



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM  
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR  
POLIMERTECHNIKA TANSZÉK**

**VIZES DISZPERZIÓS ELJÁRÁSOK ALKALMAZÁSA HŐRE LÁGYULÓ POLIMER  
KOMPOZITOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA**

**PHD ÉRTEKEZÉS TÉZISFÜZETE**

**LENDVAI LÁSZLÓ  
OKLEVELES GÉPÉSZMÉRNÖK**

**TÉMAVEZETŐ:  
PROF. DR. H.C. MULT. KARGER-KOCSIS JÓZSEF<sup>†</sup>  
EGYETEMI TANÁR**

**BUDAPEST, 2018**

*Az értekezés bírálata és a védésről készült jegyzőkönyv  
a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem  
Gépészmérnöki Karának Dékáni Hivatalában tekinthető meg.*

## 1. Bevezetés

A polimereket, mint mérnöki anyagokat széles körben alkalmazzák, mivel előállításuk egyszerű, sűrűségük kicsi, mechanikai tulajdonságaik pedig számos alkalmazási területen kielégítőek. Általánosságban elmondható, hogy lényegesen kisebb merevséggel és szilárdsággal rendelkeznek, mint a fémek, vagy akár a kerámiák. A mechanikai tulajdonságok módosításának már régóta elterjedt módja a különféle erősítő- és szívósságnövelő anyagok alkalmazása. Ezek az adalékok különböző geometriájúak (szál, lemez, szemcse), illetve anyagúak (fém, kerámia, vagy akár polimer) lehetnek. A társítás útján létrejövő polimer kompozitok tulajdonságait alapvetően befolyásolja az összetevő fázisok aránya, eloszlása, a köztük fennálló kapcsolat erőssége és az alkotó anyagok egyedi tulajdonságai. Nagy előnyük az egyalkotós anyagokhoz képest, hogy tulajdonságaik az összetevők milyenségének és mennyiségének változtatásával jól szabályozhatóak. Polimer mátrixú kompozitokkal - azok térhódításának köszönhetően - manapság már számtalan területen találkozhatunk.

A tervezett tulajdonságú polimer mátrixú kompozitok elterjedése az üvegszál, mint kompozit erősítőanyag megjelenésével köthető össze. Ezt követte a szénszál, az aramid, valamint különböző természetes szálak erősítőanyagként való alkalmazása. A polimer kompozitok fejlesztésének újabb lendületet adott a mikro- és nanoméretű erősítő szemcsék néhány évtizeddel ezelőtti megjelenése. Ezek elsődleges funkciója a polimer mátrix jellemzőinek (mechanikai, termikus, elektromos, kopási és egyéb tulajdonságainak) módosítása. A mikro- és nanoméretű erősítőanyagokkal társított kompozitok szilárdsági paraméterei a bevitt adalékoknak köszönhetően jelentős mértékben növelhetőek, mindez azonban jellemzően a szívósság rovására történik. Erre a problémára megoldást jelenthet olyan adalékanyagok (pl.: kaucsuk) bevitele, amelyek a szívósságot javítják. Egyre gyakrabban találkozhatunk olyan szívós polimerekkel, amelyek kiváló ütésállósága egy alkalmas kaucsuk mikro-, illetve nanoméretű eloszlata révén biztosított. A mikro- és nanoméretű adalékokkal társított kompozit szerkezeti anyagok elérhető fizikai tulajdonságai lényegesen eltérőek lesznek azokhoz képest, ahol hagyományos erősítő, vagy szívósságnövelő anyagokat alkalmaztak. Ennek egyik fő oka, hogy az adalékanyag méretének csökkenésével párhuzamosan azok fajlagos felülete növekszik, ebből adódóan a mátrix és az adalék közötti adhéziós kapcsolat is lényegesen nagyobb felületen valósulhat meg. Az egyik legnagyobb kihívást napjainkban ezeknek a részecskéknek a polimer mátrixban történő megfelelő eloszlata jelenti.

A mikro- és nanoméretű adalékoknak a mátrixba történő bejuttatása rendszerint száraz formában (por, tömb) történik. Mivel a mikro- és nanoméretű porok megjelenése és elterjedése az elmúlt két-három évtizedre tehető, az emberi szervezetre gyakorolt hosszú távú hatásokról részletes tanulmány máig nem készülhetett. Az kétséget kizáróan kijelenthető, hogy ezek a részecskék belélegzés esetén akadálytalanul áthatolnak a légutak fizikai védelmi rendszerén. Típusuktól függően egyesek természetes úton kiürülhetnek a szervezetünkből, míg mások akár jelentős károkat is tehetnek az emberi testben. A legkisebb, nanoméretű szemcsék - méretükből kifolyólag - azonban más utakon, a test természetes határait átlépve, akár a bőrünkön keresztül is képesek bejutni a véráramba, sejtjeinkbe, sejtmagjainkba. Az egészségügyi kockázatok jelentősen csökkenthetők, ha ezek a részecskék nem por formájában, hanem vizes szuszpenzióként kerülnek feldolgozás során a polimerbe.

