-spektrumot (KBr pasztilla, NaCl ablakok) kellett felvenni. A kapott spektrumokat OPUS 5.5-ös program segítségével értékeltük ki.

### 2.4.6. Mechanikai vizsgálatok

A mechanikai tulajdonságok megismerése érdekében szakító- és hárompontos hajlító vizsgálatokat végeztünk. A vizsgálatokat Zwick Z020 típusú, számítógéppel vezérelt, univerzális szakítógépen, 1 mm/perc-es vizsgálati sebességgel, szobahőmérsékleten végeztük. el. A vizsgálatok során a mért értékeket Zwick TestXpert 11.0 program segítségével dolgoztuk fel.

### 2.4.7. Éghetőségi vizsgálatok

Az elkészült kompozitok éghetőségét szabványos UL-94 lángterjedési vizsgálatok, oxigénindex mérések, valamint cone kaloriméteres hőkibocsátási vizsgálatok segítségével jellemeztük.

Az UL-94 éghetőségi vizsgálat egy szabványos éghetőségi teszt, elsősorban a minták gyúlékonyságának jellemzésére, ill. lángterjedési sebességének meghatározására alkalmas. Az eljárás „A” (ASTM 1356-90) és „B”

(ANSI/ASTM D-635/77) vizsgálatból áll. A teszt eredményeként a vizsgált próbatetek jól definiált éghetőségi osztályokba sorolhatók: HB (könnyen éghető) < V-2 < V-1 < V-0 (önkioltó). A vizsgálatokat 5 db próbatesten végeztük el, amelyeknek mérete 10 x 120 x 4 mm.

Mértük a mintalapok Oxigén Indexét (LOI) (ASTM D 2863 szabvány szerint), amely azt a meghatározott sebességgel áramló oxigén-nitrogén gázelegynek azt a minimális oxigéntartalmát jelenti térfogatszázalékban kifejezve, amelyben meghatározott vizsgálati körülmények között a meggyulladt anyag égése fennmarad.

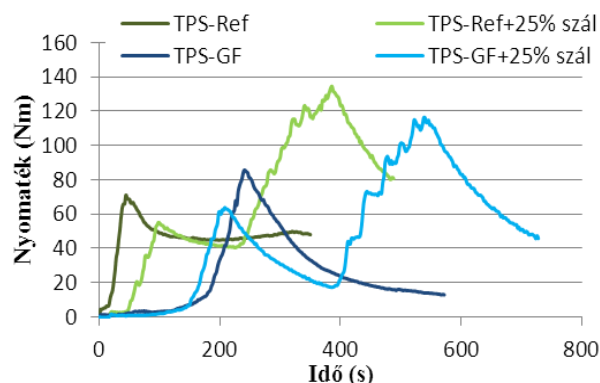
Mass Loss típusú Cone kaloriméterrel vizsgáltuk a minták égése során kibocsátott hőmennyiségeket. A vizsgálandó próbatesteket (100 mm x 100 mm x 4 mm) a szabványban (ASTM E 906) előírt módon, a mérleg felett elhelyezkedő kónikus hősugárzó segítségével 50 kW/m<sup>2</sup>-es hőfluxusnak tettük ki. A mérés kiértékelésekor figyelembe vettük a begyulladás időt, a hőkibocsátási maximumot, a hőkibocsátási maximum időbeli megjelenését, az összes kibocsátott hőt, illetve az égés utáni maradék mennyiségét és jellegét.

## 3. Vizsgálati eredmények és értékelésük

Kutatásunk célja olyan biodegradálható, égésgátló kompozit előállítás volt, amely alternatívát jelenthet a kőolajalapú tömegpolimerek helyett. Mátrixként termoplasztikus keményítőt használtunk, amelyet - mivel mechanikai tulajdonságai nem kielégítőek - lenszállakkal erősítettük. A biokompozitok éghetőségének csökkentése érdekében égésgátló adalékként foszfor vegyületeket alkalmaztunk, amelyeket többféleképpen is bevittünk a kompozitokba.

### 3.1. Égésgátló TPS vizsgálata

Kísérleteink során olyan lágyítószert alkalmaztunk, amely egyben égésgátló hatású is. A lágyítóként széles körben alkalmazott glicerinnel foszfor-pentoxidos észteresítési reakcióban szénesező és gyökfogó hatású foszfort kapcsoltunk. A reakcióterméket <sup>31</sup>P NMR és



1. ábra. Keményítő glicerinnel, illetve glicerín-foszfáttal történő lágyítása során rögzített nyomatékgörbék

tömegspektrometriai vizsgálatok segítségével analizáltuk, amelyek alapján a reakció során legnagyobb mennyiségben diglicerín-foszfát képződött (MS pozitív ionizáció: 247 m/z; δ: -0,09 ppm, relatív mennyiség: 1), de monoglicerín-foszfát (MS pozitív ionizáció: 173 m/z; δ: 0,189 ppm) és foszforsav (MS pozitív ionizáció: 99 m/z; δ: 0,143 ppm) is keletkezett mintegy 0,5-0,5 relatív mennyiségben. 0,2-es relatív mennyiségben triglicerín-foszfát (MS pozitív ionizáció: 321 m/z; δ: -0,54

ppm) szintén kimutatható volt a reakcióelegyből, továbbá egyéb melléktermékek (pl. mono- és diglicerin foszfátok kondenzációs termékei (MS: 401 m/z), és pirofoszforsav (MS: 179 m/z)) összesen mintegy 0,3-as relatív mennyiségben.

