

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS
KIBŐVÍTETT TÉZISEI

A FÁZISHATÁRRÉTEGEK SZEREPE AZ ÉGÉSGÁTLÁSBAN
ÉS POLIMER MÁTRIXÚ DISZPERZ RENDSZEREK
KIALAKÍTÁSÁBAN

Marosi György

Készült a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Szerves Kémiai Technológiai Tanszékén

2002



TÉZISEK JEGYZÉKE

Jelölések, definíciók	1
I. Előzmények és célkitűzések	2
II. Kísérleti és vizsgálati módszerek	9
III. Új tudományos eredmények.....	13
1. Új polimer-módosító adalékanyagok szintézise.....	13
1.1. Reaktív tenzidek előállítása.....	13
1.2. Szerves szilícium származékok, elasztomerek előállítása.....	18
1.3. Új foszforvegyületek előállítása	20
2. Reaktív tenzid határreteg hatása polimer mátrixú diszperz rendszerekben	23
2.1. Önszerveződő határreteg kialakulása reaktív tenzid molekulákból	24
2.2. A reaktív tenzidek adszorpciója a fázishatáron a diszperz rendszer kialakításakor	25
2.3. Reaktív tenzidek hatása az adhézióra és a diszperz fázis részecskeméretére.....	26
2.4. A reaktív tenzidek reakciója a szomszédos fázisokkal	28
2.5. Reaktív tenzidek hatása stabilizátorok transzportjára polimer rendszerekben.....	31
2.6. Reaktív tenzidek szerepe a reológiai jellemzők szabályozásában és az égésgátlásban.....	33
3. Elasztomer határreteg hatása töltött-égésgátló poliolefin rendszerekben	37
3.1. Töltőanyagok, égésgátlók és polimer adalékok hatása a kristályosodásra.....	38
3.2. Elasztomer határreteg hatása a mechanikai tulajdonságokra és az égésgátlásra.....	42
4. Kismolekulájú határfelületi adalék hatása felhabosodó égésgátló rendszerre	45
4.1. Az ammónium polifoszfát (APP) jellemzői	45
4.2. Határretegmódosítás APP körül kismolekulájú adalékokkal	48
4.3. Felhabosodó égésgátló adalékrendszer hidrolitikus stabilitásának javítása	50
5. Elasztomer határreteg hatása felhabosodó égésgátló adalékrendszerre	53
5.1. Boroxosziloxán határreteg kialakítása.....	53
5.2. Boroxosziloxán határreteg szerepe az égésgátlásban.....	56
5.3. Az adaléktranszport szabályozásának szerepe az égésgátlásban.....	57
5.4. A felületi réteg szabályozásának szerepe az égésgátlásban	60
5.5. A reológiai viselkedés szabályozásának szerepe az égésgátlásban.....	64
6. Többrétegű határfázis kialakítása nanokompozitokban és az általánosítható elvek áttekintése.....	66
6.1. Nanokompozitok komplex határretegmódosításának szerepe az égésgátlásban.....	66
6.2. Az általánosítható tapasztalatok áttekintése	72
IV. Az eredmények gyakorlati alkalmazása, innováció	78
V. Közlemények és előadások az értekezés témaköréből	86

Jelölések, definíciók

AFM, μ TA	atomerő mikroszkóp mikro termikus analizátor feltétellel
aktív (funkcionális) töltőanyagok	tulajdonságjavító töltőanyagok (pl. égésgátlók),
aktív elasztomer	szinergikus hatású (égésgátló) elasztomer
AH	Al(OH) ₃
APP	ammonium polifoszfát
BSil	boroxosziloxán elasztomer
DTG, Differential Thermal Gravimetry	a TG görbe deriváltja
EPDM	etilén propilén dién terpolimer elasztomer
EVAc	etilén vinilacetát elasztomer
GMO-MS	glicerín-monooleát-dimaleát
GMS	glicerín monosztearát
HDPE	nagysűrűségű polietilén
HB fokozat	gyenge égésgátlási fokozat (vízszintesen ég)
IFR, Intumescent Flame Retardant	felhabosodó égésgátló
coupling agent	a fázisokat kémiaiilag összekötő kapcsoló komponens
kompaund	polimer mátrixú, adalékokat tartalmazó polimer keverék
LEN-MSA	lenolajsav-maleinsavanhidrid addukt
LIN-MSA	linolsav-maleinsavanhidrid addukt
LOI, Limited Oxygen Index	a folyamatos égéshez minimálisan szükséges oxigén %
LCP	folyadék-kristályos polimer (e munkában: aromás poliészter)
Mel	melamin
MH	Mg(OH) ₂
MPP	melamin polifoszfát
MSA	maleinsavanhidrid
Nano	e munkában: Nanométeres vastagságú agyagásvány részecske
Nanokompozit	e munkában: Nano adalékot tartalmazó polimer
NFO-MSA	napraforgóolaj-maleinsavanhidrid addukt
OLS-MSA	olajsav-maleinsavanhidrid addukt
PA	Poliamid
PDMS	Poli dimetil sziloxán
PE	Polietilén
PER	Pentaeritrit
PER-MS	pentaeritrit-napraforgóolaj félészter maleinsav észtere
PP	Polipropilén
RHR, Rate of Heat Release	A hőkibocsátás sebessége az égés során
ROL-MS	ricinolsav triglicerid-maleinsav észtere
ROS-MS	maleil-ricinolsav észter
RS	Reaktív glicerín monosztearát
RT, reaktív tenzid	Felületaktív adalék, amely a fázisokat kémiaiilag összekapcsolja
SAXS	Kisszögű röntgendiffrakció
SEM	Pásztázó elektronmikroszkóp
SIL	boroxosziloxán elasztomer
Tj	köpenyhőmérséklet
Tr	reaktorhőmérséklet
TES	tetraetoxi szilán
TG	termogravimetria
ToF-SIMS, time of flight SIMS	ionok repülési idején alapuló szekunder ion tömegspektroszkópia
UL94	éghetőség vizsgálatára szolgáló szabványos módszer
V0 fokozat	szigorú égésgátlási fokozat (nem ég)
V2 fokozat	viszonylag gyenge égésgátlási fokozat (függőlegesen csepegve ég)
VTS	vinil trietoxi szilánt
WAXS	Nagyszögű röntgendiffrakció
XPS, ESCA	Röntgen fotoelektron spektroszkópia
ZHS	cink hidroxid sztannát

I. ELŐZMÉNYEK ÉS CÉLKITŰZÉSEK

Az utóbbi évtizedek során a felhasznált anyagokban jelentős változás következett be, a hagyományos szerves szerkezeti anyagok többségét a polimerek váltották fel. A polimer alapú rendszerek helyzete kettős: egyrészt sokoldalú és gazdaságos felhasználhatóságukat tekintve a legnagyobb perspektívájú anyagcsoportot képezik - a gépjárműiparban, pl. jelentős anyag és energia megtakarítást tesznek lehetővé - másrészt viszont tűzvédelmi és környezetvédelmi vonatkozásban többségük számos kívánnivalót hagy maga után. A polimerek egyre szélesebb körű felhasználása - az égésgátlás fontosságának figyelmen kívül hagyásával - a közelmúltban számos tragédiához vezetett. Ezek példái: 1996-ban a spanyolországi autóbustűz 47, 1999-ben a Mont Blanc alagútban keletkezett tűz 30, ill. 2000-ben az ausztriai sífelvonó baleset 150 halálos áldozattal, amelyek során a haláleseteket és sérüléseket részben a polimerek által táplált lángok, részben pedig az azokból fejlődő mérgező gázok okozták.

A polimerek közül a poliolefinok felhasználása növekszik a leggyorsabban - többek között jó újrahasznosíthatóságuk miatt – ezek viszont a legéghetőbb anyagok közé tartoznak, s széleskörű alkalmazásukkal az adott alkalmazási terület (pl. épületek, gépjárművek stb.) biztonsága jelentős mértékben csökken. A fejlesztések egyik legfontosabb célja ezért új, módosított, társított rendszerek kifejlesztése a lángállósági jellemzők javítása érdekében.

Új, összetett anyagok fejlesztése során célszerű a természetből vett analógiák alapján elindulni, mert az evolúció hosszú története lehetőséget nyújtott a legelőnyösebb szerkezeti megoldások kiválogatására.

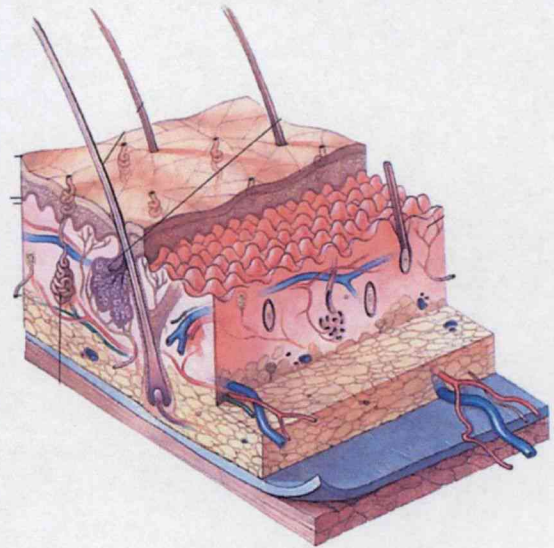
A természetben előforduló anyagok összetett struktúráira a fázisok összeépülését szolgáló fázishatárretegek optimális felépítése jellemző.

Példa erre

- a szilárdság-fokozó funkciót betöltő csontok és porcos illeszkedésük szerkezete (1.a. ábra),
- a transzport funkciót ellátó növényi rostok többrétegű felépítése és kémiai kapcsolódásuk a növény többi részéhez, valamint
- a védelmi funkciót ellátó bőr többrétegű szerkezete, ahol a rétegek közötti kapcsolódás optimális (1.b. ábra).



a



b

1. ábra Példák a természetben előforduló összetett fázisszerkezetű struktúrákra

a.) határréteg a csontok illeszkedésénél

b.) a bőr többrétegű szerkezete

A természetből vett példáknál jóval egyszerűbbek az ember által alkotott összetett polimer rendszerek. A szilárdság, merevség fokozására előállított összetett anyagokban pl. kompozitokban az eltérő kémiai karakterű fázisokat kezdetben közvetítő réteg nélkül társították egymással. A többkomponensű polimer rendszerek tulajdonságai azonban nemcsak az összetételtől, a komponensek tulajdonságaitól és a morfológiától függenek, hanem az alkotó komponensek közötti fázishatárrétegek természetétől is. Ezek módosításának jelentőségét a 70-es, 80-as években kezdték felismerni, s azóta a modern anyagtudományban döntő fontosságúvá vált. A hazai kutatások már kezdettől jelentős eredményekkel - pl. a felületaktív adalékból és elasztomerből kialakított, többrétegű határréteg előnyeinek felismerésével¹⁻³, az elasztomer komponens szerepének^{4,5} és kétfázisú elhelyezkedésének vizsgálatával^{6,7}, matematikai modellek kidolgozásával⁸⁻¹², mechanikai és akkusztikus vizsgálatokkal¹³⁻¹⁶, fa kompozitok és elektronsugaras módszerek kifejlesztésével^{17,18} - járultak hozzá a szakterület fejlődéséhez. E disszertáció előzményét képező kandidátusi disszertáció a Buzágh-féle kontinuitási elvet polimer mátrixú rendszerekre alkalmazva vizsgálta a többrétegű határfelületi fázis előnyeit szerves részecskékkel erősített polimer rendszerekben¹⁹.

További sürgető feladatok elsősorban az égésgátlás, valamint a stabilitás egyéb területein jelentkeznek, ahol a fázishatárrétegek szerepét eddig kevésbé vették figyelembe.

A polimerek éghetőségének csökkentésére hagyományosan alkalmazott adalékok közül

- a halogénvegyületek korróziós, egészség és környezetkárosító hatásuk miatt,
- a fém hidroxidok a reológiai és mechanikai tulajdonságokra gyakorolt kedvezőtlen hatásuk miatt,
- a foszfortartalmú ún. felhabosodó égésgátlók pedig vízérzékenységük és - a láng terjedését segítő, csöpögést kiváltó - reológiai hatásuk miatt

nem jelentenek megoldást. Ahhoz, hogy az égésgátló adalékok módosításával kedvezőbb rendszereket hozhassunk létre, célszerű ezek hatásmechanizmusát röviden áttekinteni. Mivel a halogéntartalmú égésgátló adalékokból egészségre és környezetre ártalmas korrozív gázok szabadulhatnak fel, ezért felhasználásukat folyamatosan korlátozzák, s helyettük a halogénmentes égésgátlók kerülnek előtérbe. Ezek legfontosabb típusai a fémhidroxidok, és a felhabosodó, adalékrendszerek, amelyek hatásának lényege a következő:

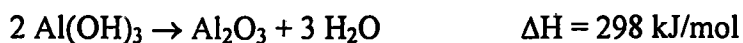
A fémhidroxid égésgátlók:

A főbb típusok - az alumínium trihidrát (ATH) és a magnézium hidroxid (MH) égésgátló adalékok - hatásos működéséhez viszonylag nagy koncentráció, 60-65% bevitelre van szükség. Ezek az adalékok

- az éghető polimer hígításával;
- a reológiai jellemzők megváltoztatásával;
- a hőkapacitás, (a hőmérséklet emeléséhez szükséges termikus energia) megnövelésével,
- bomlásuk endoterm hőeffektusával;
- az éghető gázok és az oxigén vízzel történő hígításával,
- a bomlástermékek és a vízgőz esetleges endoterm kölcsönhatásával,
- a visszasugárzott hőmennyiség csökkentésével;
- az égéskor visszamaradó oxidok szigetelő hatásával; és
- a komponensek szenesítésével,

azaz elsősorban fizikai úton fejthetik ki hatásukat^{20,21}.

Víz felszabadulásával járó bomlás reakciójuk a következő módon történik:



Az Al(OH)_3 viszonylag alacsony bomlási hőmérséklete (180-240°C) miatt csak alacsony hőmérsékleten feldolgozható polimerekben (pl. polietilénnel) alkalmazható. A feldolgozhatóságot a fém hidroxid égésgátlók részecskemérete, fajlagos felülete és kristályszerkezete jelentősen befolyásolja.

A felhabosodó adalékrendszerek

A felhabosodó adalékrendszerek általában három fő adalékkomponenst tartalmaznak: egy szenesítő hatású savforrást, egy szenesedő és egy habosító komponenst²². A felhabosodó adalékok a szilárd

fázisban hatnak azáltal, hogy a polimer önfenntartó égését már a termikus degradáció és gázfejlődés kezdeti szakaszában megszakítják. A felhabosodáson alapuló égésgátlási mechanizmus lényege egy szenes, habos réteg kialakulása az égő polimer felületén. Ez a réteg megvédi az alatta levő anyagot a hő és a láng hatásától. Példaként említhető a polipropilén/ammónium polifoszfát/pentaeritrit (PP/APP/PER) rendszer, amelyben az APP a savforrás és a habosító szerepét is betöltheti, de erre a célra melamint is szokás alkalmazni. A hatásmechanizmus első lépéseként ($T < 280^\circ\text{C}$) a savforrás és a szenesedő komponens között észterképződési reakció játszódik le. A szenesedés kb. 280°C -on kezdődik Friedel-Crafts és szabad gyökös reakciók formájában²³. Ezt követően, a gázképző komponens bomlásakor ($280 \leq T \leq 350^\circ\text{C}$), a szenes réteg felhabosodik.

A disszertáció fő célkitűzése az éghetőséget döntően meghatározó égésgátló adalék koncentrációjának, felületi szerkezetének és reológiai jellemzőinek kutatása, módosítása, ill ezek korrelációjának felderítése volt a halogénmentes égésgátlás területein. Általánosabb megfogalmazásban a munka célja az volt, hogy az egyszerűbb rendszereken szerzett korábbi tapasztalatok felhasználásával az összetett polimer – elsősorban poliolefin – rendszerek alkalmazásának egymástól látszólag különböző területein (pl. égésgátlás, kompozitok, hidrolitikus és UV stabilitás, nanostruktúrák stb.) hasonló határreteg-módosítási módszerekkel kísérjük meg néhány aktuális – esetenként “égető” – anyagtudományi és technológiai probléma megoldását.

E cél elérése érdekében - a *folyamat, szerkezet, tulajdonság és technológia* szoros összefüggését szem előtt tartva - új határfelület-módosító adalékokat fejlesztettünk ki, vizsgáltuk a fázishatárreteg kialakulásának folyamatát ezek jelenlétében, s a módosítás eredményeként a határfelületi fázisok kémiai szerkezetében és morfológiájában létrejött változásokat. Az adalékok hatásmechanizmusát és tulajdonságmódosító hatásait az ezekből levont törvényszerűségek figyelembevételével határoztuk meg. A különböző típusú összetett polimer rendszerek vizsgálatával az is célja volt munkánknak, hogy a fázishatárreteg módosítása során megfigyelt, általánosítható elveket és módszereket a polimer mátrixú rendszerek széles körében hasznosíthatóvá tegye, a nanokompozitok területét is beleértve.

A kutatómunkához számos technológiai jellegű fejlesztés is kapcsolódott, amelyeket külön részben (IV.) tárgyalunk.

E disszertáció a hagyományos töltőanyagokon túlmenően *aktív* (funkcionális) *töltőanyagok* (pl. égésgátlók), a hagyományos felületkezelő szereken túlmenően *reaktív és egyben felületaktív adalékok*, s a hagyományos elasztomereken túlmenően *aktív* (égésgátló hatású) *elasztomer* adalékok hatását vizsgálja polimer (poliolefin) rendszerben.

A célkitűzések megvalósításának legfontosabb részfeladatai a következők:



- pontos és reprodukálható szintézisek megvalósítására szolgáló, számítógéppel *szabályozott* laboratóriumi *reaktor kifejlesztése* és korszerű vizsgálati módszerek célirányos alkalmazása ill. továbbfejlesztése,
- fázishatárrétegek, ill. a tulajdonságok módosítására szolgáló *újszerű adalékok szintézise* és alkalmazása,
- a *fázishatárrétegek* külön eljárást nem igénylő *reaktív módosítása* polimer mátrixú diszperz rendszerekben, *a határreteg-módosítás szerepének vizsgálata* az adhézió, a diszperzításhoz, a transzportfolyamatok és a reológiai jellemzők szabályozásában,
- *elasztomer határretek kialakítása és a töltött-égszállító rendszerek kristályos fázishatárainak szerkezetére, valamint a mechanikai és égszállítási jellemzőire gyakorolt hatásának vizsgálata,*
- *a határretek szerkezete és a felhabosodó égszállító adalékrendszer tulajdonságai közötti összefüggések vizsgálata,*
- *égszállító adalékrendszerek hatásmechanizmusának vizsgálata és kiegészítése új elemekkel,*
- *nanokompozitok hatásmechanizmusában rejlő lehetőségek kihasználása égszállító hatásuk növelésére.*

A 1. táblázatban a részfeladatokhoz kapcsolódóan összefoglalóan soroltuk fel azokat a területeket, amelyek esetében a határreteg ill. határreteg-módosítás elveit vizsgáltuk és hasznosítottuk, s egyben a tézispontot is megadjuk, amelyben a témakört részletesebben kifejtsük.

A felismert törvényszerűségek hasznosításával kedvező mechanikai tulajdonságú, halogénmentesen égszállító poliiolefin rendszereket, műszaki célú szálat és szárendszeret kívántunk kifejtseni olyan alkalmazási területekre, ahol a biztonság és újrahasznosíthatóság fontos alkalmazástechnikai követelmény. Ezen túlmenően a társítási elvek általánosításával szélesebb körű - pl. a stabilizátorok alkalmazása és a gyógyszerformálás területére kiterjedő - hasznosításra is lehetőség nyílt.

Az elért fontosabb újszerű eredmények a tézispontokban csak röviden, helyenként utalásszerűen kerülnek megfogalmazásra, bővebb kifejtsükre - bár nem azonos csoportosításban - a hivatkozott publikációkban került sor. Ezek felsorolása az V. részben található, s a hivatkozás ezekre a munkákra a szövegben, szögletes zárójelben jelenik meg. Egyéb hivatkozott közlemények az egyes fejezetek végén található, amelyekre felső index formában történik a hivatkozás. A jelzések, rövidítések, idegen szavak magyarázata a dolgozat elején található.

1. táblázat Határréteg típusok a vizsgált összetett polimer rendszerekben

Részfeladat	A határréteg típusa	Hatás helye	Fő hatása	Tézispont
Szabályozott reaktor kifejlesztése				II.
Új adalékok szintézise				1.
	spontán adszorpciós	töltő-erősítő, égésgátló adalék felülete	rossz feldolgozhatóság, gyenge adhézió	2.
Határréteg-módosítás szerepének vizsgálata	nem reaktív tenzid	töltő-erősítő, égésgátló adalék felülete	homogenizálás, reológiai tulajdonságok javítása	2.
Fázishatárrétegek reaktív módosítása	reaktív tenzid	polimer keverék, erősített, égésgátló, pigmentált polimer rendszerek,	diszperzításhoz, adszorpció, adhézió, reológiai jellemzők szabályozása	2, IV
	kristályos (spontán)	töltő-erősítő, égésgátló adalék felülete	kis deformálhatóság	3.
Elasztomer határrétegek kialakítása és hatásának vizsgálata	csökkent kristályosságú	töltő-erősítő, égésgátló adalék felülete	a diszperz fázis maximális koncentrációjának növekedése	3.
	elasztomer	töltő-erősítő, égésgátló adalék felülete	egyenletes helyi feszültségeloszlás	3.
A határrétegek és a felhabosodó égésgátló rendszer tulajdonságai közötti összefüggések vizsgálata	poliol	égésgátló adalék felülete	nedvességérzékenység növekedése, kristályosság csökkenése	4.
	melamin	égésgátló adalék felülete	tárolási stabilitás javulása	4.
	glicerin sztearát	égésgátló adalék felülete	feldolgozhatóság, stabilitás javulása	4.
A hatásmechanizmus kiegészítése új elemekkel	boroxosziloxán	égésgátló adalék felülete	égésgátló hatás fokozása, gázzáró felület kialakítása	5., IV.
Nanokompozitok égésgátló hatása		nanorészecskék felülete	felületi szerkezet stabilizálása	6
	kationaktív tenzid	nanorészecskék felülete	rétegek elválasztása, összeférhetőség javítása	6
Technológiai jellegű fejlesztések	polietilén-glikol	gyógyszerbevonat	hatóanyag-kioldódás szabályozása	IV.
	rezorcinyanta	gyógyszercsomagolás	fóliarétegek tapadásának biztosítása	IV.

A tézispont hivatkozási jegyzéke

1. Rusznák I., Bertalan Gy., Trézl L., Huszár I., Székely G., Serfőző I., Molnár I. Magyar Szabadalom 167063 (1975)
2. Rusznák I., Bertalan Gy., Trézl L., Horváth V., Huszár A., Székely G., Molnár I., Műanyag és Gumi, 16 (1979) 257
3. Rusznák I., Bertalan Gy., Anna P., Marosi Gy., Molnár I., Plaste u. Kautsch., 32, (1985) 254
4. Marosi Gy., Bertalan Gy., Rusznák I., Anna P., Molnár I., Polym. Compos. (Ed. B. Sedlacek) Walter de Gruyter , Berlin- New York, 1986, 457.
5. Pukánszky, B., Kolarík, J., Lednický, F., Polym. Compos. (Ed. B. Sedlacek) Walter de Gruyter , Berlin- New York, 1986, 553
6. Marosi Gy., Bertalan Gy., Rusznák I., Anna P., Colloids and Surfaces, 23 (3), (1986) 185
7. Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P., Rusznák I., J. Polymer Eng., 12, (1993) 34
8. Pukánszky, B., Vörös, Gy., Compos. Interfaces 1, (5), 411-427 (1993)
9. Pukánszky, B., van Es, M., Maurer, F.H.J., Vörös, Gy. J. Mater. Sci. 29, 2350-2358 (1994)
10. Vörös, G., Pukánszky, B., J. Mater. Sci. 30, 4171-4178 (1995)
11. Pukánszky, B., Vörös, Gy., Polym. Compos. 17, 384-392 (1996)
12. Vörös, G., Fekete, E., Pukánszky, B., J. Adhesion 64, 229-250 (1997)
13. Czigány T., Karger-Kocsis J., Polym Bulletin, 31, (1993) 495
14. Czigány T., Karger-Kocsis J., Polym. Polym. Compos., 1, (1993) 329
15. Czigány T., Mohd Ishak Z. A., Karger-Kocsis J., Applied Composite Materials, 2, (1995) 313
16. Karger-Kocsis J., Czigány T., Gaál J., Ostagthe M., Advanced Composites Letters, 5, (1996) 3
17. Czvikovszky T., Kunststoffe 73 (11) 710 (1983)
18. Czvikovszky T., Radiat. Phys. Chem. 47, (1996) 425
19. Marosi Gy. Adalékok hatása töltött polipropilén rendszerekre, Kandidátusi értekezés, Budapest, 1989
20. Hornsby, P. R., Fire and Materials 18 (1994) 269
21. Hornsby, P. R. and Watson, C. L., 1990. Polym. Degrad. Stab. 30 (1990) 73.
22. Pál G. Macskasy H. Studies in Polymer Science 6 - Plastics, their Behaviour in Fires, New-York 1991, Elsevier 305-364
23. Le Bras, M., Bourbigot, S., Delporte, C., Siat, C., Le Tallec, 1996. Y., Fire. Mater. 20 (1996) 191



II. KÍSÉRLETI ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

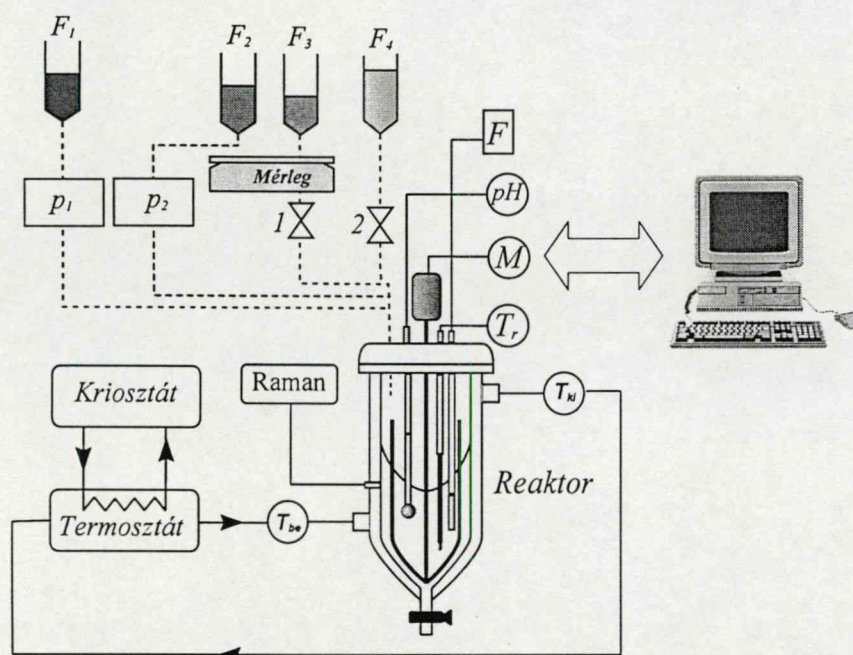
Felhasznált anyagok

A disszertációban összefoglalt munka során reagensek, poliolefinok, elasztomerek, tenzidek ásványi adalékok széles skálája került alkalmazásra, amelyek részletes ismertetése az V. részben felsorolt közleményekben található.

Anyagelőállítási és módosítási módszerek

Szintézisek számítógéppel folyamatirányított reaktorban

Az új határrétegmódosító adalékok és égésgátló adalékkomponensek pontos és reprodukálható szintézisének megvalósítására, a komponensek közötti kölcsönhatások modellezésére, makromolekulás, valamint egyéb szerves kémiai reakciók (alkilezés, klórmetilézés, diazotálás, polimerizáció stb.) vizsgálatára egy számítógéppel folyamatirányított laboratóriumi reaktor-kalorimétert fejlesztettünk ki [1,2]. A berendezés felépítése II.1. ábrán látható.



II.1. ábra A szintézisekhez kifejlesztett, számítógéppel irányított reaktor vázlata

A berendezés hardver kialakítása a reakció pontos nyomonkövetésére és szabályozására a hőmérsékletek (a reakcióhő), a pH, a keverési nyomaték és a Raman spektrum változása alapján többféle lehetőséget kínál. A hűtő-fűtő termosztát és az adagolási rendszer kialakítása az eredmények egyszerű ipari adaptálását támogatja.

A szakaszos (félfolytonos) technológia folyamatirányító programjának kifejlesztéséhez a technológiai utasításokat kellett matematikai és logikai eszközökkel algoritmizálni. A folyamatirányító program

Pascal nyelven, az objektum-orientált programozási technika felhasználásával készült. Alapvetően valamennyi szakaszos vegyi folyamat hasonló technológiai műveleteket tartalmaz, pl.: előkészítés, adagolás, gyártás, kiürítés, tisztítás. Ezeket a rutinszerűen előforduló műveleteket fázisoknak neveztük. Valamennyi fázis további részfeladatokra (lépésekre) bontható. Ezek rutinszerű alkalmazására moduláris felépítésű folyamatirányító programokat már korábban is kifejlesztettek, a technológiai szintű (a teljes technológiát magában foglaló) folyamatirányítási rutinok (amelynek itt folyamatirányítási *receptúra* a megnevezése) alkalmazását viszont mi javasoltuk és valósítottuk meg először [3,4].

Receptúra alapú irányítás

Az általunk kidolgozott moduláris rendszerben szakaszos (félfolytonos) kémiai folyamatok irányításának lényeges egysége, a moduláris rendszer legfelső szintje, a *receptúra*. A reakció típus (pl. egy szerves vegyipari alapfolyamat) megvalósításához szükséges összes általános kémiai ismeretet ez tartalmazza. A hierarchikus szerkezetű receptúrának három szintje van:

- Receptúra modul
- Fázis
- Lépés

A konkrét reakció végrehajtásához felhasználásra kerülő szabályozási adatokat és eljárást a *receptúra modul* tartalmazza. A receptúra modulok egy vagy több *fázist* foglalnak magukban. A *fázisok* a végrehajtás során időrendben követik egymást. A fázisokat *lépések* alkotják, amelyek a szerkezet legalacsonyabb szintjén a beavatkozó eszközök beállítására vagy szabályozásra alkalmasak. Itt állítható be a tevékenység típusa (kapcsolás, szabályozás, ellenőrzés, stb.), valamint az aktiválási és inaktiválási feltételek. A folyamatirányítás során a következő fázisra akkor lehet ugrani, ha az aktív fázisban levő összes lépés először aktiválódott, majd inaktiválódott. A fázisok és receptúra modulok időben egymás után következnek, a lépések párhuzamosan is működhetnek.

A folyamatirányító program Receptúra menüjében új receptúra készíthető, vagy a már elkészített receptúrák betölthetők, menthetők, ill. módosíthatók. Az egyes szintek módosítására a végrehajtás közben is lehetőség van.

A folyamatirányítás végrehajtása

A folyamatirányítás végrehajtása a háttérben folyik. Eközben az összes menüpont elérhető, a működési paraméterek módosíthatók, az érzékelők által mért adatokból a folyamat előrehaladására jellemző értékek (pl. reakcióhő) számíthatók és az eredmények grafikus formában is azonnal megjeleníthetők. Futtatása alatt a program az adatokat későbbi feldolgozás céljaira is rögzíti. Kézi

vezérléssel bármelyik jelforrás jele megjeleníthető és a beavatkozó eszközök közvetlenül működtethetők. A kézi vezérlés a receptúra futtatásával összhangban működik.

A reakcióhő on-line meghatározása

A reakció hőáramát (Q_r) a hőmérlegből számítjuk.

$$-Q_r = Q_{flow} + Q_{accu} + Q_{dos} + Q_{refl} + Q_{loss} + Q_{add} \quad (1)$$

ahol: Q_{flow} a reaktor falán (köpenyen) keresztül átadott hőáram, Q_{accu} a hőmérsékletváltozásból származó hőáram, Q_{refl} a reflux által elvitt hő, Q_{dos} az adagolás hőárama, Q_{loss} a hőveszteség, Q_{add} egyéb hő.

A Q_r változása pedig a reakció végrehajtása során, diagramon, on line nyomonkövethető.

Módosított polimer rendszerek előállítás

A polimer rendszereket (kompaundokat) Brabender plasztográfban, ill. kétszigás keverő extrúderben állítottuk elő. A keverékek feldolgozása préseléssel, fröccsöntéssel ill. extrúzióval történt.

Felület, határfelületmódosítás:

Felületaktív anyagok, kismolekulájú és polimer határrétegmódosító adalékok eljuttatása a fázishatárookra egyes modellvizsgálatok esetében külön technológiai lépésben (pl. oldószer alkalmazásával) történt, a legtöbb esetben azonban mozgékony molekulák irányított migrációjával értük el, hogy a keverékkészítés során valósuljon meg a határréteg-módosítás.

Plazmakezelést – hélium, oxigén és levegő plazma alkalmazásával – valamint lángkezelést polisziloxán felületi rétegek részlegesen szervetlenné alakítására használtunk.

Vizsgálati módszerek

Az előállított új anyagok azonosítására NMR, FTIR, Raman és UV spektroszkópos módszereket alkalmaztunk.

Az alkalmazott adalékok, a hatásukra kialakuló szerkezetek, a céltulajdonságokra ható tényezők sokfélesége és bonyolultsága a vizsgálati módszerek széles skálájának alkalmazását tette szükségessé.

A polipropilénbe (PP) reaktív termomechanikai keverés során beépített funkciós csoportok mennyiségének meghatározására térfogatós analízist alkalmaztunk a következő módon: 1,5 g funkcionális PP-t 125 cm³ forrásban levő xilolban oldottunk, majd összeráztuk 400 cm³ acetonnal. A kivált anyagot acetonos szűrés és mosás után vákuum szárítószekrényben 100-110 °C-on súlyállandóságig szárítottuk. Az ilyen módon kapott szárított polimerből 1 g-ot feloldottunk 80 cm³

xilol és 0,5 cm³ desztillált víz elegyében, s 1 órán keresztül forraltuk. A forró oldatot timolkék indikátor jelenlétében 0,05 n alkoholos KOH oldattal titráltuk.

Az égésgátolt polimer minták hidrolitikus stabilitását 44 x 44 mm-es préselt minták extrakciójára használt víz vezetőképességével jellemeztük. A platina elektróddal meghatározott vezetőképesség a kiextrahált égésgátló adalék mennyiségével arányos. Az UV stabilitás meghatározása Xenotest 450 (Original Hanau) berendezéssel szabványos körülmények között történt.

A polimerek éghetőségének jellemzésére alkalmaztuk a hagyományos módszereket, az un. *Limited Oxygen Index* (LOI vagy OI) vizsgálatot (amely az éghetőséget az égés fenntartásához minimálisan szükséges oxigén koncentrációjával fejezi ki), és az un. *UL-94* módszert (amely szabványos lánggal történő gyújtást ír elő és fokozatokat – HB, V2, V1, V0 – határoz meg, ezekkel jellemezve rendre a polimer rendszerek éghetőségét a vízszintesen is éghető, égve csepegő anyagtól, a függőlegesen is önkioltó anyagig). Ezek a módszerek azonban az égésgátlás hatásmechanizmusának meghatározásához nem kielégítőek, mert az anyag és a lángzóna találkozási felületén fellépő oxidatív, termikus és morfológiai változásokat, valamint a felületet átalakító anyagáramlást is figyelembe kell venni. Ezért a polimerek szilárd fázisban megvalósított égésgátlásának vizsgálatára új vizsgálati koncepciót dolgoztunk ki, amely felület- és termoanalitikai vizsgálatok kombinálásával, továbbá magas hőmérsékleten végzett reológiai vizsgálatok bevezetésével a célirányos módosítás hatékonyságát nagymértékben fokozta.

A termoanalitikai módszerek közül a TG, DTG, DSC és DMA és mikro termikus analízis (μ TA) vizsgálatokat, valamint, az égés során kibocsátott hőmennyiség meghatározására alkalmas Cone-kaloriméterrel kapott eredményeket használtuk a kifejlesztett anyagok jellemzésére.

A határretek vizsgálatára felület-érzékeny vizsgálati módszereket alkalmaztunk. Ezek közé tartoznak a szekunder ion tömegspektroszkópia (képkalkotó, time of flight, ToF-SIMS), a röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS), az atomerő mikroszkóp (AFM) és a Raman mikroszkóp. (Ezek segítségével rendre a következő információk nyerhetők: atomösszetétel térkép 0,1-1 nm-es felületi rétegből, kémiai összetétel 2-5 nm-es felületi rétegből, a felület topográfiai és termikus térképe, spektrális felületi térkép és mélységi spektrumok 50 μ m mélységig 0,5-1 μ m felbontással)

A magas hőmérsékletű reológiai vizsgálatokhoz Thermal Scanning Rheometert alkalmaztunk, amely 0-600°C hőmérséklet-tartományban nyújt komplex reológiai információt.

Nanokompozitok vizsgálata során a nagyszögű röntgendiffrakció (WAXS) alkalmazásának metodikai korlátjai miatt szükség volt a kisszögű röntgendiffrakció (SAXS) alkalmazására is.

Az alkalmazott vizsgálati körülmények esetenként változtak a vizsgált anyagok típusától függően. A konkrét adatok a vonatkozó közleményekben találhatóak.

III. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Új polimer-módosító adalékanyagok szintézise

E tézispont fontosabb új eredményei:

Újszerű adalékok szintézise a célkitűzéseknek megfelelő anyagszerkezet kialakítására, s a fázishatárretegek, ill. a tulajdonságok tervezett módosítására. Reaktív tenzid határfelületi adalékok, szililezett polirol, poli-boroxo sziloxán típusú aktív elasztomerek és reaktív csoportokat tartalmazó égésgátló foszforszármazékok előállítása és spektroszkópiai vizsgálata.

A reakcióhő és a keverési nyomaték on line mérését megvalósító algoritmusok kifejlesztése a számítógéppel folyamatirányított reaktor-kaloriméterben végrehajtott szintézisekhez.