Az adalékanyagok milyensége mellett a fenntartható fejlődés tekintetében fontos tényező az alkalmazott mátrixanyag is. A napjainkban általánosan alkalmazott szintetikus műanyagok előállítása jellemzően kőolajszármazékokból történik. Ezek az anyagok meglehetősen hosszú lebomlási idővel rendelkeznek és így a felhalmozódó műanyag hulladék okozta környezetterhelésük is számottevő. Többek között ebből adódik az, hogy a műanyagokkal kapcsolatos kutatások terén egyre nagyobb hangsúlyt kapnak a természetes, megújuló alapanyagokból készült polimerek, illetve adalékanyagok. A belőlük gyártott termékek hasznos élettartamuk végeztével a környezetbe annak károsítása nélkül visszajuttathatóak.

A fentiekkel összhangban kutatásom célja olyan kompaundáláson alapuló technológiák vizsgálata, amelyekkel merevség, szilárdság és szívósság tekintetében módosított mechanikai tulajdonságú hőre lágyuló polimer alapú mikro- és nanokompozitok előállíthatók. Munkám során az erősítő és a szívósságnövelő részecskéknek a polimerekbe történő bevitelét szuszpenzió formájában kívánom megoldani. Az e feladathoz felhasznált anyagok kiválasztása során a környezettudatossági szempontok is jelentős szereppel bírnak. Ez okból kifolyólag a hagyományos, szintetikus műanyagok mellett olyan polimereket és adalékanyagokat is felhasználok, amelyek természetes, vagy ásványi eredetűek.

## **2. Szakirodalom kritikai áttekintése, célkitűzések**

Az irodalomkutatásban összefoglaltam azokat a fejlesztési irányokat, amelyek kapcsolódnak a polimer mikro- és nanokompozitok azon előállítási módjaihoz, ahol a vizes diszperzió előnyeit kihasználják. Attól függően, hogy az eljárás során a víz csak elosztatást

segítő közegként van-e jelen, vagy az adott mátrixanyagnak egyébként is a feldolgozáshoz szükséges adaléka (lágyítószer), a vizsgált területet két nagy csoportra bontottam.

Az első nagy csoportban a termoplasztikus keményítő (TPS) alapú, természetes és ásványi adalékanyagokat tartalmazó kompozitok területén végeztem széleskörű irodalomkutatást. Ennek folyamán bemutattam, hogy a víz miért fontos lágyítószer a keményítőnek, és hogy a felhasznált lágyítószerek és feldolgozási technológiák függvényében milyen szerkezetű termoplasztikus keményítő alakulhat ki. A szakirodalom jelenlegi állása alapján a TPS két legnagyobb hátránya, hogy mechanikai paraméterei a hagyományos polimerekéhez képest messze elmaradnak, valamint tulajdonságai jelentősen változhatnak a gyártásától eltelt idő függvényében. Ez utóbbi jelenség a retrogradációnak nevezett spontán szerkezeti átalakulásból adódik. Számos publikáció foglalkozott az elmúlt években a TPS tulajdonságainak módosításával a következő módokon: lebontható poliészterekkel történő társítás; természetes, vagy ásványi részecskékkel történő szilárdságnövelés; kaucsukkal történő szívósítás. A vizsgált szakirodalmi forrásokat elemezve belátható, hogy a kaucsukkal való szívósítás - bár latexként adagolva a vizes diszperziós eljárás előnyei kiaknázzhatóak lennének - a két anyag tulajdonságainak jelentős eltérései miatt várhatóan nem hozna pozitív eredményeket. Ígéretesnek tűnik viszont a lebomló poliészterekkel alkotott polimer keverékek és az erősített kompozitok fejlesztése. A retrogradációs átalakulási folyamatok tekintetében a szakirodalom különösen az alkalmazott lágyítószer függvényében szolgál iránymutatással. Az erősítőanyagok jelenlétének hatását a kialakuló szerkezetre, valamint a mechanikai és szerkezeti tulajdonságok változását a gyártástól eltelt idő függvényében csak kevesen vizsgálták. Ahol foglalkoztak vele, ott is leginkább csak említés szintjén. Ez alapján célkitűzéseim a TPS alapú vizes diszperzióval előállított kompozit anyagok fejlesztése és azok vizsgálata területén a következők:

I. Vizes diszperzió útján beágyazott természetes és ásványi erősítő részecskék hatásának vizsgálata a TPS mechanikai és szerkezeti tulajdonságait tekintve.

II. Vizes diszperzió útján beágyazott természetes és ásványi erősítő részecskék hatásának elemzése a TPS gyártásától eltelt idő függvényében.

III. Az ömledék keverés útján létrehozott TPS/PBAT keverékek tulajdonságainak elemzése, valamint hozzáadott ásványi részecskék hatásának vizsgálata a keverékek tulajdonságaira. A vizes diszperziós eljárás hatékonyságának elemzése ezeknél az anyagoknál.

IV. Annak feltárása, hogy a lágyítószerként használt vizes közeg mennyire hatékonyan segíti az erősítő részecskék eloszlását.

