



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR
POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

POLITEJSAV ÉS TÁRSÍTOTT POLITEJSAV KRISTÁLYSZERKEZETÉNEK
MŰSZAKI TULAJDONSÁGOKRA GYAKOROLT HATÁSÁNAK ELEMZÉSE

PHD ÉRTEKEZÉS TÉZISFÜZETE

HAJBA SÁNDOR
OKLEVELES GÉPÉSZMÉRNÖK

TÉMAVEZETŐ:
DR. TÁBI TAMÁS

2018

1. Bevezetés

A 20. század második felétől a rohamos fejlődésnek indult műanyagipar egyre több és egyre jobb minőségű alapanyagokat állított elő, amelyek számos műszaki területen megjelentek. Mivel ezeknek a szintetikus polimereknek az alapja a kőolaj, így széleskörű elterjedésük miatt azt gondolhatnánk, hogy a műanyagipar jelentős mennyiségű kőolajat használ fel, ellenben ez csak a világ termelésének körülbelül a 7%-át teszi ki, a többi energia előállításra fordítódik. A növekvő műanyagtermelés, amely a Plastics Europe 2017-es jelentése szerint 355 millió tonna volt, a véges mennyiségben rendelkezésre álló olajkészletek és az egyre szigorodó környezetvédelmi előírások arra ösztönzik az ipart, hogy újabb erőforrásokat keressen a műanyagok előállításához, így kaptak egyre nagyobb figyelmet a megújuló erőforrásból előállítható, és egyben biológiailag lebontható polimerek (röviden: lebontható polimerek), vagy más néven biopolimerek.

A biopolimerek számos problémára jelenthetnek megoldást, mint például az újrahasznosítás, környezetszennyezés, mivel ezek a természetes erőforrás alapú műanyagok a természetbe kerülve, vagy megfelelő komposztálási körülmények között, hőmérséklet, nedvességtartalom és mikroorganizmusok jelenlétében szén-dioxidra, vízre és humuszra, esetenként metánra bomlanak. Fontos megemlíteni, hogy a biopolimerek a hagyományos hőre lágyuló technológiákkal feldolgozhatók, de széleskörű alkalmazásuk napjainkban még nem jellemző.

A biopolimerek egyik fő képviselője a politejsav (PLA), amely a műszaki polimerekkel összevethető szakítószilárdsággal (50-60 MPa) és húzó rugalmassági modulussal (2-3 GPa) rendelkezik, ellenben számos hátrányos tulajdonság is jellemzi, mint például a polisztirolhoz (PS) hasonló rideg viselkedés, vagy a kis hőállóság (55°C). Ebből az okból kifolyólag jelenleg még nem terjedtek el a műszaki területeken, csak kisebb igénybevételű alkalmazásokban kaptak szerepet, mint például különféle csomagolóipari termékeként, ugyanakkor a nagyobb igénybevételű alkalmazások területén még mindig a hagyományos műanyagok kapják a fő szerepet. A hátrányos tulajdonságok kiküszöbölésére több lehetséges irány is létezik, mint például a politejsav kristályosságának, kristályszerkezetének célzott módosítása, különféle töltőanyagokkal történő társítása, illetve cellulóz alapú szálakkal biokompozitok létrehozása.

Doktori értekezésem célja, hogy a megújuló erőforrásból előállított politejsav hátrányos tulajdonságait ellensúlyozzam, azaz hőalaktartását és szívósságát növeljem. Továbbá célom, hogy feltárjam és elemezzem a kristályossági jellemzők és a főbb mechanikai-, termomechanikai (szilárdság, ütőszilárdság, hőalaktartás, tartós idejű viselkedés) közötti összefüggéseket, végezetül pedig vizsgáljam a természetes növényi kaucsuk és cellulóz alapú szálak alkalmazhatóságát a politejsav szívósságának és hőalaktartásának növelése céljából.

2. A szakirodalom kritikai elemzése, a dolgozat célja

Az irodalomkutatás során az összehasonlítás alapjaként röviden bemutattam a biopolimerek csoportosítását, majd részletesen kitértem a munkám során alkalmazott politejsavra (PLA).