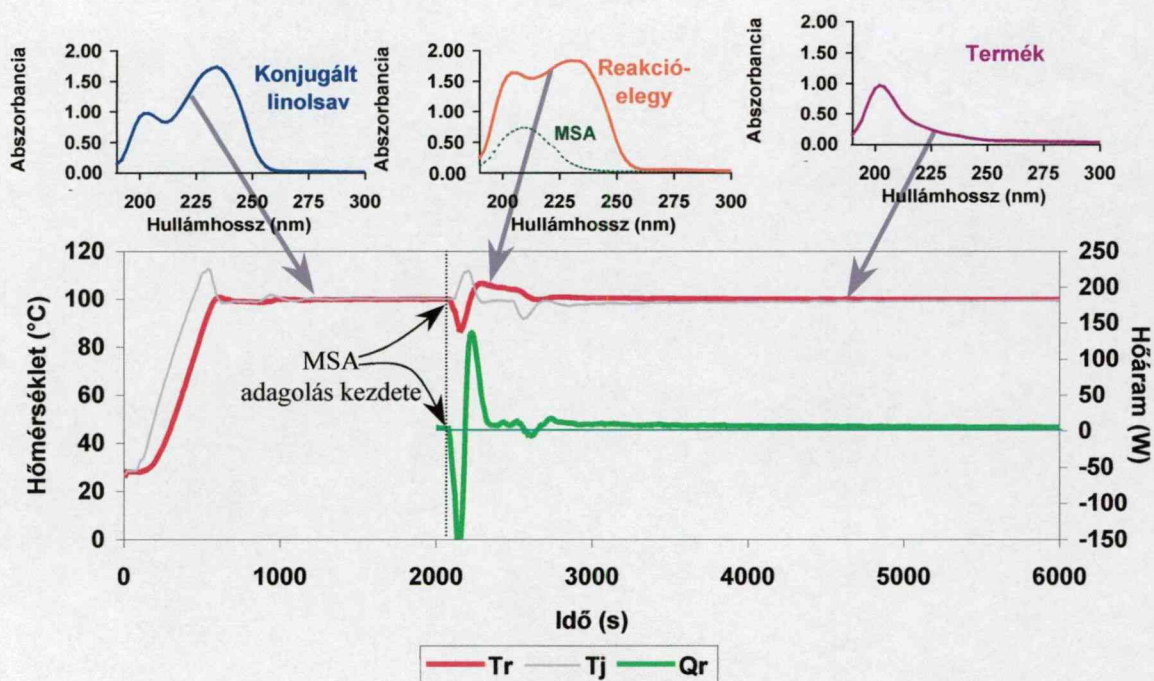
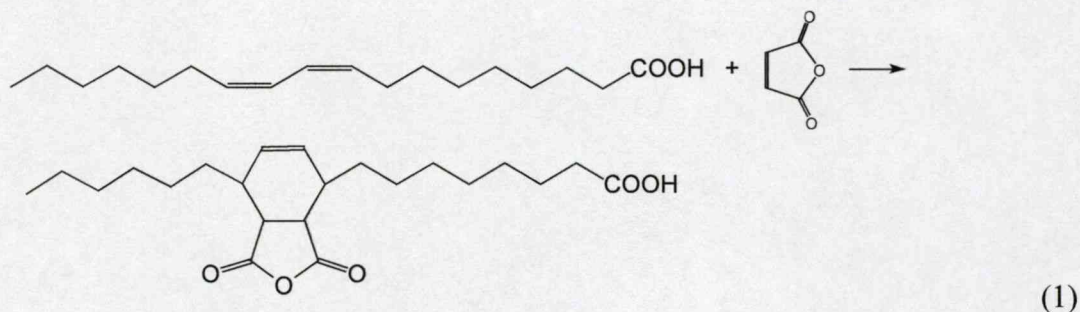
A kitűzött feladatok megoldására alkalmas adalékanyagok egy részét korábbi ismeretek alapján, másokat, mint új hatásmechanizmuson alapuló adalékokat fejlesztettünk ki. A legfontosabb cél olyan fázishatárreteg-módosító adalékok szintézise volt, amelyek a többkomponensű poliolefin rendszerekben ígéretesek a tulajdonságok célirányos befolyásolására. Az új adalékanyagok pontos, reprodukálható és méretnövelésre is alkalmas előállítására a kísérleti módszerek között a II. pontban ismertetett, számítógéppel irányított reaktorrendszert alkalmaztuk. Az azonosítás, ahol lehetett NMR-rel [11-13], ahol ez a nagy molekulatömeg, vagy egyéb ok miatt nem volt lehetséges, más spektroszkópiai módszerrel történt.

1.1. Reaktív tenzidek előállítása

A kismolekulájú határfelületi adalékok újfajta típusainak - a reaktív tenzideknek - előállítására azért volt szükség, hogy a módosításokhoz rendelkezésre álljanak olyan adalékok, amelyek a tenzidek felületaktív jellegéből adódó előnyeit megőrizve a fázisok között kémiai kapcsolatot hoznak létre. Különböző módosításokhoz az új adalékok többféle típusát szintetizáltuk, amelyek közül a Diels-Alder addícióval és észteresítéssel előállított típusokat ismertetjük részletesebben [5,6].

Diels-Alder addukt típusú adalékként olyan határfelületi kölcsönhatás-növelő és diszpergáló molekulák alkalmazhatók, amelyek telítetlen kötést tartalmazó, dienofil dikarbonsavakból vagy savanhidridekből pl. maleinsav és anhidridje (MSA), stb. és konjugált kettőskötéseket tartalmazó telítetlen zsírsavból, vagy ezek glicerín észtereiből (pl. 9,11-linolsav (LIN), ricinén-zsírsav stb.) Diels-Alder addícióval állíthatók elő.

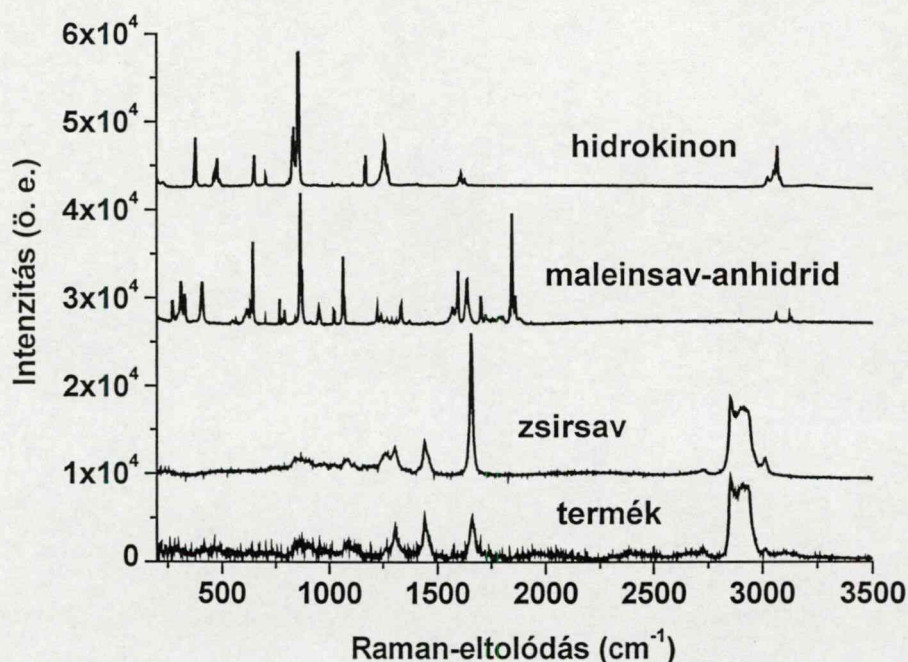
A Diels-Alder reakció már 110°C alatti hőmérsékleten is végrehajtható, LIN-MSA addukt esetében, pl. az (1) szkéma szerint megy végbe a reakció. A reakció lefutása a 1.1 ábra alapján követhető nyomon.



1.1. ábra Határfelületmodosító adalék szintézise Diels-Alder addícióval

Az ábrán a reakció lefutása során a folyamatirányított reaktor segítségével rögzített adatok - a köpenyhőmérséklet (T_j), a reaktorhőmérséklet (T_r) és a reakcióhő (Q_r) - láthatók. A reakcióhő görbe szerint a maleinsav beadagolását jelző endoterm csúcsot követően az addíció egy viszonylag heves kezdeti szakasszal indul, amit egy elhúzódó, kisintenzitású szakasz követ. A reakció végpontjának meghatározására a reakcióhő nem alkalmas, ezért a folyamat előrehaladását a felvett UV spektrumok alapján (felső diagram-sorozat) követtük nyomon (a mintavétel időpontját nyilakkal jelöltük). A linolsav konjugált kettőskötésére jellemző kettős csúcs a reakció során folyamatosan eltűnt és a termékben csak a reakció során képződött egy kettőskötésre jellemző csúcs figyelhető meg.

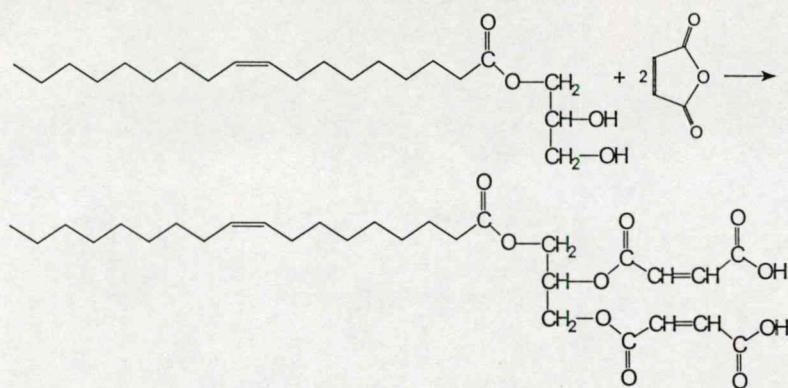
A reakció végbemenetelét és a termék szerkezetét Raman és IR spektroszkópiás vizsgálattal is ellenőriztük (lásd az 1.2 ábrán és az 1.1. táblázatban), a reakciótermékek termikus stabilitása pedig az 1.3 ábrán látható.



1.2. ábra A kiindulási anyagok és a Diels-Alder reakció termékének Raman spektruma a 200-3500 cm⁻¹ tartományban

A reakció végbemenetelét bizonyítja, hogy a kettőskötésekre jellemző rezgések intenzitása csökken, ill. eltolódnak a sávok. A legszembevetőbb változás, hogy a telítetlen zsírsav spektrumában 1655 cm⁻¹-nél jelentkező sáv intenzitása - amelyet tapasztalatiul $\nu(\text{C}=\text{C})$ vegyértékrezgésként asszignálhatunk - a többi sávéhoz képest lecsökken a termékben. A maleinsavanhidrid konjugációban lévő $\nu(\text{C}=\text{C})$ vegyértékrezgését a 1637 cm⁻¹-nél detektáltuk, mely a termék Raman spektrumában meg sem jelenik, tehát a reakcióban elfogyott.

Telítetlen észter típusú reaktív határfelületi adalékként olyan molekulák alkalmazhatók, amelyek di- vagy polikarbonsavak anhidridjeiből és hidroxilcsoportot tartalmazó telítetlen zsírsavból vagy telítetlen zsírsavak hidroxilcsoportot tartalmazó poliolésztereiből addícióval állíthatók elő [7]. Glicerín-mono-oleátot pl. MSA-del 80 °C-on 1:2 mólarányban intenzív keverés közben reagáltatva (2) jelű reakció szerint glicerín-monooleát-dimaleát (GMO-MS) keletkezik, amelyet IR spektrum alapján azonosítottunk (lásd az 1.1. táblázatban), termikus stabilitása pedig az 1.3. ábrán látható.



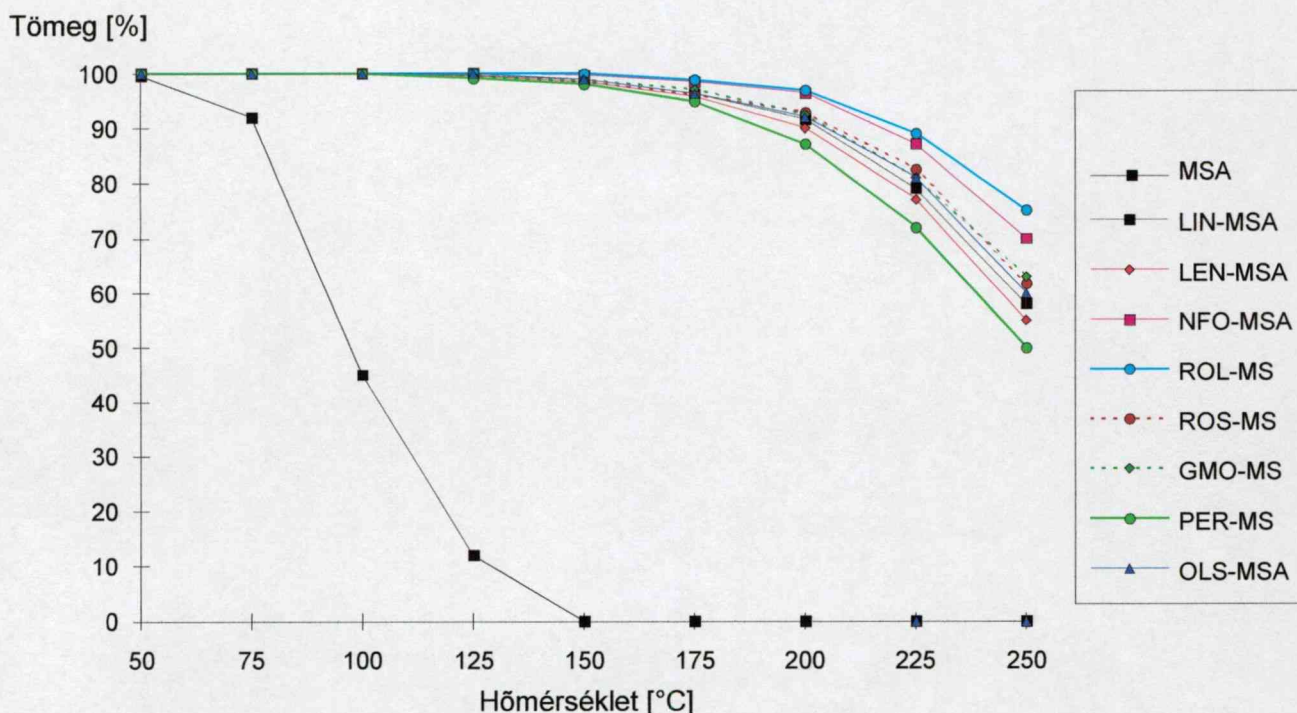
(2)

Az új típusú adalékok molekuláiban az adhézio növelését biztosító kémiai kötődést a polimerhez a kettőskötés, a diszperz fázishoz pedig a savas, anhidrid ill. poláris csoportok szolgáltatják. A megnövelt diszpergáló hatást a molekulák poláris és apoláris részének aszimmetrikus elrendeződése eredményezi.

1.1 táblázat A referencia MSA, MSA-Diels-Alder addukt és MS monoészter jellemző IR sávjai

Sáv típus	Intenzitás	Referencia MSA (maleinsavanhidrid) cm ⁻¹	LN-MSA cm ⁻¹	GMO-MS cm ⁻¹
$\nu_s \text{C=O}$ (anhidrid)	igen erős	1857	1862	
$\nu_{as} \text{C=O}$ (anhidrid)	igen erős	1779	1781	
$\nu \text{C=O}$ (konjugált észter)	igen erős			1736
$\nu \text{C=C}$ (észterrel konjugált)	erős			1637
$\nu_{as} \text{C-O-C}$ (anhidrid)	igen erős		1029	
	erős	1268		
$\nu_s \text{C-O-C}$ (anhidrid)	erős	872		
$\nu_{as} \text{C-O-C}$ (éter)	erős		–	
$\nu_{as} \text{C-O-C}$ (észter)	igen erős			1267
$\nu_s \text{C-O-C}$ (észter)	erős			1055
$\nu(=\text{C-H})$ (ciklohexén)	közepes		3007	
$\nu \text{C=C}$ (ciklohexén)	gyenge		nem azonosítható	
$\gamma(=\text{C-H})$ (ciklohexén)	igen erős		924	

Az 1.3 ábrán látható termogravimetriás mérések azt mutatják, hogy a MSA teljes mennyisége már 150 °C-on elszublimál, ill. elpárolog, azaz a poliolefinok keverésének tipikus hőmérséklettartományában (150-180°C) nem tekinthető stabil határretegmodosító adalékknak, ugyanakkor a reaktív tenzidek tömegvesztesége ebben a tartományban gyakorlatilag elhanyagolható.



1.3 ábra MS származékok termogravimetriás görbéi

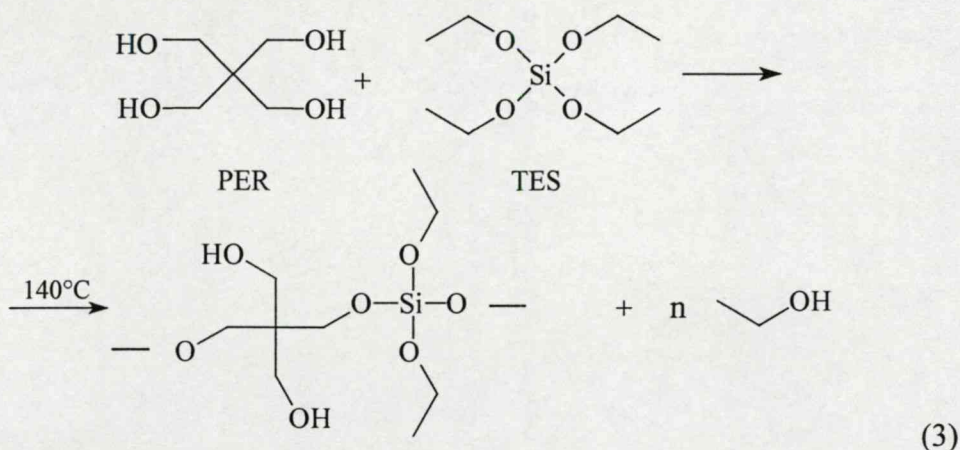
(rövidítések az ábrán: MSA=maleinsavanhidrid, LIN-MSA=linolsav-maleinsavanhidrid addukt, LEN-MSA=lenolajsírsav-maleinsavanhidrid addukt, NFO-MSA=napreforgóolaj-maleinsavanhidrid addukt, ROL-MS=ricinolsav triglicerid maleinsav észtere, ROS-MS= maleil-ricinolsav észter, GMO-MS= glicerín-monooleát-dimaleát, PER-MS= pentaeritrit-napraforgóolaj félészter maleinsav észtere, OLS-MSA=olajsav-maleinsavanhidrid addukt)

1.2. Szerves szilícium származékok, elasztomerek előállítása

Szerves szilícium vegyületeket égésgátló adalékrendszerekben korábban is alkalmaztak^{1,2}. Olyan szinergetikus hatású adalékok viszont, amelyek az égésgátlás komplex hatásmechanizmusában többféle funkciót is betöltenek nem voltak ismertek. Ilyen molekulák szintézisét céloztuk meg ebben a munkában.

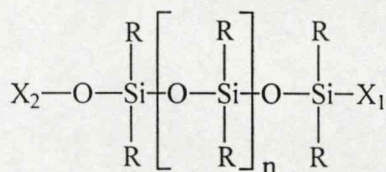
Felhabosodó típusú égésgátló adalékrendszerek tipikus komponensét, a pentaeritritet (PER) tetraetoxiszilánnal (TES) szililezve módosított származékot kívántunk előállítani, s egyben modelleztük alkoholos OH reakcióját TES-el. A PER és TES reakciójában 140°C-on fehér porszerű anyag válik ki, majd a melléktermékként képződő etilalkohol eltávolítása után szilárd, áttetsző termék marad vissza [8]. A kétféle frakció FTIR spektrumaik alapján azonosnak tekinthető [8].

A reakciótermék spektrumát a PER spektrumával összehasonlítva megállapítható, hogy a termék felvételén a C-OH vegyértékrezgés csúcsa (3421,3 cm⁻¹) a tiszta PER megfelelő csúcsához képest (3328,4 cm⁻¹) a nagyobb hullámszámok irányába tolódik el, ami a PER hidrogénkötései számának és asszociációjának csökkenését, tehát az OH csoportjainak részleges elreagálását jelzi a (3) reakcióskéma szerint:



A reakció a PER további OH csoportjainak reagálásával folytatódhat, amennyiben ehhez a sztérikus feltételek biztosítottak.

Elasztomer jellegű, és égésgátló adalékrendszerekben szinergetikus hatású boroxosziloxán (BSil) származékokat a következő módszerrel állítottunk elő: α,ω -dihidroxi-oligodimetilsziloxánt és bórsavat 10:1 tömegarányban 120°C-on reagáltattunk [9]. A BSil reaktivitásának növelésére etoxiszilánt, pl. tetraetoxiszilánt (TES), viniltriethoxiszilánt (VTS) stb. is adtunk a reakcióelegyhez. Az összetett folyamatban BSil jellemzően a (4) reakcióegyenlet szerint képződik:



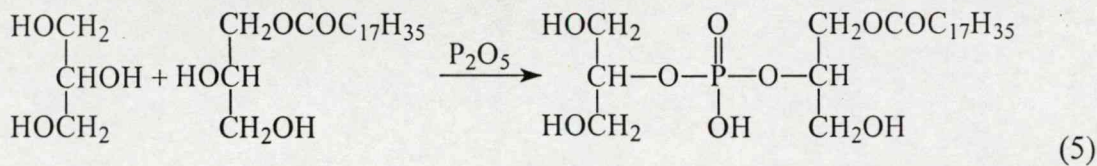
R: alkil/fenil csoport, $X_{1,2}$: láncvégi csoport

Az 1.2. táblázat adataiból látható, hogy a bór atom a különböző szilikonolajok bomlásakor visszamaradó anyagmennyiséget jelentősen megnöveli. A legjobb eredményt a $\mu=3538$ mPas viszkozitású polidifenil sziloxán (fenil szilikonolaj) adja, ahol a bórsavval reagáltatott termék hő hatására csak ~ 15 %-ot veszít a tömegéből.

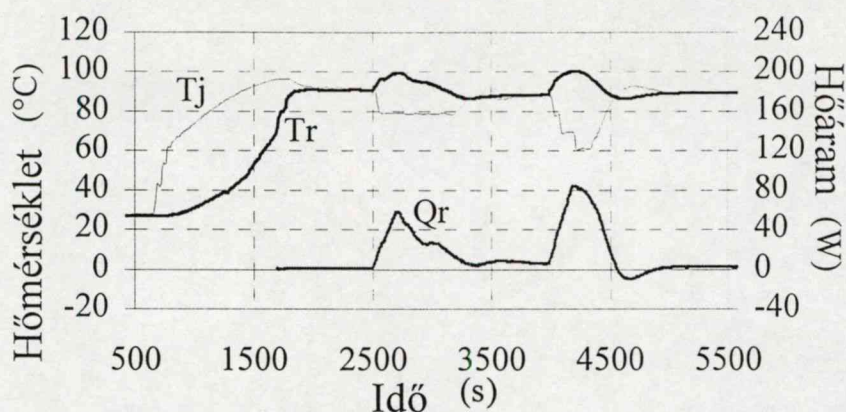
1.3. Új foszforvegyületek előállítása

Munkánkban az égésgátló hatású adalékanyagoknak, s azon belül is a foszforszármazékoknak kiemelt szerepük van. Mivel a legelterjedtebben használt APP-nak sok előnye mellett számos hátrányát is megfigyeltük, alternatív megoldásként új típusú alifás és aromás foszforvegyületeket szintetizáltunk. Ezek közös jellemzője, hogy szabad hidroxil csoportokat tartalmaznak, így további módosítási, vagy polimerizációs reakciókban reaktív komponensként alkalmazhatók.

Alifás foszforvegyületek szintézisének példája a glicerín foszforpentoxiddal megvalósított reakciója, amely közvetlen formában szenesedéshez vezető hevességgel játszódik le, ezért közvetett utat és számítógépes irányítással szigorúan kézben tartott reakciókörülményeket alkalmaztunk [3]. A reakció első szakaszában a P_2O_5 -ot glicerín monosztearáttal (GMS) reagáltattuk, majd ezt követte az észterezés glicerinnel az (5) reakcióegyenlet szerint:



A reakció erős exotermitása lehetővé tette, hogy a folyamat nyomonkövetésére és szabályozására a reakcióhő folyamatosan számított értékét használjuk. Az 1.4. ábrán az első csúcs a P_2O_5 GMS-tal, a második a glicerinnel végbemenő reakcióját jelzi. A pontos szabályozás eredményeként FTIR analízis alapján a kívánt terméket kaptuk.

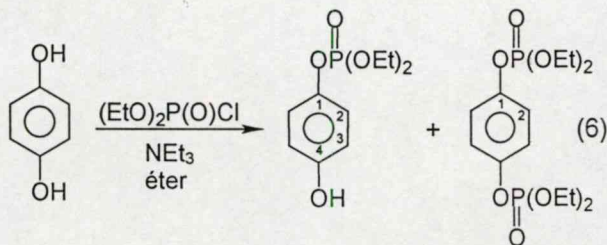


1.4. ábra Az észteresítési reakció két szakaszának lefutása

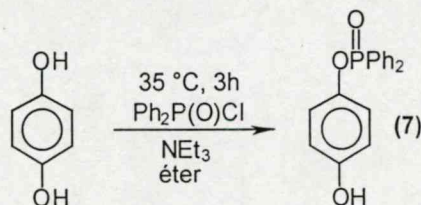
(T_r =reaktorhőmérséklet, T_j =köpenyhőmérséklet, Q_r =reakcióhő)

Aromás foszforszármazékok közül égésgátlási célokra korábban kizárólag a teljesen foszforilezett származékokat alkalmazták, olyan reakciókat nem is vizsgáltak, amelyekben szabad hidroxil csoportot tartalmazó foszforszármazékok képződnek. Ilyen vegyületek előállítására új szintézismódszert dolgoztunk ki. Modellreakciókként a hidroxifenolok szelektív foszforilezését és foszfinilezését valósítottuk meg a következő reakciósémák szerint [12,13]:

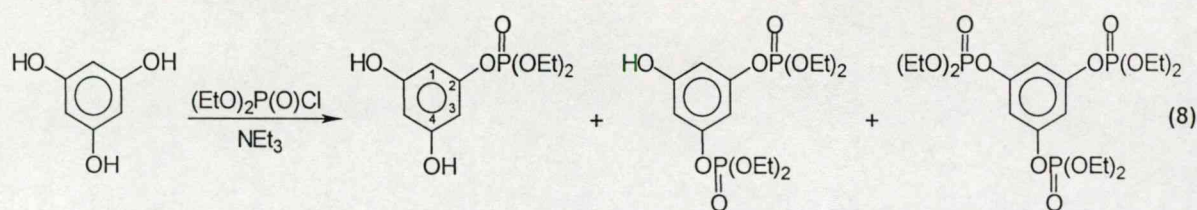
Hidrokinon szelektív foszforilezése:



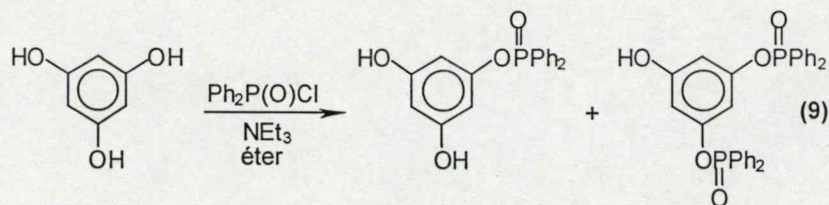
és foszfinilezése:



Floroglucin szelektív foszforilezése



és foszfinilezése:



A termékek előállításának és foszfor NMR-es azonosításának részletei az idézett cikkekben találhatóak. A hidroxil funkciós csoportok részleges megőrzésének nagy előnye az égésgátlás szempontjából, hogy az adalék egymagában betöltheti egy felhabosodó égésgátló rendszer komponenseinek szerepét. Ezzel összhangban 300°C-on végzett hőkezelés hatására, pl. floroglucin-monofoszfát estében a térfogat az eredeti érték 50 szeresére, míg a trifoszforilezett floroglucin esetén csak 3 szorosára növekedett, azaz a szelektíven foszforilezett származék jó felhabosodó adalékként működik. A szintetizált új foszforvegyületek alkalmazásával kapcsolatban jelenleg is biztató kísérletek folynak, amelyek iránya a stabilitás növelése [13] és nagyobb molekulaméretű polihidroxiidok foszforszármazékainak előállítása és alkalmazása égésgátló adalékként.

A tézispont hivatkozási jegyzéke

1. Pawar P., Plast.Techn. **36**, (3) 75 (1990)
2. Hishieh F.Y, Fire Mater. **22**, 69 (1998)

2. Reaktív tenzid határréteg hatása polimer mátrixú diszperz rendszerekben

E tézispont fontosabb új eredményei:

Definiáltuk a reaktív tenzidek fogalmát, alkalmaztuk polimer rendszerekben és meghatároztuk előnyeit. Igazoltuk, hogy a reaktív tenzidek alkalmasak önszerveződő határréteg kialakítására. Igazoltuk, hogy a keverékkészítés során a felületaktív anyagok a határfelületen adszorbeálódnak. Vizsgáltuk a reaktív tenzidek hatását a fázisok közötti adhézióra, s diszpergált polimer adalék részecskeméretére. Igazoltuk a reaktív tenzidek kémiai reakcióját a fázishatárreteg mindkét oldalán. Meghatároztuk egyes pigmentek/töltőanyagok antioxidáns- ill. a fénystabilizátor-adszorpciójának mértékét, s megállapítottuk, hogy a stabilizátor transzportja a polimer mátrixból a pigment/töltőanyag felületére az adalékok reaktív tenziddel történő felületkezelésével jelentősen csökkenthető. Reaktív tenzidek sajátos hatását a reológiai jellemzőkre fém hidroxid égésgátlót tartalmazó polimer rendszerek feldolgozhatóságának javítására használtuk fel.

Szokásos környezeti körülmények a polimerek - viszonylag nagy fajlagos felületi energiájú - szerves adalékanyagainak felületén vízréteg, valamint szerves molekulák adszorbeálódnak, amelyek a felületi energiát jelentősen csökkentik. A spontán kialakuló, s még magas hőmérsékleten sem távozó adszorpciós határfelületi rétegek a feldolgozás- és alkalmazástechnikai jellemzőket a legtöbb esetben károsan befolyásolják (pl. a homogenitás és fázisok adhéziójának csökkentése, részleges deszorpció stb.), ezért azok tervszerű módosítása általában szükséges. A felületmódosítás jelentőségét töltött, ill. erősített rendszerek, sőt aktív töltőanyagok, pl. égésgátlók esetében is kimutatták^{1,2}. Nagy töltőanyag koncentráció és kis részecskeméret alkalmazásakor - pl., egyes égésgátlók esetében - felhasználásra alkalmas diszperzió felületmódosítás nélkül a szokásos feldolgozó berendezésekkel nem is állítható elő. Megállapították, hogy a polimer mátrix és az adalékok társításakor végbemenő -s az adhéziót meghatározó - nedvesedési folyamat dinamikája nem vezethető le csupán az abban résztvevő fázisok felületi energiáiból, hanem az függ a folyadékfázis viszkozitásától, a szilárd felületen előforduló egyenetlenségekbe, üregekbe történő behatolás mértékétől, valamint - pl. porszerű adalékok (pigmentek, töltőanyagok, égésgátlók) esetében - a részecskék agglomerálódási hajlamától is³. A határfelületi adalékokkal mindezeket a jellemzőket kedvező irányba kell befolyásolni.

Homogén diszperzió előállítására felületaktív hatású adalékokat, az adhézió javítására pedig ún. kapcsoló komponenseket (coupling agent) alkalmaznak⁴. Ezen adalékok alkalmazásakor kétféle lehetőség közül lehet választani: kihasználni a tenzidek határfelületi aktivitását arra, hogy a felületmódosítás a diszperzió kialakításával egyidejűleg valósuljon meg, de ez esetben meg kell elégedni viszonylag csekély tapadóerővel, vagy a kapcsoló komponensek alkalmazásával reaktív

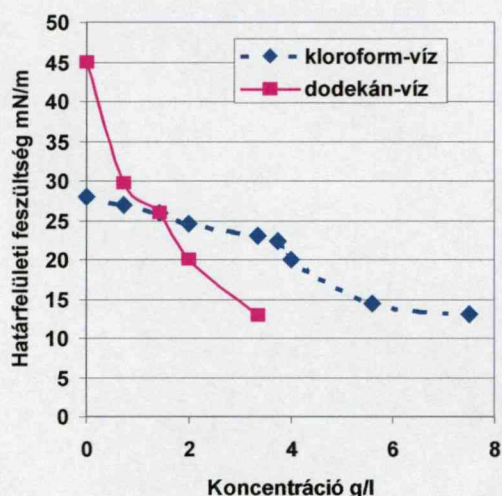
határreteg-módosítást választva, egy külön felületkezelési lépést beiktatni. A hagyományos kapcsoló komponensek hőstabilitása és határfelületi aktivitása ugyanis nem elegendő arra, hogy a keverés során „megtalálja helyét” a határfelületen. Mivel a tenzidok polimer mátrixú diszperz rendszerekben történő alkalmazásának előnyeit már korábban felismertük és bizonyítottuk^{5,6}, a megoldást olyan reaktív tenzidok (RT) előállításával és felhasználásával kívántuk elérni, amelyek a tenzidokra jellemző aktivitással adszorbeálódnak a határfelületeken, majd ott mindkét fázissal reagálva, összekapcsolják azokat, azaz többféle adalék előnyeit egyesítik magukban [7]. Munkánk során kialakított definíció szerint: *reaktív tenzidoknak nevezzük azokat a molekulákat, amelyek a határfelületeken a felületaktív anyagokra jellemző módon preferáltan adszorbeálódnak, de az adszorpciót követően kémiai reakcióba lépnek.* Ez a meghatározás érvényes az 1.1. pontban ismertetett vegyületekre.

A következőkben a reaktív tenzidok jellegzetességeit és töltött, pigmentált, égésgátolt rendszerekben megfigyelt hatásmechanizmusának fontosabb elemeit mutatjuk be.

2.1. Önszerveződő határreteg kialakulása reaktív tenzid molekulákból

Az 1.1. pontban ismertetett új típusú határfelületi adalékok kémiai szerkezetét úgy választottuk meg, hogy azok az összetett polimer rendszerek újszerű módosítását a társított rendszer előállításával egyidejűleg, önszerveződő módon tegyék lehetővé. Ennek egyik alapvető feltétele – az adalék megfelelő termikus stabilitása a keverékkészítés hőmérsékletén - a reaktív tenzidok esetében az 1.3. ábrán bemutatott eredmények szerint biztosított.

Az önszerveződő határreteg kialakulását az 1. reakcióegyenlet szerint szintetizált reaktív tenzid alkalmazásakor felületi feszültség mérésekkel igazoltuk [14]. Az eredmények a 2.1.1. ábrán láthatók.



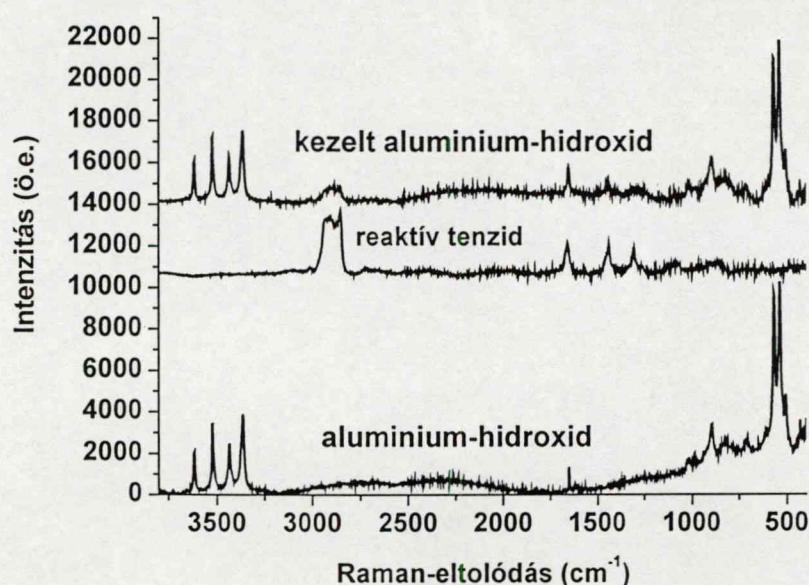
2.1.1. ábra Rosszul elegyedő folyadékok határfelületi feszültsége reaktív tenzid (Diels-Alder addukt) koncentrációjának függvényében

A kloroform-víz és dodekán-víz határfelületeken mért felületi feszültségek a reaktív tenzid koncentráció függvényében egyaránt jelentős csökkenést eredményeztek. A molekulaszervezetből következő felületaktív hatás tehát egyértelműen fennáll [14].

2.2. A reaktív tenzidek adszorpciója a fázishatáron a diszperz rendszer kialakításakor

Mivel az újfajta adalékok nem illékonyak és önszerveződő határréteg kialakítására képesek, lehetőség van arra, hogy segítségükkel a fázishatárrétegek módosítását bonyolult oldószeres módszerek helyett ömledékes eljárással (azaz a keverés során) valósítsuk meg. Ennek feltétele, hogy a diszpergáló hatású határfelületi kölcsönhatást javító adalék a polimer rendszer alkotóinak termomechanikus homogenizálása során eljussanak a határfelületre. Ezt először nem reaktív tenzidek esetében bizonyítottuk SIMS módszerrel (karakterisztikus atomokat tartalmazó anionos és kationos tenzidek alkalmazásával) és dielektromos spektroszkópiával. Utóbbival azt is kimutattuk, hogy a keverés során a polimer és töltőanyag fázis határfelületén adszorbeálódott tenzid (olvadási hőmérséklete fölött) a helyi elektromos kisüléseket a határrétegben megakadályozza [15-17].

Ezek az eredmények érvényesnek tekinthetők a reaktív tenzidekre is, amelyek a termomechanikai keverés kezdeti szakaszában hagyományos tenzidként viselkednek [5,18,19]. Az (1) reakcióegyenlet szerint előállított Diels-Alder addukt típusú reaktív tenzid esetében Raman mikroszkóppal is vizsgáltuk hogy a keverési folyamat után a tenzidmolekulák kimutathatók-e a diszpergált részecskék felületén. Ehhez a kísérlethez a szokásosnál nagyobb, 15 μm átlagos részecskeméretű alumínium trihidrát égésgátló hatású töltőanyagot kevertünk polietilén mátrixba. A megszilárdult keverék törésfelületén az alumínium trihidrát részecskékről készített Raman spektrumok a 2.2.1 ábrán láthatók.



2.2.1. ábra A kezeletlen és kezelt alumínium-hidroxid Raman spektruma

Az ábrán látható, hogy a reaktív tenzidre jellemző átlapoló $\nu(\text{C-H})$ vegyértékrezgések, melyeket $2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ tartományban detektáltunk, továbbá két jellegzetes vázdeformációs rezgés 1448 cm^{-1} -nél és 1304 cm^{-1} -nél a kezelt alumínium-hidroxid spektrumában is megjelentek, tehát a felületmódosítás megvalósult. A kezelőszer $\nu(\text{C=C})$ vegyértékrezgése 1660 cm^{-1} -nél átlapol az alumínium-hidroxid 1653 cm^{-1} -es karakterisztikus rezgésével.

2.3. Reaktív tenzidek hatása az adhézióra és a diszperz fázis részecskeméretére

A hagyományos tenzidek és a reaktív tenzidek hatása között az önszerveződő határréteg kialakításában és a határfelületi adszorpcióban a keverékkészítés során nem figyelhető meg különbség. Az eltérés az adhéziós kölcsönhatás mértékében volt várható. Annak tisztázására, hogy a reaktív tenzidek alkalmazása a hagyományos anionos, kationos, ill. nemionos tenzidekhez viszonyítva jelentős előnyt nyújthat-e, modellszámításokat és az adhézió valós értékét közvetlenül tükröző direkt adhéziós vizsgálatokat végeztünk [5].

Az adhézió termodinamikai munkájának (W_A) számítására az általánosan használt Owens-Wendt⁷ ill. a Wu egyenleteken⁸ alapuló módszerek mellett az előbbiektől eltérő megközelítésen alapuló Pászli⁹ - módszert is alkalmaztuk. A számítások alkalmazásának korlátjaira korábbi hasonló jellegű munkák hívták fel a figyelmet^{10,11}. Vizsgálatainkat ezek figyelembevételével végeztük. A számított-adhéziós munka és mért tapadóerő értékek különböző minták esetében a 2.3.1. táblázatban láthatók.