Az előállított glicerín-foszfát elegy lágyító képességét Brabender plasztográf segítségével vizsgáltuk (1. ábra).

Keverés közben a hő és a nyíróerők hatására a polimerben csökken a hidrogén- kötések száma, a távolság pedig egyre nő a molekulák között. Amikor megkezdődik a lágyulás, akkor a keményítő molekula kötött szerkezete megbomlik, és az anyag termoplasztikus anyagként kezd viselkedni<sup>xvi</sup>.

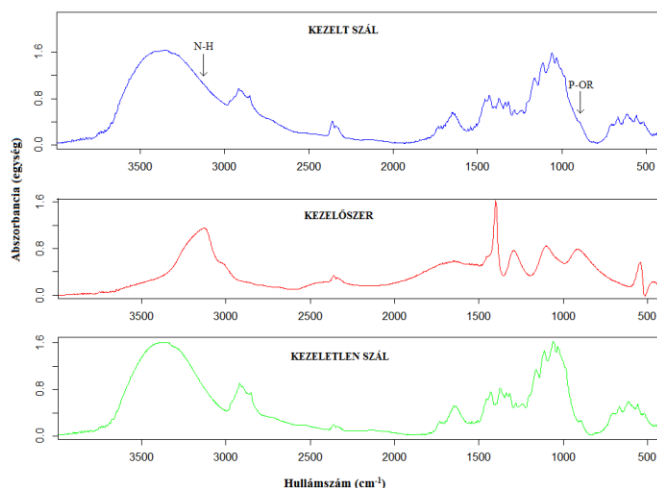
A glicerín és glicerín-foszfát elegyével lágyított keményítő (TPS-GF) nyomatékfelvétel görbéjén az látszik, hogy a hidrogén-hidak felbomlása a glicerines referenciához viszonyítva némileg később kezdődik, és nagyobb nyomatékfelvétellel jár. A nagyobb nyomatékfelvétel és az elnyújtottabb plasztifikáció oka a glicerín-foszfát méretében keresendő. Ez a molekula nagyobb, mint a glicerín, így nehezebben férkőzik be a keményítőláncok közé<sup>xvii</sup>. A nagyobb lágyítómolekula-méret egyúttal nagyobb mozgékonyt is kölcsönöz a keményítő láncoknak, s ezáltal hatékonyan csökkenti a kapott TPS viszkozitását. Összességében elmondható, hogy az általunk alkalmazott 1:1 arányú glicerín/glicerín-foszfát elegy alkalmas a keményítő lágyítására, de ehhez mind az energia-, mind az idő szükséglet nagyobb, mint glicerín alkalmazásakor.

Az előállított TPS mátrixok TGA görbéit a 2. ábra mutatja be. Látható, hogy GF alkalmazása jelentősen befolyásolta a kapott TPS termikus viselkedését. A TPS-GF minta közel 80 °C-kal előbb kezd el bomlani, mint a glicerinnel lágyított TPS. Ennek oka, hogy a foszfor tartalmú égésgátlóból hő hatására foszforsav és egyéb illékony vegyületek keletkezhetnek, amely folyamat alacsonyabb hőmérsékleten megindul, mint a TPS termikus bomlása. A felszabaduló bomlástermékek a keményítőben dehidratációt okozhatnak, amely szintén magyarázhatja az égésgátló mátrix esetében a termikus bomlás alacsonyabb kezdeti hőmérsékletét. Szintén megállapítható, hogy míg a TPS-Ref minta tömegének 63%-át, addig a TPS-GF minta csupán tömegének 47%-át veszíti el termikus bomlás közben (400 °C-ig). A GF esetében tapasztalt jelentős szénesező hatás alapján hatékony égésgátló hatásra lehetett számítani.

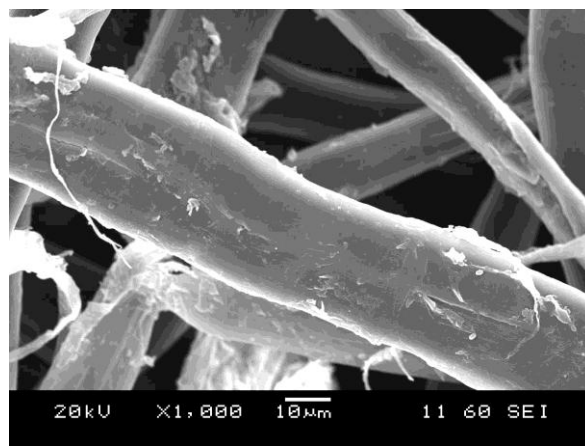
### 3.2. Égésgátló lencsázak vizsgálata

Az erősítésre használt lencsázak gyűlékonyságának csökkentése érdekében ammónium-dihidrogén-foszfátos (ADHF) felületkezelést alkalmaztunk. A nagyrészt fizikailag adszorbeálódott ADHF jelenlétét a lencsázak felületén FTIR módszerrel igazoltuk (3. ábra). 3133 cm<sup>-1</sup> hullámszámnál jelentkezik a primer aminokban található N-H kötés rezgési sávja, illetve 906 cm<sup>-1</sup>-nél található egy átlapult csúcs, amelyet a foszfátészterek okoznak.