A politejsavat már a 20. század elején ismerték, ennek ellenére csak a 2000-es évek elején került a figyelem középpontjába. Számos szakirodalom (cikk és könyv) foglalkozik a PLA tulajdonságaival. A biopolimerek közül kiemelkedő tulajdonságai miatt a PLA hamar a fejlesztések középpontjába került. A kutatási eredmények rávilágítottak arra, hogy ha műszaki alkalmazásokban kívánjuk használni a PLA-t, akkor főként annak hőalaktartását és szívósságát kell növelni, amelyet a legtöbb esetben valamilyen szálal erősítés alkalmazásával próbálnak meg elérni.

A PLA egyik fontos jellemzője annak kristályossága, valamint a kialakuló kristálymódosulatok. A szakirodalomban számos cikk foglalkozik egy-egy kiválasztott PLA típuson keresztül annak kristályosodási folyamataival, a különböző kristályosítási körülmények (hőmérséklet, idő) hatásával. Ellenben ezek a cikkek csak a kialakult kristályszerkezetet mutatják be, nem kapcsolják őket össze a PLA mechanikai (szilárdság, modulus, ütőszilárdság), illetve termikus tulajdonságaival (pl.: hőállóság). Ezért hiányosak az ismereteink arról, hogy az eltérő kristályosítási körülmények között hogyan változnak a PLA egyes főbb jellemzői, mint a szilárdság, modulus ütőszilárdság, hőalaktartás vagy tartós idejű viselkedés.

További fontos jellemzője az egyes PLA típusoknak, azok D-laktid tartalma, amely szintén hatással van a PLA tulajdonságaira. A D-laktid tartalom növelésével az elérhető kristályos részarány mennyisége, illetve a kristályolvadás hőmérséklete is jelentősen csökken, körülbelül 10%-os D-laktid tartalom felett pedig már teljesen amorf PLA-t kapunk. Továbbá fontos megemlíteni a PLA lassú kristályosodását is, mivel egyes PLA típusok esetében már akár 5 °C/perc hűtési sebesség esetén is kis kristályos részarányú terméket kapunk. Ez a hátrány PLA esetében gócképző adalékok segítségével hatékonyan ellensúlyozható. A szakirodalmi cikkekben a kutatások során általában csak egyfajta PLA típust alkalmaznak, így nehéz az mechanikai, termo-mechanikai, termikus tulajdonságok összehasonlítása ugyanazon körülmények között gyártott, de eltérő D-laktid tartalmú PLA-k esetében.

A PLA hátrányaihoz sorolható annak kis szívóssága (~2-3 kJ/m² bemetszett ütőszilárdság) is, amely nehezíti műszaki alkalmazásának elterjedését. Ennek ellensúlyozására jó alternatívát nyújthat a PLA természetes növényi kaucsukkal (NR) történő társítása. A fellelhető szakirodalomból megismerhetők a PLA/NR blendek legalapvetőbb tulajdonságai. Ezek a cikkek főleg az ütőszilárdság növelést hangsúlyozzák ki az elért eredményekből, és nem említik a jelentős szilárdságcsökkenést. Nem foglalkoztak ugyanakkor az NR hőalaktartásra gyakorolt, illetve a kristályos szerkezetével együttes hatásairól.

Egy másik lehetséges mód a PLA szilárdságának, ütésállóságának és hőalaktartásának növelésére a szálerősített kompozitok készítése. Természetes szálak alkalmazásával egyrészt növelhető a szilárdság, modulus és ütésállóság, másrészt megőrizhető a kompozit esetében is a lebonthatóság teljes egészében. A szakirodalomban számos eredmény található, amely különféle cellulóz alapú – len, kender, pamut, juta, kenaf, egyéb természetes és mesterséges cellulóz – szálakkal társított PLA kompozitok tulajdonságait mutatta be. Az irodalmi adatok alapján megállapítható, hogy ezen biokompozitok esetében a legfontosabb feladat a megfelelő adhézió kialakítása. Egyes esetekben a szálerősítés olyan hatást fejtett ki, hogy a kompozit szilárdsága nem érte el a PLA saját szilárdságát sem. Kutatásokban számos felületkezelő szert kipróbáltak, amelyek közül az alkáli és a szilános kezelés bizonyult a legjobbnak. Nagy hátrányuk a felületkezelő szereknek, hogy mérgezők és veszélyesek, ezért alkalmazásuk nehézkes, illetve a kezelés hosszadalmas. A legtöbb esetben a kompozitok préseléses technológiával készültek, fröccsöntést csak kevés esetben alkalmaztak, illetve hosszúszálas fröccsöntést csak egy cikkben említenek, de ebben az esetben is a hosszúszálas granulátumokat újra extrudálták, ezáltal jelentős száltöredezést okozva. Továbbá nem vizsgálták a szálerősítés PLA kristályossága közötti kereszthatást.