2.3.1. táblázat Számított ill. mért adhézió PE és CaCO_3 között módosítás nélkül és különböző határfelület-módosító adalékokkal

1 felület	2 felület	Adhézió termodinamikai munkája (mN/m),			Tapadóerő (N)
		számított érték			
		Owens-Wendt szerint	Wu szerint	Pászli szerint	
Polimer (PE)	CaCO_3	76,7	89,9	61,4	2,6
anionos tenzid PE-en	CaCO_3	116,5	126,5	71,1	
kationos tenzid PE-en	CaCO_3	129,6	137,7	69,2	
nem ionos tenzid PE-en	CaCO_3	99,3	111,5	74,3	
Olajsav PE-n	CaCO_3	130,6	139,3	68,8	
anionos t. CaCO_3 -on	PE	90,0	101,2	58,5	3,4
kationos t. CaCO_3 -on	PE	85,1	97,1	59,3	3,3
nem ionos t. CaCO_3 -on	PE	83,2	95,5	59,7	7,0
Olajsav CaCO_3 -on	PE	86,5	97,8	60,9	3,5
Olajsav+BP* CaCO_3 -on	PE				13,5

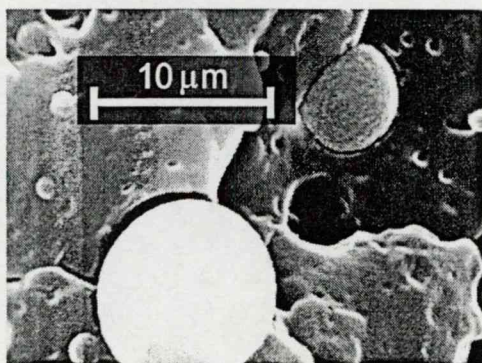
*megjegyzés: BP=benzoil peroxid,

A táblázatból látható, hogy a legalacsonyabb adhíziós munka és tapadóerő érték felületkezelés alkalmazása nélkül adódott, a felületkezelések az adhíziót növelték. A CaCO_3 oldalon végezve felületkezelést szignifikánsan kisebb W_a értékeket mértünk, azaz a határréteg – tapadóerőt meghatározó - gyenge helye a polimer és a tapadásközvetítő apoláris része közötti adhízió. Ezek számított W_a értékeit a mért tapadóerőkkel összehasonlítva esetenként megfigyelhetők hasonló tendenciák, de a mérési eredmények előrejelzésére alkalmas korreláció nem áll fenn (a felületkezelő szerek hatássorrendjéhez a Pászli módszerrel meghatározott eredmények kissé közelebb állnak). A telítetlen apoláris láncot tartalmazó olajsav esetében számítások alapján a tenzidekhez hasonló eredmény lenne várható, de benzoil peroxid (BP) iniciátor jelenlétében azoknál sokkal nagyobb tapadóerőt mértünk. Ez kémiai reakcióra utal, amit a peremszögméréseken alapuló modellszámítások nem tudnak figyelembe venni. (Az utolsó sorban számított értékeket ezért nem is tüntettünk fel.)

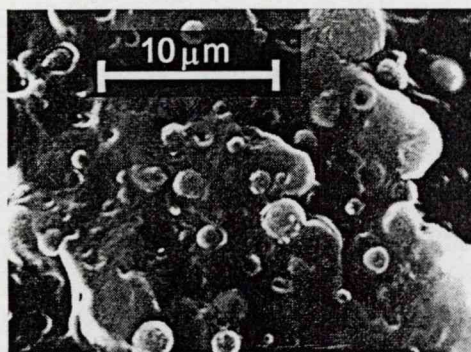
Az eredmények alapján a reaktív tenzidek alkalmazása indokolt, mivel a telítetlen apoláris láncok a polimerhez kötődve a hagyományos nem reaktív tenzid típusnál jobb adhíziót biztosítanak.

A reaktív tenzidek hatása a makroszkópikus tulajdonságokban áttételesen jelentkezik - hiszen azokat az adhíziótól kívül számos egyéb tényező is befolyásolja - mégis megerősítik az előbbi megállapításokat a vizsgálati eredmények, miszerint számos társított rendszer - pl. CaCO_3 , üvegszál, kerámiaszál, fémhidrát és poliamid adalékot tartalmazó PP kompozitok - esetében különböző típusú reaktív tenzidek hatására a szilárdsági jellemzők javulását tapasztaltuk [5, 20-22].

A tulajdonságok javulásában az adhízió mellett a reaktív tenzidek diszpergáló hatása is szerepet játszik. PP-PA keverék esetében ez a 2.3.1. és 2.3.2. ábrákon bemutatott elektronmikroszkópos felvételeken egyértelműen látszik.



2.3.1. ábra SEM felvétel PP-PA keverék törésfelületéről RT nélkül

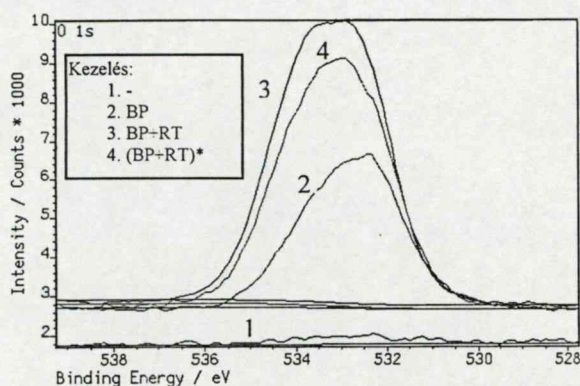


2.3.2. ábra SEM felvétel PP-PA keverék törésfelületéről 1% RT alkalmazása esetén

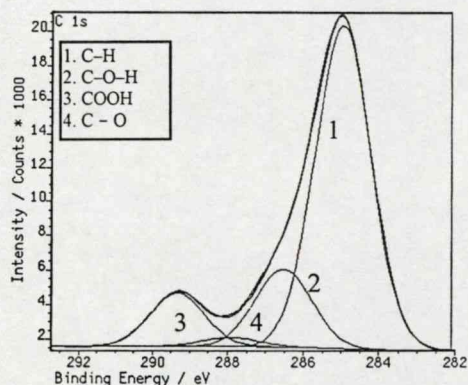
Módosítás nélkül a poliamid a mátrixtól elkülönülve, ahhoz kevésbé tapadó nagy cseppekben helyezkedik el a PP-ben (2.3.1. ábra), a reaktív tenzid bevitele a diszperzitásfokot és a fázisok közötti kölcsönhatást (2.3.2. ábra) egyaránt nagymértékben javítja.

2.4. A reaktív tenzidek reakciója a szomszédos fázisokkal

Az adhéziós vizsgálatok alapján arra lehetett következtetni, hogy a reaktív tenzidek ketöskötése lehetővé teszi kapcsolódásukat - iniciátor jelenlétében, gyökös ojtási reakcióval - a poliolefin mátrixhoz [7, 14]. E reakció közvetlen bizonyítására IR, DSC és XPS, vizsgálatokat végeztünk. Itt csupán az utóbbi részletes ismertetésére térünk ki. Az XPS vizsgálatokhoz a polimer fóliát benzoil peroxid iniciátor jelenlétében Diels Alder addukt típusú reaktív tenziddel kezeltük. Az eredmények a 2.4.1. és 2.4.2. ábrán láthatók.



2.4.1. ábra Különböző módon kezelt PP fóliák XPS O 1s spektruma
(BP=Benzoil peroxid, *=acetonos mosás után)



2.4.2. ábra RT-del kezelt PP fólia részletes XPS C 1s spektruma

A 2.4.1. ábra az O 1s spektrumokat mutatja, amelyből kitűnik, hogy a fólia felületkezelése a felületi O koncentrációt jelentősen megnövelte. Az a tény, hogy ez a megnövekedett koncentráció acetonos lemosás után is alig csökkent, a kémiai kötés létrejöttét bizonyítja. Ez az O-atom koncentráció megközelítően a reaktív tenzidmolekulában levő oxigén hányaddal egyezik meg. A 2.4.2. ábra a kezelt felület C 1s spektrumát mutatja. A C 1s csúcs felbontása az irodalmi adatok alapján történt (CHx 285,0 eV-nál, C-O 286,5 eV-nál, C=O 288,0 eV-nál, valamint az észter és/vagy karboxil kb. 289,2 eV-nál¹²). Ez a spektrum is azt mutatja, hogy a különböző O tartalmú csoportok aránya a felületen megközelítőleg a reaktív tenzid molekulában előforduló arányukkal egyezik meg. A felületi réteg tehát döntő mértékben a tenzid molekuláiból áll, akkor is, ha a vizsgálatot megelőzően acetonos kezelést alkalmaztunk.

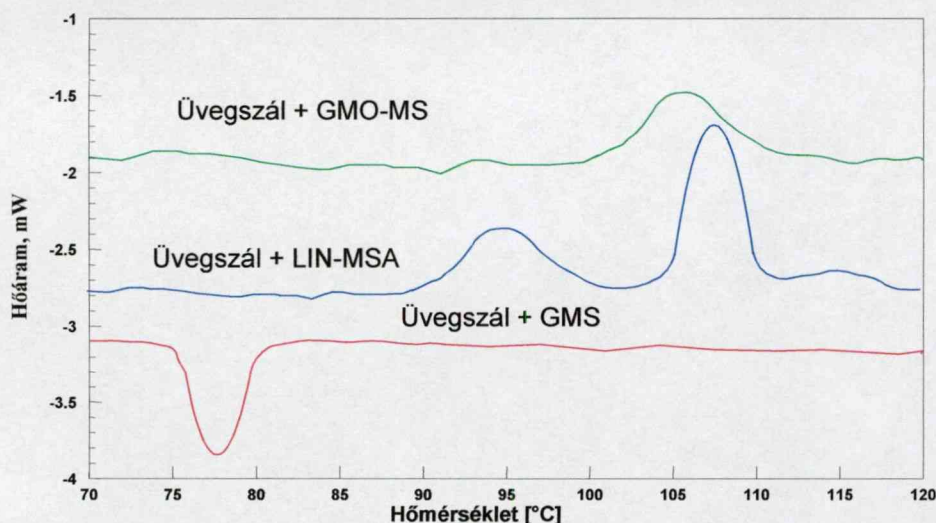
A polipropilénbe termomechanikai keverés során beépülő adalékok mennyiségét (lásd a 2.4.1. táblázatban) térfogatos analízissel határoztuk meg a II. részben ismertetett módon. A vizsgálatból kiderült, hogy míg a bevitt MSA-nek csak mintegy negyede, addig a reaktív tenzidek kb. 90 százaléka épül be a mátrixként szolgáló polimerbe.

2.4.1. táblázat. A PP-be beépült monomerek mennyisége

A PP-re oltott monomer típusa*	A beépült monomer mennyisége [g monomer/100 g PP]
MSA	0,52
LIN-MSA	2,10
LEN-MSA	1,66
NFO-MSA	2,65
ROL-MS	2,70
ROS-MS	1,81
GMO-MS	2,75
PER-MS	2,44
OLS-MSA	1,94

*rövidítések a táblázatban: MSA=maleinsavanhidrid, LIN-MSA=linolsav-maleinsavanhidrid addukt, LEN-MSA=lenolajsírsav-maleinsavanhidrid addukt, NFO-MSA=napraforgóolaj-maleinsavanhidrid addukt, ROL-MS=ricinolsav triglicerid-maleinsav észtere, ROS-MS= maleil-ricinolsav észter, GMO-MS= glicerín-monooleát-dimaleát, PER-MS= pentaeritrit-napraforgóolaj félészter maleinsav észtere, OLS-MSA=olajsav-maleinsavanhidrid addukt

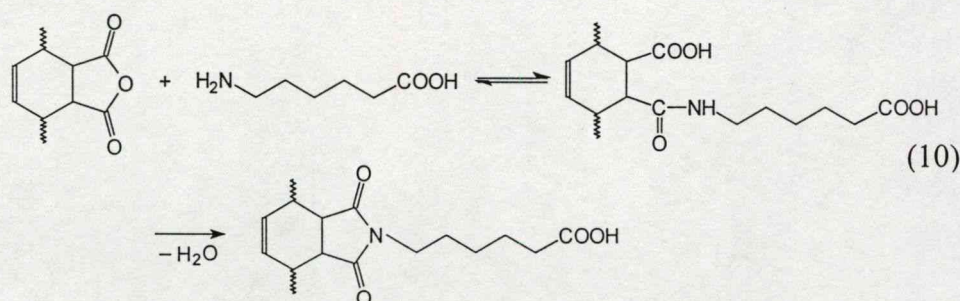
A reaktív tenzidek kapcsolódása a diszperz fázis poláris felületéhez elsősorban erős másodlagos kötőerők formájában képzelhető el. Egyes molekulák esetében vizsgáltuk a kémiai kapcsolat kialakulásának lehetőségét is. Ennek érdekében a felületkezelő szereket acetonos oldatukból szobahőmérsékleten vittük fel a szervesetlen anyagok (üvegszál, CaCO₃, talkum) felületére - feltételezve, hogy eközben kémiai reakció még nem történik - majd a minták tökéletes megszáradása után 1°C/min fűtési sebességgel DSC felvételeket készítettünk. A reaktív tenzidek közül karboxil csoportot (GMO-MS), illetve savanhidrid és karboxil funkciók csoportot egyaránt tartalmazó (LIN-MSA) típusokat vizsgáltunk. Ezek a szervesetlen adalékok felületi OH csoportjaival (vagy a felületükön erősen kötött vízzel) léphetnek sav-bázis reakcióba. A 2.4.3. ábrán az üvegszál felületkezelése során fellépő hőeffektusok láthatók.



2.4.3. ábra. A felületkezelő szerek és az üvegszál kölcsönhatásakor fellépő hőeffektusok

Az ábrán a felső görbén 105°C-nál jelentkező exoterm csúcs az üvegszál felületi csoportjai és a GMO-MS karboxil csoportjai között lejátszódó reakcióra utal. A középső görbén (LIN-MSA) két csúcs jelenik meg, amelyek közül az első 95°C-nál a savanhidrid, a második 107°C-nál a karboxil csoport reakcióját jelzi. Referenciaként vizsgáltuk az OH csoportokat tartalmazó GMS reakciójának a lehetőségét is (alsó görbe), de kémiai reakcióra utaló csúcs nem mutatkozott. A 77°C-nál levő endoterm csúcs a GMS olvadási csúcsa. A DSC vizsgálatokkal CaCO₃ esetében hasonló talkum esetében viszont jóval kisebb intenzitású reakciókat lehetett kimutatni.

Mivel a reaktív tenzidek poliolefin-poliamid keverékekben is kedvező hatást mutattak, vizsgáltuk a láncvégi amino csoportok és a LIN-MSA közötti reakció lehetőségét is. Modelljeként ε-amino-kapronsavat használva DSC vizsgálatokat végeztünk és megállapítottuk, hogy a reakció alacsony hőmérsékleten végbemenő első lépcsője (gyűrű felhasadás amidkötés kialakulásával) már a komponensek elegyítésekor lejátszódik, a második lépcső (gyűrűzáródás vízkilépéssel) pedig 150 °C felett indult meg.



Az imid csoportok jelenlétét a reakciótermékről készült FTIR spektrum alapján igazoltuk: A ciklikus imid típusú vegyületekre jellemzően a karbonilsávok nagy intenzitásarány különbséggel jelentkeztek. Az 1773 cm⁻¹-nél található ν_{as}C=O gyenge és éles, a ν_sC=O rezgéshez tartozó párja 1725 cm⁻¹-nél pedig rendkívül intenzív és széles.

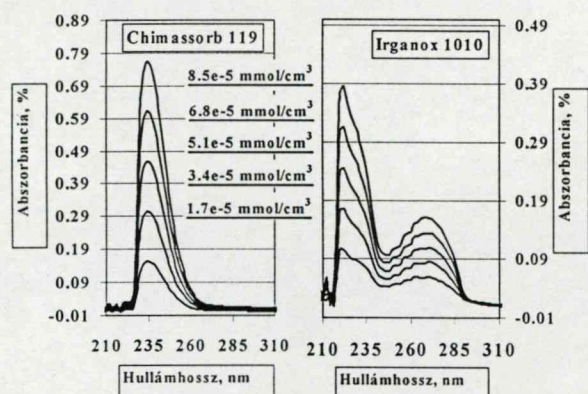
A vizsgálatok eredményeként megállapítható, hogy a reaktív tenzidek a vizsgált esetekben a határréteg mindkét oldalán reagálnak. A poliolefin mátrixszal gyökös addíciós reakcióba lépnek, a szervetlen diszperz fázissal sókötés, PA-dal pedig amid ill. imid kötés formájában növelik az adhéziót. Az eredmények szakirodalmi analógiákkal is alátámaszthatók^{13,14}.

2.5. Reaktív tenzid hatás stabilizátorok transzportjára polimer rendszerekben

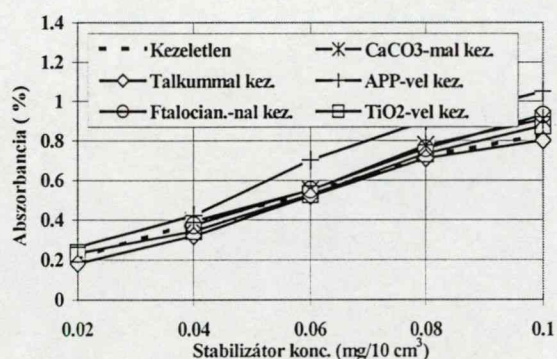
A reaktív tenzid hatásának sokoldalú vizsgálatakor a polimer rendszerekben szükségszerűen jelen levő stabilizátorok szerepét sem szabad figyelmen kívül hagyni. Mivel a reaktív tenzid hatásukat főként a fázishatárokon fejtik ki, ezért vizsgáltuk a stabilizátorok kapcsolatát a fázishatárokkal.

Feltételeztük hogy a polimer rendszerekben jelen levő diszperz fázis részecskéi – azaz töltő-erősítő anyagok, pigmentek, égésgátlók – az alkalmazott termikus ill. UV stabilizátorok egy részét adszorbeálják, ami csökkenti azok hatásosságát. Ezt a feltételezést modell rendszereken vizsgáltuk [23,24].

Irganox 1010 hőstabilizátorból és a Chimassorb 119 UV stabilizátorból heptánban ill. diklórmetánban koncentrációsorokat készítettünk, és koncentrációjukat mértük azelőtt, hogy érintkezésbe hoztuk volna a kiválasztott pigmentekkel (ftalocianin típusú zöld és TiO_2 típusú fehér), ill. töltőanyagokkal (talkum, CaCO_3 , APP) (2.5.1. ábra), majd az adalékokkal történt intenzív érintkezés után is (2.5.2. ábra). Az oldatok abszorbanciájának különbsége azt mutatja, hogy a vizsgált pigment/töltőanyag milyen mértékben hajlamos adszorbeálni a hő- ill. fénystabilizátort.



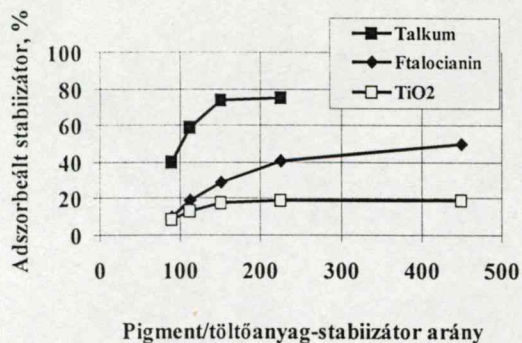
2.5.1. ábra Irganox 1010 hőstabilizátor és Chimassorb 119 UV stabilizátor koncentrációsorának UV spektruma



2.5.2. ábra Chimassorb 119 abszorbanciája kezelés nélkül ill. pigment/töltőanyag kezelés után

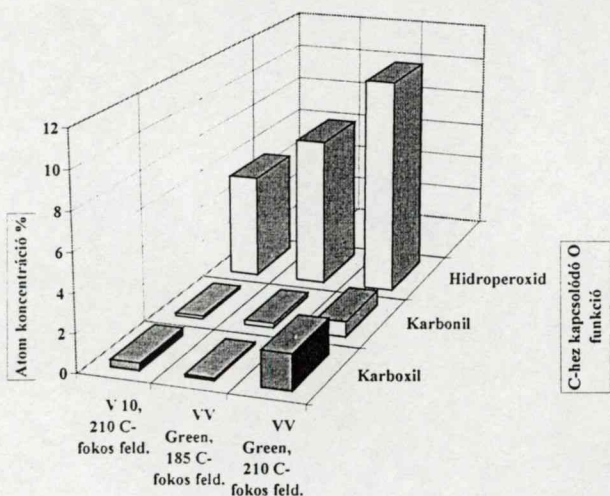
A Chimassorb 119 fénystabilizátor abszorbanciája kezelés nélkül ill. pigmenttel/töltőanyaggal végzett kezelés után a 2.5.2. ábrán látható. Az egyes abszorbancia értékek között csak kis különbség figyelhető meg, ami arra utal, hogy a Chimassorb 119 UV stabilizátor a vizsgált pigment/töltőanyag típusokon adszorpcióra kevésbé hajlamos.

A 2.5.3. ábra azt mutatja, hogy a különböző pigmentek/töltőanyagok mennyire hajlamosak az Irganox 1010 hőstabilizátort adszorbeálni felületükön. E rendszerek esetében már jelentős különbségek figyelhetők meg. A legnagyobb adszorpciós hajlandóságot a talkum mutatja. A zöld ftalocianin pigment adszorpciós kapacitása szintén meglehetősen nagy, jelentősen meghaladja a TiO_2 -ét.



2.5.3. ábra Irganox 1010 hőstabilizátor adszorpciója talkum töltőanyag, ftalocianin és TiO₂ pigmenten

A pigmentek/töltőanyagok szorpciós hajlama a valós körülmények – polimer ömledékben történő termomechanikai homogenizálás és feldolgozás - között, a modell vizsgálatok körülményei között tapasztaltakhoz hasonló. Ez ahhoz vezet, hogy a stabilizátor-adszorpció következtében a termikus degradációs folyamatok az anyag életciklusának már korai szakaszában jelentősen előre haladnak, s ez a gyorsabb fotodegradációs folyamatok előfeltételeit teremti meg (lásd részletesebben a IV. részben). A megnövekedett termikus degradációs hajlamot jól szemlélteti a 2.5.4. ábra, amely az eltérő funkcionalitású oxigénekhez kapcsolódó C atomok – XPS-el meghatározott - koncentrációját mutatja különböző hőmérsékleteken feldolgozott ftalocianinnal pigmentált (VVGreen) és pigmentálatlan (V 10 jelű) HDPE (nagysűrűségű polietilén) minták esetén. Megfigyelhető, hogy az azonos módon stabilizált és azonos hőmérsékleten feldolgozott V10 és VV Green minták közül az utóbbi minta oxigénatomokhoz kapcsolódó C atomjainak koncentrációja sokkal nagyobb, vagyis ennek a mintának a termikus degradációs hajlama is nagyobb.

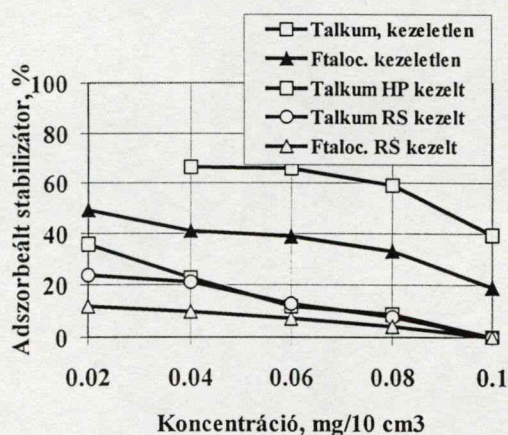


2.5.4. ábra Oxigénhez kapcsolódó C atomok koncentrációja különböző hőmérsékleteken feldolgozott pigmentált (VVGreen) és pigmentálatlan (V 10) HDPE minták esetén

A következőkben azt vizsgáltuk, hogy a pigment/töltőanyag és a polimer határfelületén megfelelő közbenső réteg kialakításával, azaz a pigment/töltőanyag felületkezelésével csökkenthető-e a

termikus stabilizátor adszorpciója. A határfelületi réteg kialakításra kétféle anyagot használtunk, egy Hostaprime (Clariant) márkanevű karboxilezett poliolefin viaszt (HP), egy konjugált kettőskötést tartalmazó, linolsavból és maleinsavanhidridből előállított reaktív tenzid adalékot (RT), mint kísérleti terméket (előállítását lásd az 1.1. pontban). A határfelületi adalékokat forró xilolban oldottuk, az oldathoz adtuk a pigmentet/töltőanyagot, reagáltattuk a komponenseket, majd a leszűrt és szárított felületkezelt pigmentet/töltőanyagot használtuk a további kísérletekhez.

A kialakított határfelületi rétegnek a szorpciós készsége gyakorolt hatását a 2.5.5. ábra szemlélteti, ahol az Irganox 1010 antioxidáns UV spektroszkópiával meghatározott adszorpciója látható a talkum valamint ftalocianin felületén. Megfigyelhető, hogy az antioxidáns adszorpciója pigment ill. töltőanyag felületén mindkét felületkezeléssel jelentősen csökkenthető.



2.5.5. ábra Irganox 1010 adszorpciója kezelés nélküli és felület kezelt talkumon, ill. ftalocianin pigmenten

A vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a poliolefin kompaundokban alkalmazott pigmentek/töltőanyagok egy része (pl. ftalocianin, talkum) hajlamos a gátolt fenol típusú Irganox 1010 antioxidánst adszorbeálni, s ennek következtében az anyag termikus oxidációs hajlama jelentősen megnő. A stabilizátor transzportja a polimer mátrixból a pigment/töltőanyag felületére az adalékok megfelelő - pl. reaktív tenziddel történő - felületkezelésével jelentősen csökkenthető [23,24]. Vastagabb - pl. elasztomer - határreteg kialakításával várhatóan még jelentősebb csökkenés érhető el.

2.6. Reaktív tenzidek szerepe a reológiai jellemzők szabályozásában és az égésgátlásban

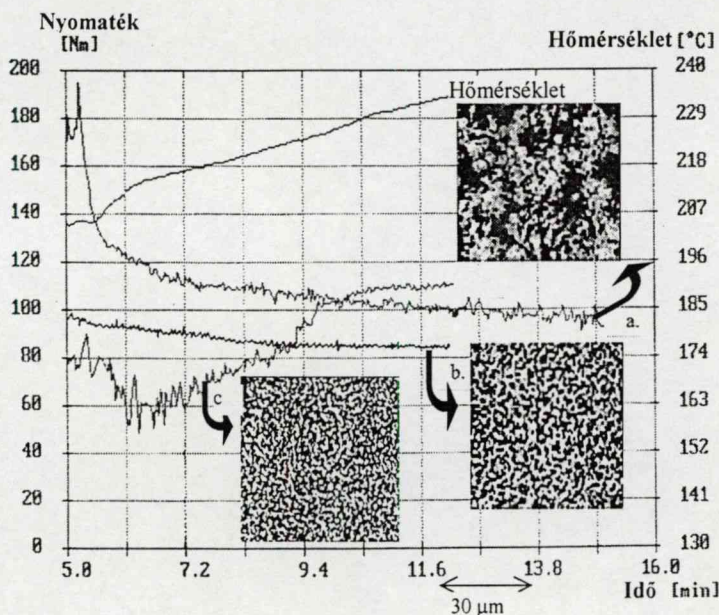
A határreteg módosítás a feldolgozhatóságot jellemző reológiai tulajdonságokat is jelentősen befolyásolja. Módosítatlan és módosított határretegű töltőanyagok hatását a reológiai tulajdonságokra polipropilén és polietilén mátrixban vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy nagy töltőanyag-koncentráció esetén a rendszer jó feldolgozhatóságának biztosításában elsősorban a tenzid adalék játszik szerepet

[25]. Különösen nagy jelentősége van ennek a fém hidroxidokkal történő égésgátlás területén, amikor az anyag feldolgozhatóságát a nagy töltőanyag koncentráció ($\geq 60\%$) ellenére is biztosítani kell.

A fémhidroxidok égésgátló hatása a részecskeméret csökkentésével általában javul, ha az adalék eloszlása a polimerben homogén. A részecskeméret csökkentése azonban néhány mikrométeres határ alatt már rontja a homogenizálhatóságot és a feldolgozhatóságot. A szeretlen részecskék nagy felületi szabad energiájuk miatt agglomerátumokat képeznek és felületükön egy rideg, kötött polimer réteg alakulhat ki. Ez a hatás kis részecskeméret esetében fokozottan jelentkezik, s akár fizikai térháló is létrejöhet.

Tenzid határréteg kialakításának fő célja ilyen esetben a reológiai tulajdonságok, ill. a feldolgozhatóság javítása. A reológiai jellemzők azt is befolyásolják, hogy a polimer molekulák behatolnak-e az agglomerátumokba, azaz a fázisok milyen mértékben érintkeznek egymással. Hidrofób bevonat kialakítása az erősen poláris fémhidroxidok körül javítja azok diszpergálhatóságát a polimerben és az égésgátló rendszer feldolgozhatóságát, viszont csökkenti az égésgátló hatást. Túl nagy folyóképesség ugyanis a láng okozta hőhatás következtében megolvadt polimer csöpögését, s ezáltal a tűz szétterjedését okozza. Ahhoz, hogy a megfelelő homogenitással és a jó feldolgozhatósággal együtt kiváló égésgátlási fokozatot is biztosítsunk, a rendszer reológiai viselkedését kellett pontosan szabályozni [21].

A 2.6.1. ábrán bemutatott plasztogram $\text{Al}(\text{OH})_3$ -dal égésgátló PE előállításakor mért forgatónyomaték változását mutatja a keverési idő és a hőmérséklet függvényében.



2.6.1. ábra Égésgátló minták plasztogramjai és fénymikroszkópos felvételei: PE+60% precipitált $\text{Al}(\text{OH})_3$ (AH III minta) kezelés nélkül (a), 1% nem-reaktív tenziddel (b) és 1% reaktív tenziddel (c)

A módosítatlan alumíniumhidrát bekeverésekor ébredő nagy nyomotékérték (a görbe) a rossz diszpergálhatóságot jelzi, amit a fénymikroszkópos felvétel is megerősít. A felületkezelés nem reaktív tenziddel csökkenti a részecskék kölcsönhatását, s ezáltal alacsony keverési nyomotékkal homogén diszperzió érhető el. A tenzid viszkozitáscsökkentő hatása viszont a csöpögési hajlam fokozásával rontja az égésgátlást. A reaktív tenzid hatása összetettebb: kezdetben szintén csökkenti a keverés energiáját, de a homogén diszperzió elérése után a viszkozitás ismét növekszik. Feltételezhető, hogy szorosabban illeszkedő polimer molekulákból álló réteg alakul ki a részecskék körül a határfelületen végbemenő kémiai reakció következtében. Az így megnövekedett hidrodinamikai sugarú részecskék növelik meg a viszkozitást az ábrán látható módon. Ez a szokatlan reológiai viselkedés (kis viszkozitás a feldolgozás hőmérsékletén és stabilabb szerkezet magasabb hőmérsékleten) biztosítja a feldolgozhatóság és az égésgátlás kedvező egyensúlyát.

A 2.6.1. táblázatban különböző részecskeméretű alumínium trihidrátok és a határrétegmódosító adalékok hatása látható PE éghetőségére.

2.6.1. táblázat. Tenzidek hatása Al(OH)₃ tartalmú PE rendszerekre

Összetétel	Részecske méret, μm	LOI v%	UL-94 fokozat
PE+ 60%AH I.	5	28	HB
PE +60%AH II.	3	29	HB
PE+60%AH III	1.4	32	V-0
PE+60%AH III +0.5%T	1.4	31	V-2
PE+60%AH III + 1%T	1.4	30	HB
PE+60%AH III +0,5%RT	1.4	31	V-2
PE+60%AH III + 1%RT	1.4	31	V-1
PE+60%AH III + 5%RT	1.4	31	V-0

Megjegyzés: az AH I. és AH II. őrléssel, az AH III. kicspással előállított termékek,

A táblázatból látható, hogy a jó égésgátlást biztosító - de rosszul feldolgozható és erősen törékeny - kis részecskeméretű Al(OH)₃ részecskéinek felületkezelése nem-reaktív (T) ill. reaktív tenziddel (RT) lényegesen eltérő eredményt hozott. Az előbbi csaknem teljesen elvesztette égésgátló hatását és a koncentráció növelése kedvezőtlen hatású (5%-os koncentrációban reológiai okok miatt már nem is vizsgáltuk), az utóbbi esetében viszont az égésgátló hatás kismértékű csökkenése után a koncentráció növelésével az önkioltó hatás visszaállítható.

A határrétegmódosítás felületaktív anyagokkal tehát jelentős mértékben javítja fém hidroxid égésgátlók feldolgozhatóságát és homogenitását poliolefin mátrixban. Reaktív tenzid reológiai hatása pedig közvetve az égésgátlás javulását is eredményezi [21].

A tézispont hivatkozási jegyzéke

1. Pukánszky B. in: "Polypropylene, An A-Z Reference", J. Karger-Kocsis, Ed., Kluwer Academic Publisher, Dordrecht/Boston/London, 574 (1999)
2. Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R., in: "Polypropylene, An A- Z Reference", J. Karger-Kocsis, Ed., Kluwer Academic Publisher, Dordrecht/Boston/London, 254 (1999)
3. Rätzsch M., Jacobsch H-J., Freitag K-H., Adv. Colloid Interface Sci. **31**, 225-320 (1990)
4. Chodak I., Novak I., in: "Polypropylene, An A-Z Reference", Karger-Kocsis J., Ed., Kluwer Academic Publisher, Dordrecht/Boston/London, p.790 (1999)
5. Rusznák I., Bertalan Gy., Trézl L., Huszár I., Székely G., Serfőző I., Molnár I. Magyar Szabadalom 167063 (1975)
6. Bertalan Gy., Rusznák I., Anna P., Marosi Gy., Molnár I., Nagy L. Verstarkte Plaste 84, Proceeding p. T3/4, Berlin , 1984
7. Owens D. K., Wendt R. C., J. Appl. Pol. Sci. **13**, 1741 (1969)
8. Wu J., Polym. Sci. Part C **34**, 19 (1971)
9. Pászli I. Z., Phys. Chem., Leipzig **267**(1986) 3, S. 433-445
10. Kinloch A., Bever Encyclopedia **1**. 65-70 (1988)
11. Pukánszky, B., Fekete, E., Tüdös, F., Makromol. Chem., Macromol. Symp. **28**, 165-186 (1989)
12. Beamson G. and Briggs D.(eds.), High Resolution XPS of Organic Polymers. The Scienta ESCA300 Database, Wiley, Chichester, (1992)
13. Xantos, M.: Polym. Eng. Sci., **28**, 21 (1988)
14. Frei, J. H.; Denson, C. D.: Chem. Eng. Sci., **43**, 8 (1988)

3. Elasztomer határréteg hatása töltött-égésgátolt poliolefin rendszerekben

E tézispont fontosabb új eredményei:

Transzkristályos határréteget mutattunk ki talkum és folyadékkristályos poliészter polipropilénben diszpergált részecskéi körül, kalcium karbonát és magnézium hidroxid esetében pedig a nagyobb koncentrációnál fellépő kristályosság-módosító hatást vizsgáltuk. A határrétegek kristályos szerkezetének módosítására elasztomerek alkalmazásán alapuló új módszert dolgoztunk ki. Az elasztomer határréteg létrejöttét, ill. kétfázisú elrendeződését befolyásoló tényezők figyelembevételével sikerült fém hidroxid égésgátlók koncentrációját - és ezáltal az égésgátlás hatékonyságát - a mechanikai tulajdonságok jelentős romlása nélkül növelni. Bevezettük szilikon alapú elasztomerek alkalmazását határfelületi adalékként és meghatároztuk sajátosságait. Ezek felhasználásával új típusú égésgátolt rendszereket fejlesztettünk ki.

A kismolekulájú adalékokkal kialakítható határréteg számos tekintetben előnyös, de dinamikus terhelések hatására a viszonylag vékony határrétegben nagy lokális feszültségek koncentrálódhatnak, amelyek hatására a fázisok kapcsolódása megszűnhet. Ennek elkerülésére, a fázisok között vastag határréteg kialakítását javasolták¹. A határréteg-vastagság jelentőségét szervesen (szál, részecske) adalék-polimer ill. polimer-polimer határfelületek esetében egyaránt kimutatták²⁻⁴.

Polimer-polimer határfelületek esetében a határréteg vastagsága szorosan összefügg a két polimer összeférhetőségével (kompatibilitásával), valamint függ a fázisok érintkezését létrehozó külső erőktől is. Azonos technológiai körülmények esetén a makromolekulák közötti kölcsönhatások növekedésével a határréteg vastagsága növekszik. Ez a két fázis egymásba hatolásának (interpenetration) a következménye⁵.

Töltött-erősített rendszerekben a nagyobb vastagságú, deformációra képes határréteg a helyi feszültségcsúcsok kialakulásának, s a fázisok elválásának valószínűségét csökkenti, így a mechanikai tulajdonságok javulását eredményezi¹. Korábban részletesen vizsgáltuk, hogyan lehet ilyen (~0.15 μ m) rétegvastagságú határfelületi fázist elasztomerek alkalmazásával kialakítani^{6,7}. Ezt a kérdést Pukánszky⁸ is sokoldalúan vizsgálta, elemezve a fázisszerkezet és a mechanikai tulajdonságok kapcsolatát⁹. Később meghatároztuk azokat a feltételeket, amelyek a kompozitok előállításánál a töltőanyag részecskék bevonását (kapszulázását) eredményezik [26]. Ezek közé tartoznak fontossági sorrendben a polimer mátrixénál alacsonyabb lágyulási hőmérséklet, nagyobb polaritás és kisebb viszkozitás. Megállapítottuk, hogy nem kell valamennyi feltételnek egyszerre teljesülni, az első feltétel teljesülése már önmagában elegendő lehet a határréteg kialakulásához. A határréteg egyensúlyi vastagságát viszont a többi anyagi jellemző és a keverés során fellépő nyíróerő is jelentősen befolyásolja. Megfelelő feltételek esetén az elasztomer egy meghatározott koncentráció arányig (amely az általunk vizsgált esetben 1:6 volt) először a határrétegben koncentrálódik, majd e

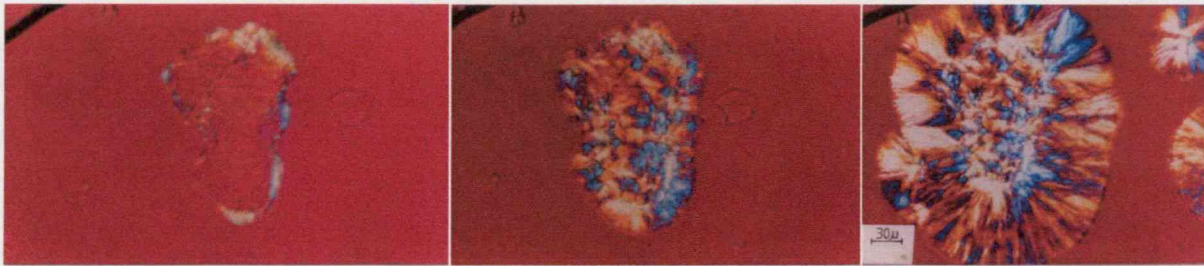
fölött külön diszperz fázisban helyezkedik el. Ezekre a korábbi tapasztalatokra támaszkodva a jelen dolgozatban összefoglalt munka során az elasztomer határréteg eddig kevésbé vizsgált hatásaira fordíthattuk figyelmünket. Viszonylag kevésbé vizsgálták, pl. elasztomer határréteg hatását az adalékok környezetében megváltozott kristályos szerkezetre, ezért erre a kérdésre e munkában részletesebben térünk ki.