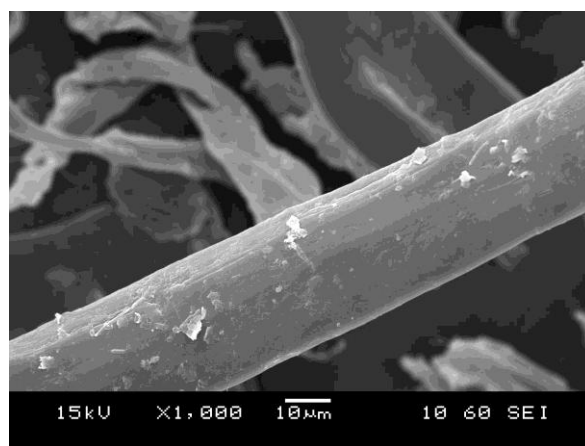
Fontos volt tudnunk, hogy az ADHF-os, savas szálkezelés rontotta-e a lencsázakat, és ha igen, milyen mértékben (ugyanis az esetlegesen fellépő roncsolódás negatív következményekkel járhat a szálak mechanikai tulajdonságainak tekintetében). Ennek meghatározására elektronmikroszkópos képeket készítettünk mind a kezelt (4. ábra a), mind a kezeletlen (4. ábra b) szálakról.



3. ábra. Kezeletlen és kezelt lencsázak, valamint ammónium-dihidrogén-foszfát FTIR spektrumai



a)

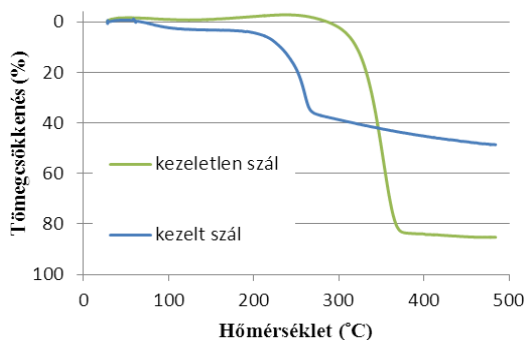


b)

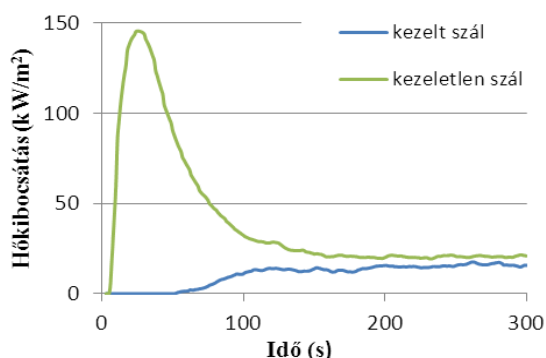
4. ábra. Kezeletlen (a) és kezelt (b) lencsáz SEM felvételei

A vizsgálat alapján megállapítható volt, hogy az ADHF-os szálkezelés nem rontotta láthatóan a szálak felszínét, így feltehetően a mechanikai tulajdonságok romlására sem kell számítanunk. Továbbá megállapítottuk, hogy a kezeletlen szál felületén nem látható jelentős mennyiségű szennyeződés (viaszok, zsírok). Ez nagy jelentőségű lehet a kompozit kialakításában, mert növelheti a mátrix és a szál között kialakuló kötődés erősségét<sup>xviii</sup>.

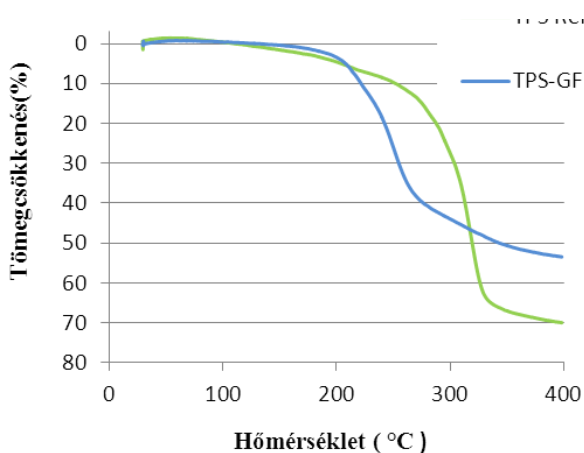




5. ábra. Kezeletlen és ADHF-tal kezelt lencsázalak TG görbéje



6. ábra. Kezeletlen és kezelt lencsázalak (50 kW/m<sup>2</sup>-es hőfluxus mellett mért) hőkibocsátási görbéi