A műszaki területen történő felhasználáshoz a mechanikai, termikus és egyéb jellemzők mellett szükséges ismernünk a PLA hosszútávú viselkedését. Ez szükséges ahhoz, hogy egy terhelésnek kitett alkatrész élettartamát megfelelően tudjunk tervezni. A szakirodalomban a PLA, a különböző adalékkal módosított változatai és kompozitjainak hosszútávú viselkedéséről kevés információ áll rendelkezésünkre.

A szakirodalom áttekintése és értékelése alapján az alábbi célokat fogalmaztam meg:

- A különböző hőkezelési hőmérsékletek hatására kialakult kristályos részarány és kristályszerkezet, valamint a mechanikai, termo-mechanikai tulajdonságok és a hőalaktartás közötti kapcsolat elemzése.
- A PLA D-laktid tartalmának elemzése a hőkezelés, a mechanikai, termo-mechanikai tulajdonságok és a hőalaktartás szempontjából.
- A gócképzők hatékonyságának elemzése a PLA kristályosodására különböző D-laktid tartalmak mellett.
- A PLA szívósságának növelése megújuló erőforrás alapú anyagok felhasználása esetén úgy, mint a növényi kaucsuk és a cellulóz szál.

3. Felhasznált anyagok, módszerek

3.1. Felhasznált anyagok

A vizsgálatokhoz a Natureworks Ingeo 3100HP, 3001D és 3052D típusú 0,5%; 1,4% és 4% D-laktid tartalmú politejsavat használtam fel. Gócképzőként Kristályos gócképzőként aromás foszfonátot (Ecopromote, Nissan Chemicals Industries Ltd., Japán) kálium-dimetil-5-szulfoizoftalátot (LAK301, Takemoto Oil & Fat Co. Ltd.) és orotsavat alkalmaztam. A kaucsukkal történő társítás esetében a Variachem (Magyarország) által forgalmazott SVR CV60 típusú tömbi növényi kaucsukot alkalmaztam. Erősítőanyagként a Viscord (Csehország) Bohemia Super 2 típusú regenerált cellulózszálat használtam.

3.2. Feldolgozási módszerek

A próbatestek fröccsöntéssel készültek, egy Arburg Allrounder 370S 700-290 típusú fröccsöntőgépen. Az ömledék-hőmérséklet 190 °C a szerszám hőmérséklete 25 °C volt. Az adagolási térfogat 44 cm³, az átkapcsolás 12 cm³, az utónyomás 600 bar és 20 s volt. A maradékhűtésnek 40 s-ot állítottam be A kompozitok esetében a 190 °C mellett 170, 210 és 230 °C-on is történt fröccsöntés.

A gócképzőt tartalmazó politejsav differenciál pásztázó kalorimetriai vizsgálatához a minták belső keverőben készültek 190 °C-os hőmérsékleten 5 perc keverési idővel.

A kaucsukot tartalmazó minták előállítására két technológiával történt, egyrészt ikercsigás extrúderrel 190 °C-on 20 1/perces fordulaton, másrészt belső keverőben 190 °C-on 50 1/perc fordulaton 5 perc keverési idő mellett.

A cellulóz szálat tartalmazó kompozit előgyártmány készítése egy az ikercsigás extrúderre szerelhető bevonatoló szerszám segítségével történt az extruder hőmérséklete 190 °C a szerszám 250 °C volt.

3.3. Mérési módszerek

3.3.1. Nedvességtartalom meghatározása

Az alapanyagok leadott nedvességtartalmát tömegmérés segítségével határoztam meg. A mérés során leadott nedvességtartalom a minták mért tömegeiből a (1) összefüggés alapján számítottam.

$$n_{le} = \frac{m_{sze} - m_{sz}(t)}{m_{sze}} \cdot 100 [\%], \quad (1)$$

ahol n_{le} [%] a leadott nedvességtartalom, m_{sze} [g] a minta szárítás előtt mért tömege, $m_{sz}(t)$ [g] a minta tömeg a szárítás során az adott időpillanatban. Ezzel az összefüggéssel az össztömeghez képest leadott nedvességtartalom számítható.