Égésgátolt polimer rendszerek esetében a polimer határrétegek szerepét korábban nem vizsgálták, ezért ezt is részletesen tárgyaljuk.

3.1. Töltőanyagok, égésgátlók és polimer adalékok hatása a kristályosodásra

Az összetett rendszerek fázishatárain módosítás nélkül (spontán) kialakuló határrétegek egyik jellegzetes formája a szemikristályos polimerekbe adagolt göcképző hatású komponensek környezetében megfigyelhető transzkristályos határréteg. Ez úgy alakul ki, hogy a polimer olvadék hűtésekor a göcképző részecskék felületén rendeződő makromolekula-láncok kristályosodása jóval hamarabb indul meg, mint az olvadék más részeiben. A poliolefinek szemikristályos szerkezetének vizsgálata Magyarországon nagy hagyományokra tekinthet vissza, elsősorban Varga^{10,11} munkásságának köszönhetően, aki munkatársaival¹² számos göcképző hatású anyagot vizsgált. Ezek jellemzője, hogy a morfológia megváltozását, a kristályosodási hőmérséklet magasabbra tolódását és a kristályos hányad növekedését az esetek többségében már kis koncentrációban előidézik. Számos göcképző és nem göcképző, de a kristályosodást befolyásoló adalék hatása ma még a kiterjedt kutatómunka ellenére sem tekinthető tisztázottnak. Különösen kevés információ áll rendelkezésre arról, hogy az elasztomer határréteg – amellyel a mechanikai (és égésgátlási) jellemzőket kívánjuk javítani - milyen hatással van a kristályszerkezetre. Ahhoz, hogy az adalékok és az elasztomer határréteg együttes hatását a tulajdonságokra jobban megérthessük, vizsgálni kellett szerepüket a poliolefinek (elsősorban polipropilén) kristályszerkezetének alakításában. Ezeknek a vizsgálatoknak különösen fém hidroxid égésgátlók alkalmazásakor van jelentősége, amelyeket kis részecskeméretben és nagy koncentrációban alkalmaznak, s így a dominánssá váló fázishatárréteg szerkezete nagyobb mértékben befolyásolja a tulajdonságokat, mint göcképzők és töltőanyagok esetében. Az a kérdés tehát, hogy a kristályosodás során kialakuló spontán határréteget hogyan lehet befolyásolni, ill. szabályozni a legtöbb töltő és erősítőanyag, számos egyéb adalék, de különösen fém hidroxid típusú égésgátló esetében döntő fontosságú.

A tipikus göcképző hatású töltőanyagok példaként a *talkumot* vizsgáltuk és a részecskék felületén kifejlődő transzkristályos határréteget sikerült kísérletileg is kimutatnunk [27]. A határréteg kifejlődése polarizációs mikroszkóp tárgyasztalán (134°C-on) végzett izoterm kristályosítás körülményei között a 3.1.1. ábrán figyelhető meg.



3.1.1. ábra Transzkristályos határreteg kifejlődése talkumrészecske körül polipropilén mátrixban

Mivel a gócképző talkum a polimer mátrix kristályosodására gyakorolt hatását már igen kis koncentrációban kifejti, ez csak olyan határreteggel szüntethető meg, amely a töltőanyag részecskéket teljesen körülveszi. Bár a polarizációs mikroszkóppal végzett vizsgálatok során amorf elasztomer (EPDM) határreteggel a bevont részecskék körül a gócképzés és a transzkristályos réteg kifejlődésének teljes hiányát tapasztaltuk, a 3.1.1. táblázatban bemutatott DSC eredményekből az látszik, hogy a kristályosodási csúcs hőmérséklete – amelyet a gócképző talkum magasabb hőmérsékletre tolt el - az elasztomer hatására visszacsökkent, de nem vált azonossá a PP mátrixéval. Hasonló tendencia figyelhető meg a kristályosági fok változásában is. Ez azt jelenti, hogy a talkum gócképző hatását az elasztomer határreteg csökkenti, de nem szünteti meg teljesen.

3.1.1. táblázat talkum és elasztomer hatása PP kristályosodására (T_{co} = a kristályosodás kezdeti hőmérséklete, T_c = a kristályosodási csúcs hőmérséklete X_c = a kristályosági fok)

Anyagok	$T_{co}(^{\circ}C)$	$T_c(^{\circ}C)$	X_c (%)
PP	103	98	42.9
PP+10% talkum	117	112	47.5
PP+10% talkum +1.66%EPDM	113	107	45.2
PP+30% talkum	117	113	48.0
PP+30% talkum +5%EPDM	111	107	45.0

Ennek alapján megállapítottuk, hogy a gócképzéshez szükséges mennyiségű borítatlan felületű részecske a bevonáshoz elegendő és megfelelő minőségű elasztomer jelenlétében is nagy valószínűséggel található a rendszerben. Tehát az elasztomer transzkristályosodást csökkentő hatásának oka a kristálygócképző részecskék körül kialakuló amorf határreteg, amely azonban nem terjed ki valamennyi részecskére.

A potenciálisan erősítő adalékként használható *folyadékkristályos aromás poliészter (LCP)* hatását polipropilén kristályosodására korábban nem vizsgálták, mert az LCP olvadási tartományában a PP már erősen degradálódik. Megállapítottuk, hogy a keverékkészítés mégis megvalósítható, mivel a termoplasztikus folyadékkristályos polimer (Vectra A 950 típus) névleges olvadáspontjánál

alacsonyabb hőmérsékleten plasztikus állapotba kerül, s így homogenizálható a polipropilénnel anélkül, hogy utóbbi számottevő mértékben degradálódna. A polipropilén mátrixban diszpergált aromás poliészter cseppek alakulnak ki, amelyek részecskemérete erősen függ a koncentrációtól. Kimutattuk, hogy ezek az aromás poliészter cseppek polipropilénben göcképző hatást fejtenek ki [28]. Ez a hatás egyértelmű, de nem olyan erős, mint a tipikus göcképző adalékoké. Az adalék hatása elsősorban kristályosodási hőmérséklet növekedésében (azaz a túlhűthetőség göcképzőkre jellemző csökkenésében) és abban nyilvánul meg, hogy a kifejlődő szferolitok középpontjában aromás poliészter részecskék helyezkednek el. A hatás oka az aromás poliészter folyadék-kristályos szerkezetében keresendő, amely a kiváltja a polipropilén olvadék makromolekuláinak rendeződését, s a transzkristályosodás megindulását a határfelületen. (Elasztomer hatásának vizsgálata ez esetben még nem zárult le.)

A *kalcium karbonát* tipikusan nem-gökképző hatásúnak tekintett töltőanyag, mert kis koncentrációban a szemikristályos polimerek kristályosodására lényeges hatást nem gyakorol. Más kutatók eredményeivel összhangban kimutattuk, hogy polipropilén mátrixban kristályos hányad-növelő hatás CaCO_3 jelenlétében is fellép, de csak nagyobb koncentráció esetén (~30%)¹³. A hatás arra vezethető vissza, hogy a töltőanyag nagyobb koncentrációban elősegíti a makromolekulák orientációját, amint azt már korábbi munkánkban kimutattuk¹⁴. A makromolekulák egy irányba rendeződése a kristályosodást elősegíti.

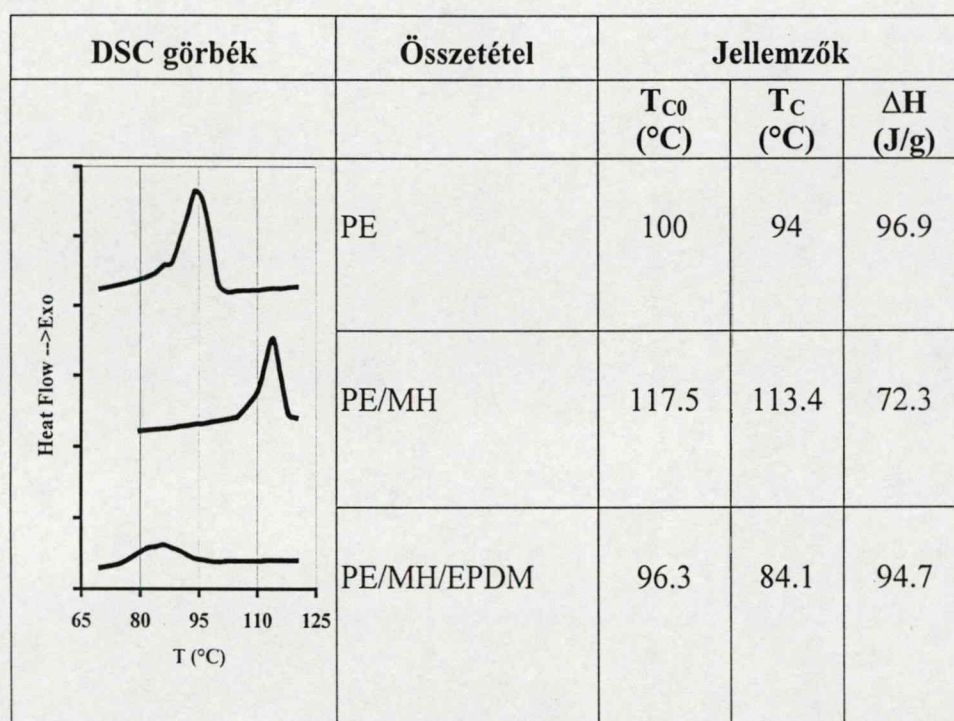
Elasztomer határréteg hatását ilyen rendszerekben korábban nem vizsgálták, ezért fontosnak tartottuk tisztázni, hogy hasonló módon befolyásolja-e a kristályos szerkezetet, mint talkum esetében. Megállapítottuk, hogy a CaCO_3 kristályosság-növelő hatását az elasztomer kismértékben csökkenti, de nem szünteti meg teljesen (3.1.2 táblázat) [27].

3.1.2. táblázat CaCO_3 és elasztomer hatása PP kristályosodására (T_{co} = a kristályosodás kezdeti hőmérséklete, T_c = a kristályosodási csúcs hőmérséklete X_c = a kristályossági fok)

Anyagok	T_{co} (°C)	T_c (°C)	X_c (%)
PP	103	98	42.9
PP+10% CaCO_3	103	98	43.0
PP+30% CaCO_3	105	100	44.4
PP+30% CaCO_3 +5% EPDM	105	99	43.0
PP+30% CaCO_3 +10% EPDM	105	99	43.0

Az égésgátló hatású $\text{Mg}(\text{OH})_2$ aktív töltőanyagot még nagyobb (>60%) koncentrációban alkalmazzák, mert az égésgátló hatás csak így érvényesül^{15,16}. Ez esetben a határréteg szerkezete a tulajdonságok alakulását sokkal jelentősebb mértékben befolyásolja. Több kutatócsoport vizsgálta

ezért a fém hidroxid égésgátlók hatását poliolefinok kristályosodására¹⁷⁻¹⁹. Megállapították, hogy a gócképző hatás függ a részecskék geometriájától és a koncentrációtól: növelve a részecskék anizotrópiáját és a koncentrációt a gócképző hatás erősödik²⁰. Polietilén mátrixban $Mg(OH)_2$ részecskék körül kialakuló határreteget Raman mikroszkóppal vizsgálva, a felület környezetében részlegesen orientálódott, nem kristályos, korlátozott szegmensmozgású (immobilizált) makromolekulákat mutattunk ki [29]. Ennek oka feltételezhetően az, hogy a nagy adalékkoncentráció miatt polimer mátrix makromolekuláinak jelentős hányada kerül kapcsolatba - határretegmodosítás nélkül - a fémhidroxid felületével, s ennek következtében már olvadék állapotban immobilizálódnak [29]. A kristályosságra gyakorolt hatás is ezzel függ össze. Mivel a kristályosodáshoz szabad szegmensmozgás szükséges, a kristályos hányad csökkenése várható, amit DSC vizsgálatokkal ki is mutattunk (3.1.2. ábra). Ugyanakkor a $Mg(OH)_2$ a kristályosodás hőmérsékletét a gócképzőkre jellemző módon növeli a $CaCO_3$ hatásánál említett orientációs hatás miatt. Elasztomer (EPDM) határreteg kialakítása a magnézium hidroxid okozta változásokat gyakorlatilag megszünteti és a PE kristályosodási jellemzőit állítja vissza [29].



3.1.2. ábra Magnézium hidroxid (MH) égésgátló adalék hatása polietilén (PE) kristályosodására (T_{c0} = a kristályosodás kezdeti hőmérséklete, T_c = a kristályosodási csúcs hőmérséklete)

Az elasztomer határreteg kristályosságra gyakorolt hatását összegezve megállapítható, hogy az adalékrészecskék körül kialakuló - kristályos, vagy kevésbé kristályos, de mindenképpen nehezen deformálható - rideg határreteget az elasztomer egy amorf határreteggel váltja fel, s a polimer mátrix eredeti kristályszerkezetének visszaállítása irányába hat. Az elasztomer határreteg tehát a

kristályszerkezet szabályozásán keresztül a tulajdonságok befolyásolására alkalmas. Ennek mértéke különböző, a vizsgált égésgátló adalék esetében jelentős. Ez a megállapítás érvényes a felhabosodó típusú égésgátló adalékrendszerre is, amelyet azonban bonyolultsága miatt külön (az 5. tézispontban) tárgyalunk.

3.2. Elasztomer határréteg hatása a mechanikai tulajdonságokra és az égésgátlásra

A hagyományos töltőanyagok körül kialakított elasztomer határréteg jellegzetességeit és hatását a mechanikai tulajdonságokra több munkánkban részletesen tárgyaltuk [18,20,22,26]. Itt csupán összefoglalóan említjük meg, hogy összefüggést találtunk az elasztomer típusa, koncentrációja és az elasztomer határréteg vastagsága, ill. kétfázisú elrendeződése között [26]. Vizsgáltuk továbbá az elasztomer által okozott szerkezeti változások hatását a mechanikai tulajdonságokra, különösképpen a rugalmassági modulus és ütésállóság viszonyának alakulására [30]. A néhány tized mikron vastagságú, deformációra képes amorf elasztomer határréteg a terheléskor a határrétegben fellépő lokális feszültségcsúcsok csökkentésével a fázisok elválásának valószínűségét csökkenti. A szerkezeti megállapítások a kompozitok szívósság-merevség egyensúlyának, dinamikus mechanikai és dielektromos tulajdonságainak jelentős javítását tették lehetővé [16,17,19,20,22,26].

Égésgátlók alkalmazásakor az elasztomer határrétegnek többféle szerepét ismertük fel, ezért az égésgátló adalék hatására lecsökkent szakadási nyúlás javítása mellett az égésgátlással összefüggő tulajdonságokra (bevihető adalékkoncentráció, felületi összetétel, transzportfolyamatok, reológia) gyakorolt hatását is vizsgálni kívántuk. Ez utóbbiak többségét a felhabosodó égésgátló rendszerek kapcsán külön (az 5. és 6. tézispontokban) tárgyaljuk.

A *fém hidroxid égésgátlók* legnagyobb volumenű felhasználása elasztomer mátrixú rendszerekben történik. Az elasztomerek égésgátlása a kábelipar kiemelten fontos s ezen belül is az etilénvinilacetát (EVAc) elasztomer szerepe a legjelentősebb. Szemikristályos poliolefinek égésgátlása fém hidroxidokkal sokkal kevésbé megoldott. A hatékony égésgátláshoz szükséges adalékkoncentráció (60-65%) a mechanikai tulajdonságok jelentős mértékű romlását okozza, s ez az ilyen rendszerek alkalmazhatóságát alapvetően korlátozza. Ezt a korlátot elasztomer (pl. EVAc) határréteg kialakításával kíséreltük meg tágítani a töltött rendszerekre már bevált módszer szerint [21]. Az eredmények a 3.2.1. táblázatban láthatók (ezek közül az LOI érték a folyamatos égéshez minimálisan szükséges oxigén koncentrációt fejezi ki %-ban). Referenciaként a széles körben használt EVAc mátrixú, magnézium hidroxiddal (MH) égésgátló rendszert, ill. annak továbbfejlesztett változatát, *cink hidroxisztanát (ZHS) határréteggel*²¹ borított MH-t tartalmazó rendszert is vizsgáltuk [21,31,32]. Korábban ismert volt, hogy ez utóbbi határréteg-módosítás halogéntartalmú rendszerekben kedvező, és a megfigyelt szinergikus hatásra a halogén gázfázisú

hatásmechanizmusán alapuló magyarázatot adtak²². Ez azonban az EVAc-ban megfigyelt viselkedést nem magyarázza, így értelmezésére géltartalom (térhálósodott polimer hányad), TG és reológiai vizsgálatokat végeztünk (az eredmények a hivatkozott közleményekben [21,31,32] található). Ezekkel bizonyítottuk, hogy az EVAc szerkezete már a gyújtásnál alacsonyabb hőmérsékleten módosul: a ZHS az elasztomerben enyhe térhálósodást okoz és a 3.2.1.táblázatban látható javulást az égésgátlásban ez eredményezi. Ezt támasztja alá a mechanikai tulajdonságok alakulása is: a szakító szilárdság jelentősen javult, a szakadási nyúlás kb., 30%-al romlott a kezelés hatására [21]. A ZHS-el „reaktívvá tett” elasztomer tehát kedvezőbb az égésgátlás és a mechanikai tulajdonságok vonatkozásában, mint eredeti változata. Ez a megállapítás összhangban van Lewin²³ megfigyelésével, aki szintén reaktív polimer adalék (novolak-gyanta) kedvező hatásáról számolt be MH tartalmú poliolefinekben.

Polietilén a MH által okozott szerkezetváltozás (lásd az előző részben) következtében annyira rideggé válik, hogy 60% MH koncentráció fölött feldolgozható és megfelelően vizsgálható termék nem is állítható elő. Etilén vinil-acetát (EVAc) határréteg segítségével sikerült (a 3.1. pontban vázolt hatások eredményeként) a magnézium hidroxid koncentrációját PE-ben 60-ról 65%-ra növelni a szilárdsági jellemzők lényeges romlása nélkül, s ezáltal az égésgátlás növekedését is elérni. Az EVAc alkalmazása tehát ez esetben a bevihető égésgátló mennyiségének megnövelésével, közvetett módon fejt ki kedvező hatást az égésgátlásra [21,52].

3.2.1. táblázat. Módosítások hatása $Mg(OH)_2$ égésgátló hatékonyságára

Összetétel	LOI tf.%	Húzó szil. MPa	Szak. nyúlás %	Keménység Shore A
EVAc+60%MH	32	4,8	109	92
EVAc+55%MH+5%ZHS	33	4,6	62	94
EVAc+60%MH/ZHS**	35	8	70	94
PE+60%MH	29	14	11	-
PE+60%MH+EVAc*	28	12	28	98
PE+65%MH+EVAc*	32	12	13	-
PE+60%MH+EVAc*+2%BSil.	42	8	113	95

megjegyzés: * EVAc adalékot a határfázis kialakításához szükséges mennyiségben alkalmaztunk

**A ZHS teljes mennyisége a keverékben 5%.

A legnagyobb mértékű javulást a BSil elasztomer alkalmazása eredményezte, amelynek előállítását az 1.2. pontban ismertettünk. A 10%-os LOI érték növekedés, amit 2% BSil bevitelével értünk el, az egyik legnagyobb mértékű szinergizmus, amit ezen a területen eddig megfigyeltek²⁴. BSil hatásmechanizmusát a foszfor tartalmú égésgátló adalékrendszerek vizsgálata kapcsán tárgyaljuk

(lásd az 5. tézispontban), itt csupán megemlítve, hogy a jelentős javulás egy felületi védőréteg kialakulásával van kapcsolatban. Bourbigot és munkatársai²⁵ cink borát kedvező hatását fém hidroxid tartalmú rendszerekben hasonlóképpen magyarázták. Figyelemre méltó, hogy a szakadási nyúlás és a keménység értékek a referencia elasztomer mátrixú rendszerhez hasonlóan alakultak.

Az elasztomerek alkalmazása fém hidroxid típusú égésgátló adalékok határreteg-módosítására, tehát különösen jelentős, mert ez a módosítás az égésgátlás javításában is fontos szerepet tölt be, az aktív töltőanyagot nagy koncentrációban tartalmazó polimer tulajdonságainak szabályozása mellett [21].

A tézispont hivatkozási jegyzéke

1. Matonis V., *Polym. Eng. Sci.* **9** (2), 90 (1969)
2. Tryson L.D., Kardos J.L. S.P.I., *Reinf. Plast./Comp. Inst. Ann. Conf.* **36**, 2E (1981)
3. Wu J., *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, New York (1982)
4. Pukánszky B., Tüdős F., Kalló A., Bodor G, *Polymer* **30**(8), 1407-1413 (1989)
5. Pukánszky, B., Fekete, E.: *Adhesion and Surface Modification in Mineral Fillers in Thermo-plastics. Raw Materials and Processing*, ed. Jancar, J., *Adv. Polym. Sci.* **139**, 109-153 (1999)
6. Bertalan Gy., Rusznák I., Trézl L., Horváth V., Marosi Gy., Anna P., *Verstärkte Plaste* **80**, Proceeding p.T5/1. Kammer der Technik, Drezda 1980
7. Rusznák I., Bertalan Gy., Anna P., Marosi Gy., Trézl L., Meiszel L., *Magyar Textiltechnika* **34** (11) 563-568 (1981)
8. Kolarik J., Pukánszky B., Lednický F., in *Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites*, ed. Ishida, H., Elsevier, New York, 453-462 (1988)
9. Pukánszky B., Tüdős F., Kolarik J., Ledniczky F., *Polym. Comp.* **11**, 98 (1990)
10. Varga J., *Angew. Makromol. Chem.* **104**, 79-87 (1982)
11. Varga J., *Crystallization, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene. in Polypropylene: Structure, Blends and Composites*, ed. Karger-Kocsis, J., Chapman and Hall, London, vol. 1, pp. 56-115 (1995)
12. Pukánszky B., Mudra I., Staniek P., *Relation of Crystalline Structure and Mechanical Properties of Nucleated Polypropylene. J. Vinyl Additive Technol.* **3** (1), 53-57 (1997)
13. Kowalewsky T., Galeski A., *J. Appl. Polym. Sci.* **32**, 2919 (1986)
14. Marosi Gy., *Adalékok hatása töltött polipropilén rendszerekre, Kandidátusi értekezés*, Budapest (1989)
15. Hornsby P. R., Watson, C. L., *Polym. Degrad. Stab.* **30**, 73-88 (1990)
16. Hornsby P. R., *Fire and Materials* **18**, 269-279 (1994)
17. Kozłowski R., Władysław-Przybylak M., Garbarczyk J., *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **354** 783 (2000)
18. Mai K.C. Li Z.J., Qiu Y.X. Zeng H.M. *J. Appl. Polym. Sci.* **84** (1) 110 (2002)
19. Velasco J.I., Morhain C., Martinez A.B., Rodriguez-Perez M.A., de Saja J.A. *Macromol. Mater. Eng.* **286** (11) 719 (2001)
20. Cook M. Harper J.F., *Adv. Polym. Technol.* **17** (1) 53 (1998)
21. Cusack P.A. in *Flame Retardants '96*. Interscience Communicatoins Ltd., London, p. 57-69. (1996)
22. Cusack P.A., in *Recent Advances in Flame Retardancy of Polym. Mater. XI*, Lewin M., ed.; Stamford (2000)
23. Lewin M., in *Recent Advances in Flame Retardancy of Polym. Mater. X*, Lewin M., ed.; Stamford (1999)
24. Lewin M., in *Recent Advances in Flame Retardancy of Polym. Mater. XI*, Lewin M., ed.; Stamford (2000)
25. Bourbigot S., Le Bras M., Leeuwendal, R., Schubert, D., in *Recent Advances in Flame Retardancy of Polym. Mater. IX*, Lewin M., Kirshenbaum G., eds; Stamford, CT (1998)

4. Kismolekulájú határfelületi adalék hatása felhabosodó égésgátló rendszerre

E tézispont fontosabb új eredményei:

Kimutatuk az ammonium- és a melamin-polifoszfát gócképző hatását. Polioloak csökkentik ezt a hatást, mivel határréteget képeznek a ammonium-polifoszfát körül, s a keverés körülményei között észterképződési reakcióba is lépnek vele. Az észterképződés és az adszorbeált víz a keverés során a polifoszfát molekulák degradációját váltja ki. Az APP körül melamin, ill. tenzid határréteget alakítottunk ki, amelyek a keverést megelőzően jelentenek védelmet a víz hatása ellen. Igazoltuk, hogy a poliold komponens reakciója Diels-Alder addukt típusú reaktív tenziddel és poliboroxo sziloxánnal megszünteti a vízérzékenységet, mivel az észterképződést az APP-vel késlelteti.

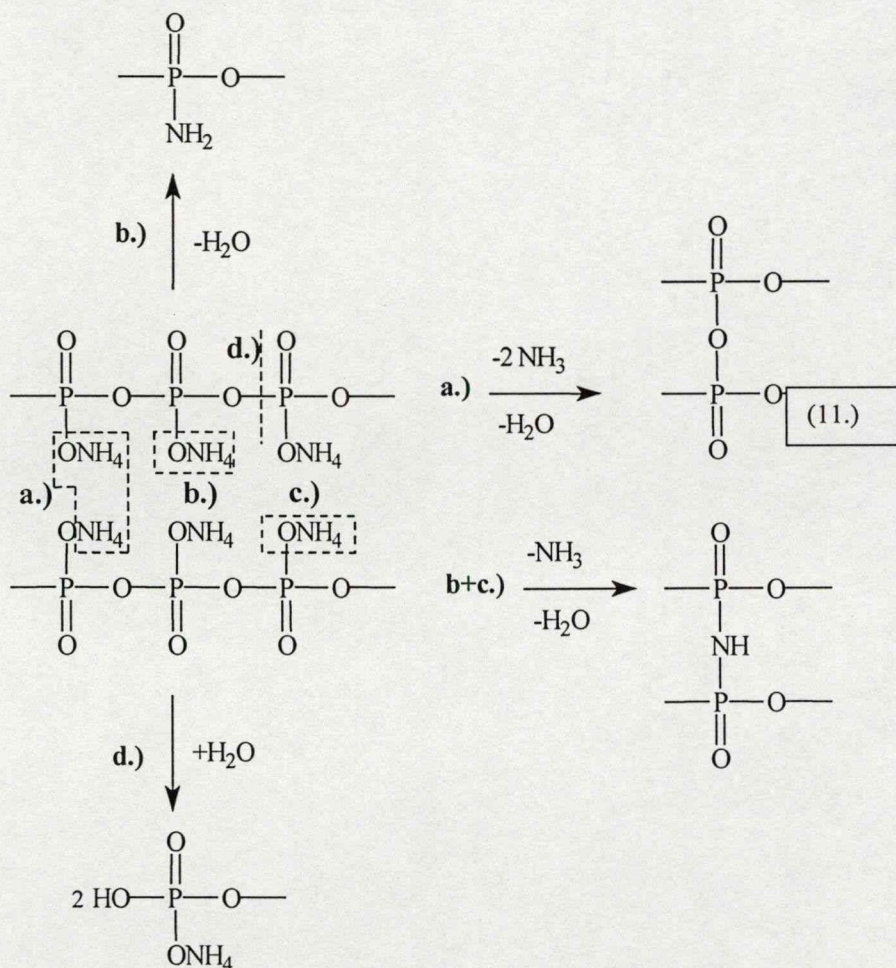
Az előző tézispontok igazolták, hogy a fázishatárrétegek módosítása előnyös lehet az égésgátlás különböző területein is. A számos ismert égésgátlási módszer közül, az egészség- és környezetkárosító, valamint korrozív hatású halogéntartalmú égésgátló adalékok kiváltására legígéretesebbnek az ún. felhabosodó adalékrendszerek (intumescent flame retardant, IFR) családját tartják¹. Ez utóbbiak szenesedést kiváltó ammónium-polifoszfát (APP), szenesedő poliold és habosító aminoszármazék főkomponensekből állnak (kísérleteinkben általában 4:1:1 arányban), s az égés során szenes-habos felületi védőréteg kialakításával fejtik ki hatásukat (hatékony koncentrációjuk kb. 30%)². Széleskörű elterjedésüket azonban - kedvező tulajdonságaik ellenére - hidrolitikus stabilitási problémák korlátozzák (nedves körülmények között ill. hosszabb tárolás után, pl. a kompaund feldolgozhatósága és elektromos szigetelési készsége jelentősen romlik). Ezek javítására, s emellett a mechanikai tulajdonságok, valamint az égésgátló hatékonyság megőrzése, ill. fokozása érdekében aktív (égésgátló hatású), ill. reaktív adalékok segítségével hatásosabb védőréteg kialakítása vált szükségessé. Ennek kifejlesztésére irányuló munkánk eredményit ismertetjük a következőkben.

4.1. Az ammónium polifoszfát (APP) jellemzői

Amíg a fém hidroxidokra, mint égésgátló hatású, aktív töltőanyagokra a hagyományos töltőanyagokhoz hasonló törvényszerűségek érvényesek, addig az APP számos tekintetben

különbözik azoktól. A legdöntőbb különbség a kémiai szerkezetből adódó stabilitásban mutatkozik. Az APP a töltőanyagok többségétől eltérően viszonylag könnyen degradálható polimer láncokból épül fel. A hőmérséklettől és a nedvességtartalomtól függően az APP többféle reakcióban vehet részt, amelyeket összefoglalóan a 11. szkéma mutat be³. Az első bomlási fázis 165-280°C között csupán kb. 3% tömegveszteséggel jár, jelentős mértékű bomlásra 280°C fölött a második bomlási fázisban kerül sor. Figyelemre méltó azonban, hogy vízmolekulák hatására a 11.d reakció szerint már 210°C körül lánctördelődés lép fel, amely az APP vízdoldhatóságát jelentősen megnöveli [33].

Az APP alapú felhabosodó adalékrendszerrel korábban elsősorban festékeket égésgátltak. Bár az utóbbi időszakban már szemikristályos poliolefinokban is alkalmazzák, a polifoszfátok hatását poliolefinok kristályszerkezetére nem vizsgálták.



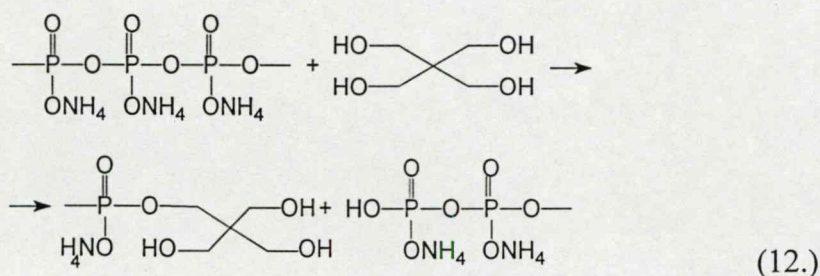
Mivel korábbi tapasztalataink szerint a gócképző hatás vizsgálata nemcsak a mechanikai tulajdonságok, hanem a komponensek közötti kölcsönhatások értelmezését is elősegíti, vizsgáltuk az APP és a melamin-polifoszfát (MPP) gócképzését, valamint a polioldalék módosító hatását [34,35]. Az eredmények a 4.1. táblázatban láthatók.

4.1 táblázat Polifoszfátok hatása polipropilén kristályosodására poliol nélkül és poliol jelenlétében (T_{co} = a kristályosodás kezdeti hőmérséklete, T_c = a kristályosodási csúcs hőmérséklete)

A keverék típusa	A kristályosodás jellemzői		
	T _{co} (°C)	T _c (°C)	ΔH (J/g)
PP mátrix	114,8	110,6	78,1
PP+18%APP	124,9	120,4	82,9
PP+18%MPP	123,2	120,0	82,1
PP+18%APP+5%PER	117,6	112,7	74,1
PP+18%MPP+5%PER	121,3	116,1	80,3

Megállapítottuk, hogy mindkét polifoszfát gócképző hatású, a poliol adalék viszont a kétféle polifoszfát mellett alkalmazva eltérő hatást fejt ki. Teljesen megszünteti a poliol az APP gócképző hatását, MPP esetében viszont ugyanez csak részlegesen következik be.

Ezt a változást - valóságos, „in situ” körülmények között végzett vizsgálataink szerint - a poliol komponens (PER) polifoszfát részecskék felületén végbemenő - korábban csak modell reakcióból ismert⁴ - 12. reakcióegyenlet szerinti észterképződési reakciója váltja ki [36,37].



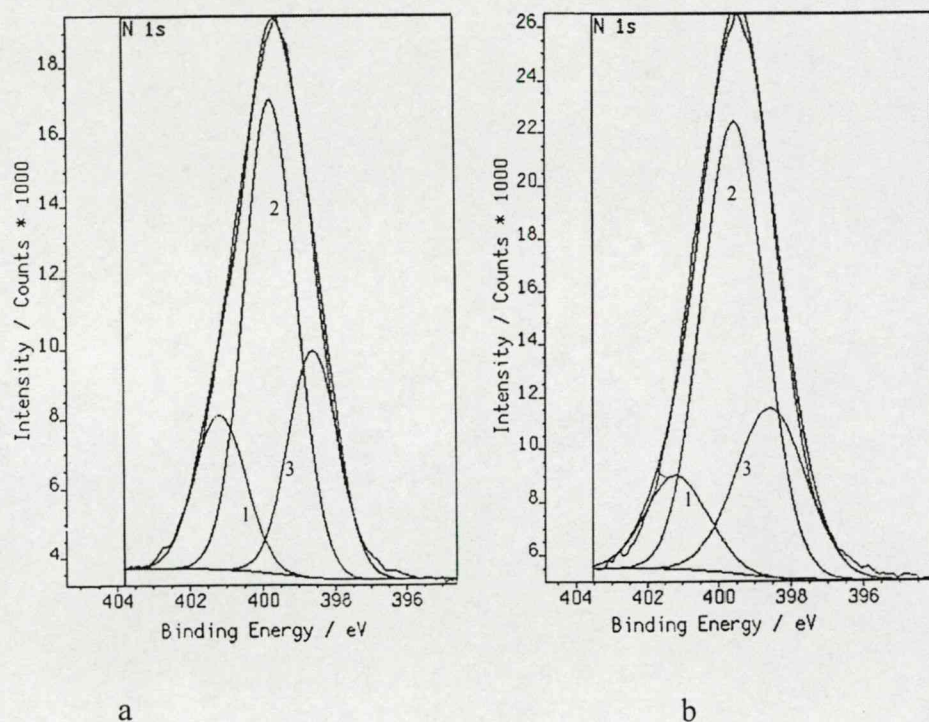
Az APP és PER alkalmazástechnikai stabilitását a közöttük végbemenő reakció jelentős mértékben csökkenti. A kezdetben stabil, de az észterképződés, vagy víz hatására lecsökkent molekulatömegű APP az égésgátló polimer rendszerben súlyos feldolgozás- és alkalmazástechnikai problémákat okoz. Hőkezeléses vizsgálatokkal igazoltuk, hogy MPP esetében az észterképződési reakciót sztérikus gátlás késlelteti [4].

Összegezve megállapíthatjuk, hogy a vizsgált rendszerekben a keverékkészítés során a polifoszfát részecskék körül egy kismolekulás poliol réteg alakul ki, a két komponens lánctördeléssel járó észterképződési reakcióba lép egymással, s rendkívül fontos, hogy ez a reakció hány fokon játszódik le. APP esetében az észterképződés már a keverékkészítés során megindul, a stabilisabb molekulás szerkezetű MPP esetében viszont csak az égés hőmérsékleten játszódik le. Utóbbi - bár igen kedvező stabilitást eredményez - mégsem jelent megoldást, mert az MPP poliolefinekben égésgátlóként teljesen hatástalan.

4.2. Határrétegmódosítás APP körül kismolekulájú adalékokkal

A *felhabosodó égésgátlókkal* kapcsolatban a határrétegmódosítás feladata kettős: egyrészt késleltetni kell a 4.1. pontban említett észterképződési reakciót (12) az APP és polioli között, amely - ha a polimerfeldolgozás hőmérséklettartományában megy végbe - rontja a hidrolitikus stabilitást, másrészt a hidrolízisre érzékeny APP-t védeni kell a nedvesség adszorpciótól, amely szintén rontja a feldolgozhatóságot és a stabilitást.

A melamin polifoszfát már említett stabilitásából kiindulva feltételeztük, hogy kedvező kompromisszum érhető el, ha az APP felületét melamin réteggel borítjuk [35,38]. Előnye lehet ennek a megoldásnak, hogy a melamin a felhabosodó égésgátló adalékrendszerek szokásos habosító komponense, azaz kettős funkciót tölthet be. A felületkezelés hatásosságát XPS módszerrel vizsgáltuk. A N 1s csúcs (burkológörbe) és annak komponensei az ionos, az amin típusú és a gyűrűben levő nitrogének (1,2,3 görbék) a 4.2.1 ábrán láthatók. A melaminnal felületkezelt APP (4.2.1.a ábra) és az MPP (4.2.1.b ábra) összehasonlítása érdekes eredményre vezetett: a két spektrum csaknem azonos egymással, az ionos, az amin típusú, és a gyűrűben levő nitrogének aránya a kétféle anyag felületén megközelítően azonos. Ez azt igazolja, hogy az APP felületén MPP réteget alakítottunk ki, ami az APP-t a hidrolízistől és alkoholízistől megvédeni [35].



4.2.1. ábra XPS módszerrel meghatározott N csúcsok

a.) melaminnal bevont APP (Mel/APP) és b.) Melapur 200 (MPP) esetében

(az 1,2,3 jelű görbék: ionos, amin típusú, és gyűrűben levő nitrogének)

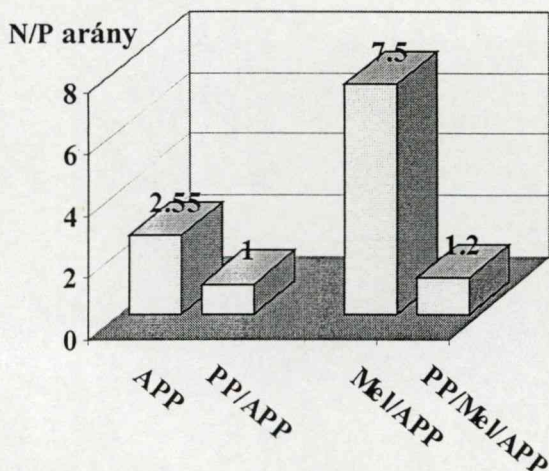
Az XPS eredményeket a Mohai^{5,6} által kidolgozott számítási módszer alkalmazásával a kialakított felületi réteg vastagságának meghatározására is felhasználtuk. A számítás során egyszerűsített modellből indultunk ki gömbszerű APP részecskéket és egyenletes borítottságot feltételezve. (A feltételezés alapját a vizes extrakciós vizsgálatok adták, amely szerint a felületkezelés a részecskék vízdoldhatóságát gyakorlatilag megszüntette, azaz azokat teljesen körbevette). Egy szénhidrogén szennyeződés alkotta, vékony réteg mindig megjelenik a felületeken, amit szintén számításba kellett venni. A számítások szerint a két réteg vastagsága:

MPP-melamin réteg: 1,45 nm,

szénhidrogén szennyeződés: 0,51 nm.

Mindezek alapján a melaminos bevonás a hidrolitikus stabilitás megőrzésére általános megoldásnak tűnhetne. A keverékkészítés után végzett vizsgálatok eredményei azonban ezt a feltételezést nem erősítették meg [38].