2. ábra. Termoplasztikus keményítő mátrixok TG görbéi

A szálakat termogravimetriai vizsgálatnak vetettük alá. A TGA görbék (5. ábra) elemzéséből kiderül, hogy az ADHF-tal kezelt szálak közel 100°C-kal alacsonyabb hőmérsékleten kezdenek el bomlani, mint a kezeletlen szálak. Ezt a jelenséget már korábban leírták<sup>xix,xx</sup> természetes szálak foszforos kezelésekor, s oka szintén a foszfortartalmú kezelőszerek hatásmechanizmusában keresendő. A bomlás során a legtöbb ilyen anyagból foszorsav is keletkezik, amelynek hatására a szálakat felépítő cellulóz dehidratálódik. Esetünkben (150 °C feldolgozási hőmérséklet) a degradáció kezdeti hőmérsékletének csökkenése ugyanakkor még nem befolyásolja a kezelt szálak feldolgozhatóságát. A szálkezelés sikerességét jól mutatja, hogy az 500 °C -ig bekövetkező tömegcsökkenés a kezeletlen szál esetében 87%, míg

a kezelt szál esetében csupán 48% volt, vagyis jelentős mértékű széneseződést sikerült elérni a szálkezeléssel.

A természetes lencsázalak (kezeletlen és kezelt szál) éghetőségét Mass Loss típusú Cone Kaloriméterrel vizsgáltuk. A kapott összehasonlító hőkibocsátási diagramot a 6. ábrán mutatjuk be. Az ábrán jól látszik az égésgátló felületkezelés hatása. A kezeletlen szál hőkibocsátási maximuma közel 130 kW/m<sup>2</sup>-rel nagyobb, mint az ADHF-tal kezelt lencsázalé. Ennek a jelentős különbségnek az az oka, hogy a beállított paramétereken a kezelt szál be sem gyulladt, csupán kis mértékben izzott.

### 3.3. Égésgátolt, természetes szálerősítésű TPS kompozitok vizsgálata

A lencsázalal erősített TPS kompozitokat szabványos UL-94 **éghetőségi vizsgálatnak** vettük alá, amelynek eredményeit a II. táblázat tartalmazza.

A referencia TPS és a glicerinnel lágyított szálerősítéses minta között (TPS Ref és a TPS-Flax) az UL-94-es teszt alapján nem tehető különbség. Jelentős eltérést

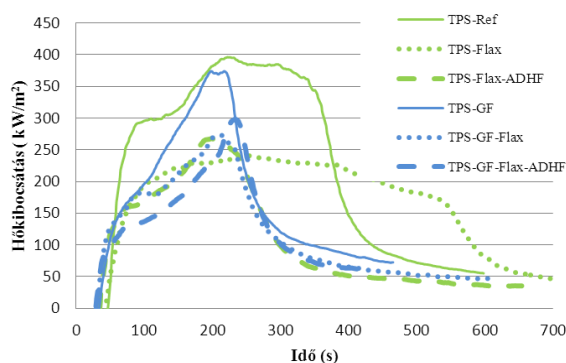
II. táblázat. Az égésgátolt biokompozitok UL-94 éghetőségi vizsgálati eredményei

Minta neve	UL-94 (besorolás)	Lángterjedési sebesség (mm/min)
TPS Ref	HB	22,5±1,2
TPS-Flax	HB	24,3±1,4
TPS-Flax-ADHF	HB	–
TPS-GF	V-1	–
TPS-GF-Flax	HB	–
TPS-GF-Flax-ADHF	V-0	–

a lángterjedési sebesség sem mutatott. A kezelt száallal erősített glicerines minta (TPS-Flax-ADHF) bár szintén HB minősítést kapott, de javulást mutatott; a vízszintes vizsgálatnál nem jutott el a láng az első, 2,5 cm-nél be rajzolt jelig, és az égési idők átlaga sem haladta meg az 1 percet. A függőleges vizsgálatnál azonban a 10 másodpercig tartó gyújtás után próbatestenként akár 40-50 s égési időket is mértünk. Ennek oka az úgynevezett „kanóc effektus”<sup>xxi</sup>, amelynek értelmében a szálerősítéses kompozit úgy működik, mint egy kifordított gyertya. A lencsázal égésgátlás nélkül jól éghető anyag. A vizsgálat során begyullad, majd a szálon végigfut a láng, hosszasan izzik, vagyis folyamatos gyújtóforrásként működik.

A vizsgálatban a szabvány szerint elérhető legjobb minősítést (V-0) csak a TPS-GF-Flax-ADHF kompozit érte el, amely mind anyagában, mind a hozzáadott szál tekintetében égésgátolt volt. Kísérleti eredményeink azt bizonyították, hogy nem elég a természetes szál égésgátlása ahhoz, hogy a kívánt előírásoknak megfeleljen a kompozit, ehhez a mátrixot is égésgátolni kell, amelyre TPS esetén alkalmas lehet a lágyítóként is alkalmazott glicerinnel foszfát.