3.3.2. Folyási mutatószám

A felhasznált alapanyagok szabványos folyási mutatószámát egy Ceast 7027 típusú kapilláris plasztométeren mértem 210 °C-on 2,16 kg terhelés mellett 1 perc terhelés alatti hőntartási idővel.

3.3.3. Szakítóvizsgálat

A próbatesten a szakítóvizsgálatokat az MSZ EN ISO 527-1:2012 szabvány alapján végeztem el Zwick Z020 univerzális szakítógépen egy Zwick BZ 020/TN2S típusú 4 kN alatti tartományban 30 N mérési hibával rendelkező erőmérő cellával. A mérésekhez 6-6 darab 4x10 mm keresztmetszetű, szabványos 1A típusú fröccsöntött próbatesteket használtam. A vizsgálati sebesség 5 mm/perc, a befogási hossz pedig 110 mm volt. A mérés során rögzített erő-elmozdulás görbék értékeiből meghatároztam a húzószilárdságot és a húzási rugalmassági moduluszt.

3.3.4. Hárompontos hajlító vizsgálat

A próbatesten a hajlító vizsgálatokat hárompontos elrendezésben az MSZ EN ISO 178:2011 szabvány alapján végeztem el Zwick Z020 univerzális szakítógépen egy Zwick BZ 020/TN2S típusú 4 kN alatti tartományban 30 N mérési hibával rendelkező erőmérő cellával. A mérésekhez 6-6 darab 4x10 mm keresztmetszetű, szabványos fröccsöntött próbatesteket használtam. A vizsgálati sebesség 5 mm/perc, az alátámasztási távolság pedig 64 mm volt. A mérés során rögzített erő-elmozdulás görbék értékeiből meghatároztam a hajlítószilárdságot és a hajlító rugalmassági moduluszt.

3.3.5. Charpy ütvehajlító vizsgálat

A próbatesten a Charpy-féle ütőszilárdságot az MSZ EN ISO 179:2010 szabvány alapján végeztem el Ceast Resil Impactor Junior ütőművön. A mérésekhez 10-10 darab 4x10 mm bemetszett próbatesteket alkalmaztam. Az alátámasztási távolság 62 mm volt. A 2 J-os kalapácsot pedig 150°-os szögből indítottam. A mért elnyelt energiából meghatároztam a Charpy-féle ütőszilárdságot. A méréseket műszerezetlen összeállítás mellett végeztem el.

3.3.6. Tartós idejű vizsgálat

A tartós idejű kúszásvizsgálatokat Bakony Péter PhD munkája alapján készítettem el. A méréseket húzó elrendezésben, egy Zwick Z005 típusú szakítógépen végeztem el erővezérelt mérési módban szobahőmérsékleten (25 °C). A mérésekhez szabványos 1A típusú, fröccsöntéssel készült próbatesteket használtam. Az egyes méréseket különböző terhelési szintek mellett (a maximális szakítóerő 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 50; 60; 65; 70; 75; 80; 85; 90; 95%-a) egy óra időtartamig végeztem.

A rövid idejű terheléstől függő kúszásgörbéket a logaritmikus időtengely mentén eltolva, a terhelési szint-idő szuperpozíció elvét felhasználva határoztam meg az egyes minták választott terhelési szintjéhez tartozó mestergörbéit

3.3.7. Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat (SEM)

A mechanikai vizsgálatoknak alávetett próbatestek töretfelületét a Jeol JSM 6380LA típusú elektronmikroszkópon vizsgáltam 15 keV gyorsítófeszültség mellett, 50, 100, 200 és 500-szoros jellemző nagyítások mellett. A mintákat a vizsgálat előtt Jeol JFC-1200 típusú aranyozó berendezésen, vékony arany réteggel vontam be, hogy elkerüljem a minták elektrosztatikus feltöltődését.

3.3.8. Polarizációs optikai mikroszkópos vizsgálat (POM)

A hőkezelt minták polarizációs optikai mikroszkópi felvételeit egy VH-Z100R objektívvel és polárlencsékkel felszerelt Keyence VHX-6000 típusú mikroszkóppal készítettem.