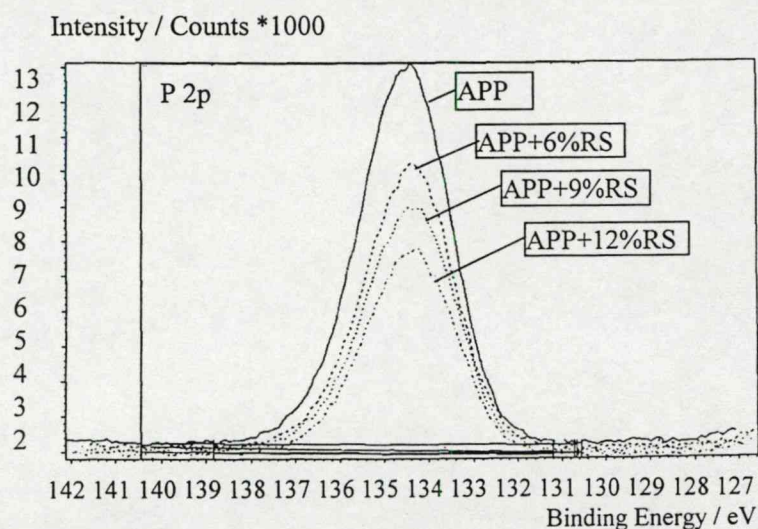
A borítatlan és melaminnal felületkezelt APP felhasználásával készítettünk égésgátló PP rendszereket. Az adalékok átalakulását a keverékkészítés során a polimer mintákról készített XPS spektrumok alapján határoztuk meg.



4.2.2. ábra XPS módszerrel meghatározott N/P arány APP felületén keverés előtt (APP) és PP mátrixba történő keverés után (PP/APP), valamint melaminnal bevont APP felületén keverés előtt (Mel/APP) és PP mátrixba történő keverés után (PP/Mel/APP)

A 4.2.2. ábrán bemutatott N/P arányok a polifoszfát porok esetében a sztöchiometriai aránynál magasabbak. (A módosítatlan APP esetében ez a gyártási technológia sajátosságaiból, módosítás esetén pedig a kialakított felületi rétegből adódik.) A PP/polifoszfát keverékekben ez az arány jóval alacsonyabb. A PP-vel történő keverés visszaállítja az APP belső fázisára jellemző sztöchiometriai arányt a felületen, ami azt jelenti, hogy a részecskék a nyíróerő hatására változtatják alakjukat, s a belsejükre jellemző összetétel kerül a felszínre. A melamin bevonat tehát csupán arra használható, hogy az égésgátló adalékot a szállítás és tárolás során megvédje a nedvességtől, a keverés során azonban már nem határos [38].

Hasonló hatást érhető el egyéb olyan kismolekulájú adalékokkal, pl. tenzidekkel is, amelyek víztaszító felületet alakítanak ki a felületen. Megállapítottuk, hogy APP mellett a nem reaktívnak tartott tenzidek is reaktív adalékként viselkedhetnek, ha a pentaeritrithez hasonló módon észteresíthetők a polifoszfáttal. Ilyen, pl. a glicerín monosztearát (RS), amely esetében a kemiszorpció megvalósulását XPS módszerrel ellenőriztük. A kémiai kötött felületkezelő szer mennyiségét - kloroformos extrakció után - a P atom felületi koncentrációjának csökkenésével jellemeztük. Az eredmények a 4.2.3. ábrán láthatók.



4.2.3. ábra XPS módszerrel meghatározott P atom koncentráció APP és reaktív tenzidként viselkedő glicerín monosztearáttal (RS) kezelt APP felületén

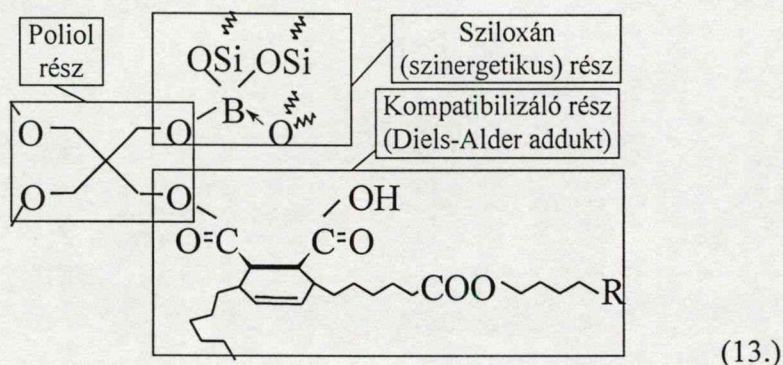
Az APP felületének hidrofóbizálására tenzidek helyett fémszappanokat, ill. egyéb fémsókat is alkalmaztunk. Figyelemre méltó szinergetikus égésgátló hatást tapasztaltunk egyes cink vegyületek (cink-oktoát ill. cink-borát) alkalmazásakor [34, 36].

4.3. Felhabosodó égésgátló adalékrendszer hidrolitikus stabilitásának javítása

Kismolekulájú adalékokkal az APP körül kialakított határréteg - amint az előző fejezetben bemutattuk - csupán a keverést megelőző nedvesség adszorpció ellen fejt ki védő hatást. Szükség van olyan komponensekre is, amelyek betöltik a poliol szerepét az égésgátlásban, de annak kevésbé reaktív származékai. Ilyen molekula, pl. az 1.2. pontban ismertetett módon szililezett pentaeritrit, amely a poliol formánál jóval kedvezőbb hidrolitikus stabilitást biztosít, de az éghetőség csökkentésében kevésbé hatékony, mint a szintetizált sziloxán elastomerek.

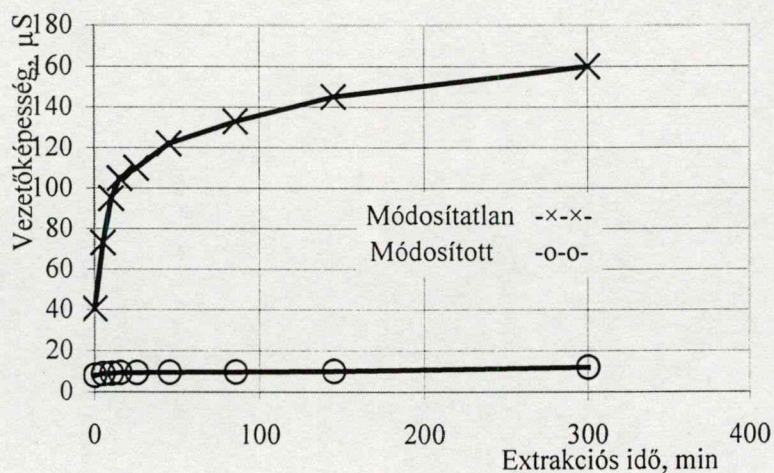
Az előnyös hatások kombinálása érdekében elastomer formájú származékokat vizsgáltunk: Az 1.1. pontban ismertetett Diels Alder addukt savanhidrid csoportja melléktermék nélküli észteresítési reakcióval kémiai kapcsolódhat az égésgátló adalékrendszer poliol

komponenséhez, sőt azon keresztül az elasztomer adalékhoz is. A következő (13.) szkémán az 1.1. pontban ismertetett reaktív tenzid, az 1.2. pontban ismertetett BSil elasztomer és a felhabosodó égésgátló rendszer polioli komponensének kapcsolódásával képződő adalék látható, amely stabilis, szinergetikus és egyben a polimer mátrixszal kompatibilis határreteget képezhet az APP részecskék körül [38].



A BSil és polioli reakcióját, és szinergetikus hatását igazoló vizsgálati eredményeket a következő, (5.) tézispontban ismertetjük. Itt a hidrolitikus stabilitás változását mutatjuk be változtatás hatására. Feltételeztük, hogy a polioli blokkolása az észterképződést az APP-vel késlelteti, és ez a vízérzékenység csökkenésében tükröződik.

A változtatás nélküli minták kis környezeti stabilitását a degradáció következtében vízoldhatóvá vált APP felületre irányuló transzportja okozza, amelyet a víz, ill. vízgőz vált ki. Ezt a folyamatot az égésgátló polimeres vizes extrakciójával modelleztük (lásd a II. részben). Az eredmények a 4.3.1. ábrán láthatók.



4.3.1. ábra Határretegmodosítás nélkül (módosítatlan) és határretegmodosítással (módosított) készült égésgátló PP minták vizes extrakciós oldatának vezetőképessége

Az ábra a vízérzékenységet az égésgátolt polimer minták extrakciója során a vizes oldatban mért vezetőképességgel fejezi ki. A módosítatlan minta esetében az égésgátló adalékok polimerből kioldódó molekulái a vezetőképesség gyors növekedését okozzák. A módosítást követően ilyen kioldódás gyakorlatilag nem következik be, azaz sikerült megakadályozni, hogy az égésgátló komponensek az alkalmazás során kivándoroljanak az APP részecskék felületére.

A tézispont hivatkozási jegyzéke

1. Bourbigot, S. and Leroy, J.M., In: Fire Retardancy of Polymers : The Use of Intumescence, Le Bras, M., Camino, G., Bourbigot, S. & Delobel, R. (Editors), The Royal Chemical Society (Publisher), Cambridge, 129-139, 1998.
2. Le Bras M., Bourbigot S., Delporte C., Siat C., Le Tallec Y., Fire and Materials **20**, 191 (1996)
3. Camino, G., Costa, L., Trossarelli, L, Polymer Degradation and Stability **12**, 203-211, (1985)
4. Camino, G., Costa, L., Trossarelli, L, Polymer Degradation and Stability **12**, 213-218, (1985)
5. Mohai M., XPS MultiQuant for Windows, version 1.2. User's Manual. 1999-2001.
6. <http://www.chemres.hu/AKKL/index.html>

5. Elasztomer határréteg hatása felhabosodó égésgátló adalékrendszerre

E tézispont fontosabb új eredményei:

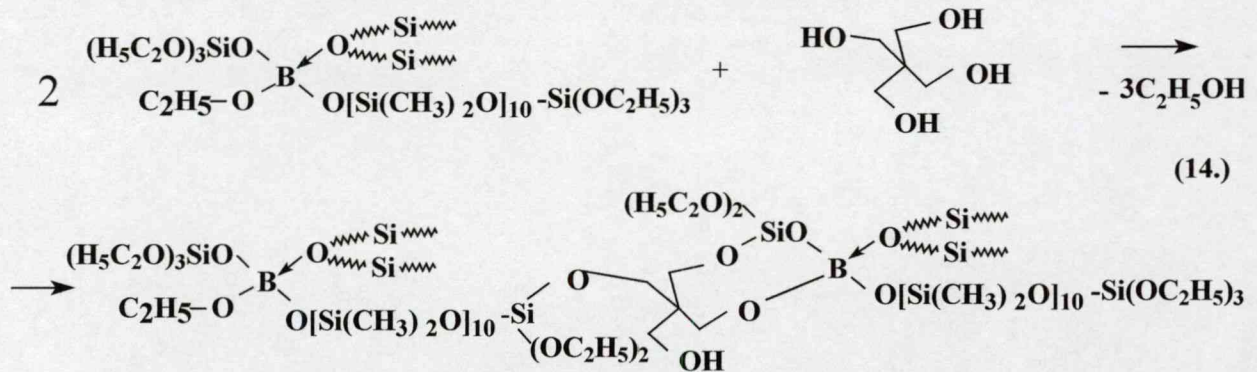
Igazoltuk, hogy az éghetőséget döntően meghatározó felületi összetétel célirányosan befolyásolható. Kimutattuk, hogy a célirányosan kifejlesztett szilikonvegyület alkalmas arra, hogy az égésgátló adalékreszecskek körül határréteget képezzen, azokat az égés során a felületre juttassa és ott mechanikailag ellenálló, gázzáró réteget hozzon létre. Így a polimer rendszer égése még intenzív külső tűzhatás esetén is csak késleltetve és kevesebb hőkibocsátással valósul meg. Az alkalmazott határrétegmódosítás kedvező hatását az égésgátlásra három tényezőre vezettük vissza: a tűzhatás hőmérsékletén elősegíti az égésgátló komponensek feldúsulását a felületen, gázzáró védőréteget alakít ki, és a polimer csöpögési hajlamát csökkenti. Megállapítottuk, hogy a bóratom lényeges szerepet játszik az elasztomer égésgátlást növelő hatékonyságában: egyrészt megnöveli a polisziloxán szilárd maradékát az égés során, másrészt összefüggő, gázzáró, üvegszerű-kerámiaszerű réteg kialakulását segíti elő. A felhabosodó égésgátlók hatásmechanizmusát két új elemmel, a kontrollált migráció és a szerves prekursorból képezhető gázzáró felületi réteg szerepével egészítettük ki.

A felhabosodó égésgátló rendszerek esetében elasztomer határréteg kialakítására újszerű adalékot, az 1.2. fejezetben ismertetett módon szintetizált BSil származékot alkalmaztuk. Szervetlen és szerves szilíciumvegyületek különböző származékainak alkalmazására égésgátló adalékrendszerekben az elmúlt években már történtek kísérletek, de jelentős eredményt nem sikerült elérni, mert az alkalmazott porszerű vagy folyékony adalékok a tulajdonságokat kedvezőtlenül befolyásolták és az égés hőmérsékletén gyenge védőhatást eredményező, laza, porszerű (pl. SiO_2) formába alakultak a felületen. Az elasztomer formájú, bórtartalmú szilícium származék - a BSil - alkalmazásától azt vártuk, hogy szokásos körülmények között elasztomer határréteg, az égés során pedig folytonos felületi védőréteg formájában fejtve ki hatását, sokoldalúan javítva az égésgátló rendszer jellemzőit [39,40].

5.1. Boroxosziloxán határréteg kialakítása

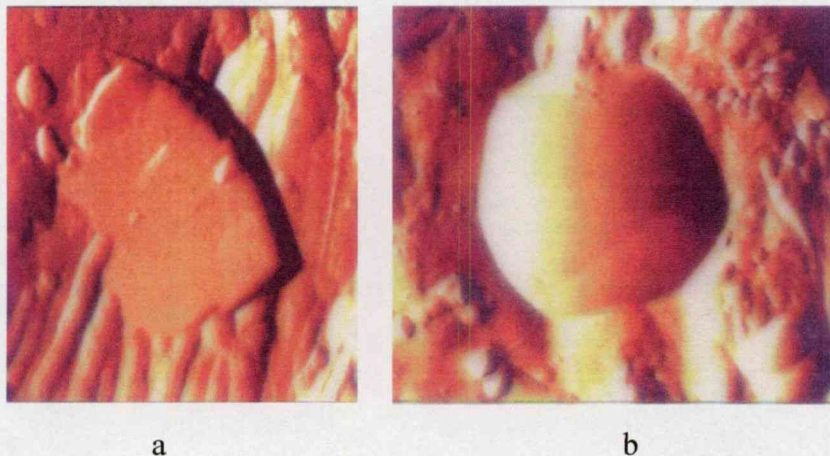
A *felhabosodó égésgátlók* esetében is sikerrel alkalmaztunk hagyományos elasztomer típusokat (pl. EVAc) határréteg kialakítására - amit az elasztomerek szelektív kioldása után, pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatokkal igazoltunk – de azt is kimutattuk, hogy ezekkel csupán a hidrolitikus stabilitás javulását lehet elérni, az égésgátló adalékrendszer hatásossága viszont csökken (az önkioldó égésgátlási fokozat biztosításához, pl. EVAc jelenlétében legalább 5%-kal több égésgátlóra van szükség) [37].

Ezért vizsgáltuk, hogy a célirányosan kifejlesztett szerves szilícium-származékok alkalmasak-e arra, hogy az égésgátló adalékreszecskek körül határréteget képezzenek. Megállapítottuk, hogy a PER és TES reakcióterméke erre nem alkalmazható, a BSil elastomer és annak módosított változatai viszont a keverékkészítés során aktív komponensként vesznek részt a szerkezet kialakításában. Erre utal az a megfigyelésünk, hogy a polioliol komponens APP göcképző jellegét csökkentő hatása (lásd a 4.1 pontban) BSil bevitelkor megszűnik [29]. Ezt a hatást azzal magyaráztuk, hogy a göcképzést akadályozó APP-polioliol reakció a polioliol és BSil reakciója miatt visszaszorul. Ez utóbbi reakciót FTIR módszerrel vizsgáltuk. A spektrumokon az OH csúcs csökkenése és az alkil borátokra jellemző csúcs változása a reakció végbemenetelét jelezte a 14. reakcióegyenlet szerint¹:



A reakció polimer terméke stabilis határréteget alakíthat ki az APP körül és a B-O datív kötéssel egy reverzibilis hálós szerkezet kialakítására is alkalmas [9].

A határréteg létrejöttét az APP részecskek körül az EVAc esetében bevált maratásos technikával nem lehetett igazolni, mivel az adalék a reaktív bekeverés során kialakuló laza térháló miatt nem oldható. Ezért ez esetben atomerő mikroszkópos (AFM) és TOF SIMS módszereket alkalmaztunk [39,40]. A 5.1.1. ábrán az AFM eredmények láthatók.



5.1.1. ábra Ammonium polifoszfát részecske atomerő mikroszkópos (AFM) felvétele

a.) módosítás nélkül (a kép 5x5 μm -es felületet mutat)

b.) bórszilikon adalék alkalmazása esetén (a kép 11x11 μm -es felületet mutat)

a korábbi SEM és AFM vizsgálatok eredményével). Ha ezt összehasonlítjuk ugyanennek a területnek SiOx felületi képével (5.1.2.b. ábra) - ahol a világos részek jelzik a szilikon adalék elhelyezkedését – egyértelműen kitűnik, hogy a nagy SiOx koncentrációt mutató, azaz szilikonban gazdag területek pontosan lefedik azokat a részeket, ahol az APP helyezkedik el.

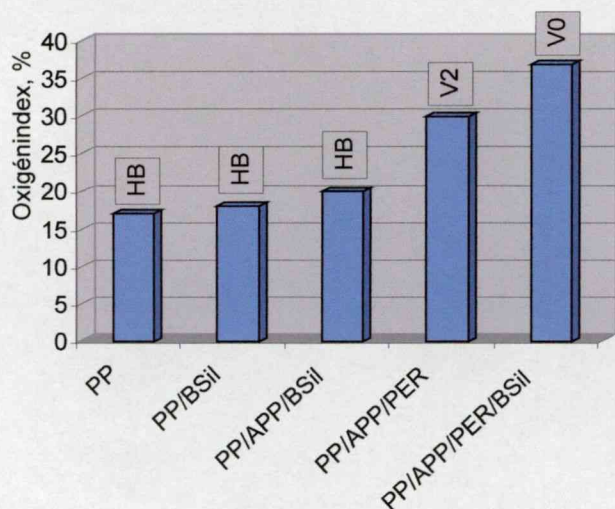
A boroxosziloxán származék tehát elasztomer határreteget kialakítva, az APP-t mintegy mikrokapszulába zárja.

A mechanikai tulajdonságok a határreteg-módosítás hatására - a várakozásnak megfelelően - az elasztomer határreteggel módosított töltőanyagtartalmú rendszerekhez hasonlóan alakultak (lásd a 3.2. pontban), azaz a rugalmassági modulus kismértékű csökkenése mellett a szakadási nyúlás jelentősen megnövekedett [20,37,40].

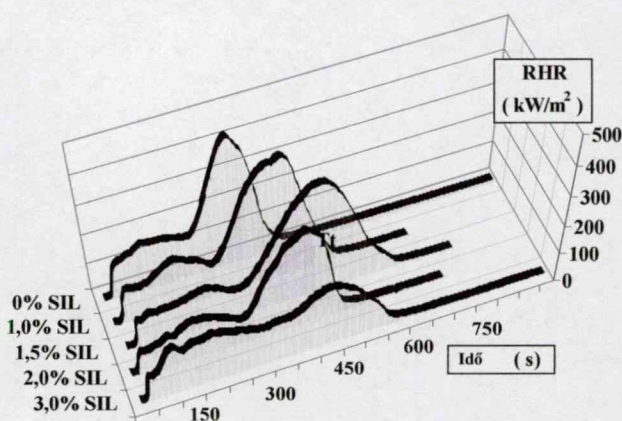
A határreteg-módosítás hatását az égésgátlás mechanizmusára – mivel korábban ilyen vizsgálatok nem történtek – részletesen vizsgáltuk. Ezzel kapcsolatos eredményeinket a következő részben foglaltuk össze.

5.2 Boroxosziloxán határreteg szerepe az égésgátlásban

Az előzőekben vázolt módosítás hatását az égésgátlásra számos módszerrel vizsgáltuk. Ezek közül az 5.2.1. ábrán az Oxigén Index (LOI), az 5.2.1. ábrán pedig a Cone kaloriméteres vizsgálat eredményeit láthatjuk, amelynek során a minták sugárzó hő segítségével végzett kényszerégetésekor felszabaduló hőmennyiséget mérik [38,41].



5.2.1. ábra 1,5% boroxosziloxán elasztomer (BSil) hatása felhabosodó adalékrendszerrel (IFR) égésgátlott PP oxigénindex (LOI) értékre



5.2.2. ábra Boroxosziloxán elasztomer (SIL) hatása a felhabosodó adalékrendszerrel (IFR) égésgátlott PP égetéskor mérhető hő kibocsátásra (rate of heat release (RHR))

Az LOI vizsgálat eredménye azt mutatja, hogy a felhabosodó adalékrendszerrel égésgátolt PP-ben BSil adalékot 1,5%-os koncentrációban alkalmazva, a folyamatos égéshez szükséges oxigén koncentráció 7 %-kal növekszik. A Cone kaloriméteres vizsgálatból kiténik, hogy az 5.2.2. ábrán SIL-el jelzett bórsziloxán elasztomer növekvő koncentrációjának hatására jelentős késleltetéssel, kisebb hőmennyiség szabadul fel az APP - PER felhabosodó adalékrendszer görbéjéhez (0% SIL) viszonyítva. (PA szenesedő komponenst és kompatibilizáló elasztomer adalékot tartalmazó felhabosodó égésgátolt adalékrendszerben hasonló késleltetést figyeltünk meg [44,45]). Meg kell jegyezni, hogy már a viszonyítási alapként használt rendszer is nagyon jól égésgátolt, a módosítatlan PP görbéjének töredéke sem férne bele az ábrába.

A vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a kialakított polimer rendszer égése valós körülmények között, még intenzív külső tűzhatás esetén is csak késleltetve és kevesebb hőkibocsátással valósul meg. A szilikon alapú elasztomerrel elért javulás az égésgátlásban azért igen kedvező, mert ezzel együtt a korábban említett, egyéb fontos tulajdonságok, pl. a hidrolitikus stabilitás, és a szakadási nyúlás is javulnak. Az új adalékrendszer hatásmechanizmusával számos közleményben foglalkoztunk és megállapítottuk, hogy az általunk megfigyelt változások elsődlegesen a felületi összetétel és szerkezet megváltozására, valamint reológiai okokra vezethetők vissza. Ezeket tekintjük át a következő részekben.

5.3. Az adaléktranszport szabályozásának szerepe az égésgátlásban

Az égésgátló adalékok vándorlása a polimer rendszerben lehet kedvezőtlen és kedvező. Kedvezőtlen, ha a feldolgozás vagy alkalmazás során az adalékok távoznak a polimerből, de kedvező, ha az égés hőmérsékletén intenzív vándorlás indul meg a felületre, s ott koncentrálódva, a láng támadási felületén fejtik ki hatásukat.

A feldolgozás és alkalmazás hőmérsékletén víz, ill. vízgőz hatására lejátszódó kedvezőtlen transzportfolyamatokat, amely során a felhabosodó égésgátló adalék komponensei a felületre vándorolnak, a 4.3. pontban tárgyaltuk. Az ott vázolt módosítással sikerült a kioldódást megakadályozni.

E fejezet azokat az eredményeket tartalmazza, amelyek a módosított határréteg hatására magas hőmérsékleten végbemenő transzportfolyamatokkal kapcsolatosak.

A tűzhatás hőmérsékletén a felületen végbemenő összetétel-változásokat röntgen fotoelektron spektroszkópiás (XPS) módszerrel vizsgáltuk [40,42,43]. A minták felületét

- közvetlenül feldolgozás után,
- 2 órás, 300°C-on végzett hőkezelés után,

- kontrollált, Cone kaloriméterben végzett lángkezelés különböző fázisai után analizáltuk.

Az XPS áttekintő spektrumokban a referencia minta (PP+APP), a felhabosodó égésgátló adalékrendszer (IFR) és a szilikon származékkal módosított minta (IFR+BSil) viselkedése között jelentős különbség volt megfigyelhető. Az első két esetben lapos spektrum adódott, az utóbbi esetben viszont az égésgátló adalékra jellemző valamennyi atom megjelent a felszínen. Az atomkoncentráció adatok a részletes spektrumok kiértékelése alapján az 5.3.1. táblázatban látható módon alakultak.

Az első két sorban látható, hogy a hőkezelés során fellépő oxidáció következtében az O koncentráció növekedés a felületen nem jelentős. A szerves szilíciumszármazék migrációs hajlamát a Si-koncentrációjának változása a felületi rétegben világosan mutatja. A Si 2p csúcs jelentkezése 102.3 eV környékén a hő- és lángkezelt mintára egyaránt jellemző, s ez azt mutatja, hogy a felületen található szilícium jelentős része még a lángkezelés után is szerves vegyületek (irodalmi analógiák alapján² poli(dimetilsziloxán) származék) formájában van jelen. A felületi réteg szívósságát, deformálhatóságát, ellenálló-képességét az égés hőmérsékletén is jelenlevő szerves szilikon komponens biztosítja (v.ö. az 5.4. ponttal). A Si 2p tartományban 104.4 eV-nél megjelenő másik komponens egy Q-típusú Si atom fajtával azonosítható^{2,3}, ami valószínűleg SiO₂ vagy a TES polikondenzátuma.

5.3.1. táblázat Égésgátlott polipropilének felületi összetétele (IFR=21%APP+7%PER)

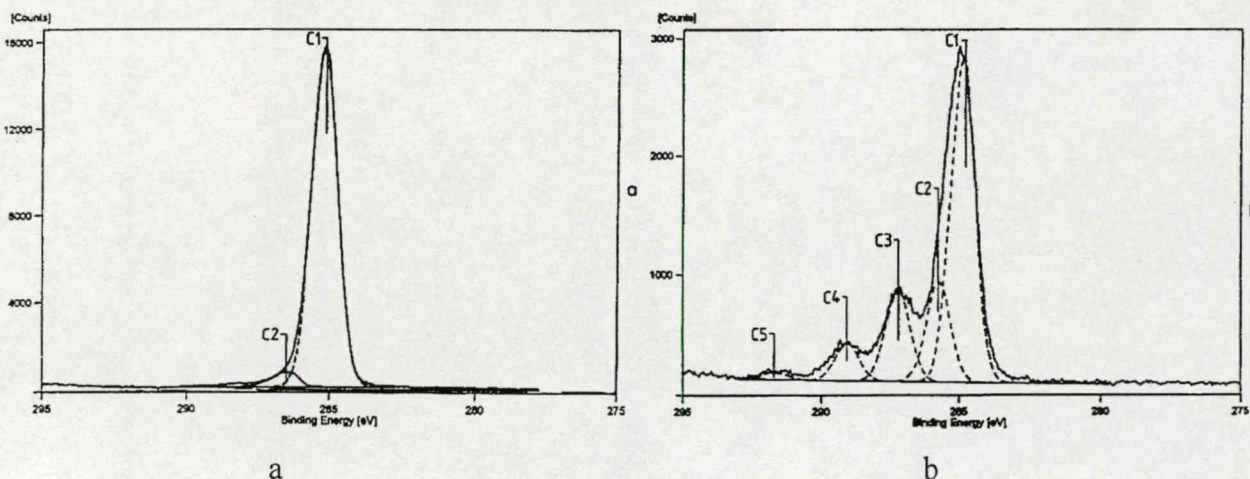
Adalékok megnevezése	Atomok koncentrációja a felületen, %				
	O	N	C	Si	P
PP+21%APP	2,7		96,9		nyomok*
PP+21%APP hőkezelve	3,1	nyomok*	96,1		nyomok*
PP+IFR	4,1	nyomok*	95,9	nyomok*	nyomok*
PP+IFR+2%BSil	16,5	2,4	74,2	6,1	0,8
PP+IFR+2%BSil hőkezelve	19,6	3,4	67,1	5,9	4,0
PP+IFR+2%BSil, gyújtás	36,3	3,5	53,2	3,2	4,0
PP+IFR+2%BSil, 50 s égetés	20,7	2,5	69,6	2,9	4,2

*max. néhány tized atom %.

A vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a szilikon adalék a többi égésgátló komponens felületre jutását is elősegíti. A foszfor felületi koncentrációja, pl. hőkezelés után az eredeti érték többszörösére

nőtt, ami a referencia minta (PP+APP) esetében nem volt megfigyelhető. A P 2p csúcs pozíciója (134-135 eV) viszont a kezelés hatására nem változott számottevően, jelezve, hogy a felületen kimutatható P kémiai állapota gyakorlatilag változatlan maradt.

A görbeillesztés után kapott részletes C 1s spektrumok összehasonlítása alapján további érdekes megállapításra lehet jutni. A PP+szilikon+IFR minta esetében új csúcskomponensek (C3, C4 és C5) jelentek meg a PP+APP referencia mintákhoz viszonyítva (5.3.1. ábra). A C 1s csúcs 291.7 eV értéknél jelentkező C5 komponense C=C kettős-kötés⁴, a 289.1 eV értéknél jelentkező C4 csúcskomponens karbonil, vagy észter csoportok, a 287.28 eV és 285.84 eV értékeknél jelentkező C3 és C2 csúcskomponensek pedig a heteroatomos (C- N, P) kötések bizonyítékai a felületi rétegben. Mivel a PP+APP rendszer felületi rétegében csak csekély mértékű oxidáció volt megfigyelhető, az oxigénhez kapcsolódó szén atomok jelentős mennyiségű megjelenése a felületen az oxigén-tartalmú égésgátló adalékok felületi feldúsulásával van összefüggésben.

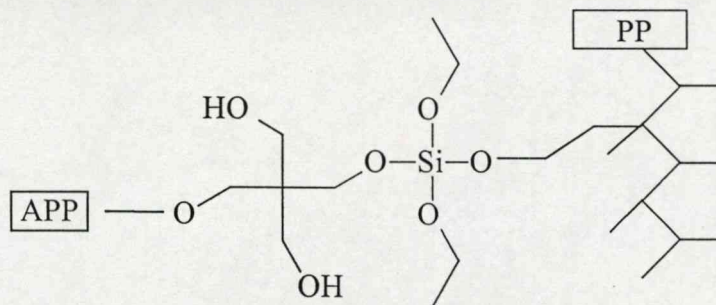


5.3.1. ábra A C1s spektrum: (a) PP+APP minta; (b) szilikon+IFR adalékrendszert tartalmazó PP minta

Az eredmények alapján azt a következtetést lehet levonni, hogy a szilikon adalék kölcsönhatása a felhabosodó égésgátló adalékrendszer komponenseivel az égés hőmérsékletén elősegíti az égésgátló adalékok feldúsulását a felületen és ott egy részben szerves, részben szervetlen felületi réteget alakít ki. A felületre irányuló migrációt a polimer mátrixal kevésbé kompatibilis (sziloxán) és összeférhetőségét javító (reaktív tenzidből kialakított) molekularészek arányával (lásd a 4.3. pontban) lehet szabályozni.

Az égésgátló adalékok vándorlásának hatása abból is lemérhető, ha vizsgáljuk az adalékok és a polimer mátrix kémiai kapcsolódását. A polimer fázis és az égésgátló adalékrendszer közötti kémiai kapcsolat hatását oly módon vizsgáltuk, hogy a BSil szintézisekor vinil trietoxi szilánt (VTS)

alkalmaztuk, amely a poliolefin mátrixhoz kettőskötésén keresztül peroxid jelenlétében gyökös addícióval a következő módon kapcsolódik:



(15.)

Referencia mintákat tetraetoxi-szilán (TES) alkalmazásával állítottunk elő, amely a polimer mátrixhoz nem kapcsolódik. Abban az esetben, amikor a telítetlen szilán molekulák az égésgátló adalékrendszer és a polimer mátrix között kémiai kötést hoztak létre, jelentős csökkenést tapasztaltunk az égésgátlásban. Az elért égésgátlási fokozatot a telített, ill. telítetlen szilán vegyület, azaz TES és VTS alkalmazása esetén az 5.3.2. táblázatban hasonlítottuk össze [8]. Annak ellenére, hogy a kémiai különbség a két vegyület között kicsi, az utóbbi esetben sokkal nagyobb mennyiségű égésgátló adalékrendszerre volt szükség, az önkioltó (V0) fokozat eléréséhez.

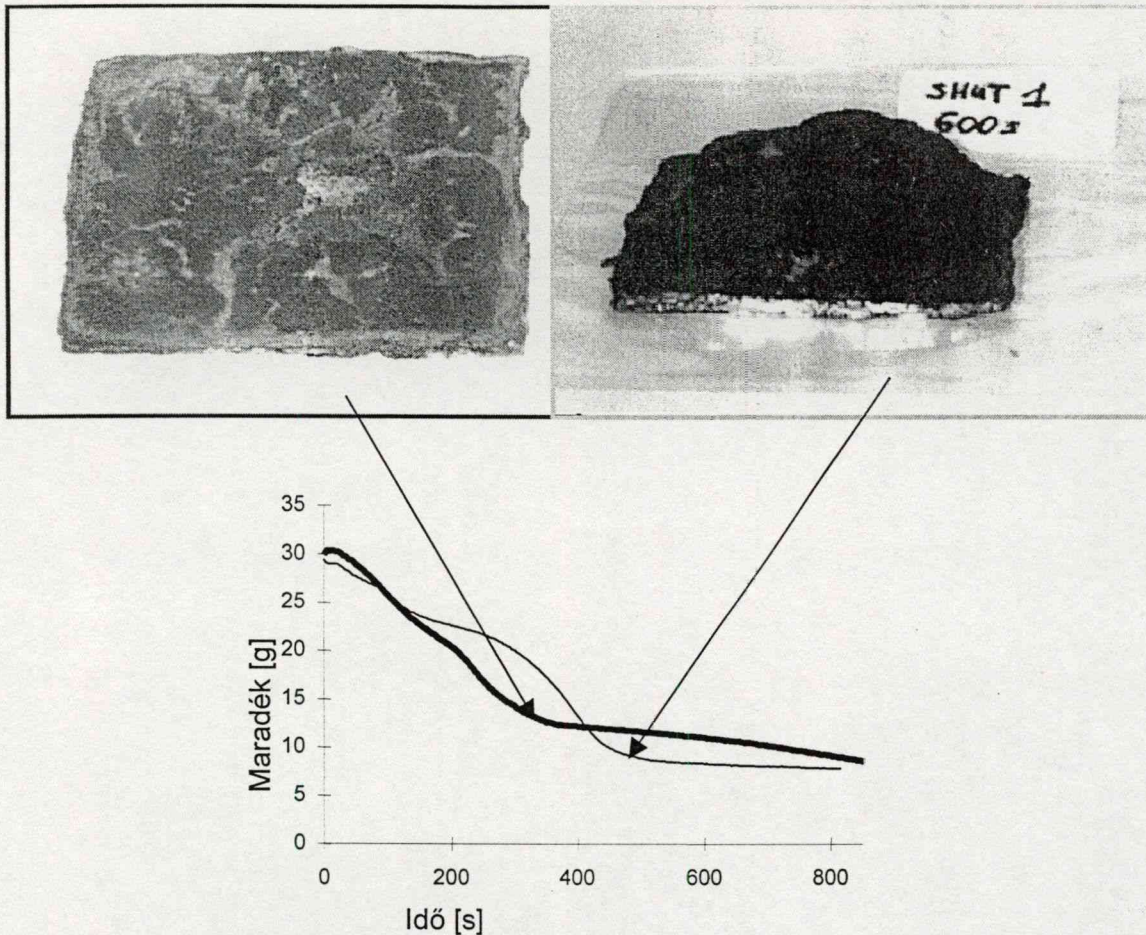
5.3.2 táblázat. Égésgátolt PP rendszerek éghetősége

Polimer mátrix	PP homo- polimer	PP+ BSil (TES)	PP+ BSil (VTS)	
Felhabosodó égésgátló konc. [%]	18	18	30	35
Éghetőség [UL94, 3mm]	V2	V0	HB	V0

Bár hasonló megfigyelésekről mások is beszámoltak⁵, a szakirodalomban nem található magyarázat a jelentős különbségre. Az eredmények alapján egyértelműnek tűnik, hogy az eltérés oka a felületre jutó égésgátló adalék mennyiségében rejlik, a VTS a kettőskötésén keresztül a polimer mátrixhoz kapcsolja az adalékokat, s ezáltal a hatékonyságot fokozó transzportfolyamatokat gátolja [8].

5.4. A felületi réteg szabályozásának szerepe az égésgátlásban

A Cone kaloriméteres vizsgálatok során az egyes minták között vizuálisan is jól megfigyelhető eltérések mutatkoztak [9,41]. A különbséget a módosítatlan és a BSil-al módosított felhabosodó adalékrendszerrel égésgátolt PP felületi rétegének jellege között az égetés során az 5.4.1. ábra mutatja.

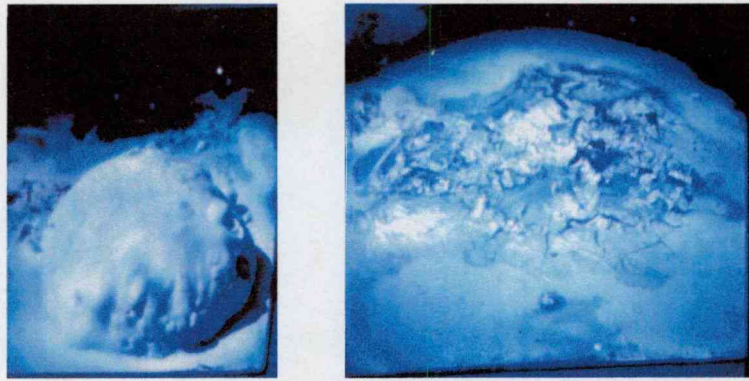


5.4.1. ábra A visszamaradó tömeg PP/APP/PER (vastag vonal) és PP/APP/PER/1.5%BSil (vékony vonal) minták 50 kW/m^2 sugárzó hővel végzett Cone Calorimeter-es vizsgálata során és a mintákról a vizsgálat során készített fotók

A fotókon látható, hogy a PP/APP/PER minta felülete töredezett, rajta kisebb-nagyobb üregek keletkeztek, amelyet rideg, törékeny kéreg képződésére vezettünk vissza. Az ilyen felületi réteg védőfunkcióját kevésbé tudja kifejteni. Ezzel szemben a makromolekulás határréteget tartalmazó (PP/APP/PER/1.5%BSil) minta esetében folytonos, összefüggő réteg alakult ki, amely a fejlődő gázok hatására fel is puffadt, de folytonossága még ekkor sem szakadt meg. Ez utóbbi réteg a minta és a környezet közötti *anyag és hőtranszportot* hatékonyan korlátozza, és ezzel az égést *jelentősen késlelteti*, amit az 5.4.1. ábrán az égési maradék TG görbéjének eltolódása is jelez.

Ahhoz, hogy a különbség értelmezhetővé váljék vizsgáltuk a BSil viselkedését a hőmérséklet függvényében.