Az oxigénindex mérések eredményeit a III. táblázat tartalmazza. A referencia minta (TPS-Ref), illetve a glicerinnel lágyított mátrixú, kezeletlen száallal erősített kompozit (TPS-Flax) esetben is 22-es LOI értéket mértünk, ez összhangban van azzal, hogy a szál és a mátrix kémiai felépítése hasonló, ezért éghetőség szempontjából is hasonlóan viselkednek. A glicerinnel lágyított mátrixú, kezelt száallal erősített kompozitnak (TPS-



7. ábra. Az égésgátolt biokompozitok összehasonlító hőkibocsátási diagramja

Flax-ADHF) ehhez képest már 29-esre nőtt az LOI értéke, vagyis a lenszálak ADHF-os kezelésének hatására jelentősen mérséklődött a teljes kompozit gyúlékonysága.

Jól látható, hogy a legjobb eredményeket az anyagukban égésgátolt kompozitok (TPS-GF) mutatják. Legjobb, 34-es LOI értéket a TPS-GF minta érte el. Az ok, amiért a kezelt szálak kompozit nem ért el jobb eredményt az erősítetlennél, szintén a kanóchatásnak tulajdonítható. Ha a szálkezelést és a mátrix égésgátlásának hatékonyságát hasonlítjuk össze, megállapítható, hogy a glicerín-foszfáttal lágyított minták jobb eredményt értek el. Ennek oka, hogy a mátrixszal bevitt foszfor mennyisége a kompozit tömegére vetítve nagyobb, mint szállal bevitt esetben.

Mass Loss kaloriméteres vizsgálat segítségével összehasonlíthattuk a készített TPS alapú kompozitok égése során kibocsátott hőmennyiségeket. A kapott hőkibocsátási diagramot a 7. ábra mutatja. Jól látható, hogy a legmagasabb hőkibocsátási maximuma a TPS Ref mintának van, 396 kW/m<sup>2</sup>. Az ábráról leolvasható, hogy a TPS-GF minta hőkibocsátási maximuma csupán

III. táblázat. Az égésgátolt biokompozitok oxigénindex mérési eredményei

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

22 kW/m<sup>2</sup>-rel marad el a csak glicerinnel lágyított párjától, vagyis a hőkibocsátási maximumára nincs jelentős hatással a glicerín-foszfát alkalmazása. Ezzel ellentétben a hozzáadott lenszál, akár kezeletlenül is, jelentősen csökkentette (több mint 150 kW/m<sup>2</sup>-el) a hőkibocsátási maximumokat.

Az égés alatti kibocsátott összes hőmennyiségeket (THR) a 8. ábra mutatja. Látható, hogy a glicerín-foszfátot tartalmazó minták THR-je rendre alacsonyabb volt, mint a megfelelő glicerines párjuké. A TPS-Ref és a TPS-Flax THR-je közel a felére csökkent, amikor foszfortartalmú lágyítószer alkalmaztunk. Összességében elmondható, hogy a legkisebb hőkibocsátása

az anyagában égésgátolt és kezelt szállal erősített kompozitnak volt, kevesebb, mint fele annyi hő szabadult fel az égése során, mint az égésgátlót egyáltalán nem tartalmazó TPS esetében. A THR értékek alapján az is szembetűnő, hogy a Cone kaloriméterben történő égéskor az ADHF-tos szálkezelés milyen eredményesen csökkentette a TPS kompozitok hőkibocsátását. A csupán a szálak által égésgátolt minta (TPS-Flax-ADHF) THR-je kevesebb, mint fele a TPS-Ref mintának. Ez az azal magyarázható, hogy a szálkezeléssel bevitt égésgátló a keményítő mátrixot is szenesíteni tudta.

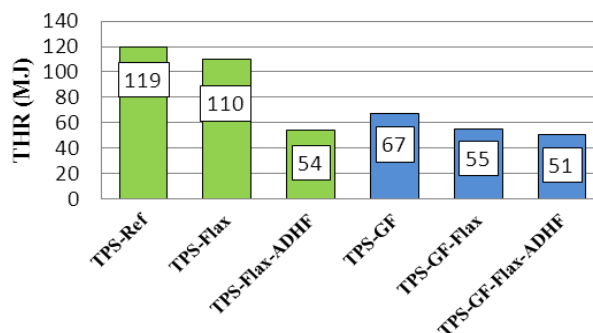
A IV. táblázat a Cone kaloriméteres vizsgálatok után nyert égési maradékok tömegét mutatja, az eredeti próbatest tömegéhez viszonyítva. Az égési maradékok mennyisége jól tükrözi az alkalmazott égésgátlók szenesítő hatását. Az égési maradék a TPS-GF-Flax-ADHF mintánál a legtöbb, ez a minta tömegének 26%-át tartotta meg az égés végére, míg a további minták esetében égésgátló tartalmukkal közel arányosan csökkent