3.3.9. Behajlási hőmérséklet (HDT)

A HDT B típusú mérést az MSZ EN ISO 75:2004 szabvány alapján végeztem el egy Ceast HV3 6911 típusú berendezésen. A mérésekhez szabványos, 4x10 mm keresztmetszetű és 80 mm hosszú fröccsöntött próbatesteket használtam. Az alátámasztási távolság 64 mm, az alkalmazott terhelés pedig 0,45 MPa volt. A próbatesteket szilikonolaj fürdőbe helyeztem és azt a hőmérsékletet mértem, ahol a hárompontos hajlítás mellett a próbatest lehajlása eléri a 0,34 mm-t. A mérés során a felfűtési sebesség 2 °C/perc volt.

3.3.10. Differenciál pásztázó kalorimetria (DSC)

A differenciál pásztázó kalorimetriai méréseket egy TA Instruments Q2000 típusú DSC mérőberendezésen végeztem el, ahol a minták tömege 3-6 mg volt. Az alapanyagokhoz különböző hőmérsékletű (80-140 °C) 1 órás izoterm méréseket, illetve fűt-hűt-fűt ciklusú méréseket végeztem

0-200°C között, ahol a fűtési sebesség 5 °C/perc volt, a hűtési sebesség vizsgálatától függően 5 vagy 50 °C/perc. A mérési görbék kiértékelés a TA Instruments Universal Analysis szoftverével végeztem el.

3.3.11. Dinamikus mechanikai analízis (DMA)

A dinamikus mechanikai analízis vizsgálatokat egy TA Instruments Q800 típusú mérőberendezésen végeztem el. A használt próbatest 50 mm hosszú volt 4x10 mm-es keresztmetszettel. A méréshez alkalmazott amplitúdó 20 mikron, a frekvencia 1 Hz volt. Dual Cantilever elrendezés, 35 mm alátámasztási távolság, és 2 °C/perc fűtési sebesség mellett 0-180 °C hőmérséklettartományban végeztem el a méréseket.

3.3.12. Kiszögű röntgenvizsgálat (SAXS)

A kiszögű röntgenvizsgálatok az MTA Természettudományi Kutatóintézetében az Anyag és Környezetkémiai Intézet, Biológiai Nanokémiai kutatócsoport „CREDO” elnevezésű kiszögű berendezésén készültek. A berendezés egy Xenocs Genix3D röntgenforrással (Cu K α 0,1542 nm) és egy Dectris Pilatus 300K típusú detektorral rendelkezik. A mérésekhez 7x7x1,2 mm-es próbatesteket használtam fel.

3.3.13. Nagyszögű röntgenvizsgálat (WAXD)

A nagyszögű röntgenvizsgálatok a SZIKKTI Labor Szilikátkémiai Anyagvizsgáló-Kutató Kft. berendezésén történtek Cu K α 0,1542 nm röntgensugárzás felhasználásával 5-35° (2 θ) tartományon, Philips model PW 3710 based PW 1050 Bragg-Brentano típusú parafokuszáló goniométer segítségével.

3.3.14. Gélpermeációs kromatográfia (GPC)

A vizsgálatok az Oxfordi Egyetem Agilent PL-GPC 50 System GPC/SEC berendezésén történtek. A PLA minták feloldása kloroformban történt (30 mg/ml). A méréshez 4 GPC oszlop került felhasználásra (3 db PL-Gel Mixed C (5 μ m) és 1 db PL-Gel Mixed E (3 μ m)). A mérés 30 °C-on történt 1 ml/perc kloroform áramlási sebesség mellett.

3.3.15. Száltartalom meghatározás sűrűségméréssel

Mivel az általam készített kompozitok esetében nem lehetséges a kiégetéses száltartalom mérés, így az MSZ EN ISO 1183:2004 sűrűségméréssel és a keverékszabály felhasználásával becsültem az elkészített kompozitok száltartalmát. A bemerítéses sűrűségmérés során a minta tömegét levegőn és

etilalkoholba merítve megmértem. Az etilalkohol sűrűségének ismeretében számítható a minta sűrűsége. A sűrűségek ismeretében pedig a keverékszabály alapján becsülhető a száltartalom.