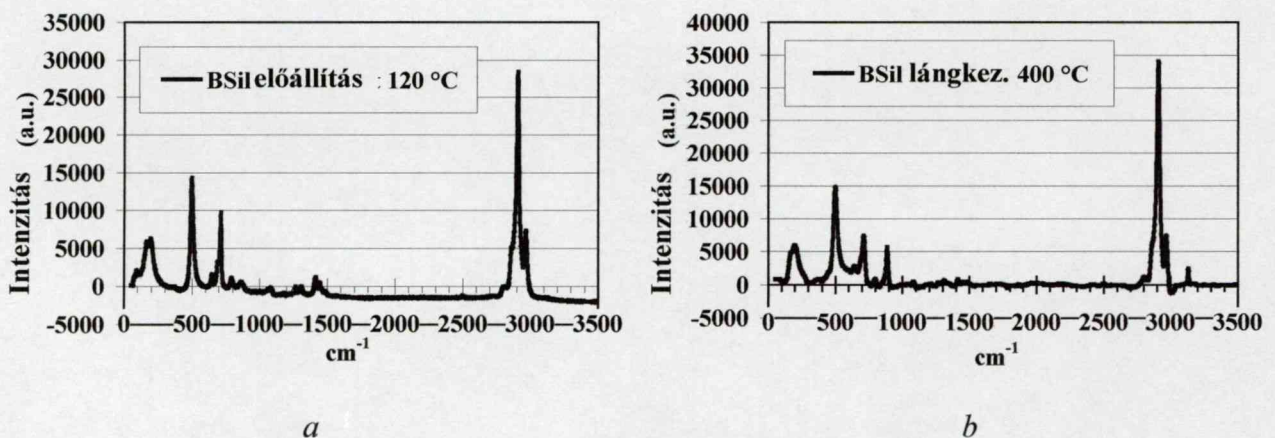
Az 5.4.2. ábrán látható (valós léptékű) fényképfelvételek a különbséget a börtartalmú (BSil) és bór nélküli minta (PDMS) maradéka között szemléletesen mutatják [42].



5.4.2. ábra BSil (baloldal) és PDMS (jobboldal) maradékáról készített felvétel lángkezelés után

Míg a PDMS maradéka esetében fehér port és repedezett lemezeket lehet megfigyelni (SiO_2 és annak részlegesen hidratált formája), addig a BSil a lángkezelés során is megőrizte plaszticitását, ennek eredményeként a maradéka egy összefüggő felfúvódott réteget képez. Az eltérő viselkedésben szerepet játszik a bóratom közismert üvegtévképző sajátossága, s az, hogy megnöveli a polisziloxán szilárd maradékát az égés során (lásd az 1. tézispont 1.2. táblázatában). A BSil tehát a láng hatására képződő kerámiaszerű anyag szerves prekursorának tekinthető. A kialakuló felületi réteg - hasonlóan az üveg csomagolástechnikában jól ismert gázzáró hatásához - a bomlástermékek távozását és az oxigén beáramlását akadályozza, s ezáltal javítja az égésgátlást.

Annak tisztázására, hogy ez a szerves prekursor hogyan fejti ki védőhatását, a tűz esetén bekövetkező kémiai változásokat Raman mikroszkóppal vizsgáltuk [9]. A BSil átalakulása védőréteggé lángkezelés hatására ezzel a módszerrel jól követhető. A lángkezelés előtt és után felvett Raman spektrumok az 5.4.3. ábrán láthatók.



5.4.3. ábra BSil Raman spektruma előállítás után (a) és 10 perces 400 °C-on végzett lángkezelés után (b)

A Raman sávok azonosítását az 5.4.1 táblázatban adtuk meg. A 713 and 1415 cm^{-1} -nél jelentkező sávok- amelyek a C-Si-C szimmetrikus vegyértékrezgéseikhez és a szimmetrikus CH deformációs rezgésekhez rendelhetők - csökkennek a 400°C-os lángkezelés hatására. 888 cm^{-1} -nél, új sáv jelenik meg, ami SiOH deformációs rezgése.

5.4.1 táblázatban Boroxosziloxán Raman spektumának jellemző sávjai az előállítás (BSil 120°C), ill. 400°C-on 10 percig (BSil 400°C) végzett hőkezelés után

BSil 120°C	BSil 400°C	Azonosítás, megjegyzések	Irodalom
198 s	202 s	C-Si-C kötés deformációs rezgése	6
504 vs	502 vs	Si-O-Si szimmetrikus vegyértékrezgése	6
650	649 b (637 sh)	Si-C-R kaszáló síkbeli deformációs rezgése	6
685 s	685 (sh)	CH ₂ kaszáló síkbeli def. rezgés (Si-CH ₂ -R)	7
713 vs	714 vs	C-Si-C Szimmetrikus vegyértékrezgés	6
795	800	Si-C vegyértékrezgés	8
-	888 vs	SiOH szögdeformáció	9, 1
1088	1088	sziloxán aszimmetrikus vegyértékrezgése	6, 9
1259	1275	szimm.CH deformáció	6, 9
1317	1316	B-O vegyértékrezgés	7, 10
1415 s	1418	CH aszimmetrikus vegyértékrezgés	7, 9
2858 (sh)	2858 (sh)	C-H kötés vegyértékrezgése CH ₂ -ben	7, 9
2907 vs	2907 vs	C-H vegyértékrezgés CH ₂ -ben vagy CH ₃ -ban	7, 9
2966 s	2966 s	C-H vegyértékrezgés CH ₃ -ban	7, 9
-	3131	kötött OH	7, 9

sh=váll, vs=nagyn erős, s=erős, w=gyenge, vw=nagyon gyenge, b=széles

Ezek az eredmények arra utalnak, hogy a szerves jelleg (a szénvegyületek mennyisége) a kezelés hatására csökken, a szerves jelleg (SiOH mennyisége) pedig növekszik.

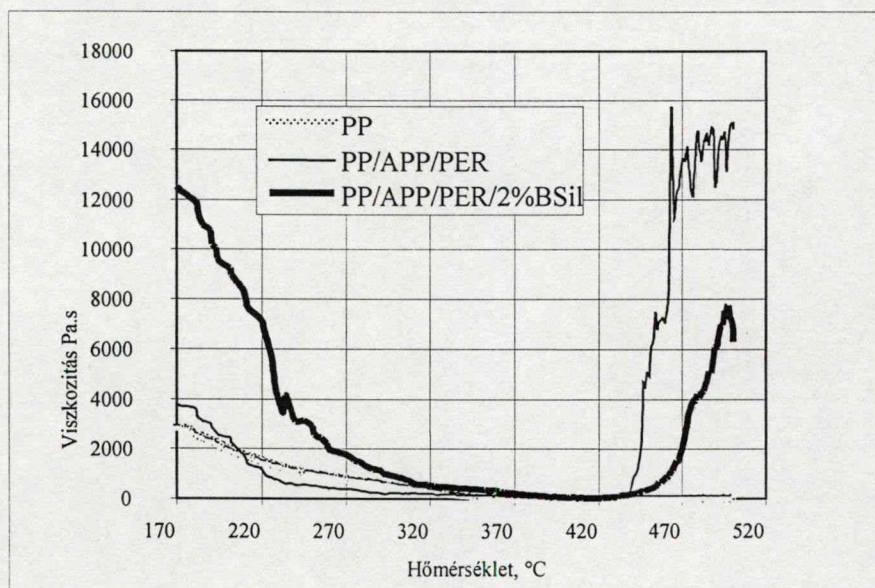
A vizsgálat legszembetűnőbb eredménye, hogy a változás mértéke a kezelés intenzitásához viszonyítva igen csekély. Ezt az is magyarázhatja, hogy a felületi szerves réteg vékonyabb, mint a Raman mikroszkóppal vizsgálható, kb. 0,5 μm -es felületi réteg. Ennek ellenőrzésére BSil-ből többfajta plazmakezeléssel és lángkezeléssel felületi réteget állítottunk elő és XPS módszerrel vizsgáltuk [42]. (Az XPS vizsgálat 2-5 nm-es felületi réteg kémiai összetételéről ad információt.) A szilícium atomok még ebben a legkülső rétegben is részben szerves, részben szerves jellegű mutattak. Ez azt jelenti, hogy a BSil még egy igen erőteljes tűzhatás esetén is megőrzi szerves polimer jellegét. A kialakuló réteg kiváló gázzáró hatását gázáteresztési vizsgálatokkal bizonyítottuk [42].

Az makromolekulás sziloxán határreteggel módosított polifoszfát alapú égésgátló rendszerben tehát egy üveg/kerámiaszerű - de részben szerves, és ezért mechanikailag ellenálló - réteggel borított szén-habos felületi fázis jön létre, amely az éghető polimert az oxigéntől és a hőtől elszigeteli.

5.5. A reológiai viselkedés szabályozásának szerepe az égésgátlásban

A reológiai módosítások szerepét az égésgátlásban az ún. “Thermal Scanning Rheometer” berendezéssel kapott eredmények alapján foglaltuk össze [35,46,47]. A berendezés a viszkozitás változását olyan széles hőmérséklettartományban vizsgálja, hogy az a polimer olvadását és az égés hőmérsékletét is magában foglalja. Néhány jellemző minta reológiai görbéje az 5.5.1. ábrán látható.

A módosítatlan PP görbéje alacsony értékről indul. Ez az alacsony érték az égés során azt okozza, hogy az anyag intenzív csöpögéssel a tűz gyors terjedését segíti elő. Ezután a viszkozitás fokozatosan csökken addig, amíg a polimer teljesen elbomlik.



5.5.1. ábra A viszkozitás változása a hőmérséklet függvényében PP, PP/APP/PER és PP/APP/PER/BSil rendszerek esetében

Az égésgátló adalékrendszert tartalmazó rendszer (PP/APP/PER) görbéje a kezdeti szakaszban alig különbözik a PP-től, magas hőmérsékleten (kb. 440°C-on) azonban egy nagyon meredek éles törésekkel tagolt görbeszakasz figyelhető meg. Ez arra utal, hogy az égésnek megfelelő hőmérsékleten egy rideg, a nyíróerő hatására töredezésre hajlamos anyag képződött. Ez a károsodás teszi lehetővé a gáz formájú melléktermékek távozását és az oxigén behatolását (az 5.4.1. ábrán is bemutatott módon), s emiatt az égés lefojtása kevésbé hatékony. A 2%-ban alkalmazott BSil segítségével kialakított elasztomer határreteg hatására mélyreható változások történtek (PP/APP/PER/BSil). A görbe kezdeti szakaszában a viszkozitás magas, azaz az anyag az égetés során nem csöpög, a minimumot követően pedig fokozatos, egyenletes és mérsékelt növekedés figyelhető meg.

A görbe kezdeti szakasza azzal magyarázható, hogy a BSil említett reakciója a poliollal enyhe térhálót eredményez, amely - megnövelve az égésgátló részecskék hidrodinamikai sugarát – mikrogél

struktúra kialakulásához vezet. Az ily módon megnövekedett viszkozitás megakadályozza a polimer csöpögését, és gátolja a láng terjedését gyújtáskor. (Ez összhangban van azzal a megfigyelésünkkel, hogy az elasztomer térhálósítása az égésgátlás javulásához vezetett ZHS-el borított fémhidroxidok esetében is.). A görbe növekvő szakaszának egyenletes lefutása az égés során visszamaradó anyag jó deformálhatóságát és gázzáró képességének megtartását jelzi (összhangban az 5.4.1. ábrán bemutatott felvétellel).

BSil elasztomer jelenlétében tehát a polimer felületén olyan védőréteg képződik, amely deformálható, a gázfejlődés okozta mechanikai hatásoknak ellenáll és az égésgátlás javulásához hozzájárul. A kapott eredmények számos analógiát mutatnak az ionsugaras, ill. plazmakezeléssel kialakított felületi rétegekkel¹¹⁻¹⁴.

A tézispont hivatkozási jegyzéke

1. Socrates G. Infrared Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts, 2nd Edition, Wiley Interscience (Publisher), New-York, 1994
2. Wagner C.D. et al., Auger and photoelectron line energy. J. Vac. Sci. Technol. **21** (4) (1982)
3. Kerkhof F.P.J., Moulijn J.A., Heeres A., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **14**, 453 (1978)
4. Gardella J.A., Ferguson S.A. Jr., Chin R.L., Appl. Spectrosc. **40**, 224 (1986)
5. Bourbigot S., Le Bras M., Siat C. In: Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, Volume 8, Lewin, M. (Editor), BCC inc.(Publisher), Stamford, 146-160 (1998)
6. Odziemkowski MO, Koziel JA, Irish DE, Pawliszyn J, Anal. Chem., **73**, 3131 2001
7. Colthup NB, Day LH, Wiberley SE, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3rd Ed., Academic Press, San Diego, 1990
8. Ya-Li L, Kroke E, Riedel R, Fasel C, Gervais C, Babonneau F, Appl. Organometal. Chem., , **15**, 820 (2001)
9. Schrader B. (Ed.), Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications, VCH, Weinheim, 1995
10. Pehrson PE, Henderson LJ, Keller TM, Surface and Interface Analysis, **24**, 145 (1996)
11. Tóth A., Bertóti I., Khotimsky V.S, Ion Bombardment Induced Modification of Polyvinyltrimethylsilane Studied By XPS.Surf. Interface Anal. **22**, 551-555 (1994)
12. Tóth A., Bertóti I., Marletta G., Ferenczy G., Mohai M., Ion Beam Induced Chemical Effects in Organosilicon Polymers. Nucl. Instrum. Methods **B 116**, 299-304 (1996)
13. Tóth A., Bertóti I., Szilágyi E., Dong H., Bell T., Juhász A., Nagy P.M. :Surface Characterisation of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene After Nitrogen Ion-Implantation. Surf. Interface Anal. **30**, 434-438 (2000)
14. Ujvári T., Tóth A., Bertóti I., Nagy P.M., Juhász A., Surface Treatment of Polyethylene by Fast Atom Beams,.Solid State Ionics **141-142**, 225-229 (2001).

6. Többrétegű határfázis kialakítása nanokompozitokban és az általánosítható elvek áttekintése

E tézispont fontosabb új eredményei:

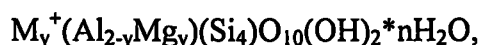
A határrétegmódosításra kidolgozott módszereket nanokompozitok kialakítására alkalmazva, nanorészecskékkel kombinált felhabosodó égésgátló adalékrendszert állítottunk elő. Ezzel bővítettük az égésgátlás hatásmechanizmusáról korábban kialakított ismereteket és tovább javítottuk az égésgátló adalékrendszer hatását. A kompozitok és égésgátló rendszerek módosítása terén tett megállapításainkat összegezve, az általánosítható elveket a polimer mátrixú diszperz rendszerek szélesebb körére alkalmazható formában is megfogalmaztuk.

A kompozitok és égésgátló rendszerek területén tapasztalt problémák és módosítási lehetőségek a nanokompozitok területén összetettebb formában merülnek fel. A nanokompozitok széleskörű alkalmazása az égésgátlásra is kiterjed, így a korábbi kutatómunkában szerzett valamennyi tapasztalat jól hasznosítható a nanokompozitok kutatása során is. Mivel a kidolgozott módosítási elvek ebben az anyagrendszerben tükröződnek legösszetettebb módon, a nanokompozitok tárgyalását követően összegeztük az általánosítható és a polimer diszperz rendszerek egyéb területein is alkalmazható törvényszerűségeket.

6.1. Nanokompozitok komplex határrétegmódosításának szerepe az égésgátlásban

A korábbi részekben vázolt módosítási módszerek többségének szerepe van a nanokompozitok technológiájában. Ennek vizsgálata azért jelentős számunkra, mert a bentonit agyagásványok speciális módon előkészített montmorillonit frakciójának utóbbi időben ismerték fel égéscsökkentő hatását. Hatásmechanizmusa még távolról sem tekinthető tisztázottnak, s feltételeztük, hogy a polimer mátrixú diszperz rendszerek előállítása és az égésgátlás vizsgálata során felismert és alkalmazott elvek közelebb visznek ennek megértéséhez. Mielőtt ezzel kapcsolatos eredményeinket ismertetnénk, röviden áttekintjük az előzményeket.

Az alumínium-szilikát alapú montmorillonit¹, amelynek elméleti molekulaképlete a következő:



a legismertebb nano-töltőanyag. Előállításában a kationos *tenzideknek* van meghatározó jelentőségük. A néhány tíz nanométer vastagságú és néhány mikrométer szélességű agyaglemezeket ezek segítségével választják el egymástól s teszik jól diszpergálhatóvá szerves (pl. polimer) közegben². A tenzides felületkezelés ugyanis - mint láttuk - csökkenti a részecske-részecske közötti kölcsönhatást, így az egyes lemezek olymértékben eltávolíthatók egymástól, hogy a szerves molekulák (pl. monomerek és makromolekulák is) behatolhatnak közéjük. Az ily módon kialakítható diszperz

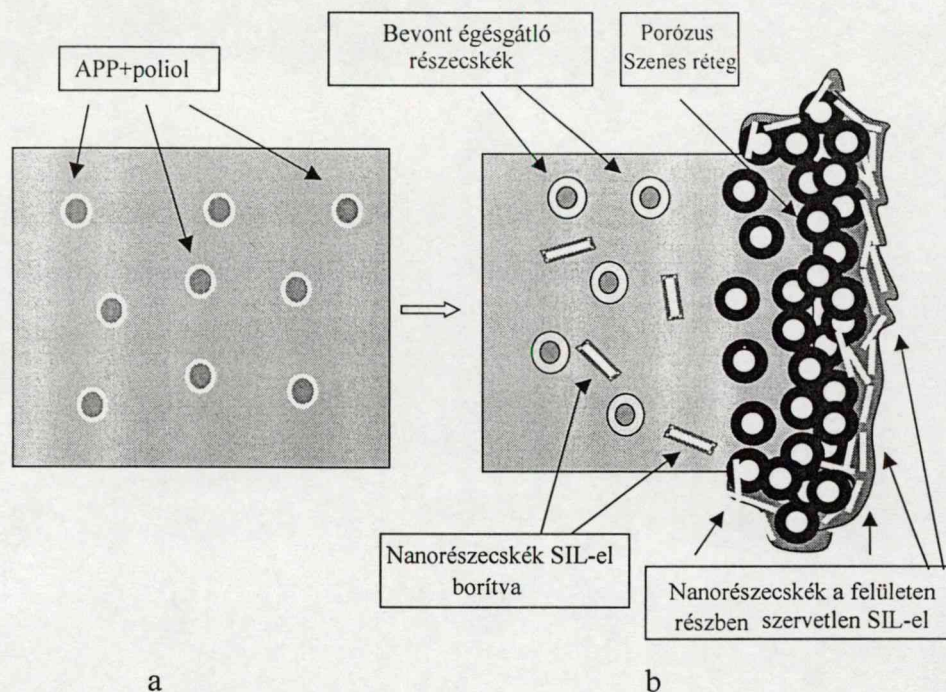
rendszerek speciális kolloidikai jellemzői adják meg az alapját a polimerekben történő előnyös alkalmazásuknak³. A vastagságukat tekintve nanoméretű agyagrészecskéket viszonylag kis mennyiségben (2-5%) adagolva a polimerhez – a részecskék extrém nagy felület/vastagság méretarányának köszönhetően – javulnak a szerkezeti, mechanikai, éghetőséget csökkentő, termikus és gázzáró tulajdonságok^{4,5}.

A nanokompozitoknak két formáját különböztetik meg: delaminált (rétegekre szétválasztott) és az interkalált (rétegek közé behatolt polimer) formájú nanokompozitot. Organofil agyagásványt elasztomerek (pl. gumi) szerkezeti erősítésére 1947-ben⁶, műanyag-adalékként 1984-ben^{7,8} javasolták. A nanokompozitok gyakran megnövekedett termikus stabilitást mutatnak^{9,10}, ami fontos tulajdonság a magas hőmérsékletű alkalmazásoknál és az éghetőség csökkentésénél¹¹⁻¹³. Az égésgátlás során a kompozit készítésekor elválasztott lemezkék a feltételezett mechanizmus szerint összezáródnak. A felületen így kialakulhat egy olyan réteg, ami – a BSil hatásánál ismertetett módon - gátolja az anyagtranszportot (az oxigén bejutását és az éghető bomlástermékek kijutását).

Mivel a polimer-agyagásvány nanokompozitokat más égésgátlókkal (pl. felhabosodó adalékkal) kombinálva már sikeresen alkalmazták¹⁴, célszerűnek látszott az általunk kifejlesztett adalékrendszer és az agyagásványok kombinációját is vizsgálni.

Különös fontosságot ad a tervezett kombinációnak az a megfigyelés, hogy kedvező eredményeket eddig csupán vízszintesen elhelyezett próbatesteken végzett éghetőségi vizsgálatokról publikáltak. Abban az esetben viszont, ha a függőlegesen elhelyezett minták gyújtásakor a felületet lezáró lemezkék (a gravitáció hatására) elcsúsznak egymáson, az égésgátló hatás teljesen megszűnik. Ezzel szemben megfigyeltük, hogy a makromolekulás határréteg-módosítási elv és a nanokompozitok kombinálásával, a legszigorúbb, önkioltó (V0) égésgátlási fokozatot a függőleges gyújtást előíró szabvány szerint is elérhetővé lehet tenni.

Egy olyan modellt alakítottunk ki, amellyel a javulás szerkezeti hátterére vonatkozó elképzelésünk magyarázható (6.1.1. ábra). Eszerint a sziloxán típusú elasztomer határréteggel borított nanorészecskék a tűz esetén feldúsulnak a felületen, és vázként szolgálnak a védőréteg kialakulásakor. A szilikon határréteg viszont a lemezek között ragasztóként hatva, megakadályozza elcsúszásukat. A tűz csöpögéssel történő terjedését pedig a megváltozott szerkezet feltételezhetően a reológiai jellemzők módosítása által csökkenti. Bár a feltételezett mechanizmus bizonyítását és az anyagrendszer továbbfejlesztését szolgáló munkáink még folyamatban vannak, a mechanizmus egyes elemeit már bizonyítottuk.

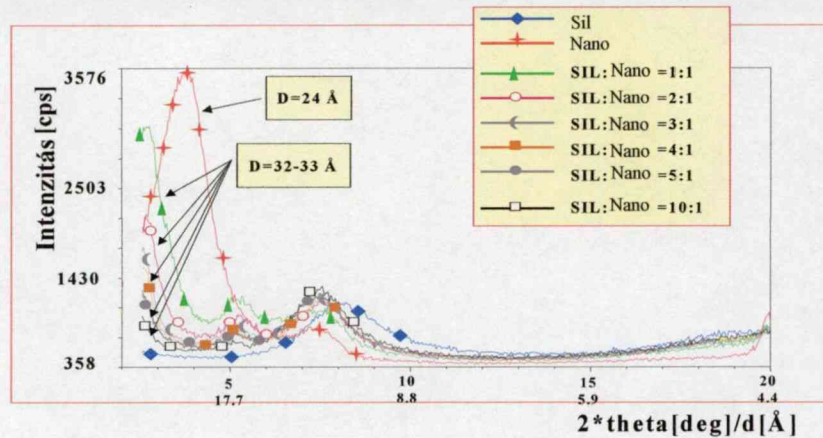


6.1.1. ábra Felhabosodó adalékrendszerrel égésgátló PP hatásmechanizmusának vázlatos módosítás nélkül (a) és szilikon réteggel (SIL) borított nanorészecskékkel (b)

Ahhoz, hogy szilikonnal bevont nanorészecskéket hozzunk létre szilikon makromolekuláknak kell behatolniuk az agyagásvány nanorétegei közé és el kell azokat választani egymástól¹⁵. Ennek megvalósítására oldószeres módszert alkalmaztunk. A szilikont toluolban oldottuk és a különböző arányokban adagolt organofilizált agyagásványt ebben diszpergáltuk. A keveréket az oldószer eltávolítása után felhabosodó égésgátló-PP összetételhez adagoltuk.

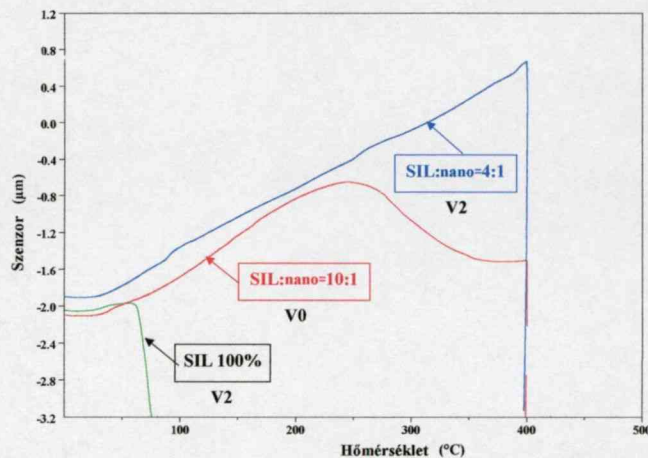
A szilikon-agyagásvány kölcsönhatást WAXS, μ -TA, SAXS és TG berendezésekkel vizsgáltuk [9,38,48,49]. A WAXS vizsgálatok szilikon/agyagásvány keverékeken széles összetétel-tartományban történtek. A vizsgált agyagásvány (Cloisite 20A, organofilizált Na-montmorillonit, a Southern Clay Products terméke) két Bragg reflexiós csúcsot tartalmaz az 6.1.2. ábra szerint. Az egyik (intenzív) 24 Å, a másik (szatellit) 12 Å átlagos periodikus távolságnak felel meg. Szilikon adalék jelenlétében az intenzív csúcs a kisebb szórési tartomány irányába tolódik el, jelezve a megnövekedett rétegtávolságot az agyagásvány lemezek között. Ez a növekedés a szilikon behatolását bizonyítja a rétegek közé. Megfigyelhető az eltolódás mértékének növekedése is a polimer rész növekvő koncentrációjának hatására. A nagyszögű röntgen (WAXS) berendezés azonban nem alkalmas a pontos rétegtávolság meghatározására, csupán annyit lehet megállapítani, hogy az a módosítás után nagyobb, mint 32 Å. A valós értékek általában a berendezés detektálási határa alá esnek, ezért ezzel a módszerrel nem sikerült egzakt különbségeket megállapítani a

koncentráció függvényében. A koncentráció ugyanakkor hatással van az égésgátlási eredményekre: az égésgátlás optimumát a szilikon/agyagásvány=10:1 arány alkalmazása esetén lehetett megfigyelni.



6.1.2. ábra Szilikon (SIL)/agyagásvány (Nano) keverékek nagyszögű röntgendiffrakciós eredményei

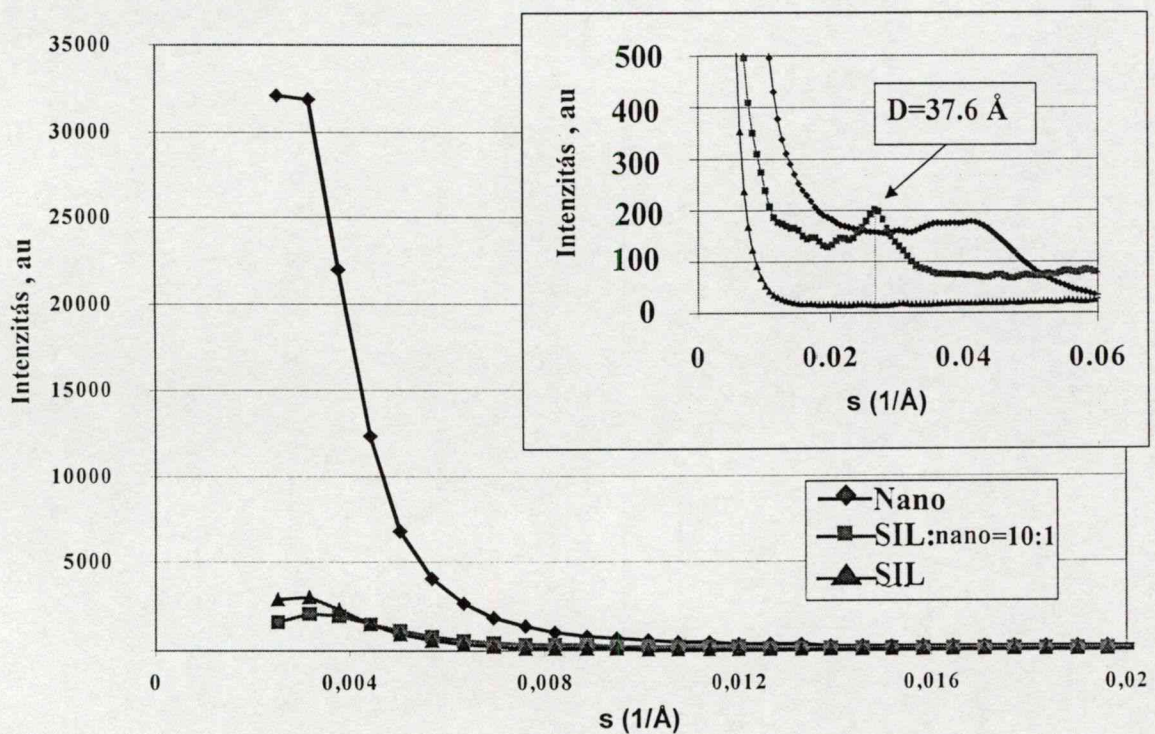
A koncentrációfüggés értelmezésére mikro-termoanalitikai (μ -TA) vizsgálatokat végeztünk, amely során a minta fizikai állapotának változását egy tűszerű érzékelő elmozdulása jelzi a hőmérséklet függvényében. Amíg csak hőtágulás lép fel, addig a felületre helyezett érzékelő felfelé mozog. Azon a hőmérsékleten viszont, amelyen a vizsgált pontban az anyag keménysége lecsökken, az érzékelő behatol az anyagba, tehát lefelé mozdul el. Ez a módszer tehát lehetővé teszi a határréteg kialakítására használt polimerek lokális lágyulási tartományának meghatározását (a görbe éles letörése a polimer lágyulási hőmérsékletét jelzi). A mikro-termikus analízis eredményei az 6.1.3. ábrán láthatók. A görbék mellett az adott összetételű adalékkal elérhető égésgátlási fokozatot is feltüntettük (V2= nem önkioltó, csepeg, V0=függőleges helyzetű minta is önkioltó, nem csepeg).



6.1.3. ábra A μ -TA berendezés szenzorának elmozdulása a hőmérsékletemelkedés hatására, szilikon/agyagásvány (SIL:nano) keverék felületén

Az ábrán látható, hogy a szilikon fázis lágyulási hőmérséklete az agyagásvány bevitele hatására megnövekszik, mert a diszpergált lemezek nagy fajlagos felületén a polysziloxán makromolekulák nagy része immobilizálódik (azaz szegmenseinek hőmozgása korlátozottá válik). Ez a hőmérséklet 4:1 aránynál igen magas (kb. 400°C), a szilikon/agyagásvány=10:1 arányú keverék alkalmazása esetén viszont a lágyulási hőmérséklet megközelítően a PP mátrix olvadási hőmérsékletével esik egybe. Ez az arány ad tehát lehetőséget arra, hogy a szilikonnal borított lemezek a PP olvadékában a keverés során diszpergálódjanak. Ugyanez az összetétel biztosította a legkedvezőbb (V0) égésgátlási fokozatot is. Az a tény, hogy éppen ez az összetétel adja a legjobb égésgátlási eredményt, azt mutatja, hogy a nanorészecskék diszperzitási fokának javulása az égésgátlást kedvezően befolyásolja. Nagyobb agyagásvány arány esetén viszont a szilikonréteg magas lágyuláspontja miatt a lemezek egymáshoz tapadva aggregátumokat képeznek a PP mátrixba történő bekeverés során, s ez utóbbi formában a nanorészecskék a polimer csepegését a bizonyított interkalálódott szerkezet ellenére sem akadályozzák meg.

A legjobbnak talált szilikon/agyagásvány=10:1 arány esetében a rétegek egzakt távolságának meghatározására kisszögű röntgendiffrakciós (SAXS) vizsgálatot is végeztünk. Az intenzitást a távolság reciprokának függvényében az 6.1.4. ábrán ábrázoltuk (az ábrába beszúrt függvény a $0.02-0.06 \text{ 1/Å}$ tartományt mutatja).

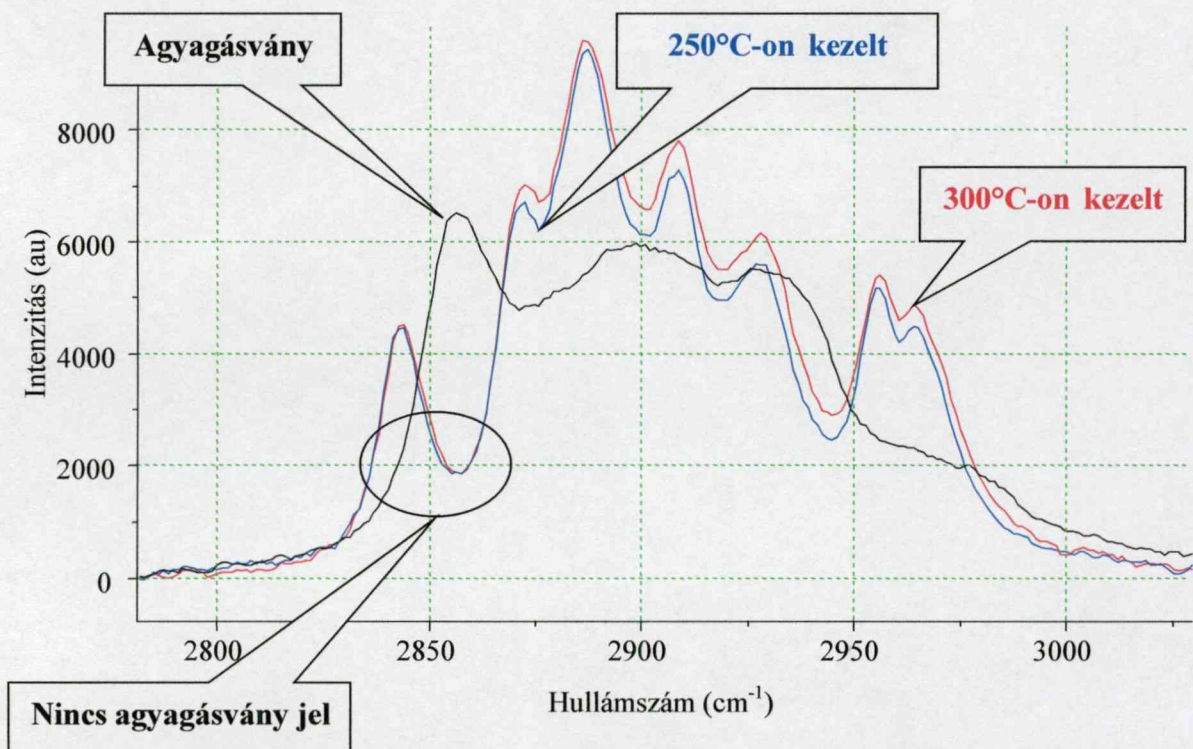


6.1.4. ábra SIL, agyagásvány és SIL/agyagásvány=10:1 keverék kisszögű röntgendiffrakciós vizsgálatainak eredményei

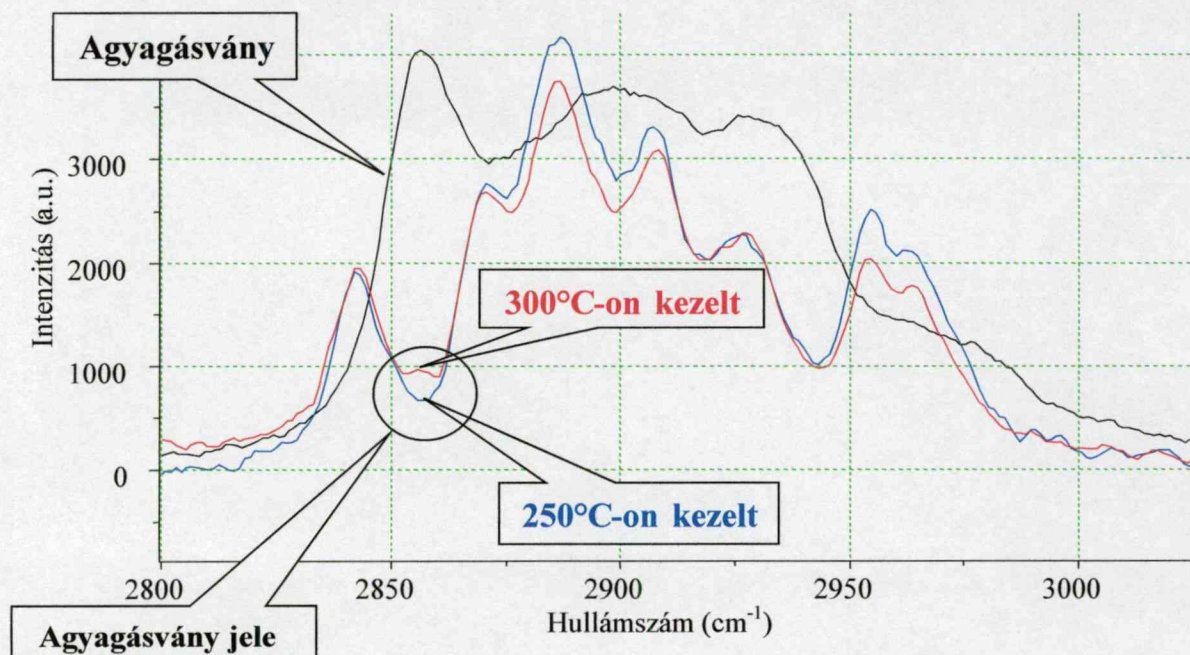
A legnagyobb szórásértéket az agyagásvány mutatja. A keverék szórásértéke nem a mátrix és az agyagásvány közé esik, amint az a keverékszabály alapján várható lenne, hanem a SIL görbével csaknem egybeesik az interkalációs kölcsönhatás következtében. A rétegszerkezet legnagyobb mértékű változása a 0.02-0.06 $1/\text{Å}$ tartományban figyelhető meg. A rétegvastagság a vizsgálat szerint 37.6 Å a szilikon/agyagásvány=10:1 arányú keverék esetében.

A nanorészecskéket, szilikont és APP-t is tartalmazó modell rendszerek TG/DTG vizsgálata során a komponensek között, a tűzhatás hőmérsékletén fellépő kölcsönhatás következményeként a bomlás jellemző hőmérsékleteinek magasabbra tolódását, a bomlás sebességének csökkenését, és a DTG görbe lefutásának jellegzetes megváltozását tapasztaltuk. Reológiai vizsgálatok során azt tapasztaltuk, hogy 1% agyagásvány bevitele az égésgátló polimerbe olyan mértékű viszkozitásnövekedést eredményez, mint 30% felhabosodó égésgátló adalékrendszer. Ez – mint korábban láttuk – az égésgátlásra kedvező hatással van [29].

A 6.1.1. ábrán vázolt, feltételezett hatásmechanizmus lényeges eleme - a nanorészecskék feldúsulása a felületen - szintén bizonyításra szorult. Ennek érdekében különböző módon hőkezelt mintákon XPS és Raman mikroszkópos vizsgálatokat végeztünk [49]. Mindkét vizsgálat azt mutatta, hogy a BSil tartalmú minták esetében a nanorészecskék egyértelmű feldúsulása figyelhető meg a felületen a hőkezelés hatására.