IV. táblázat. Cone kaloriméteres vizsgálat után nyert égési maradékok mennyiségének (%) összehasonlítása

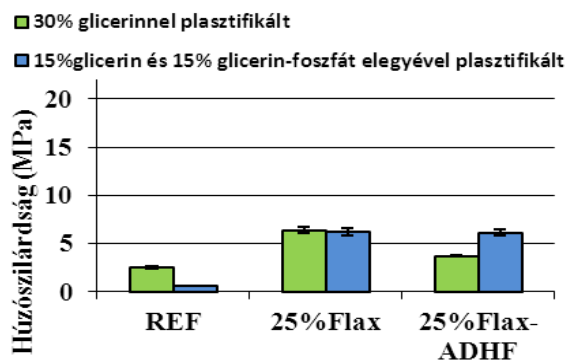
Minta neve	Égési maradék (%)
TPS Ref	4
TPS-Flax	8
TPS-Flax-ADHF	22
TPS-GF	20
TPS-GF-Flax	22
TPS-GF-Flax-ADHF	26

ez az arány. Az égés során mért tömegváltozási adatok azt mutatták, hogy a bármilyen formában (lágyítóként, vagy szál kezelőszerként) foszfort tartalmazó minták égés közben mintegy 10-20 másodperccel korábban kezdenek veszíteni tömegükből, mint az égésgátlót nem tartalmazó minták. Ennek oka, hogy a szálkezelés csökkenti a szál hőstabilitását, a glicerín-foszfát enyhén savas pH-ja is árthat a keményítő szerkezetének, illetve itt is megjelenik, hogy a foszfortartalmú égésgátlók előbb kezdenek bomlani, mint maga az égésgátolt anyag.

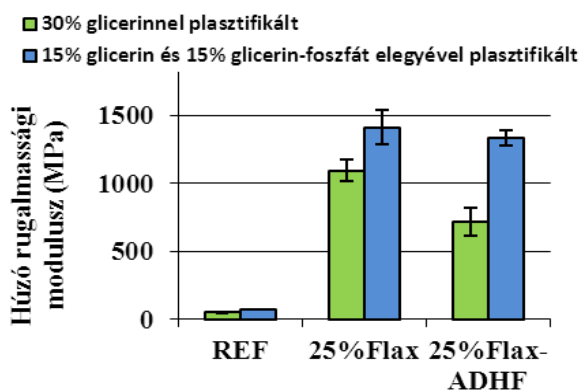
A kompozitokat **mechanikai tulajdonságaik** alapján is jellemeztük. A szakító vizsgálat során kapott mérési adatsorból a húzószilárdságot (9. ábra) és húzó rugalmassági modulust (10. ábra) határoztuk meg, és ab-



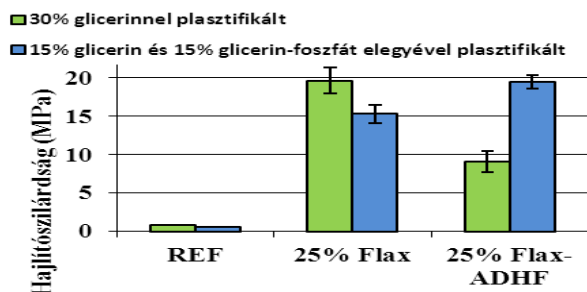
8. ábra. A cone kaloriméteres vizsgálat során elégetett biokompozitok által kibocsátott hőmennyiségeket (THR) összehasonlító diagram



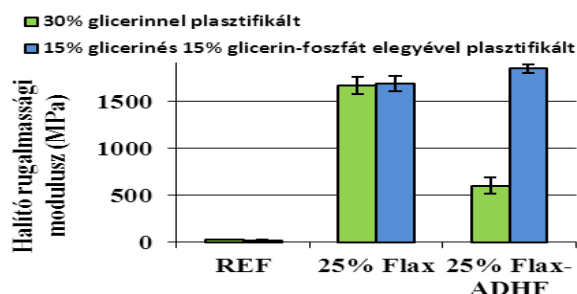
9. ábra. Égésgátolt bioimpozitok húzószilárdsága



10. ábra. Égésgátolt biokompozitok húzó rugalmassági modulusa



11. ábra. Égésgátolt bioimpozitok hajlítószilárdsága



12. ábra. Égésgátolt biokompozitok hajlító rugalmassági modulusa

rázoltunk minden egyes mintára. A hajlító vizsgálati eredmények kiértékelése alapján a hajlítószilárdsági értékeket (11. ábra) és a hajlító rugalmassági modulusokat (12. ábra) vetettük össze.

Az eltérő lágyítószerrel előállított referencia minták esetében nincs jelentős különbség a mechanikai tulajdonságok tekintetében. Látványos eredményeket a szál hozzáadása hozott. Mind a glicerines, mind a glicerinfoszfátos minták esetében is a mért mechanikai jellemzők (húzó- és hajlítószilárdság, modulusok) többszörösükre nőttek.

A mechanikai vizsgálatok értékelése alapján megállapítható, hogy a lencsázás erősítés sikeresen javította a kompozitok mechanikai tulajdonságait, továbbá, hogy ha foszfát tartalmú mátrixba, foszfáttal kezelt szálat adtunk, akkor az további javulást eredményezett. Felételezzük, hogy ilyen esetekben a szál és a mátrix között erősebb kötés, kapcsolat tudott létrejönni. Az égésgátolt mátrixú, égésgátolt szálat tartalmazó kompozit minta teljesítménye ennek következtében, mind a hajlítószilárdság, húzószilárdság, hajlító rugalmassági modulus, húzó rugalmassági modulus tekintetében többszörösére növekedett a referencia mintához képest, emellett jelentős különbséget nem mutatott a kezeletlen szálat tartalmazó mintával szemben.