4. Összefoglalás

Napjainkban a fenntartható fejlődésnek, a környezetvédelem fontosabbá válásának és a szigorodó előírásoknak köszönhetően a műanyag előállítás területén megjelentek a megújuló erőforrás alapú polimerek. Ezek az úgynevezett biopolimerek a jövőben megoldást nyújthatnak arra az esetre, ha az eddig használt fosszilis erőforrás alapú polimerek alapanyaga, a kőolaj elfogyna, vagy jelentősen megdrágulna. További előny a biopolimerek esetében, hogy egyes típusaik biológiailag lebonthatók, így a belőlük készült termékek életciklusuk végén a környezetet nem terhelő alkotókra bomlanak le. Az előnyös tulajdonságaik mellett azonban, nagyobb árak még korlátozza elterjedésüket, még akkor is, ha egyes típusok mechanikai és egyéb tulajdonságok terén már felveszik a versenyt a hagyományos kőolaj alapú társaikkal.

A biopolimerek egyik fő képviselője a politejsav (PLA), amely kiváló szilárdságával (50-60 MPa) és modulusával (2-3 GPa) kiemelkedik a biopolimerek csoportjából és számos kutatás központi témája, ugyanakkor hátrányai közé sorolható a rideg viselkedése és kis hőállósága. A szakirodalomból átfogó tudás szerezhető a PLA tulajdonságairól, és azok módosítási lehetőségeiről. A szakirodalomban megtalálható főbb területek közé tartozik a politejsav kristályos szerkezetének vizsgálata, a göcképzőkkel, természetes szálakkal, valamint szívósságot növelő adalékanyagokkal történő társítása. Ellenben a kristályos szerkezet hatását a főbb szilárdsági, ütőszilárdsági, hőállósági és tartós idejű tulajdonságok esetében részletesen nem vizsgálták. Ezek alapján doktori munkám során célul tűztem ki a PLA kristályszerkezetének a belőle készült termékek tulajdonságaira (többek között a hálaktartásra és ütőszilárdságra) gyakorolt hatásának elemzését.

A PLA esetében meghatározó tényező annak kristályos részaránya, illetve kristályszerkezete. A szakirodalomban fellelhető, hogy adott kristályosítási körülmények mellett a PLA mely kristálymódosulata alakul ki. Ezek közül számomra az ömledékes gyártástechnológiák során kialakuló α' és α kristálymódosulat volt releváns. Kutatómunkám során a fröccsöntést követő utólagos kristályosító hőkezelés segítségével különböző kristályos részarányal és kristályszerkezettel rendelkező PLA mintákat állítottam elő. Munkám során rámutattam arra, hogy a PLA esetében megállapítható egy határ kristályosítási érték, amely alatt a termék HDT B típusú hálaktartását annak üvegesedési átmeneti hőmérséklete határozza meg, felette pedig a hálaktartás értéke az üvegesedési átmeneti hőmérséklet és a kristályolvadási hőmérséklet közé esik. A vizsgálatokat kiegészítő DSC, DMA, POM, kis- és nagyszögű röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján ez a jelentős növekmény a kristályos részarány növekedés mellett a kristályszerkezet

megváltozásának ($\alpha' \rightarrow \alpha$), a lamellák megnövekedésének köszönhető. Továbbá szintén ennek hatására nőtt a PLA próbatestek ütőszilárdsága és kúszási ellenállása.

Egy további meghatározó tényező a PLA tulajdonságainak szempontjából annak D-laktid tartalma. A szakirodalmi eredmények alapján ez leginkább a termikus jellemzőket befolyásolja, azon belül is a kristályosodás sebességét, a kristályolvadás, valamint a hidegkristályosodás hőmérsékletét. Munkám során három különböző D-laktid tartalmú (0,5%, 1,4% és 4%) de azonos molekulatömegű és molekulatömeg-eloszlású PLA-t vizsgáltam. A fröccsöntéssel készített próbatestek vizsgálati során a szilárdsági, modulus és ütőszilárdsági értékek között nem volt tapasztalható jelentős eltérés, amíg a tartós idejű vizsgálatok (kúszás) esetében a legkisebb D-laktid tartalommal rendelkező PLA bizonyult előnyösebbnek a kisebb kúszási hajlam miatt, mivel azonos gyártási körülmények mellett a csökkenő D-laktid tartalomnak köszönhetően nagyobb kristályos részarány volt elérhető. Számszerűsítve a kristályos részarány 4% D-laktid tartalom esetén 3,2% volt és 0,5% D-laktid tartalomnál pedig 21,2%.