6.1.5. ábra BSil-t nem tartalmazó nanokompozit felületének Raman spektruma hőkezelés után



6.1.6. ábra BSil tartalmú nanokompozit felületének Raman spektruma hőkezelés után

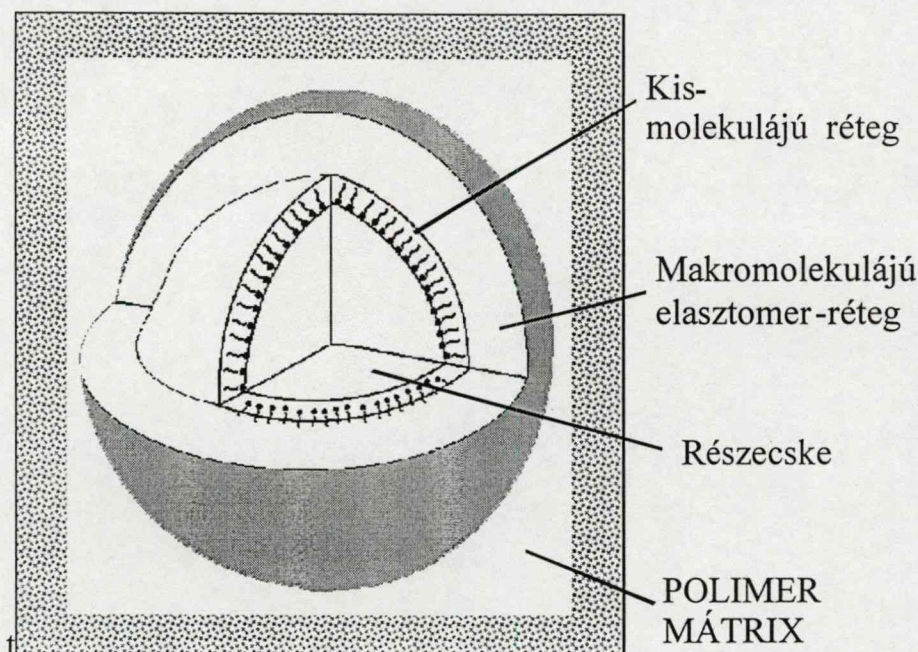
Ezt szemléltetik a 6.1.5. és 6.1.6. ábrákon bemutatott Raman spektrumok, amelyeken az 1% agyagásvány tartalmú minták 0,5 μm vastagságú felületi rétegéről készült spektruma mellett összehasonlításként a tiszta agyagásvány spektrumát is feltüntettük. Megfigyelhető, hogy a BSil tartalmú minta esetében a 300°C-os hőkezelés hatására az agyagásvány jele a felületi spektrumban jól azonosítható módon megjelent.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy tenzid és szilikon elasztomer határréteggel körülvett, interkalált szerkezetű, nanorészecskék megfelelő összetétel esetén alkalmasak arra, hogy az APP-vel együtt, egy ellenálló, részlegesen szervesetlen, szívós felületi réteggel védjék az alatta levő polimert a tűzhatástól, elkerülve ezáltal a csepegést még függőleges pozícióban történő gyújtás esetén is (amit korábban nem sikerült elérni). Ehhez az szükséges, hogy a részecskék hatékony diszpergálása a polimer mátrixban, majd pedig feldúsulásuk a láng hatására a felületen megvalósuljon. Az égésgátlást tehát a polimerben végbemenő anyagtranszport, a felületi réteg szerkezete és a reológia ez esetben is befolyásolja, amelyek szabályozására hatékony módszer a határréteg célirányos módosítása.

6.2. Az általánosítható tapasztalatok áttekintése

Az eddigiekben tárgyalt eredmények közül számos megfigyelés szélesebb területen is általánosítható elvként alkalmazható elérő típusú polimer mátrixú diszperz rendszerek kialakításakor [50]. Ezek közül néhány fontosabb elemet emelhetünk ki a következőkben:

A kis- és makromolekulából kialakított **többrétegű határfelületi fázis** előnyeit már e munka előzményét képező kandidátusi disszertáció is tárgyalta, amely - Bertalan és munkatársai munkáiból, és alapszabadjából¹⁶ kiindulva – ásványi töltőanyagot tartalmazó polimer rendszerekre vonatkozott^{17,18}. Ennek általános modellje a 6.2.1. ábrán látható, ahol egy részecske formájú töltőanyagot felületaktív jellegű kismolekulás határréteg és elasztomer jellegű polimer határréteg vesz körül, amelyek elősegítik a jobb beágyazódást a polimer mátrixba^{19,20}. Ez a módosítás lényegében a Buzágh féle kontinuitási elvet alkalmazza polimer kompozitokra.



6.1.1. ábra A polimerbe ágyazott részecske körül kialakított többszörös határfelületi réteg

Ismereteink a töltött és erősített polimer rendszerek határfelületi rétegeiről később újabb elemekkel bővültek: Egyrészt számos alapvető közlemény született a vonatkozó területen²¹, több esetben egzakt matematikai összefüggéseket is eredményezve²², másrészt kutatócsoportunk vizsgálta, hogy a javasolt modell alkalmazható-e más típusú összetett polimer rendszerekben felmerülő fázis-határrétegekkel összefüggő problémák megoldására is [50,51]. Ebben a témakörben több disszertáció is született²³⁻²⁵. A többrétegű határfázis kialakítása - bár módosított formában - előnyösnek mutatkozott számos területen, pl. a fém hidroxid, valamint felhabosodó típusú égésgátlók és egyes szálerősítésű rendszerek esetében is [52,53,56-58]. Az egyes rétegek hatásait külön-külön is érdemes áttekinteni.

A **tenzidek** alkalmazásának bevezetése – tanszékünk korábbi munkái során - a hagyományos töltött rendszerek, kompozitok kismolekulájú határfelületi adalékaként, alapozta meg a **reaktív tenzidek** kifejlesztését, amelyekkel különböző típusú összetett polimer rendszerekben

- a fázisok kapcsolódási felületének nagysága,
- a nedvesedés,
- az adhézió,
- az adalékok adszorpciója
- a reológiai viselkedés

kedvező irányba befolyásolható.

A *fázis-határfelületek nagyságát* a fázisok mennyiségén és a felület geometriáján túlmenően az eloszlítás mértéke is befolyásolja, amit javítani lehet tenzidek (pl. reaktív tenzidek) alkalmazásával. Ezek csökkentik a részecske-részecske közötti kölcsönhatást, segítik a polimer behatolását a részecskék közé, s ezáltal a diszperzitásfokot, homogenitást javítják (lásd a 2.3. és 2.6. pontokban).

A *nedvesedés* mértéke, ill. kinetikája meghatározza azt az effektív felületet, amelyen a tapadás a fázisok között a stabil fázisszerkezet kialakulása során megvalósul. A termodinamikai egyensúly csak akkor valósul meg a fázisok között, ha azt a reológiai viszonyok (nyíróerő, viszkozitás, időtartam) lehetővé teszik²⁶. A tenzidek a keverés során rendelkezésre álló rövid idő alatt eljutnak a határfelületekre, s ott a diszperz fázis nedvesítését a polimer ömledékkal elősegítik (lásd a 2.1.-2.3. pontokban).

Az *adhéziós kölcsönhatás energiáját* elsősorban a határrétegben létrejövő kovalens, ill. sav-bázis, kötések növelik meg. A reaktív tenzidek nemcsak a fázishatárréteg poláris oldalával lépnek (legtöbbször Broensted, ill. Lewis sav-bázis típusú) kölcsönhatásba, hanem – az adhézió gyenge helyén – az apoláris polimer oldalon is gyökös addíciós reakcióba lépnek (lásd a 2.3.-2.4. pontokban).

Az *adalékok adszorpciója* a diszperz fázis felületén reaktív tenzidekkel megakadályozható, mivel utóbbiak kapcsolódása a határfelületen gyorsan és maradandóan valósul meg. Adszorpcióra hajlamos stabilizátorok aktivitása ezáltal a többfázisú diszperz rendszerekben is fenntartható (lásd a 2.5. pontban).

A *reológiai viselkedés* szabályozása lehetővé teszi a diszperz fázist nagy koncentrációban tartalmazó polimer mátrixú rendszerek előállítását és feldolgozását, s homogén diszperzió előállítása után a viszkozitás növelése is megvalósítható reaktív tenzidek segítségével. Fém-hidroxid típusú égésgátlók hatékonyságának növelése ezáltal oldható meg (lásd a 2.6. pontban).

A **elasztomerek** alkalmazása szintén korábbi munkáinkon alapult, s hatásának ismerete azóta számos újabb elemmel bővült. Az égésgátlás területén, pl. olyan **aktív elasztomerek** alkalmazása bizonyult előnyösnek, amelyek az égésgátlási folyamatban is részt vesznek. Megfelelően kialakított elasztomer határréteggel

- a határfelületi fázis vastagságának növelése,
- egyes transzport folyamatok szabályozása,
- felületi réteg kialakítása, és
- a reológiai jellemzők befolyásolása

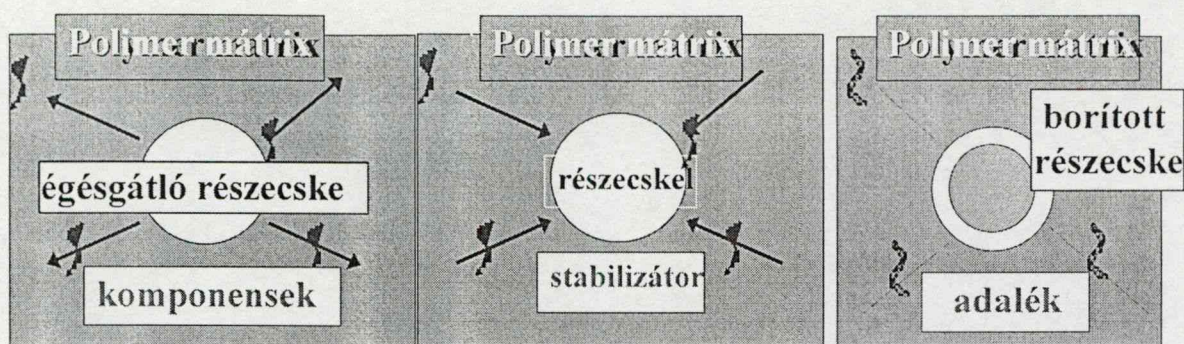
valósítható meg.

A **határfelületi fázis vastagságának növelése** szerves-polimer és polimer-polimer határfelületek esetében egyaránt előnyös. A deformációra képes, nagyobb vastagságú határréteg a helyi feszültségcsúcsok kialakulásának, s a fázisok elválásának valószínűségét csökkenti, így a mechanikai tulajdonságok javulását eredményezi²⁷. Polimer-polimer határfelületek esetében a határréteg vastagságának növekedése a makromolekulák összeférhetőségének javulását jelzi. Ez a két fázis egymásba hatolásának a következménye. Elasztomerek típusának helyes megválasztásával a fázisok között kialakított elasztomer határréteg vastagsága az egyes alkalmazási célok optimuma irányába szabályozható [26]. A polimer fázissal kompatibilis elasztomer esetében a makromolekulák egymásba hatolása következtében az átmeneti réteg vastagsága tovább növekszik. Szemikristályos polimer mátrix esetében elasztomer határréteggel befolyásolható a diszperz fázis által kiváltott göcképződés mértéke, amely a mechanikai tulajdonságokat is befolyásolja. A módosítás a mechanikai tulajdonságok (pl. merevség-szívósság viszony javítása, szakadó nyúlás növelése) javításán túlmenően az égésgátlás hatékonyságának fokozását is lehetővé teszi (lásd a 3. és 5. tézispontokban).

A **transzport folyamatok** polimer rendszerekben lehetnek károsak - ilyen esetekben korlátozásuk szükséges -, vagy éppen előnyösek, amelyeket célszerű erősíteni.

Az előbbire vonatkozó két jellemző eset sematikus ábrázolása a 6.2.2. ábrán látható. Az egyik, az égésgátló adalékkomponensek vízerzékenysége következtében, alacsony hőmérsékleten végbemenő migráció a polimer termékek felületére - ami feldolgozási és esztétikai problémákat okoz (lásd a 6.2.2.a. ábrán) - a másik, a stabilizátorok adszorpciója a pigmentek, vagy töltőanyagok felületén - ami védőhatásukat erősen csökkenti (lásd a 6.2.2.b. ábrán).





a) égésgátló adalék migrációja a felületre

b) stabilizátor adszorpciója

c) szabályozott transzportfolyamat

6.2.2.ábra Polimer rendszerek jellemző transzport folyamatai és azok szabályozása határrétegmódosítással

Mindkét irányú transzportfolyamatot a 6.2.2.c. ábrán látható módon, a fázishatárréteg módosításával lehet szabályozni. Az égésgátlók alacsony hőmérsékleten végbemenő migrációját a vízérzékenység - reaktív kismolekulájú és elasztomer adalékok együttes alkalmazásával történő – megszüntetésével akadályoztuk meg. A stabilizátor transzportja a diszpergált fázis felülete irányába reaktív tenziddel önmagában is jelentősen csökkenthető volt, s ez a hatás elasztomer határréteggel tovább fokozható (lásd a 4.3. és 2.5. pontokban).

Előnyös transzportfolyamat pl. az égésgátló hatású adalékok feldúsulása a felületen a tűzhatás hőmérsékletén. A magas hőmérsékleten intenzív migrációra hajlamos elasztomer saját molekulái mellett az általa beágyazott adalékokat is a felületre juttatja (lásd az 5.3. pontban).

Felületi réteg kialakításában a felületre irányuló transzportfolyamat elősegítésén túlmenően az elasztomer határréteg oly módon is részt vehet, hogy makromolekulái plazma, vagy lángkezelés hatására - a bezárt adalékrészecskékkal együtt - részben, vagy egészen szervesen felületi réteggé alakulnak. Az ilyen réteg gázzáró hatása - mintegy lefojtva az égést - az égésgátlást fokozza (lásd az 5.4. pontban).

A **reológiai jellemzők** az elasztomer határréteg által megnövelt effektív hidrodinamikai sugár, a makromolekulák közötti reverzibilis és nem reverzibilis keresztkötések következtében jelentősen módosulhatnak. Ezek segítségével a polimer mátrixú diszperz rendszer reológiája kívánt irányba befolyásolható (lásd az 5.5. pontban).

A **nanokompozitok** területén az eddig ismert rendszereket továbbfejlesztve, a **többrétegű határfázis koncepció** előnyösen alkalmazható. Az agyagásvány organofilizálására használt tenzid határréteg csökkenti a lemezek között fellépő részecske-részecske kölcsönhatást és a polimer behatolását a részecskék közé segíti. A polimer ezáltal *nedvesíti az egyedi nanolemezek felületét*, jó *diszperzításfokot* biztosítva. Ezáltal a polimer és az agyagásvány *határfelület nagysága* olymértékben növekszik meg, hogy az a tulajdonságok mélyreható változását eredményezi. Elasztomer alkalmazásával a *határfelületi fázis vastagsága* befolyásolható. Az elasztomer határrétegen belül a

részecskék által immobilizált - azaz korlátozott szegmensmozgású makromolekulákból álló - réteget is figyelembe kell venni, mert ez az elasztomer lágyulási hőmérsékletét, és ezáltal diszpergálhatóságát a polimer mátrixban alapvetően befolyásolja. A *nanolemezek transzportja az anyag felületére*, és ott stabil gázzáró *felületi réteg kialakulása* a tűzhatás hőmérsékletén szilikon elasztomer határréteg alkalmazásával segíthető elő. A nanodiszperz rendszer és felhabosodó égésgátló adalékok szinergetikus kölcsönhatása következtében a termikus stabilitás és az égésgátlás hatásosságának növekedése tapasztalható, amiben a *nanolemezek segítségével elért reológiai változásoknak* (pl. csepegési hajlam csökkenése) van fontos szerepe.

A tézispont hivatkozási jegyzéke

1. Lehoczky L., Nanokompozitok II., Műanyag és Gumi 37(10), 337-339 (2000)
2. Dékány I., Haraszti T., Colloids and Surfaces A 123 391 (1997)
3. Kotov N., Haraszti T., Turi L., Zavala G., Geer R., Dékány I., Fendler J., Am. Chem. Soc. 119 (29) 6821 (1997)
4. Modern Plastics International 28(2) (1998)
5. Plastics Technology 45(6) (1999)
6. Amerikai szabadalom, US 2,531,396 (1947)
7. Amerikai szabadalom, US 4,889,885 (1989)
8. Amerikai szabadalom, US 4,810,734 (1989)
9. Burnside S. D. and Giannelis E. P., Chem. Mater 7, 1597 (1995)
10. Lee J., Takakoshi T., Giannelis E., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 457, 513 (1997)
11. Gilman J. W., Kashiwagi T., Lichtenhan J. D., SAMPE Journal 33(4), 40 (1997)
12. Gilman J., Kashiwagi T., Lomakin S., Giannelis E., Manias E., Lichtenhan J., Jones P. in Fire Retardancy of Polymers: the Use of Intumescence, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 203-221 (1998)
13. Inone H., Hosokawa T., Japan Patent, JP 10 81,510 (98 81,510) (1998)
14. Bourbigot S., Le Bras M., Dabrowski F., Gilman J., Kashiwagi, T., Fire Mater. 24(4), 201-208 (2000)
15. Dékány I., Haraszti T., Colloids and Surfaces A 123 (1), 59-66 (1997)
16. Rusznák I., Bertalan Gy., Trézl L., Huszár I., Székely G., Serfőző I., Molnár I. Magyar Szabadalom 167063 (1975)
17. Marosi Gy., Adalékok hatása töltött polipropilén rendszerekre, Kandidátusi értekezés, Budapest (1989)
18. Bertalan Gy., Rusznák I., Trézl L., Horváth V., Marosi Gy., Anna P. Verstärkte Plaste 80, Proceeding p.T5/1. Kammer der Technik, Drezda 1980
19. Rusznák I., Bertalan Gy., Anna P., Marosi Gy., Molnár I. Plaste u. Kautsch. 32, 254 258 (1985)
20. Marosi Gy., Bertalan Gy. Rusznák I., Anna P. Colloids and Surfaces 23 (3) 185 (1986)
21. Pukánszky B., Fekete E., Adhesion and Surface Modification in Mineral Fillers in Thermoplastics Raw Materials and Processing. ed. Jancar J., Adv. Polym. Sci. 139, 109-153 (1999)
22. Pukánszky B., in Polypropylene: Structure, Blends and Composites, ed. Karger-Kocsis, J., Chapman and Hall, London, 3, 1-70 (1995)
23. Lágner R, Reaktív határfelületi adalékok előállítása, és alkalmazása poliolefin rendszerekben Műszaki Doktori Disszertáció, Budapest 1996
24. Balogh I., Poliolefinek halogénmentes égésgátlása. PhD Disszertáció, Budapest (1996)
25. Maatoug M.A. Influence of Additives on the Stability of Polyolefin Compounds PhD Disszertáció, Budapest
26. Rätzsch M., Jacobsch H-J., Freitag K-H., Adv. Colloid Interface Sci. 31, 225-320 (1990)
27. Arridge R.G.C., Polym Eng. Sci. 15 (10), 757 (1975)

IV. AZ EREDMÉNYEK GYAKORLATI ALKALMAZÁSA, INNOVÁCIÓ

A tézisekben vázolt felismerések ipari kutatás-fejlesztési programokat iniciáltak, amelyek eredményeként új termékek, ill. termékcsaládok kifejlesztése és gyártásuk optimalizálása valósult meg hazai és külföldi cégeknél (pl. Sanofi Rt., Ajka Alumínium Rt. TVK Rt., Zoltek Rt., Pemü Rt., Rati Kft., Ikarusbus Rt., Material Kft., Clariant Co., Furukawa Electric Co., Fehaplast Kft. stb.). Ezeket összefoglalóan a IV.1. táblázat tartalmazza:

IV.1. táblázat Az eredmények alkalmazási területei

Terület	Ipari fejlesztések, eredmények	Ipari partner	Ref.
Alapanyagok, szintézisek	Fém hidroxid égésgátlók fejlesztése	Ajka Alumínium Rt.	21
	Felhabosodó égésgátló adalékrendszer fejlesztése	Clariant Co.	36,43
	Felületmódosító polimerrendszer kifejlesztése	Material Kft.	61
	Szintézismódszerek és folyamatirányító programok, kidolgozása intermedierekre	Sanofi Rt.	1,53, 54
	Égésgátló adalékok epoxigyantákhoz	P+M Kft.	11-13
Kompozitok	Égésgátolt poliolefin termékcsalád kifejlesztése	TVK Rt.	56,58
	Bazaltszállal erősített poliolefin termékek fejlesztése	Pemü Rt.	65
Gépjárműipar	Égésgátolt autóbusz alkatrészek, vonatülések alapanyagának kifejlesztése	Rati Kft, Ikarusbus Rt., Rába Mór Kft.	56,60
	Zajcsökkentő lemezek	Pemü Rt.	60
	Merev és egyben ütésálló alkatrészek	TVK Rt.–Suzuki	56
Villamosipar	Térhálósítást nem igénylő kábelbevonat kidolgozása	Furukawa Co.	21
	Fröccsöntött elektromos alkatrészek, kapcsolószekrények égésgátolt poliolefinekből	Berva Kft. Pemü Rt	60
Szál-rostipar	Szervetlen adalékreszecskékkel erősített polimer szálak	Tizatextil Kft.	64,57
	Szálképző polimerek és többkomponensű rendszereik termoanalitikai vizsgálata		59
	Szálak anyagában történő tartós égésgátlásának fejlesztése	Zoltek Rt.	56
	Adalékolt műszaki hálók UV stabilizálása		23,24
Környezetvédelem	Nagy olajadszorpciós képességű fibrillált fóliaszálak kifejlesztése olajszennyeződések folytonos eltávolítására	Innovatex Kft.	18,57
	Egymással nem összeférhető polimerek (pl. PP és PA) együttes újrafeldolgozásának megoldása	Fehaplast Kft.	5,20, 22
Csomagolás-technika	Oxigén áteresztőképesség csökkentése felületi réteggel	-	42
	Megnövelt szilárdságú zsinegek, pántolószalagok és flexibilis konténerek	TVK Rt., Tizatextil Kft.	65,67
	Többrétegű fóliák Raman mikroszkópos vizsgálata és fejlesztése	Richter Gedeon Rt.	63,64
Gyógyszer-technológia	Gyógyszerkészítmények összetételének és szerkezetének vizsgálata Raman mikroszkóppal és egyéb módszerekkel		62

Annak illusztrálására, hogy a határrétegmódosítás felismert törvényszerűségei és módszerei bizonyos technológiai feladatok megoldását valóban széles területen segítik, a táblázatban felsoroltak közül néhány témakört részletesebben is ismertetünk.

A *halogénmentes égésgátlás* területén elért eredményeink hasznosítása egy Európai Unió program keretében történt [61]. A projekt célja, hogy a tömegközlekedés biztonságát olyan csökkentett éghetőségű polimer rendszerek kifejlesztésével fokozza, amelyekből tűz esetén éghető ill. mérgező gázok nem fejlődnek. A feladat megoldására létrejött nemzetközi konzorcium korábbi eredményeink alapján csoportunkat kérte fel a munka koordinálására. Számos technológiai és szervezési feladat megoldása eredményeként nagyszámú autóbusz alkatrész, vonatülések, égésgátolt zajcsökkentő lemezek és égésgátolt szálanyagok, szálerősítésű kompozitok kerültek kidolgozásra. Az eredmények a londoni találmányi kiállításon és a hannoveri vásáron is bemutatásra kerültek.

Műszaki hálók UV stabilitása területén sikerült meghatározni a pigmenteket ill. töltőanyagot tartalmazó Netlon típusú hálók és rácsok vizsgálati eredményeiben mutatkozó látszólagos anomáliák okait és a stabilitást javítani [23,24]. Nagysűrűségű polietilén termékek alkalmazása során ugyanis azt tapasztalták, hogy bizonyos típusú pigmenteket ill. töltőanyagokat tartalmazó stabilizált polietilén rendszerek tönkremenetele olyan gyors, mint a gyengén stabilizált polietiléné.

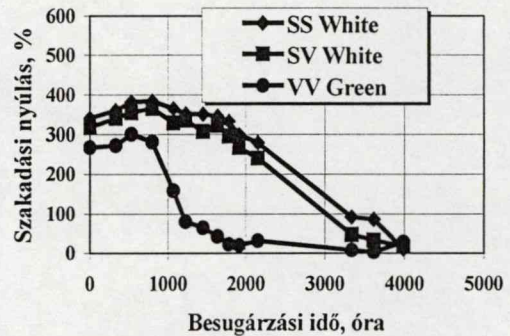
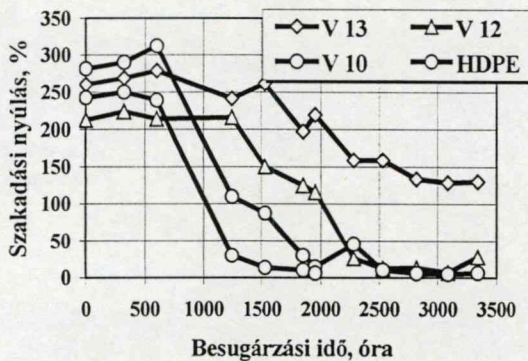
A fénystabilitási vizsgálatokhoz – amelyeket Xenotest 450 berendezésben végeztünk a IV.2. táblázatban feltüntetett mintákat készítettük. Az első sorozat különbözőképpen stabilizált pigmentálatlan mintákból, a második sorozat pedig azonos módon stabilizált, de különböző - ftalocianin alapú zöld, valamint titándioxid alapú fehér - pigmentekkel készült.

IV.2. táblázat Fénystabilitási vizsgálatokhoz készített polimer kompaundok összetétele

Polimer mátrix (Minta jele)	Antioxidáns	UV stabilizátor	Pigment
Keresked. HDPE	0.03% Irganox 1010	-	-
HDPE (V10)	0.06% Irganox 1010	0.1% Polimer HALS	-
HDPE (V12)	0.03% Irganox 1010	0.15% Polimer HALS	-
HDPE (V13)	0.03% Irganox 1010	0.2% Polimer HALS	-
HDPE (VV Green)	0.03% Irganox 1010	0.15% Polimer HALS	0.5% Ftalocianin
HDPE (SS White)	0.06% Irganox 1010	0.10% Polimer HALS	0.5% TiO ₂
HDPE (SV White)	0.03% Irganox 1010	0.10% Polimer HALS	0.5% TiO ₂

Az orientálatlan fólia minták vizsgálatának eredményei a következőkben összegezhetők.

A pigmentálatlan minták közül a jól stabilizált minta (**V13**) besugárzási idő függvényében megadott nyúlása (IV.1. ábra) egy kezdeti kis emelkedés után fokozatosan csökken a vizsgált időtartományban. A kismennyiségű antioxidánst tartalmazó minta (**HDPE**) nyúlása a kezdeti kis emelkedés és állandó érték után azonban hirtelen rohamosan csökken, és a teljesen tönkrement mintára jellemző értéket mutatja.



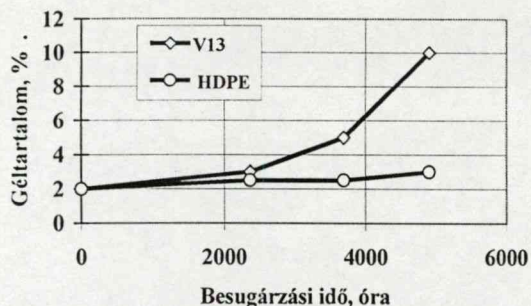
IV.1. ábra Különbözően stabilizált HDPE minták szakadási nyúlása a besugárzási idő függvényében **IV.2. ábra** Különbözően pigmentált HDPE minták szakadási nyúlása a besugárzási idő függvényében

A pigmentált minták esetében szintén kétféle viselkedés figyelhető meg (IV.2. ábra). A TiO_2 -dal pigmentált minták szakadási nyúlása hasonló a jól stabilizált pigmentálatlan minta viselkedéséhez, azaz fokozatosan csökken a vizsgált időtartományban. A ftalocianinnal pigmentált zöld minta nyúlása viszont a kevésbé stabilizált **HDPE** minta viselkedéséhez hasonlít.

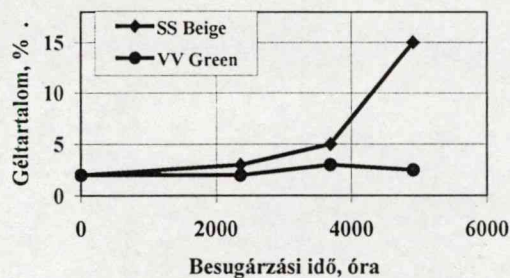
Ez a kétfajta viselkedés az öregítési idő függvényében DSC módszerrel is kimutatható volt.

A stabilizátorok migrációjának vizsgálatára vonatkozó korábbi munkákat¹ is figyelembe véve feltételeztük, hogy a nem kielégítő stabilitást az idézheti elő, hogy a stabilizátor a mátrixból a pigment ill. a töltőanyag felületére vándorol, s ezáltal a minta degradációs mechanizmusa megváltozik. A feltételezett kétféle típusú degradációs mechanizmus igazolására forró xilolos extrakcióval mértük a minták géltartalmát (azaz a térhálósodott rész mennyiségét), valamint elvégeztük a jellegzetesebb kémiai csoportok analízisét UV spektroszkópiával és XPS analízissel.

A IV.3. ábra a kevésbé stabilizált és a jól stabilizált pigmentálatlan minták géltartalmát mutatja az öregítési idő függvényében. A jól stabilizált minta géltartalma növekszik, míg a kevésbé stabilizált mintáé elhanyagolható. A TiO_2 -dal pigmentált (**SS Beige** jelzésű) minta géltartalma szintén növekszik az öregítési idővel (IV.4. ábra), míg a ftalocianinnal pigmentált (**VV Green** jelzésű) mintáé alig változik.

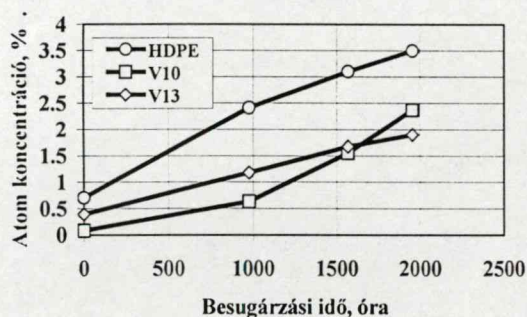


IV.3. ábra Különböző mértékben stabilizált HDPE minták géltartalma a besugárzási idő függvényében

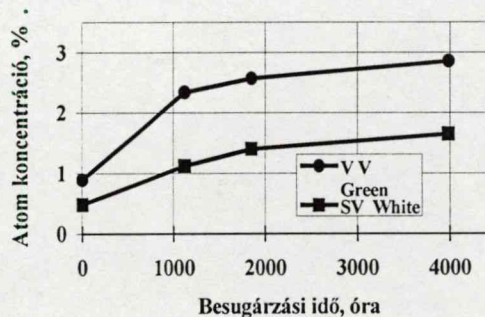


IV.4. ábra Különböző pigmentekkel készült HDPE minták géltartalma a besugárzási idő függvényében

A fényöregítés során lejátszódó oxidációs folyamatokat XPS vizsgálatokkal követtük nyomon, többek között azon C atomok százalékos koncentrációjának mérésével, amelyekhez O atom kapcsolódik. A karbonil típusú C atomok százalékos koncentrációértékeit a fényöregítés idejének függvényében a IV.5. és a IV.6. ábra mutatja. A pigmentálatlan minták közül a C atomok legnagyobb kezdeti koncentrációja és a koncentráció leggyorsabb növekedése a **HDPE** esetében figyelhető meg (IV.5. ábra). A pigmentált minták karbonil C atomjainak koncentrációja szintén jellegzetesen alakul (IV.6. ábra). A ftalocianinnal pigmentált **VV Green** minta esetén nagyobb kezdeti koncentráció és nagyobb növekedési sebesség figyelhető meg.



IV.5. ábra Különböző mértékben stabilizált HDPE minták karbonil szénatomjainak koncentrációja a besugárzási idő függvényében

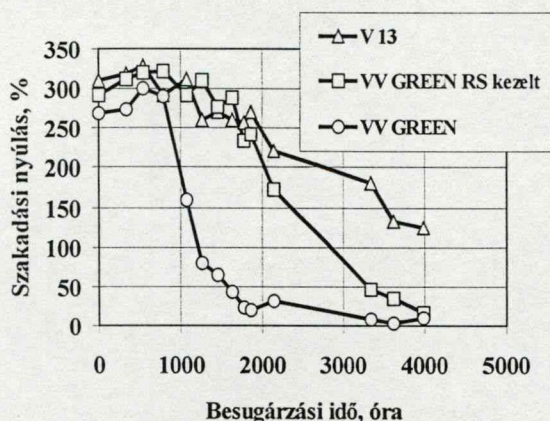


IV.6. ábra Különböző pigmentekkel készült HDPE minták karbonil szénatomjainak koncentrációja a besugárzási idő függvényében

Az eredményekből megállapítható, hogy a kevésbé stabilizált **HDPE** és **VV Green** minta degradációja nagy valószínűséggel azonos kémiai mechanizmussal játszódik le. A ftalocianinnal pigmentált és a kevésbé stabilizált **HDPE** fóliák tönkremeneteli mechanizmusának hasonlóságát - a 2.5 pontban ismertetett adszorpciós modell vizsgálatok alapján - azzal magyaráztuk, hogy a pigment

a kompaundban alkalmazott termikus stabilizátort nagymértékben adszorbeálja. Ennek következtében a termikus degradációs folyamatok az anyag életciklusának már korai szakaszában jelentősen előre haladnak, megteremtve a gyorsabb fotodegradációs folyamatok előfeltételeit. Mivel pigment/töltőanyag felületkezelésével – a 2.5 pontban ismertetett módon - csökkenthető a termikus stabilizátor adszorpciója, vizsgáltuk, hogy ennek eredményeként javítható-e a fénystabilitás. A határfelületi réteg kialakítására egy linolsavból és maleinsavanhidridből előállított reaktív tenzid adalékot (RT) alkalmaztunk.

A felületkezelt ftalocianin pigmenttel készült fólia fénystabilitási eredményei a IV.7. ábrán láthatók. Megfigyelhető, hogy a fólia fénystabilitása a felületkezelés hatására jelentősen megnőtt.



IV.7. ábra Felületkezelés hatása ftalocianinnal pigmentált fólia fénystabilitására

A diszperz fázis és a polimer határfelületének módosításával sikerült az antioxidáns adszorpciója következtében fellépő termikus oxidációt és fotodegradációt visszaszorítani és megfelelő stabilitású hálókat előállítani [23,24].

A *fázisok és határrétegek vizsgálata a gyógyszertechnológiában* akkor vált fontossá számunkra, amikor a gyógyszerkészítmények összetételével és transzport folyamataival kapcsolatos kérdések - viszonylag új feladatként - jelentkeztek kutatómunkánkban. Meglepőnek tűnhet, hogy a disszercióban tárgyalt elvek és módszerek még e távoli területen is jól hasznosíthatók voltak [64-66]. A gyógyszertechnológiában alkalmazott összetett polimer rendszerekben végbemenő transzport folyamatokkal összefüggő vizsgálatok - amelyek pl. kontrollált hatóanyag-leadású készítmények kifejlesztéséhez valamint a gyógyászati készítmények hatásmechanizmusának jobb megismeréséhez járulnak hozzá - a szó szoros értelmében létfontosságúak lehetnek²⁻⁴. A cél általában a *hatóanyagleadás szabályozása*, amelyet a komponensek összeférhetősége, ill. szegregálódása döntően befolyásol. A lágyító hatású kismolekulás adalékok összeférhetősége a polimer mátrixszal például meghatározza a hatóanyag-transzport intenzitását és mechanizmusát a bevonatokon keresztül⁵. Munkánk során etilcellulóz (EC) mátrixú bevonatban vizsgáltuk különböző lágyító hatású adalékok szerepét a hatóanyag transzport alakulásában. A tabletták a polimeren, lágyítón és a

hatóanyagon kívül laktóz monohidrátot és keményítőt is tartalmaztak. A lágyító típusának és koncentrációjának megválasztása meghatározó jelentőségű a bevonatos gyógyszerformák feldolgozása, tárolása és kioldódási kinetikája vonatkozásában. A tabletták előállításánál módosítatlan EC túl ridegnek bizonyult, s pásztázó elektronmikroszkóppal folytonossági hiányokat lehetett megfigyelni a felületen. Rugalmas, folytonos bevonat kialakításához lágyító hatású kismolekulás adalék alkalmazására volt szükség. A vizsgált kismolekulájú adalékok közül a IV.3. táblázatban egy nagyobb és egy kisebb molekulatömegű polietilén-glikol (PEG 1540 és PEG 400) lágyító hatásának összehasonlítása látható. A táblázatban megadott, néhány kiragadott adatból is látható, hogy a kioldódás sebessége a polimerben alkalmazott adalék típusától és mennyiségétől jelentős mértékben függ. A kémiaiailag azonos, csupán molekulatömegükben eltérő két (vízoldható) polietilén-glikol típus a hatóanyag-leadást - azaz a hatóanyag transzportját a bevonaton keresztül - lényegesen eltérően befolyásolja. Ahhoz, hogy ezeket a kioldódási különbségeket értelmezni lehessen, a szerkezeti jellegzetességek vizsgálatára volt szükség.

IV. 3. táblázat Polietilén-glikol (PEG) lágyítót tartalmazó gyógyszerbevonatok jellemzői

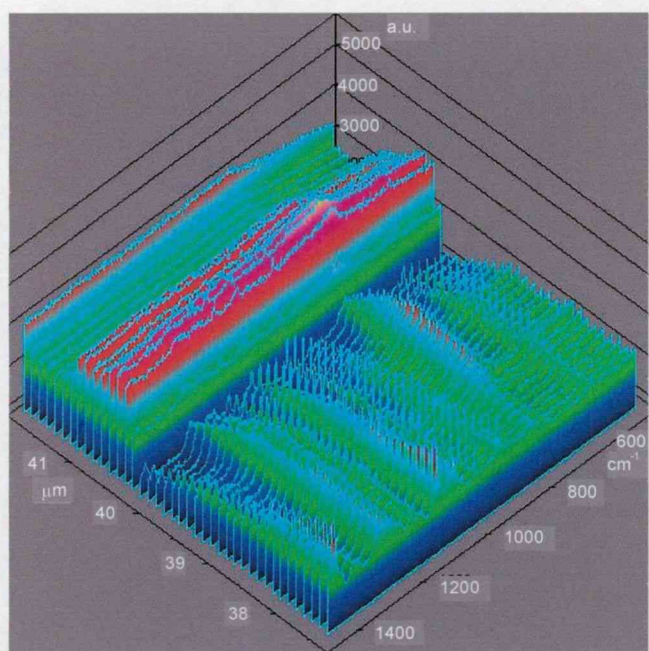
Bevonat+lágyító	Kioldódás* %	T _g (°C)	Felületi O/C arány	Bevonatminőség
EC+0%	63	140	0.48	Törékeny
EC+2.5% PEG 1540	52	113	0.527	Rugalmas
EC+5% PEG 1540	60	102		Rugalmas
EC+2.5% PEG 400	48	65	0.507	Rugalmas
EC+5% PEG 400	40	57		Rugalmas

* 250 ml szabványos puffer oldattal (pH=7.4), 100 min⁻¹ fordulatszámú keverés mellett, 180 perc alatt kioldott hatóanyagmennyiség

A felületen kialakuló O/C arányt XPS módszerrel határoztuk meg, az eredmények a IV.3 táblázatban láthatók. A felületi rétegben a lágyító jelenléte minden esetben kimutatható volt, de a PEG 400 koncentrációja az etil cellulóz felületén jóval kisebb (az O/C arány közelebb van az etil cellulózához), azaz kevésbé szegregálódik, mint a nagyobb molekulatömegű PEG 1540 esetében. Ezzel összhangban a polimer mátrix belsejében visszamaradó polietilén-glikol – a IV.3 táblázatban látható módon - sokkal jelentősebb eltolódást idéz elő az üvegesedési hőmérsékletben (T_g) kisebb molekulatömeg esetén. (Az eltolódás további növelése, pl. a koncentráció növelésével, nem kívánatos, mert az már gyártástechnológiai problémákhoz vezetne.) A vizsgálatok alapján a PEG 400 az etil cellulózzal jól összeférhető lágyítónak bizonyult. A polimer mátrixszal lényegesen kevésbé kompatibilis PEG 1540 elkülönülő cseppeket képez, amelyek könnyen kioldhatók, s az így képződő pórusok miatt a bevonat nem képes a hatóanyag kioldódását jelentősen késleltetni.