A második nagy csoportban a világon legnagyobb mennyiségben használt szintetikus polimerének, a polipropilén (PP) tulajdonságainak módosításával foglalkoztam. A szakirodalom feldolgozása során rávilágítottam, hogy a PP tulajdonságainak módosításával már évtizedek óta foglalkoznak. Mind a szilárdságnövelés, mind pedig a szívósítás egy behatóan vizsgált kutatási terület. Az időről időre megjelenő adalékanyagok és feldolgozási technológiák azonban az itt folyó kutatásoknak újabb és újabb lendületet adnak. Jó példa erre a vizes diszperziójú adalékolás, amely számos lehetőséget kínál a kutatók számára, hogy a szilárdság-, és szívósságnövelésnek egy új - és potenciálisan hatékonyabb - módját valósítsák meg. Hasonlóan gyerekcipőben jár a böhmit, mint polimerek erősítőanyagának alkalmazása. Kutatásom során céloom megvizsgálni a vizes diszperziós eljárás alkalmazását polipropilén mátrixú kompozitokra a következő szempontok szerint:

I. A vizes diszperziós eljárás hatékonyságának elemzése kaucsukkal szívósított polipropilén esetén a „zöld” szemléletmód figyelembevételével.

II. A vizes diszperziós eljárás hatékonyságának elemzése böhmittel erősített polipropilén esetén.

### **3. Felhasznált anyagok, feldolgozási módszerek és mérési eljárások**

Ebben a fejezetben ismertetem a munkám során alkalmazott mátrixanyagokat, valamint az azokhoz adalékolt erősítő és szívósságnövelő részecskéket. Az elvégzett kísérleti munka két nagyobb egységre bontható: az első felében termoplasztikus keményítő alapú nanokompozitok és blendek vizsgálatával foglalkoztam, míg a második felében kaucsukkal szívósított és nanorészecskékkel erősített polipropilén alapú anyagmintákat állítottam elő és minősítettem. A két részegységben alkalmazott feldolgozási eljárások, mérési módszerek, valamint a beállított paraméterek bár van ahol azonosak, azonban az alapanyagok nagyban eltérő tulajdonságai miatt több esetben eltérőek voltak.

#### **3.1. Felhasznált anyagok**

##### **3.1.1. Termoplasztikus keményítő alapú kompozitok és polimer keverékek**

A kutatási munkához alapanyagként a Brenntag Hungária Kereskedelmi Kft. által forgalomba hozott HUNGRAMID F Meritena 100 típusú natív kukorica keményítőt alkalmaztam. A nagytisztaságú élelmiszeripari keményítőt a gyártó a kukorica nedvesüti feldolgozásán keresztül állította elő, emberi fogyasztásra alkalmas. Állagát tekintve egy

finomszemcsés, homogén fehér por, ~5-20 µm nagyságú szemcsék formájában. A keményítő feldolgozásához lágyítószerként desztillált vizet, valamint a Csepp Bt. által forgalmazott 99,5% tisztaságú glicerint alkalmaztam. Csúsztatószerként magnézium sztearátot (MgST) használtam, amely az ICC-Chemol Kft-től került beszerzésre. Az általam előállított termoplasztikus keményítő összetételét az 1. táblázat mutatja be. Az egyes összetevők mennyiségének beállításakor a szakirodalomra, valamint saját korábbi tapasztalatra támaszkodtam.

Összetevők	Keményítő	Desztillált víz	Glicerin	MgST
Mennyiség [m%]	65	17	17	1

1. táblázat: A kutatáshoz felhasznált termoplasztikus keményítő összetétele

Tekintve, hogy a polimer mátrix ezekben a kísérletekben egy biopolimer, így az alkalmazott erősítőanyagokat is úgy választottam meg, hogy azok természetes eredetűek, és/vagy biológiai úton lebonthatóak legyenek. Ennek megfelelően két különböző cellulózt, illetve rétegszilikátot alkalmaztam. A rétegszilikátok kiválasztásánál fontos szempont volt a vizes diszperzióval történő feldolgozás hatásainak vizsgálhatósága. Ezt szem előtt tartva az egyik kiválasztott típus a BYK-Gardner GmbH. által forgalmazott, Cloisite 116 típusú, nedves közegben jól duzzadó és diszpergálható, felületkezelés nélküli bentonit (BT) volt, míg a másik rétegszilikát a Cloisite 30B típusú, organofilizált montmorillonit (oMMT). Ez utóbbi típus az organofilizálásból adódóan megnövelt rétegtávolsággal rendelkezett, viszont hidrofób jellege miatt vízben nem lehetett diszpergálni, így a vizes diszperziós eljárások előnyei sem mutatkozhattak meg közvetlenül.