A korábbiakhoz hasonlóan a D-laktid tartalom függvényében elemeztem a fröccsöntés utáni utólagos kristályosító hőkezelés hatását a kialakult kristályszerkezetre és egyéb tulajdonságokra. Kutatásom során DSC, POM, kis- és nagyszögű röntgendiffrakciós és mechanikai vizsgálatoknak vettem alá a különböző D-laktid tartalmú PLA mintákat. Megállapítottam, hogy a D-laktid tartalom 4%-ra növelésével az elérhető kristályosság 10%-kal kevesebb, ellenben a főbb szilárdsági és modulus jellemzők azonosan alakulnak a három vizsgált PLA típus esetében. Kismértékű eltérések figyelhetők meg a kristályszerkezetet jellemző kristályos részecske nagyság, nagyperiódus esetében, ahol jelentősebb eltérés a 4% D-laktid tartalom esetében tapasztalható. Továbbá 110 °C-os hőkezelésig megfigyelhető a polarizációs optikai mikroszkópi képeken, hogy a legnagyobb D-laktid tartalom esetében a szferolit méret nagyobb, mint a másik két, kisebb D-laktid tartalmú PLA esetében. A hőkezelés következtében bekövetkezett szerkezetváltozásnak köszönhetően, ha a szilárdság és modulus értékeket nem is, de a legkisebb D-laktid tartalmú PLA típus esetében a nem hőkezelt PLA hatszorosára sikerült növelni az ütőszilárdságot. A jelentős szívósság növekedést ennél a típusnál nagyobb kristályos részarány (~50%), valamint az ütőszilárdság szempontjából előnyösebb α' kristálymódosulat okozza.

A PLA esetében nem elhanyagolható terület a kristályosodás, amelyre jelentős hatással van a D-laktid tartalom és az ömledékes gyártástechnológiák során alkalmazott hűtési sebesség. A szakirodalmi adatok és a saját mérések alapján megállapítottam, hogy egyes PLA alapanyagok esetében már 5 °C/perc hűtési sebesség esetén is csupán pár százalékos kristályos részarányal rendelkező terméket kapunk. A fröccsöntés és extrúzió esetében a kialakuló hűtési sebesség jelentősen meghaladja az 5 °C/percet, így a kutatások a különféle göcképzők felé fordultak, amelyek

elősegítik a PLA kristályosodását. A szakirodalomból kigyűjtve a göcképzőket, azokat minősítettem a hatékonyságukat jellemző kristályosodási csúcshőmérséklet és a kristályosodási félidő felhasználásával, majd ezek alapján a kiválasztott három eltérő hatékonyságú típusal mintákat készítettem. A különböző D-laktid tartalmak mellett elkészült minták DSC vizsgálatai kimutatták, hogy 0,5 m% göcképző tartalom felett nincs további jelentős javulás a kristályosodást jellemző félidő tekintetében. Továbbá megállapítható, hogy a D-laktid tartalom 0,5%-ról 4%-ra történő növekedésével a göcképzők hatékonysága is csökken, mégpedig a kristályosodási hőmérséklet lineárisan csökken, a kristályosodási félidő ezzel párhuzamosan pedig nő a D-laktid tartalom növekedésével.

A PLA szélesebb körű elterjedését nagyban gátolja annak rideg viselkedése, így doktori munkám során többek között egyik célom volt ennek lehetséges módosítása, úgy hogy ez ne váljon a biológiai úton való lebonthatóság kárára. A célom eléréséhez a legjobb megoldást a növényi kaucsuk (NR) felhasználása adta. Különböző mennyiségek és gyártástechnológiák mellett vizsgáltam a kaucsuk hatását, amely alapján végezetül az 5 m% bizonyult a legjobbnak figyelembe véve a szilárdság csökkenését is az ütőszilárdság növekedése mellett. A társítás kritikus pontja a PLA-ban elosztatott kaucsukcseppek mérete, amely az extrúzióval szemben a belső keverő alkalmazásával a nagyobb NR-tartalmak esetében is hatékonyabban megvalósítható. További fontos eredmény, hogy a kaucsuk elősegíti a PLA kristályosodását a blendék esetében. Felhasználva a töltetlen PLA hőkezelésével elért tapasztalataimat az ütőszilárdság növekedésénél, a kaucsukot tartalmazó mintákat is utólagos kristályosító hőkezelésnek vettem alá. A kaucsuk és a kristályos szerkezet együttes jelenléteként olyan pozitív keresztthatás jött létre, amelynek köszönhetően a PLA ütőszilárdsága mind a csak hőkezelt próbatest 12,8 kJ/m²-es, mind a csak kaucsukot tartalmazó minta 3,5 kJ/m²-es ütőszilárdságát jelentősen meghaladta az elért 37,3 kJ/m²-es értékével. A pozitív keresztthatás magyarázata, hogy a kaucsuk jelenléte a politejsav ütőszilárdsága szempontjából kedvezőbb α' kristálymódosulat kialakulásának kedvez, továbbá a törés folyamata során a szferolitok határán végighaladó repedés az elosztatott kaucsukcseppeken is keresztülhalad, amely így tovább növeli a törési energiát.