Két fontos *minőségellenőrzési probléma* is felmerült a gyógyszerterológia területén - a tabletták és többretegű bliszterfóliák összetételének ill. szerkezetének meghatározása és ellenőrzése – amelyek

megoldására Raman mikroszkópos módszert fejlesztettünk ki. A mennyiségi összetétel kvantitatív gyártásközi meghatározására – a korrelációs függvények kimérése után – a mikroszkóphoz csatlakoztatható üvegszál-optikás feltétet találtuk alkalmasnak [64], a többrétegű fóliák pontos szerkezetét pedig kémiai térkép felvétele alapján sikerült meghatározni [65,66]. Az IV.8. ábrán egy ilyen kémiai térképet mutatunk be.



IV.8. ábra Határfázis azonosítása Raman mikroszkóppal

Az ábrán egy metszet spektrum térképe látható, ahol a hossz tengely (μm) mentén jobbról balra haladva először a polimer mátrixra jellemző - s a poliamiddal azonosítható - spektrumsorozat figyelhető meg. A polimerre jellemző sávok (rendre 934, 1100, és 1308 cm^{-1} -nél) a fázishatárréteg környezetében $\sim 40\mu\text{m}$ -nél csökkenni kezdenek, majd egy átmeneti réteget követően a rezorcin-formaldehid gyanta bázisú határrétegre jellemző spektrumok jelentkeznek az előbbtől jól megkülönböztethető formában (erős fluoreszcenciára utaló alapvonal emelkedés, valamint az abból kiemelkedő intenzív sávok a 827, 1004 és 1186 cm^{-1} tartományban). A határréteget $\sim 41\mu\text{m}$ mélységérték után a szervesetlen (alumínium) fázis kis intenzitású, jeltelen spektruma követi. A módszer tehát alkalmas a fázisok és a kompatibilizálást szolgáló határfázis megkülönböztetésére és spektrális azonosítására.

A gyakorlati alkalmazások hivatkozási jegyzéke

1. Földes E., *Angew. Makromol. Chem.* **65**, 261-273 (1998)
2. Elchidana P.A., Deshpande S.G., Microporous membrane drug delivery system for indomethacin. *J. Controlled Release* **59**, 279-285 (1999)
3. Billon A., Petit M., Doko M.B., Bataille B., Jacob M., Effects of cellulose derivatives and additives in the spray-drying preparation of acetaminophen delivery systems, *Drug. Dev. Ind. Pharm.* **25**, 1149-1156 (1999)
4. Bodmeier R., Paeratakul O., Plasticizer uptake by aqueous colloidal polymer dispersions used for the coating of solid dosage forms. *Int. J. Pharm.* **152**, 17-26 (1997)
5. Frohoff Hulsmann M.A., Lippold B.C., McGinity J.W., Aqueous ethyl cellulose dispersion containing plasticizers of different water solubility and hydroxypropyl methylcellulose as coating material for diffusion pellets. Part 2. Properties of sprayed films. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **48**, 67-75 (1999)

V. KÖZLEMÉNYEK ÉS ELŐADÁSOK AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBŐL

Közlemények

1. Csontos I., Marosi Gy., Faigl F., Ravadits I., Kőmíves J., Development of Organic Chemical Technologies Using Computer Controlled Model-Reactor, *Computers and Chemical Engineering* 23 Suppl., 995-998 (1999)
2. Marosi Gy., Vaczulin Z., Papp I., Sallay P., Csontos I., Diazotálás és kapcsolás számítógépes folyamatirányítása, *Magyar Kémikusok Lapja* 51 (5), 218 (1996).
3. Csontos I., Marosi Gy., Ravadits I., Construction and Use of Computer Controlled Laboratory Batch Reactor. *Periodica Polytechnica, Ser. Chem. Eng* 42 (2), 115 (1998)
4. Csontos I. Marosi Gy., Faigl F. Process Control in the Education of Organic Chemical Technology Laboratory practices, *Universitas Scientarium* 6 (1) (2001) 31-36
5. Marosi Gy., Anna P., Csontos I., Márton A., Bertalan Gy., New Reactive Additives for Interface Modification in Multicomponent Polyolefin Systems, *Macromol. Symp.* 176, 189-198 (2001)
6. Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P., Tohl A., Maatoug M. A., Ravadits I., Csontos I., Flame Retarded, Reinforced Polypropylene Technical Fibres. *Periodica Polytechnica, Ser. Chem. Eng* 42 (2), 125 (1998)
7. Besenyei F., Szentirmai K., Páti L., Gyugos P., Bertalan Gy., Marosi Gy., Anna P., Tóhl A., Lágner R., Módosított poliolefinok és az ezeket tartalmazó kompozitok: Magyar szabadalom 218 016 (2000)
8. Marosi Gy., Ravadits I., Bertalan Gy., Anna P., Maatoug M. A., Tóth A., Tran M. D., Role of Migration Process in the Efficiency of Intumescent Flame Retardant Additives in Polypropylene. in *Fire Retardancy of Polymers: the Use of Intumescence*, (ed. G. Camino, Le. Bras, S. Bourbigot, R. Delobel), Royal Soc. of Chem. Cambridge, 1998, 325
9. Marosi Gy., Márton A., Anna P., Bertalan Gy., Marosfői B., Szép A., Ceramic Precursor in Flame Retardant Systems. *Ceramic Precursor in Flame Retardant Systems, Polym. Degrad. Stab.* 77 259 (2002)
10. Bertalan Gy., Marosi Gy., Anna P., Vigh L., Égégátolt, önkioltó poliolefin kompozíció Magyar Szabadalom 209 135 (1993)
11. Marosi Gy., Toldy A., Parlag Gy., Nagy Z., Ludányi K., Anna P., Keglevich Gy., A Study on the Selective Phosphorylation and Phosphinylation of Hydroxyphenols. *Heteroatom Chemistry* 13 (2), 126-130 (2001)
12. Marosi Gy., Keglevich Gy., Toldy A., Anna P., Phosphorylated and Phosphinylated Hydroxyphenols as Flame Retardant Compounds, Phosphorous, Sulfur, Silicon and Related Elements (elfogadva)

13. Keglevich Gy., Steinhauer K., Keserű Gy., Böcskei Zs., Újszászi K., Marosi Gy., Ravadits I., Tőke L., The ability of 2-phosphabicyclo-[2.2.2] oct-5-ene 2-oxides to undergo fragmentation of the bridging p-moiety, *J. Organomet. Chem* **579** (1999) 182
14. Marosi Gy., Anna P., Márton A., Csontos I., Matkó Sz., Szép A., Kiss É., Reactive Surfactants – New Type of Additives for Polymers, *Progress in Colloid and Polym. Sci.* (elküldve)
15. Bánhegyi Gy., Marosi Gy., Bertalan Gy., Karasz F.E., Thermally Stimulated Current in Polypropylene/CaCO₃/Surfactant Systems. *Colloid and Polymer Science* **270**, 113 (1992)
16. Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P., Rusznák I., Pavlyák F., Biczó I., Határréteg módosítás hatása ásványi töltőanyag-poliolefin rendszerek tulajdonságaira. *MECHANOPLAST '90, MTESZ-GTE, Balatonszéplak, 1990*, 207
17. Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P., Rusznák I., Effect of interphase modification on the properties of mineral filled polyolefins I. V. *Colloid Chem. Conf. Proceeding, Budapest, 1990*, 206
18. Marosi Gy., Tóhl A., Bertalan Gy., Anna P., Maatoug A. M., Ravadics I., Bertóti I., Tóth A., *Composites Part A*, **29A**, 1305 (1989)
19. Bertalan Gy., Maatoug A. M., Tohl A., Ravadits I., Anna P., Marosi Gy., Polipropilén-termékválaszték bővítése reaktív kompaundálással, *Magyar Kémikusok Lapja* **52**, 424 (1997)
20. Bertalan Gy., Marosi Gy., Anna P., Ravadits I., Csontos I., Tóth A., Role of Interface Modification in Filled and Flame Retarded Polymer Systems. *Solid State Ionics* **141-142**, 211-215 (2001)
21. Marosi Gy., Anna P., Bertalan Gy., Szabó Sz., Ravadits I., Papp J., Role of Interface Modification in Flame Retarded Multiphase Polyolefin Systems in Fire and Polymers (eds. G. Nelson, C. Wilkie) *ACS Ser.*, 797 Washington 2001, 161-171
22. Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P., Rusznák I., Kalafszki L., Szentirmai K., Flexible Interphase Control in PP Composites and Flame Retarded Systems, in *Polypropylene'92*, (ed. H. Maack) Maack Buisness Service Publ., Zürich, 1992, II-1.4
23. Maatoug M. A., Anna P., Bertalan Gy., Ravadits I., Marosi Gy., Csontos I., Márton A., Tóth A., Role of Pigments in the Stability of Polyethylene Systems, *Macromol. Mater. Eng.* **282**, 30-36 (2000)
24. Anna P., Bertalan Gy., Marosi Gy., Ravadits I., Maatoug M. A., Effect of Interface Modification on the Photo-stability of Pigmented Polyethylene Films. *Polym. Degrad. Stab.* **73**, 463-466 (2001)
25. Bertalan Gy., Marosi Gy., Anna P., Rusznák I., Vigh L., Zírig S., Avetisjan J., Einfluss von Zusätzen auf die Verarbeitbarkeit und Eigenschaften von Polypropylen und linearem Polyethylen, *Plaste u. Kautschuk* **36** (4), 133 (1989)
26. Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P., Rusznák I., Elastomer interphase in Particle Filled Polypropylene, *Struct., Formation and Mech. Charact., J. Polym. Eng.* **12** (1-2), 34 (1993)

27. **Marosi Gy.**, Lágner R., Bertalan Gy., Anna P., Tohl A., Thermoanalytical Study of Nucleating Effects in Polypropylene Composites II. Filler and Elastomer Containing Polypropylene. *J. Therm. Anal.* **47**, 1163 (1996)
28. **Marosi Gy.**, Bertalan Gy., Anna P., Tohl A., Lágner R., Balogh I., La Mantia P. F., Thermoanalytical Study of Nucleating Effects in Polypropylene Composites I. Liquid Crystal Polymer Containing Polypropylene. *J. Therm. Anal.* **47**, 1155 (1996)
29. Anna, P., **Marosi, Gy.**, Bertalan, Gy., Márton, A., Szép A., Structure-property Relationship in Flame Retardant Polymers. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* (elfogadva)
30. **Marosi Gy.**, Tohl A., Bertalan Gy., Anna P., Maatoug A. M., Bertóti I., Tóth A., Modified Interfaces in Multicomponent Polypropylene Systems, in Proceedings of 7th Conference on Colloid Chemistry (Ed.: Hórvölgyi Z., Németh Zs., Pászli I.) Budapest 1997, 324
31. Mohai M, Tóth A, Hornsby PR, Cusack PA, Cross M, **Marosi G**, XPS Analysis of Zinc Hydroxystannate-coated Hydrated Fillers, *Surf. Interface Anal.* (elfogadva)
32. Hornsby P. R., Cusack P. A., Cross M., Tóth A., Zelei B. **Marosi G**. Zinc Hydroxystannate-Coated Metal Hydroxide Fire Retardants, *J. Mater. Sci.* (elfogadva)
33. Balogh I., **Marosi Gy.**, Bertalan Gy., Anna P., Tohl A., Maatoug A., Csontos I., Szentirmai K., Poliolefinek égésgátlása I. Általános áttekintés, *Műanyag és Gumi* **34**, 209 (1997)
34. **Marosi Gy.**, Anna P., Balogh I., Bertalan Gy., Tohl A., Maatoug M. A., Thermoanalytical Study of Nucleating Effects in Polypropylene Composites III. Intumescent Flame Retardant Containing Polypropylene. *J. Therm. Anal.* **48**, 717 (1997)
35. **Marosi Gy.**, Bertalan Gy., Anna P., Ravadits I., Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R., Polyphosphate Flame Retardants in Polyolefins. In Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials XI. (ed. Lewin M.) BCC. Inc., Stamford, USA, 154-163 (2000)
36. Balogh I., **Marosi Gy.**, Csontos I., Anna P., Tohl A., Maatoug A. M., Szentirmai K., Poliolefinek égésgátlása II. A felhabosodó égésgátlók hatásmechanizmusa és hatékonyságának növelése. *Műanyag és Gumi* **34**, 237 (1997)
37. **Marosi Gy.**, Bertalan Gy., Balogh I., Tohl A., Anna P., Szentirmai K. Silicone Containing Intumescent Flame Retardant Systems for Polyolefins, in Flame Retardants (ed. S. J. Grayson, British Plastics Federation) Interscience Communications LTD Publ. London, 1996, 115
38. **Marosi Gy.**, Anna P., Márton A., Bertalan Gy., Bóta A., Tóth A., Mohai M., Rácz I., Flame Retarded Polyolefin Systems of Controlled Interphase, *Polymers for Advanced Technologies* (elfogadva).
39. **Marosi Gy.**, Csontos I., Ravadits I., Tohl A., Anna P., Sommer F., Botreau M., Tran M. D., Thermal and Surface Analytical Study of Flame Retarded Polyolefins I. Interaction of Additives and Structure Formation, *J. Thermal Anal. Calorim.* **56**, 1071-1080 (1999)

40. **Marosi Gy.**, Ravadits I., Anna P., Bertalan Gy., Rusznák I., Tóth A., Butreau M., Tran M.D., Silicon Interphases in Intumescent Flame-Retarded Polypropylenes in Flame Retardancy of Polymeric Materials Vol IX, (Ed. M. Lewin) BCC Inc. Stamford 1998, 81
41. **Marosi Gy.**, Csontos I., Ravadits I., Anna P., Bertalan Gy., Stefan K., Toth, A., Role of Silicones in Flame-Retarded Polymer Systems in Recent Advances in Flame Retardancy of Polym. Mater. X, Lewin M., ed., BCC Inc. Stamford 1999, 88
42. Ravadits I., Tóth A., **Marosi Gy.**, Márton A., Szép A., Organosilicon Surface Layer on Polyolefins to Achieve Improved Flame Retardancy through Oxygen Barrier Effect, Polym. Degrad. Stab. **74**, 414-422 (2001)
43. **Marosi Gy.**, Balogh I., Anna P., Ravadits I., Tohl A., Maatoug A. M., Szentirmai K., Bertóti I., Tóth A., Poliolefinek égésgátlása III. Elasztomer adalékok hatása égésgátolt PP rendszerekben, Műanyag és Gumi **34**, 265 (1997)
44. Almeras X., Le Bras M., Poutch F., Bourbigot S., **Marosi G.**, Anna P., Use of Polyamide 6 as Charring Agent in Intumescent Polypropylene Formulations I.: Effect of the Compatibilising Agent on the Fire Retardancy Performance, Polym Degrad. Stab. **77**, 305 (2002)
45. Almeras X., Le Bras M., Delobel R., Bourbigot S., **Marosi G.**, Anna P., Use of Polyamide 6 as Charring Agent in Intumescent Polypropylene Formulations II.: Thermal Degradation, Polym Degrad. Stab. **77**, 315 (2002)
46. Anna P., **Marosi Gy.**, Csontos I., Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R., Influence of Modified Rheology on the Efficiency of Intumescent Flame Retardant Systems. Polym. Degrad. Stab. **74** 423-426 (2001)
47. Anna P., **Marosi Gy.**, Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R., Intumescent Flame Retardant Systems of Modified Rheology, Polym. Degrad. Stab. **77**, 243 (2002)
48. Gy. Marosi, P. Anna, Gy. Bertalan, A. Márton, P. Hornsby, M. Le Bras, R Delobel, A Tóth Development of Flame Retarded Polyolefins for Vehicles in. Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, XIII. (ed. Lewin M.) BCC. Inc., Stamford, USA, 2002.
49. Marosi Gy., Anna P., Márton A., Szép A., Bertalan Gy., P. Hornsby, M. Le Bras, Fire Retarded Polyolefins of Engineered Surfaces, Polym. Degrad. Stab. (elfogadva)
50. Bertóti I. **Marosi Gy.**, Tóth A. Válogatott fejezetek a muszaki felülettudományból egyetemi jegyzet 1-300 (1998)
51. **Marosi Gy.**, Csontos I., Bertalan Gy., Szabó Sz., Advanced Multicomponent Polymer Systems, Polymer News **25** 353-358 (2000)
52. **Marosi Gy.**, Anna P., Csontos I., Márton A., Marosfői B., Bertalan Gy., Megtervezett fázisszerkezetű polimer rendszerek alkalmazása a kompozitoktól az égésgátlásig. MTA Akadémiai Közlemények, (elfogadva)

53. Marosi Gy., Csányi S., Bertalan Gy., Anna P., Czulek A., Vaczulin Z. Anwendung von CAD-CAM Methoden in der Textilchemikerausbildung Magyar Textiltechnika, Különszám 46 (dec.) 19 (1993)
54. Marosi Gy., Csányi S., Bertalan Gy., Anna P., Vaczulin Z., Papp I. CAD-CAM Módszerek alkalmazása a textilvegyészképzésben, Magyar Textiltechnika, 46 (6) 252 (1993)
55. Czigány T., Szabó J., Marosi Gy., Czvikovszky T., Az előállítási technológia és a felületi kezelés hatása a kerámiaszál erősítésű polipropilén kompozit törésmechanikai tulajdonságaira, Műanyag és Gumi 38 (6) 206 (2001)
56. Bessenyei F., Szentirmai K., Gyugos P., Bertalan Gy., Anna P., Marosi Gy., Tohl A., Maatough M.A., Új kompaund termékcsalád a TVK Rt. terméklistáján Műanyag és Gumi 35 (1) 5 (1998)
57. Tohl A., Marosi Gy., Anna P., Balogh I., Bertalan Gy., Jancsó E., Polipropilén szálak olajadszorpciós készségének módosítása zeolit és agyagásvány töltőanyagokkal, Műanyag és Gumi 34, 41 (1997)
58. Bertalan Gy., Marosi Gy., Anna P., Rusznák I., Poliolefin tulajdonságainak módosítása kiváló minőségű poliolefin kompozitok előállítására, Kémiai Közlemények 71 (2) 318 (1990)
59. Marosi Gy., Anna P., Bertalan Gy., Tohl A., Lágner R., Balogh I., Papp I., Thermal Analysis of Fibre Forming Polymers and Multiphase Systems, J. Therm. Anal. 47, 463 (1996)
60. Marosi Gy. EU5 Framework Program G5RD-CT-1999-00120 Mid Project Report
61. Gável J., Anna P., Bertalan Gy., Marosi G Kompozíció lakkozott felületű nyomdaipari termékek előállítására Magyar Szabadalom 208791 (1993)
62. Fekete R., Ravadits I., Marosi Gy., Dredán J., Zelkó R., Antal I., Rácz I., Marton S., Structural and Dissolution Characteristics of Multiparticulate Release Systems Containing Ethylcellulose and Different Plasticisers, Int. J. Pharm. (elfogadva).
63. Marosi Gy., Ziegler I., Szép A., Anna P., Raman Analysis of Multiphase Systems of Controlled Transport Properties, Proceedings of the 18th International Conference on Raman Spectroscopy Budapest, 2002 August, in International Conference on Raman Spectroscopy, Vol. 18, (ed. by J. Mink, Gy. Jalsovszky, G. Keresztury) John Wiley & Sons Ltd., 223

Előadások

64. Szép A., Marosi Gy., Marosfői B., Szabó G., Tóth K., Bálint M., Raman mikroszkóp gyógyszeripari alkalmazásai. BME Ipari Nyílt Napok előadássorozat, Budapest 2002
65. Anna P., Marosi Gy., Szép A., Márton A., Rácz I., Hornsby P., Use of Layered Structures in Recycling of Polymers, 2nd MoDeSt International Conference, Budapest, 2002
66. Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P., Balogh I., Lágner R., Flame Retarded, Reinforced Polypropylene Technical Fibres, Proceedings of International Conference on Fibrous Row Materials, TMTE, Budapest 1995

67. Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P., Balogh I., Lágner R., Papp I., Controlled Modification of the Structure of Polymer Systems. HANNOVER MESSE '94, Hannover, 1994. április
68. Rusznák I., Bertalan Gy., Marosi Gy., Anna P., Bánhegyi G. Structure and properties of tailor made particle filled polyolefin composites IUPAC Congress on Macromolecules, Budapest, 1991. Aug. Abstr.No.780.
69. Bertalan Gy., Anna P., Marosi Gy., Rusznák I. Acid catalysis and stereoelectronic control in cationic lactampolymerisation IUPAC Congress on Macromolecules, Budapest 1991.Aug. Abstr. No.735
70. Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P., Kalafszky L., Szentirmay K. Polypropylene composites with controlled interphase Polypropylene '92 World Congress, Zürich 1992
71. Marosi Gy., Anna P., Bertalan Gy. Makromolekulás rendszerek módosításának nyomkövetése DSC módszerrel. MTA Temoanalitikai Munkabizottság Ülése, Veszprém 1992
72. Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P., Vigh L. Kalafszky L. Szentirmai K., Hazai poliolefin-bázisú járműipari alapanyagok fejlesztési irányai. MKE konferencia Budapest, 1992.
73. Papp I., Anna P., Bertalan Gy., Marosi Gy., Gável J. Akrilát diszperziók speciális alkalmazása Műanyag Kollokvium '93, Tata 1993. május
74. Balogh I., Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P., Lágner R. Poliolefinnek halogénmentes égésgátlása Műanyag Kollokvium '93, Tata 1993, május
75. Lágner R., Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P., Balogh I. Fázishatár módosítás lehetőségei töltött poliolefin rendszerekben 1. Műanyag Kollokvium '93, Tata 1993 május.
76. Marosi Gy., Anna P., Bertalan Gy., Some results obtained with DSC 92 in the field of polymers International Setaram Seminar Budapest 1993 október
77. Balogh I., Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P., Lágner R. Poliolefinnek halogénmentes égésgátlása Mechanoplast '93, Gyula 1993, október
78. Lágner R. Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P., Balogh I. Fázishatár módosítás lehetőségei töltött poliolefin rendszerekben 2. Mechanoplast '93, Gyula 1993 október
79. Papp I., Anna P., Bertalan Gy., Marosi Gy., Gável J. Nyomtatott felületek dekoratív bevonására lakalmas akrilát diszperziók XXIV. Kolorisztikai Szimpózium, Balatonszéplak 1993. július
80. Marosi Gy., Csányi S., Bertalan Gy., Anna P., Czulek A., Vaczulin Z. CAD-CAM módszerek alkalmazása a textilvegyész képzésben IN-TEC-ED '93, Conf., Budapest 1993 szeptember
81. Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P, Polipropilén szálak szilárdságnövelő módosítása IN-TECH-ED '93, Conf., Budapest 1993 szeptember

82. Anna P., Marosi Gy., Bertalan Gy. Textilkémia és a környezetvédelem IN-TECH-ED'93, Conf., Budapest 1993. szeptember
83. Bertalan Gy., Marosi Gy., Anna P., Rusznák I. Szálerősített termoplasztikus polimerek mint műszaki műanyagok MTA Szál- és Rostbizottság Kémiai Albizottság Ülése, Budapest 1994.október
84. Balogh I., Bertalan Gy., Marosi Gy., Anna P., Lágner R. Felhabosodó égésgátlók rekciói és morfológiája MTA Szál- és Rostbizottság Kémiai Albizottság Ülése, Budapest 1994.október
85. Lágner R., Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P., Balogh I. Fázishatár kialakítása szál-poliolefin társított rendszerekben MTA Szál-és Rostbizottság Kémiai Albizottság Ülése, Budapest 1994. október
86. Tohl A., Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P. Halogénmentesen ésgésgátolt poliolefinek 22. Biokémiai és Gyógyszeripari Szimpózium, Szeged 1994. november
87. Szentirmay K., Budai G., Orbán Sz., Bertalan Gy., Marosi Gy., Anna P., Balogh I. Égésgátolt polipropilének fejlesztése és piaci bevezetése Műanyag Kollokvium 95, Kecskemét, 1995. május
88. Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P. Lágner R., Balogh I., Tohl A., Thermal Analysis of Fibre Forming Polymers and their Multiphase Systems Symposium on Thermal Analysis, Sopron, 1995. szeptember
89. Anna P., Marosi Gy., Bertalan Gy., Lágner R., Balogh I., Tóhl A. Thermal Behavior and Structure of Flame Retarded Polyolefins Symposium on Thermal Analysis, Sopron, 1995. szeptember
90. Bertalan Gy., Anna P., Marosi Gy., Lágner R., Balogh I., Tóhl A. Thermal Analysis for Characterisation of Polyolefin Composites Symposium on Thermal Analysis, Sopron, 1995. szeptember
91. Marosi Gy., Bertalan Gy., Balogh I., Tohl A., Anna P., Budai G., Orbán Sz New flame retardant system for polyolefins Flame Retardants '96 Conference London 1996 Január
92. Marosi Gy., Surface Engineering PhD Program Surface Engineering Tempus Seminar Budapest, 1996 június
93. Marosi Gy., Felületmódosítás és vizsgálat a polimerek és szálanyagok területén MTA Anyagtudományi Munkabizottság ülése Budapest, 1996 június
94. Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P., Csontos István., Tohl A., Maatoug A. M. Új termoanalitikai módszerek polimer rendszerek kutatásában: reakciókaloriméterek, dinamikus módszerek, "cone-calorimeter", MKE Vegyészkonferencia Eger, 1996 július
95. Marosi Gy., Tohl A., Bertalan Gy., Anna P., Maatoug M. A. Modified Interphases in Multicomponent Polypropylene Systems 9th Conference on Colloid Chemistry, Eger 1996 szept.

96. Tohl A., Anna P., Marosi Gy., Bertalan Gy., Szentirmai K. Polipropilén szálak olajadszorpció képességének módosítása zeolitokkal és agyagásványokkal MECHANOPLAST'96, Tata, 1996 szept.
97. Balogh I., Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P., Tohl A., Polipropilén égésgátlása felhabosodó rendszerekkel MECHANOPLAST'96, Tata, 1996 szept.
98. Bertalan Gy., Marosi Gy., Anna P., Szentirmai K., Besenyei F., Tohl A., Új hazai műszaki polipropilén típusok MECHANOPLAST'96, Tata, 1996 szept.
99. Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P., Tohl A., Halogénmentes, égésgátolt, önkioltó poliolefin kompozitok előállítására és széleskörű alkalmazása BME Ipari Nyílt Napok Szeminárium, Budapest, 1997 január
100. Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P., Tohl A., Ravadits I., Műszaki poliolefin kompozitok reaktív határfelületi módosítással BME Ipari Nyílt Napok Szeminárium, Budapest, 1997 január
101. Csontos I., Marosi Gy., Faigl F., Számítógéppel irányított laboratóriumi reaktor – reakciókaloriméter BME Ipari Nyílt Napok Szeminárium, Budapest, 1997 január
102. Marosi Gy., Tohl A., Bertalan Gy., Anna P., Maatoug A. M., Ravadits I., Modified Interfaces in Multicomponent Polypropylene Fibres Interfacial Phenomena in Composite Materials'97 Eger 1997 (abstract pp. 2/150)
103. Marosi Gy., Anna P., Bertalan Gy., Maatoug A. M., Ravadits I., Tohl A., Reactive Interface Modification in Polypropylene Composites Using New Maleic Anhydride Derivatives Interfacial Phenomena in Composite Materials'97 Eger 1997 (abstract pp. 3/182)
104. Marosi Gy., Balogh I., Tohl A., Anna P., Bertalan Gy., Silicone Interphases in Intumescent Flame Retarded Polyolefins Interfacial Phenomena in Composite Materials'97 Eger 1997 (abstract pp. 3/184)
105. Marosi Gy., Tohl A., Anna P., Bertalan Gy., Modification of Oil Adsorption Capacity of Polypropylene Fibres Using Zeolite and Clay Mineral Fillers Interfacial Phenomena in Composite Materials'97 Eger 1997 (abstract pp. 3/186)
106. Marosi Gy., Ravadits I., Maatoug A. M., Anna P., Bertalan Gy., Role of Interphases in the Activity and Stability of Intumescent Flame Retardants in Polypropylene 6th European Meeting on Fire Retardancy of Polymeric Materials Lille, September 1997 (abstract pp. 3/182)
107. Maatoug A. M., Anna P., Bertalan Gy., Marosi Gy., Ravadits I., Különböző stabilizátorrendszerek és pigmentek hatása PE fotodegradációjára MTA Munkabizottsági Ülés Budapest 1997 április
108. Ravadits I., Marosi Gy., Bertalan Gy., Anna P., Maatoug A. M., Bertóti I., Tóth A., XPS módszer alkalmazása PE minták felületén végbemenő fotokémiai változások nyomkövetésére MTA Munkabizottsági Ülés Budapest 1997 április
109. Ravadits I., Marosi Gy., Ravadits I., Csontos I., Műszaki felülettudomány posztgraduális képzésének fejlesztése.. MTA Munkabizottsági Ülés Miskolc 1997 április

110. Keglevich Gy., Ludányi K., Újszászy K., Marosi Gy., Csontos I., Novák Cs., Tőke L., Foszforszaheterociklusok fragmentációs reakcióinak vizsgálata MKE Vegyészkonferencia Siófok 1997 szeptember
111. Maatoug A. M., Ravadits I., Anna P., Marosi Gy., Bertalan Gy., Tóth A., Bertóti I., The Role of Surfaces in Ageing of Polyethylene Compounds DLG XX. Donauländer gespräch über natürliche und künstliche Alterung von Kunststoffe XXth Colloquium of Danubian Countries Dedicated to the memory of Prof. Ferenc Tüdös Budapest, 1998 (abstract pp. 16).
112. Marosi Gy., Maatoug A. M, Ravadits I., Anna P., Bertalan Gy., Korróziós szempontok égésgátolt polimerek előállítására és feldolgozása során, Műanyagok és kompozitok a korrózióvédelemben, MKE konferencia Sopron 1998 (abstract pp. 14).
113. Marosi G., Ravadits I., Anna P., Bertalan G., Csontos I., Maatough M.A., Tóth A., Thermal and Surface Analytical Study of Flame Retarded polyolefins European Symposium on Thermal Analysis, Balatonfüred 1998
114. Maatough M.A., Anna P., Bertalan Gy., Ravadits I., Marosi Gy., Tóth A., Bertóti I., Effects of Additives on Thermal- and Photostability of Polyethylene - a Thermal and Surface Analytical Study, European Symp. on Thermal Anal., Balatonfüred 1998 (abstract pp. 270).
115. Csontos, Gy. Marosi, A Tóth, M. D. Tran, 1st European Conference in Chemical Education (ECCE) Budapest 1998 (abstract pp. 108)
116. Marosi Gy., Csontos I., Ravadits I., Czulek A., Faigl F., Process Control in the Education of Organic Chemical Technology, 1st European Conference in Chemical Education (ECCE) Budapest 1998 (abstract pp. 128)
117. Csontos, Gy. Marosi, F. Faigl, I. Ravadits, J. Komíves Synthesis of Organic Compounds in Computer Controlled Model-Reactor ESCAPE-9 9. Eu. Symp. Comp. Aided Proc. Eng.- 1999 május
118. Bertalan Gy., Anna P., Dr. Marosi Gy., Csontos I., Ravadits I. Polimerek muszaki célú módosítása kompaundálással és mag-héj szerkezet kialakításával Mechanoplast '99, Gyula 1999 március
119. Bertalan Gy., Anna P., Csontos I. Marosi Gy. Polimer kompozitok-az anyagtudomány perspektivikus szerkezeti anyagai MTA Szál- és Rosttechn. Biz. Előadás 1999 október
120. Ravadits I., Csontos I. Marosi Gy Szilikon adalékok hatása égésgátolt poliolefin rendszerekben Ipari nyílt nap, BME, Bp. 1999. március
121. Ravadits I, Csontos I., Marosi Gy., Anna P. Égésgátolt poliolefin rendszerek Mechanoplast '99, Gyula 1999. március
122. Ravadits I, Marosi Gy., Anna P., Modification of the structure and efficiency of intumescent flame retardants 7th Eu. Conf. Fire Retard. of Polym. Mat. 1999. szept.
123. Bertalan Gy., Marosi Gy., Anna P., I. Interface Modified Filled and Flame Retarded Polymer Systems ISRS Symp. Budapest 2000

124. **Marosi G., Anna P., Csonti I., Ravadits I., A.Tóth:** Role of Interfaces in Modification Degradation and Stability of Multi-component Polymer Systems MODEST konferencia Palermo 2000 szept.
125. **Anna P., Bertalan Gy., Marosi Gy., Ravadits I., A. Tóth** Effect of Interface Modification on the Photostability of Pigmented Polyethylene Films MODEST konferencia Palermo 2000 szept.
126. **Anna P., Marosi Gy., Csontos I., Bourbigot S., Delobel R.,** Influence of Modified Rheology on the Efficiency of Intumescent Flame Retardant Systems MODEST konferencia Palermo 2000 szept.
127. **Tóth A, Marosi G., Szabó S., Bertóti I.,** Organosilicone Surface Layer on Polyolefins Exposed to Plasma for Achieving Barrier Effect MODEST konferencia Palermo 2000 szept.
128. **Marosi Gy., Anna P., Ravadits I., Bertalan Gy., , Tóth A.,** Modification of Interfaces in Polyolefins Flame Retarded with Magnesium-hydroxide MODEST konferencia Palermo 2000 szept.
129. **Szabó Sz., Marosi Gy., Anna P., Bertalan Gy.** Égésgátló adalékok termoanalitikai és felületanalitikai vizsgálata Vegyész Konferencia Debrecen 2000 július
130. **Szabó Sz., Marosi Gy.,** Felülmódosítás alkalmazása polimerek égésgátlása területén Gépipari Tud. Egyesület Ülése 2000 nov.
131. **Czigány T., Mohd Ishak Z.A., Marosi Gy., Rozman D., Szabó J.S., Anna P., Ahmad Fuad MD.Y.,** Ceramic Fiber reinforced Polypropylene Composite, EPS konferencia, Eger 2001 szept.,
132. **Anna P., Marosi Gy., Bertalan Gy., Márton A., Szép A.,** Structure-property relationship in flame retardant polymers, EPS konferencia, Eger 2001 szept.,
133. **Marosi Gy., Anna P., Márton A., Szép A.,** Flame Retarded Polyolefin Systems of Controlled Interphase, PAT konferencia, Eilat 2001 szept.,
134. **Marosi Gy., Anna P., Bertalan Gy., Bourbigot S., Le Bras M., Hornsby P.,** Development of Flame Retarded Polyolefins for Vehicles PAT konferencia Eilat 2001 szept.
135. **Anna P., Marosi Gy., Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R.** Intumescent Flame Retardant Systems of Modified Rheology, 8th European conference on Fire Retardancy of Polymeric Materials Alessandria, September 2001
136. **Marosi Gy., Anna P., Márton A., Bertalan Gy., Szabó Sz.** Modification of Metal Hydroxide Containing Flame Retardant Compounds, 8th European conference on Fire Retardancy of Polymeric Materials Alessandria, September 2001
137. **Marosi Gy., Anna P., Márton A., Bertalan Gy., Csontos I., Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R.** Surface and Interface Effects of Ceramic Precursors in Flame Retardant Systems, 8th European conference on Fire Retardancy of Polymeric Materials Alessandria, September 2001

138. X. Almeras, F. Dabrowski, M. Le Bras, F. Poutch, S. Bourbigot, G. Marosi and P. Anna Effect of the Compatibilising Agent on the Fire Retardancy, Performance. 8th European on Conference on Fire Retardant Polymers, Alessandria 2001,
139. X. Almeras, F. Dabrowski, M. Le Bras, R. Delobel, S. Bourbigot, G. Marosi and P. Anna Thermal Degradation of Intumescent Polypropylene Formulations Containing Polyamide-6 as Charring Agent, 8th European on Conference on Fire Retardant Polymers, Alessandria 2001,
140. X. Almeras, M. Le Bras, P Hornsby, S. Bourbigot, G. Marosi and P. Anna, F. Poutch Effect of Fillers on Fire Retardancy of Intumescent Polypropylene Blends, Polymer Blend Conference, Lyon 2002,
141. X. Almeras, M. Le Bras, P Hornsby, S. Bourbigot, G. Marosi and P. Anna, F. Poutch Effect of Fillers on Fire Retardancy of Intumescent Polypropylene Blends, 2nd MoDeSt International Conference, Budapest, 2002
142. X. Almeras, M. Le Bras, P Hornsby, S. Bourbigot, G. Marosi and P. Anna, R. Delobel Effect of Recycling on Fire Retardancy Performance in Intumescent Polypropylene Based Blends. 2nd MoDeSt International Conference, Budapest, 2002
143. Ahmadnia A., Hornsby P.R., Marosi Gy., Anna P., Tailoring the Fire Retardant Performance of Polymers Using Two Component Processing Technologies, 2nd MoDeSt International Conference, Budapest, 2002
144. Hornsby P.R., Cusack P.A., Cross M. Tóth A., Zelei B., Marosi Gy., Zinc Hydroxystannate-Coated Metal Hydroxide Fire Retardants 2nd MoDeSt International Conference, Budapest, 2002
145. Marosi Gy., Márton A., Anna P., Szép A., Bertalan Gy., Keszei S. Surface/Interface Approach to Fire Retardancy 2nd MoDeSt International Conference, Budapest, 2002
146. Mohamed-Ziegler I., Marosi Gy., Matkó Sz., Hórvölgyi Z., Tóth A., 2nd MoDeSt International Conference, Budapest, 2002
147. Anna P., Zimonyi E., Márton A., Matkó Sz., Marosi Gy., Modification of Recycled Reinforcing Natural Fibers in Polyolefins 2nd MoDeSt International Conference, Budapest, 2002
148. Csontos I., Szép A., Marosi Gy., Matkó Sz., Bertalan Gy., Micro TA and micro Raman Analysis of Aging of Polymers 2nd MoDeSt International Conference, Budapest, 2002
149. Csontos I., Anna P., Marosi Gy., Márton A., Matkó Sz., Bertalan Gy., Zimonyi E., Micro TA analysis of nanocomposites 2nd MoDeSt International Conference, Budapest, 2002
150. Anna P., Marosi Gy., Márton A., Keszei S., Bertalan Gy., Valló F. Comparison of Various Metal Hydroxyde Flame Retardant Grades 2nd MoDeSt International Conference, Budapest, 2002
151. Anna P., Marosi Gy., Szép A., Csontos I., Márton A., Keszei S., Tóth A, Surface Analysis of Nanocomposite Systems
152. Szép A., Marosi Gy., Mohamed-Ziegler I., Anna P., Bertalan Gy., Micro Raman Analysis of Cellulose and their Compounds 2nd MoDeSt International Conference, Budapest, 2002