A cellulóz szemcsék kiválasztásánál azok mérete volt az elsődleges szempont. Két hasonló hossz/átmérő arányú, de méreteiket tekintve egy nagyságrend eltérést mutató cellulóz részecskéket alkalmaztam. A választott szemcsék a JRS GmbH által előállított Arbocel® B 600, valamint az Arbocel® UFC-100 típusok voltak. Előbbi egy ~20 µm átlagos átmérőjű, ~60 µm átlagos hosszúságú rostokat tartalmazó por. Utóbbinak a jellemző átmérője ~2 µm, míg hossza ~8 µm. A választásban fontos szerepet játszott, hogy mindkét típus vízben jól diszpergálható, így a WA eljárás előnyei kiaknázhatóak.

A TPS szívósságnövelésének céljából a BASF által forgalmazott, Ecoflex Blend C1200 márkanév alatt futó PBAT-ot alkalmaztam keverékképzéshez. Ez egy kőolaj alapú, azonban biológiai úton lebontható, hőre lágyuló polimer.

### 3.1.2. Polipropilén alapú kompozitok és polimer keverékek

A kísérleteimhez két eltérő molekulatömegű, a MOL Petrolkémia Zrt. által forgalmazott polipropilént alkalmaztam. Az egyik a TIPPLEN H 543 F típusú PP volt. Ez egy közepes molekulatömegű polipropilén, ebből adódóan kellően nagy viszkozitással rendelkezik, hogy a keverés során fellépő nyíróerők segítsék az adalék diszperzióját. A másik típus a TIPPLEN H 145 F, alacsony molekulatömegű PP, amely esetében a keverés során fellépő nyíróerők nagysága várhatóan kisebb. Ezek kiválasztásának indoka, hogy kaucsukkal való társítás esetén az adott kaucsukkal eltérő viszkozitás arányt eredményeznek, amelynek hatással kell lennie a keverékek diszpergáltságára és tulajdonságaira is. A gyártói adatlap szerint előbbi folyásindexe 4 g/10 perc, míg utóbbié 29 g/10 perc az ISO 1133-1 mérési szabvány szerint (230 °C / 2,16 kg).

A polipropilén szívósítását kaucsuk hozzáadásával valósítottam meg. Ennek során karboxilált akrilnitril-butadién kaucsukot (XNBR), illetve természetes kaucsukot (NR) adtam a PP-hez. A kaucsuk hozzáadását mindkét esetben azok latex formájában, illetve a latex kiszáritásával nyert száraz tömbkaucsuk beadagolásával valósítottam meg. XNBR kaucsukként az Omnova Solutions által előállított Chemigum latex 550 típusú latexet alkalmaztam. Ennek a szárazanyagtartalma 40 m%. NR kaucsukként a Variachem Kft. által forgalmazott, alacsony ammóniatartalmú GTEX-LATZ típusú latexet használtam, amelynek szárazanyag tartalma 60 m%. Utóbbit a feldolgozás előtt desztillált vízzel hígítottam, hogy a két típus nedvességtartalma adagoláskor azonos legyen.

A polipropilén erősítőanyagaként a Sasol GmbH által forgalmazott Disperal® 40 típusú böhmítet alkalmaztam. Ez egy felületkezeletlen, nagy tisztaságú böhmít, amely a gyártói ajánlás szerint vízben jól diszpergálható. A ~40 nm-es szemcseméretű részecskék jellemzően 20...80 µm nagyságú agglomerátumokat képeznek por formájában.

A böhmít erősítésű polipropilén minták előállítása során a feldolgozás közben fellépő és azt negatívan befolyásoló Leidenfrost-effektus kiküszöbölésére a Fractal Colors Kft. által forgalomba hozott Masstex Pure CMC típusú karboximetil-cellulózt alkalmaztam. Ez egy vízben csomómentesen elkeverhető emulgeálószer.

## 3.2. Feldolgozási módszerek

Mivel a keményítő nedvességtartalma a környezet hőmérsékletétől és páratartalmától jelentősen függ, ezért feldolgozást megelőzően a TPS-hez felhasznált összetevőket (keményítő, erősítőanyagok stb.) a reprodukálhatóság érdekében ellenőrzött körülmények



között tároltam. Az alapanyagok a kompaundálás előtt minden esetben legalább 48 órát töltöttek egy Memmert HCP153 típusú klímakamrában. A kamra beállításainál igyekeztem a környezeti értékekhez közeli paramétereket megadni. Ennek megfelelően a hőmérsékletet 30 °C-ra, a relatív páratartalmat 50%-ra állítottam. Polipropilén alapú minták esetén ez a lépés szükségtelen volt.