#### 4. Összefoglalás

Kutatómunkánk során termoplasztikus keményítő alapú, természetes szállal erősített biokompozit égésgátlási lehetőségeit vizsgáltuk. A kompozitok éghetőségének hatékony csökkentése érdekében kétféle módszert alkalmaztunk; egyik esetben a keményítő lágyítására széleskörűen alkalmazott glicerint olyan vegyülettel helyettesítettük, amely egyúttal égésgátló hatást is kifejt; míg másik esetben az erősítőanyagként alkalmazott lencsázak felületét kezeltük égésgátló vegyülettel. Kísérleteink során az alkalmazott égésgátlási módszerek hatását vizsgáltuk az előállított kompozitok feldolgozhatósági, éghetőségi és mechanikai tulajdonságaira.

Glicerín foszforpentoxididdal történő észterizációs reakciójával keményítő lágyítására alkalmas glicerinfoszfátot állítottunk elő. Termikus analitikai vizsgálatokkal bizonyítottuk (TGA) a glicerinfoszfát kedvező széneseztető hatását a szilárd fázisban, amelynek következtében a glicerinfoszfáttal lágyított termoplasztikus keményítő minták az UL-94 éghetőségi teszt szerinti V-1 besorolásba tartoznak, oxigénindexük a referencia 22-ről 34-re nő, továbbá égésük során csupán feleannyi hőt bocsátanak ki, mint a hagyományos, glicerinnel lágyított minták.

Az előállított égésgátolt termoplasztikus keményítő mechanikai tulajdonságainak javítása érdekében természetes szálerősítést alkalmaztunk; a mátrixanyagot 25 m/m% vágott lencsázakkal erősítettük. Az úgynevezett „kanóc effektus” következtében a lencsázás kompozitok éghetősége azonban fokozódott, a próbatésztet az égésgátolt mátrix ellenére az UL94 teszt során gyors lángterjedés jellemezte, továbbá az oxigénindexük 30-ra csökkent. A jelenség kompenzálására az erősítő lencsázak felületét ammónium-dihidrogén-foszfáttal, thermotex elven kezelve, sikeresen égésgátoltuk.

A foszfortartalmú lágyítót tartalmazó, égésgátolt lencsázakkal erősített keményítő kompozitok megfelelnek az UL-94 szabványos éghetőségi vizsgálat szerinti legszigorúbb, V-0 éghetőségi besorolás követelményeinek, továbbá Mass Loss kaloriméterrel mért hőkiadásuk a kiindulási biopolimerhez képest kevesebb, mint a felére csökkent, égési maradékuk pedig meghaladja a 25 %-ot.

A mátrixanyagban és az erősítő szálak felületén alkalmazott foszfátok kiváló kompatibilitást biztosítottak a két fázis között, amelynek következtében a kombinált módszerrel égésgátolt termoplasztikus keményítő kompozitok mechanikai teljesítőképessége adódott a legkiemelkedőbbnek. Az erősítetlen termoplasztikus keményítőhöz képest 2,5-szeres szakítószilárdságot, 25-szörös hajlítási szilárdságot, valamint több mint százszoros húzó- és hajlító rugalmassági modulust értünk el az újonnan kifejlesztett, hatékonyan égésgátolt biokompozitok esetében.

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

## 5. Köszönetnyilvánítás

A kutatást az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (NN 82426), valamint az Európai Unió (FP7, Clean Sky Joint Technology Initiative, támogatási szerződés: n° 298090) támogatta. A kutatás szakmai tartalma kapcsolódik az Új Széchenyi Terv „Minőség-orientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen” (TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002) és az „Új tehetséggondozó programok és kutatások a Műegyetem tudományos műhelyeiben” (TÁMOP-4.2.2.B-10/1-2010-0009.) című projektek szakmai célkitűzéseinek megvalósításához.

Bocz Katalin köszöni a Suzuki Foundation és a Suzuki Company által nyújtott kutatási támogatást.

## Hivatkozások

- <sup>1</sup> Dr. Lehoczki L.: Műanyag és Gumi, 2012, 49, 103-109.
- <sup>2</sup> Faruk O., Bledzki A. K., Fink H. P., Sain M.: Progress in Polymer Science, 2012, 37, 1552-159.
- <sup>3</sup> Ma X., Yu J., Kennedy J. F.: Carbohydrate Polymers, 2005, 62, 19-24.
- <sup>i</sup> Dr. Lehoczki L.: Műanyag és Gumi, 2012, 49, 103-109.
- <sup>ii</sup> Faruk O., Bledzki A. K., Fink H. P., Sain M.: Progress in Polymer Science, 2012, 37, 1552-159.
- <sup>iii</sup> Ma X., Yu J., Kennedy J. F.: Carbohydrate Polymers, 2005, 62, 19-24.
- <sup>iv</sup> Gironés J., López J. P., Mutjé P., Carvalho A.J.F., Curvelo A. A. S., Vilaseca F.: Composites Science and Technology, 2012, 72, 85.
- <sup>v</sup> Matkó Sz., Toldy A., Keszei S., Anna P., Bertalan Gy., Marosi Gy.: Polymer Degradation and Stability, 2005, 88, 138-145.
- <sup>vi</sup> Wittek T., Tanimoto T.: Express Polymer Letters, 2008, 2, 810-822.
- <sup>vii</sup> Wu K., Hu Y., Song L., Lu H., Wang Z.: Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009, 48, 3150-3157
- <sup>viii</sup> Liodakis S., Fetsis I. K., Agiovlasis I. P.: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, 98, 285-291.
- <sup>ix</sup> Gaan S., Sun G.: Polymer Degradation and Stability, 2007, 92, 968-974.
- <sup>x</sup> Nam S., Condon B. D., Parikh D. V., Zhao Q., M. S. Cintrón, Madison C.: Polymer Degradation and Stability, 2011, 96, 2010-2018.
- <sup>xi</sup> Suardana N. P. G., Ku M. S., Lim J. K.: Materials and Design. 2011, 32, 1990-1999.