### ***Extrúzió***

Az extrúziós ömledék keverést a TPS előállítására alkalmaztam. Gyártást megelőzően a felhasznált erősítőanyagot a lágyítóként is alkalmazni kívánt desztillált vízben száraz keverő segítségével eloszlattam. A minták elkészítésének időintervallumában sem a bentonit, sem pedig a cellulóz nem mutatta a vízben való ülepedés jeleit. Az így kapott diszperziót hozzáadtam a többi összetevőből (keményítő, glicerin, MgST) képzett „szárazkeverékhez”. Az így kapott, erősítőanyaggal bekevert lágyított keményítőt egy Labtech LTE 26-44 típusú együttforgó ikercsigás extruderrel (csigaátmérő = 26 mm, L/D = 44) dolgoztam fel. Az egyes zónák (összesen 11 db) hőmérséklete 85...120 °C-ra volt beállítva. A szerszám hőmérséklete 120 °C volt, a csiga fordulatszám pedig 75 1/perc. A megfelelő keveredés érdekében az extrudert manuálisan, éheztetve adagoltam. A 8/11-es fűtési zónánál a felesleges vízgőz eltávolítása céljából atmoszférikus kigázosítást iktattam be. Az extrúzió során 2 mm átmérőjű szálakat hoztam létre, majd ezeket granulálva dolgoztam tovább a létrehozott anyagmintákkal.

### ***Belső keverőben történő gyúrás***

A belső keverőben történő gyúrás egy mind a TPS, mind pedig a PP esetében alkalmazott ömledék keveréses módszer. Ehhez a feladathoz egy 50 cm<sup>3</sup> munkaterű gyúrókamrával felszerelt Brabender Plasti-Corder PL2000 keverő berendezést alkalmaztam.

A TPS alapú minták esetén a keverés során beállított fordulatszám 60 1/perc volt, míg a kamra hőmérséklete 130 °C. Abban az esetben, amikor PBAT-tal társított keverékeket állítottam elő a PBAT feldolgozási hőmérsékletéhez igazodva 140 °C-ra emeltem a kamra hőmérsékletét. A keverés során a kamrában fellépő nyomoték lefutásokat az idő függvényében rögzítettem.

Polipropilén esetében a feldolgozást 180 °C-on végeztem 60 1/perc-es fordulatszám mellett. A vizes diszperziók adalékolását a szakirodalomban „gyors-párolgásos módszer” néven hivatkozott eljárással hajtottam végre, ahol a vízben diszpergált adalékot egy fecskendő segítségével juttatják a belső keverőben már megömlött polimerhez. Böhmit esetében - mivel az a vízben szemmel láthatóan ülepedett - a „gyors-párolgásos módszer” alkalmazása során a

fecskendőt több alkalommal felráztam, hogy az adagolt közeg koncentrációja lehetőleg egyenletes legyen.

### ***Préselés***

A belső keverőben történő kompaundálást követően préseléssel formáztam az anyagmintákat 2 mm vastag lapokká. Ehhez a művelethez egy Teach-Line Platen Press 200E típusú fűthető prést alkalmaztam. A TPS alapú minták esetén a préselést 130 °C-on hajtottam végre (PBAT tartalmú mintáknál 140 °C) 3 percen keresztül. A préslapokra eső nyomás 2 MPa volt. Polipropilén esetében a műveletet 200 °C-on, szintén 3 perces hőntartási idővel hajtottam végre 2,5 MPa préselt felületre eső nyomás mellett. A különböző vizsgálatokhoz a préselt lapokból a próbatesteket stancolással, illetve Mutronic Diadisc 5200 típusú körfűrész segítségével kivágással munkáltam ki.

### **3.3. Mérési eljárások**

A létrehozott TPS alapú minták gyártását követően azokat klímakamrába helyeztem és ott tároltam egészen azok vizsgálatáig. Ennek során a hőmérsékletet 30 °C-ra, a relatív páratartalmat 50%-ra állítottam. Ilyen jellegű tárolásra a PP alapú mintáknál nem volt szükség.

#### ***Szakítóvizsgálat***

A statikus mechanikai tulajdonságokat szakítóvizsgálatok eredményei alapján minősítettem. Ehhez egy 5kN-os erőmérő cellával felszerelt Zwick Z005 típusú univerzális szakítógépet alkalmaztam. A vizsgálat során beállított kiindulási hossz 50 mm volt. A TPS alapú minták vizsgálatához EN ISO 8256 szabvány szerinti 3-as típusú, stancolt próbatesteket alkalmaztam. Itt a vizsgálat során beállított keresztfej elmozdulási sebesség 5 mm/perc volt. A PP alapú minták esetében a szakítást 25 mm/perc húzási sebességgel végeztem el, a vizsgálatához 100 mm hosszú, 10 mm széles, 2 mm vastag hasáb alakú próbatesteket használtam. Minden mintán 5 mérést végeztem szobahőmérsékleten.

#### ***Dinamikus mechanikai vizsgálat***

A dinamikus mechanikai vizsgálatokat (DMA) egy TA Instruments DMA Q800 típusú berendezésen végeztem el. A vizsgálatot TPS alapú mintáknál húzó befogókkal hajtottam végre -100 és 50 °C közti tartományban. A próbatestek 4 mm szélesek, 2 mm vastagok voltak, a befogási hossz pedig 10 mm volt. Befogás előtt szilikon zsírral vontam be a mintákat, hogy

a mérés során esetlegesen bekövetkező kiszáradás ne befolyásolja az eredményeket. A PP alapú minták esetében a vizsgálatokat „*dual cantilever*” típusú befogóval hajtottam végre -50 és 75 °C közti tartományban. A próbatestek 10 mm szélesek, 2 mm vastagok voltak, a befogási hossz 60 mm volt. Mindkét alapanyag esetén a beállított amplitúdó 0,02% alakváltozásnak felelt meg, a frekvencia 1 Hz, a fűtési sebesség pedig 3 °C/perc volt.

### ***Ütve hajlító vizsgálat***

A PP alapú minták ütőmunka értékeinek meghatározásához Charpy-féle ütve hajlító vizsgálatot végeztem el. A vizsgálatához egy Ceast Resil Impactor Junior típusú berendezést alkalmaztam 2 J maximális ütőmunka kifejtésére alkalmas kalapáccsal felszerelve. A vizsgálatához 2 mm mélyen bemetszett, 10 mm széles, 2 mm vastag próbatesteket használtam. A vizsgálat során a törés folyamatát DAS 8000 adatrögzítő egység segítségével rögzítettem. A vizsgálatot mintánként 5 próbatesten végeztem el és ezek eredményét átlagoltam.

### ***Differenciál pásztázó kalorimetria***

A differenciál pásztázó kalorimetriás (DSC) vizsgálatokhoz egy TA Instruments DSC Q2000 típusú készüléket alkalmaztam. A mérést 50 ml/perc térfogatáramú nitrogén atmoszférában végeztem. A vizsgálat során a hőmérséklet változásának sebessége 10 °C/perc volt. A mérés végrehajtása előtt a mintákat - azok termikus előéletének törlése céljából – 200 °C-ra hevítettem és 5 percig ezen a hőmérsékleten tartottam. Ezt követően a hőmérsékletet -60 °C-ra csökkentettem, majd ismét 200 °C-ig növeltem, közben regisztrálva a DSC görbéket. A PP alapú minták esetén a hőmérséklet alsó határa 0 °C volt.

### ***Nedvességfelvétel meghatározása***

A minták vízfelvételét 10 mm x 10 mm x 2 mm méretű próbatesteken vizsgáltam. A próbatestek tömegét megmértem közvetlenül a gyártás után, valamint a klímaszekrényben történt tárolást követően több alkalommal. A minták nedvességtartalmának változását a minták tömegváltozásának mérésével követtem.

### ***Kisszögű röntgendiffrakciós vizsgálat***

A réteges szerkezetű erősítőanyagok rétegek közti távolságainak meghatározására egyes esetekben kisszögű röntgendiffrakciós méréseket alkalmaztam (SAXS). Ezek elvégzése egy Siemens D500 típusú berendezésen történt. Az elvégzett vizsgálat során a pásztázás tartománya  $2\theta = 1-10^\circ$  közé esett  $0,05^\circ$ -os mintavételi intervallum mellett, a  $\text{CuK}\alpha$  sugárzás hullámhossza pedig  $\lambda = 0,15418$  nm volt.

### ***Nagyszögű röntgendiffrakciós vizsgálat***

Nagyobb diffrakciós szögek vizsgálata (WAXS) egy Philips PW 3710 típusú pordiffraktométerén  $\text{CuK}\alpha$  sugárzással ( $\lambda = 0,15418$  nm) történt. A mérések  $3^\circ$  és  $35^\circ$  diffrakciós szögek ( $2\Theta$ ) között kerültek elvégzésre  $0,04^\circ$ -os mintavételi intervallum mellett. A röntgendiffrakciós mérések segítségével azonosítottam a keményítő feldolgozása során kialakuló kristályos szerkezetek egymáshoz viszonyított arányát, továbbá elemeztem azok változását az eltelt idő függvényében. Ezen felül megbecsültem a minták kristályosságának fokát. Először a minták kristályos részarányát határoztam meg. Az elemzéshez első lépésként a diffraktogramok alapvonalain lehetőség szerint minél több pontot felvéve azokra görbét illesztettem, ami megfelel az amorf *halo*-nak. A *halo* alatti területet tekintettem arányosnak az amorf hányaddal, míg a diffraktogramon található csúcsok és a szerkesztett *halo* által határolt területek összességét (amelyeket Lorentz-görbékre történő dekompozícióval közelítettem) a kristályos hányaddal.

### ***Dielektromos vizsgálat***

A cellulóz erősítésű minták esetében a mátrix-erősítőanyag határfelület tulajdonságait dielektromos mérések alapján elemeztem. A vizsgálatok elvégzése egy BDS-1200-as mérőcellával ellátott Alpha-N típusú berendezésen (Novocontrol Technologies) történt. A  $30^\circ\text{C}$ -on elvégzett vizsgálatok során beállított feszültség  $1$  V volt, a vizsgált frekvenciatartomány  $10^{-1}$  Hz-től  $10^6$  Hz-ig terjedt.

### ***Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat***

Az előállított próbatestek töretfelületeit JEOL JSM 6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltam meg  $10\dots 15$  kV gyorsító feszültség mellett. Az anyagmintákat a töretfelületre juttatott arany/palládium ötvözet alapú réteggel tettem elektronmikroszkópiára alkalmassá. Ehhez egy szintén JEOL gyártmányú, JPC-1200 típusú berendezést használtam.