- <sup>4</sup> Gironés J., López J. P., Mutjé P., Carvalho A.J.F., Curvelo A. A. S., Vilaseca F.: Composites Science and Technology, 2012, 72, 85.
- <sup>5</sup> Matkó Sz., Toldy A., Keszei S., Anna P., Bertalan Gy., Marosi Gy.: Polymer Degradation and Stability, 2005, 88, 138-145.
- <sup>6</sup> Wittek T., Tanimoto T.: Express Polymer Letters, 2008, 2, 810-822.
- <sup>7</sup> Wu K., Hu Y., Song L., Lu H., Wang Z.: Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009, 48, 3150-3157
- <sup>8</sup> Liodakis S., Fetsis I. K., Agiovlasis I. P.: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, 98, 285-291.
- <sup>9</sup> Gaan S., Sun G.: Polymer Degradation and Stability, 2007, 92, 968-974.
- <sup>10</sup> Nam S., Condon B. D., Parikh D. V., Zhao Q., M. S. Cintrón, Madison C.: Polymer Degradation and Stability, 2011, 96, 2010-2018.
- <sup>11</sup> Suardana N. P. G., Ku M. S., Lim J. K.: Materials and Design. 2011, 32, 1990-1999.
- <sup>12</sup> Rusznák I.: Finishing of textile fabrics by the termotex process. Textile Research Journal 1973, 43, 128-132.
- <sup>13</sup> Smits A. L. M., Kruiskamp P. H., Soest van J. J. G., Vliegthart J. F. G.: Carbohydrate Polymers, 2003, 53, 409-416.
- <sup>14</sup> Gironés J., López J. P., Mutjé P., Carvalho A. J. F., Curvelo A. A. S., Vilaseca F.: Composites Science and Technology, 2012, 72, 858-863.
- <sup>15</sup> Curvelo A. A. S., de Carvalho A. J. F., Agnelli J. A. M.: Carbohydrate Polymers, 2001, 45, 183-188.
- <sup>16</sup> Rodriguez-Gonzalez F. J., Ramsay B. A., Favis B. D.: Carbohydrate Polymers, 2004, 58, 139-147.
- <sup>17</sup> Mathew A. P., Dufresne A.: Biomacromolecules, 2002, 3, 1101-1108.
- <sup>18</sup> Norul Izani M.A., Paridah M.T., U.M.K., Mohd Nor M.Y., H'ng: P.S. Composites Part B: Engineering, 2013, 45, 1251-1257.
- <sup>19</sup> Gaan S., Sun G.: Polymer Degradation and Stability, 2007, 92, 968-974.
- <sup>20</sup> Liodakis S., Fetsis K., Agiovlasis P.: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, 58, 285-291.
- <sup>21</sup> Yang F., Nelson G. L.: Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91, 3844-3850.

- <sup>xii</sup> Rusznák I.: Finishing of textile fabrics by the termotex process. Textile Research Journal 1973, 43, 128-132.
- <sup>xiii</sup> Smits A. L. M., Kruiskamp P. H., Soest van J. J. G., Vliegthart J. F. G.: Carbohydrate Polymers, 2003, 53, 409-416.
- <sup>xiv</sup> Gironés J., López J. P., Mutjé P., Carvalho A. J. F., Curvelo A. A. S., Vilaseca F.: Composites Science and Technology, 2012, 72, 858-863.
- <sup>xv</sup> Curvelo A. A. S., de Carvalho A. J. F., Agnelli J. A. M.: Carbohydrate Polymers, 2001, 45, 183-188.
- <sup>xvi</sup> Rodriguez-Gonzalez F. J., Ramsay B. A., Favis B. D.: Carbohydrate Polymers, 2004, 58, 139-147.
- <sup>xvii</sup> Mathew A. P., Dufresne A.: Biomacromolecules, 2002, 3, 1101-1108.
- <sup>xviii</sup> Norul Izani M.A., Paridah M.T., U.M.K., Mohd Nor M.Y., H'ng: P.S. Composites Part B: Engineering, 2013, 45, 1251-1257.
- <sup>xix</sup> Gaan S., Sun G.: Polymer Degradation and Stability, 2007, 92, 968-974.
- <sup>xx</sup> Liodakis S., Fetsis K., Agiovlasis P.: Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, 58, 285-291.
- <sup>xxi</sup> Yang F., Nelson G. L.: Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91, 3844-3850.