### ***Atomerő mikroszkópos vizsgálat***

A TPS alapú, bentonit erősítésű minták felületének nano-skálájú elemzését atomerő mikroszkópiával (AFM) hajtottam végre. Ehhez egy NanoSurf FlexAFM 5 típusú berendezést alkalmaztam. A TPS alapú minták polírozott felületeiről a fáziskontrasztot mutató felvételeket tapintó üzemmódban készítettem el TAP190 AL-G típusú mérőfejjel.

### ***Optikai mikroszkópos vizsgálat***

A cellulóz erősítésű TPS mintákhoz felhasznált cellulózszemcsék viszonylag nagyobb méretéből adódóan a makrodiszperzió elemzése pásztázó elektronmikroszkópiával nem volt célszerű. Ezért a cellulóz tartalmú TPS mintáknak a polírozott töretfelületét egy Olympus BX51M típusú optikai mikroszkóppal vizsgáltam. A digitális felvételeket egy a mikroszkópra szerelt CAMEDIA C 5060 típusú kamerával készítettem.

### ***Szemcseméret eloszlás meghatározása a latexekben***

Az NR és XNBR kaucsuk latexen belül a szemcsék méreteloszlásának meghatározására egy Horiba Partica LA-950V2 típusú lézeres berendezést alkalmaztam. A szemcseméret eloszlást nedves közegben mértem a latex vízzel történő hígítása útján.

### ***Viszkozitás arányok meghatározása***

A szívósított PP alapú minták esetében az eloszlathatóság egyik fontos tényezője a mátrix és a diszpergált elasztomer fázis viszkozitásának aránya (VA). Az összetevők viszkozitásának meghatározására egy MonTech D-RPA 3000 típusú berendezést alkalmaztam. A vizsgálat során a paramétereket (hőmérséklet, nyírósebesség) úgy állítottam be, hogy azok reprezentálják a belső keverőben történő feldolgozás közben fennálló körülményeket. Ennek megfelelően a mérést 180 °C-on végeztem öt percen keresztül 57 1/s-os nyírósebesség mellett. A VA meghatározásához a feldolgozás utolsó másodpercében fennálló viszkozitás értékeket használtam.

## **4. Tézisek**

1. Glicerinnel és vízzel lágyított termoplasztikus keményítő (TPS) mátrixú bentonit erősítésű kompozitok ömledék keveréses előállításakor a keményítő TPS-sé történő átalakításának hatékonysága, - ahol hatékonyság alatt a keményítő kristályos szerkezetében mérhető átalakult hányad értendő - az erősítőanyag-tartalom függvényében javul. Ennek oka az adalék-szemcsék jelenlétéből adódó megnövekedett nyíróerők kialakulása a feldolgozó berendezésben. A nyers keményítőre jellemző kristálytípus aránya 0...7,5 phr bentonittal erősített TPS mintákon végzett mérések alapján 7%-ról 4%-ra csökkent. Ezt az állítást WAXS mérésekkel igazoltam [1, 2].

2. Glicerinnel és vízzel lágyított termoplasztikus keményítő (TPS) mátrixú, bentonit erősítésű kompozitokban a TPS retrogradációjának sebessége - ahol retrogradáció alatt a kristályos szerkezet idő függvényében történő átalakulása értendő - a beágyazott bentonit hatására csökken. Ennek oka, hogy a bentonit a TPS molekuláinak mozgását gátolja. A 120 napos tárolási intervallumban a retrogradáció révén kialakult nyers keményítőre jellemző kristálytípus aránya 0...7,5 phr bentonittal erősített TPS mintákon végzett mérések alapján 13%-ról 6%-ra csökkent. Ezt az állítást WAXS mérésekkel igazoltam. A mintákat a vizsgált időszakban állandó hőmérséklet (30 °C) és páratartalom (50%) mellett tároltam [2].

3. Azoknál a termoplasztikus keményítő (TPS) alapú kompozitoknál, ahol az erősítőanyag jelentős mennyiségű -OH csoportot tartalmaz, az erősítőanyag merevségnövelő hatása az idő függvényében javul. Ennek oka, hogy a tárolási idő függvényében a mátrix-erősítőanyag határfelület megváltozik. A TPS-ben lejátszódó retrogradációs folyamatok következtében a kompozitok nedvességtartalma csökken, beleértve ebbe azokat a határrétegben lokalizálható vízmolekulákat is, amik jelenlétükkel akadályozhatják az összetevők közti közvetlen kapcsolat kialakulását. A retrogradációval párhuzamos nedvességcsökkenéssel a TPS molekulák és az erősítőanyag közti kötésben résztvevő vízmolekulák átlagos száma lecsökken, ezzel együtt a TPS nagyobb eséllyel kapcsolódik közvetlenül az erősítőanyag -OH csoportjaihoz H-hidas kötéssel. Az állítást bentonit és cellulóz részecskékkel erősített TPS mintákon elvégzett mechanikai és dielektromos vizsgálatokkal igazoltam [2-5].

4. Azoknál a termoplasztikus keményítő (TPS) alapú, rétegszilikáttal erősített kompozitoknál, ahol a lágyítószerkezt közt az adott mennyiségű rétegszilikát duzzasztásához elegendő víz is megtalálható, nélkülözhető az erősítő részecskék feldolgozást megelőző organofilizálása. Ennek oka, hogy a víz kettős szerepet játszva nemcsak lágyítja a TPS-t, de az erősítőanyag rétegeinek távolságát az organofilizáláshoz hasonló mértékben növelve segíti az interkalált szerkezet kialakulását is.

Az állítást lágyítószerként 16,5 m% vizet is tartalmazó TPS mátrixú kompoziton igazoltam, amihez 5 phr mennyiségben két, szerkezetüket tekintve hasonló rétegszilikátot adagoltam: az egyik egy felületkezeletlen, hidrofíll, a másik pedig az organofil felületkezeléséből eredően hidrofób típus volt [6].

5. A polipropilénhez hozzáadott kaucsuk szívósságnövelésének hatékonysága a mátrix és a szívósító adalék viszkozitásának arányán kívül nagyban függ attól, hogy a kaucsuk száraz, tömbös formában, vagy latexként lett a mátrixhoz adagolva az ömledék keveréses feldolgozása során. Latex állagú adalékolással kisebb átlagos szemcseméret és ezáltal hatékonyabb szívósságnövelés valósítható meg. A latex állagú adalékolás ezen előnyös hatása annál jelentősebb, minél nagyobb arányú az eltérés a mátrix és a kaucsuk viszkozításában.

Állításomat 0...20 m% természetes- és karboxilált akrilnitril-butadién kaucsukkal szívósított, különböző folyóképességű (ISO 1133-1 mérési szabvány szerint 4 g/10 perc és 29 g/10 perc) polipropilén mátrixú mintákon igazoltam [7, 8].

6. A böhmit erősítésű polipropilén mátrixú kompozitokban kialakuló aggregátumok mérete csökkenthető a nanokompozitok előállítására alkalmazott vizes diszperziós eljárásoknak azon csoportjánál, ahol a vizes közeg többletnyomás nélkül kerül beadagolásra a víz forráspontját jelentősen meghaladó hőmérsékletű polimer ömledékbe (pl. „gyors-párolgásos eljárás”), ha a vizes közeg forráspontját egy vízben oldódó további adalékkal megnöveljük. A forráspont növelésének olyan mértékűnek szükséges lennie, hogy a vizes diszperzió ténylegesen bejuthasson a polimer ömledékbe és ne forrjon el annak felületén.

Állításomat polipropilén mátrixú, 0...10 m% böhmittel erősített kompozitokon igazoltam, ahol „gyors-párolgásos eljárás” során a böhmit szállítóközegeként alkalmazott víz forráspontját a vízhez 1:40 arányban adalékolva karboximetil cellulózzal növeltem meg, így küszöbölve ki a Leidenfrost-jelenséget [9].

## 5. A dolgozat témájához kapcsolódó saját publikációk listája

- [1] Lendvai L., Kmetty Á., Karger-Kocsis J.: Preparation and properties of thermoplastic starch/bentonite nanocomposites. *Materials Science Forum*, **885**, 129-134 (2017).
- [2] Lendvai L., Sajó I., Karger-Kocsis J.: Effect of Storage Time on the Structure and Mechanical Properties of Starch/Bentonite Nanocomposites. *Starch - Stärke*, **71**, 1800123 (2019).
- [3] Karger-Kocsis J., Kmetty Á., Lendvai L., Drakopoulos S., Bárány T.: Water-assisted production of thermoplastic nanocomposites: A review. *Materials*, **8**, 72-95 (2015).
- [4] Lendvai L., Karger-Kocsis J., Kmetty Á., Drakopoulos S. X.: Production and characterization of microfibrillated cellulose-reinforced thermoplastic starch composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **133**, 42397 (2016).

- [5] Drakopoulos S. X., Karger-Kocsis J., Kmetty Á., Lendvai L., Psarras G. C.: Thermoplastic starch modified with microfibrillated cellulose and natural rubber latex: A broadband dielectric spectroscopy study. *Carbohydrate Polymers*, **157**, 711-718 (2017).
- [6] Lendvai L., Apostolov A., Karger-Kocsis J.: Characterization of layered silicate-reinforced blends of thermoplastic starch (TPS) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*, **173**, 566-572 (2017).
- [7] Lendvai L., Karger-Kocsis J.: Structure and properties of NR- and XNBR-toughened polypropylene produced with latex by melt compounding. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **426**, 012030 (2018).
- [8] Lendvai L., Karger-Kocsis J.: A kaucsuk adagolási módjának hatása szívósított polipropilén minták mechanikai és morfológiai tulajdonságaira. *Polimerek*, **4**, 352-356 (2018).
- [9] Karger-Kocsis J., Lendvai L.: Polymer/boehmite nanocomposites: A review. *Journal of Applied Polymer Science*, **135**, 45573 (2018).