Egy további módosítási lehetőség a PLA esetében a cellulóz alapú növényi és mesterséges szálak alkalmazása, amellyel teljes egészében lebontható, megújuló erőforrás alapú biokompozit anyagot hozhatunk létre. A természetes szálerősítéses PLA biokompozitok esetében a legelterjedtebb kompozit gyártási módszer a rétegeléses préseléses eljárás, amivel nagy száltartalmak érhetők el hosszú, akár folytonos szálak alkalmazása mellett. A szakirodalmi munkában is leggyakrabban erre a gyártástechnológiára esik a választás, mivel előfordult olyan eset, hogy a fröccsöntött biokompozitok szilárdsági jellemzői a mátrix tulajdonságainál rosszabbak voltak, amely a PLA és a

cellulózszálak közötti kismértékű adhézióra, illetve a fröccsöntésnél elérhető kisebb száltartalomra és szálhosszra vezethetők vissza. Kísérleti munkám során extrúziós bevonatolásos technológiával folytonos hosszú szálerősítéses kompozit előgyártmányt készítettem, amelynek különböző hosszra történő feldarabolásával megvalósítható volt a hosszúszálas fröccsöntés további előkészítő művelet közbeiktatása nélkül. A feldolgozási paraméterek vizsgálata után a megfelelő beállítások mellett lehetőség volt kisebb (30%) száltartalom mellett is szignifikánsan növelni a PLA a szilárdságát 33%-kal, az ütőszilárdságát 60%-kal, illetve a hőalaktartását 45%-kal a társítatlan politejsav mátrixhoz képest.

5. Tézisek

1. tézis

Bizonyítottam, hogy fröccsöntött politejsav termékek esetében, D-laktid tartalomtól függően létezik egy kristályossági határérték, ami alatt a termék HDT B típusú hőalaktartását annak üvegesedési átmeneti hőmérséklete határozza meg, felette pedig a hőalaktartás értéke az üvegesedési átmeneti hőmérséklet és a kristályolvadási hőmérséklet közé esik. Ennek magyarázata, hogy a kristályossági határérték alatti kristályosságú politejsav az üvegesedési átmeneti hőmérsékletnél nagyobb hőmérsékleten az amorf fázis nagyrugalmas állapotba lépése miatt veszíti el a mérettartását. A kristályossági határérték feletti kristályosságú politejsav esetében a hőalaktartás növekedését a kristályos részarány mellett az α' kristálymódosulat tökéletesedése α kristálymódosulattá, valamint a lamella méret is befolyásolja. Állításomat 25°C-os szerszámba fröccsöntött, 0,5; 1,4 és 4 % D-laktid tartalommal rendelkező, majd a fröccsöntést követően hőkamrában 80-140 °C-on különböző mértékben kristályosított politejsav próbatestek dinamikus mechanikai analízisével, differenciális pásztázó kalorimetriájával, kis-, és nagyszögű röntgendiffrakciós, valamint hőalaktartás vizsgálattal igazoltam.

2. tézis

Feltártam a fröccsöntött politejsav termékek esetében a 80-140 °C hőkezelési hőmérséklet esetén kialakult különböző kristályszerkezet hatását a termék hőalaktartására, szilárdságára, modulusára, Charpy-féle ütőszilárdságára és a tartós idejű viselkedésére. A 80-110 °C-os hőmérsékleti tartományban végrehajtott hőkezelés esetén a kialakuló kisebb lamella méret (~20 nm), valamint kristályos részecske nagyság és a kevésbé tökéletes α' kristálymódosulat eredményeként a hőkezelt politejsav említett tulajdonságai a referencia politejsav értékeit meghaladja. 120 °C-os hőkezelés felett a tökéletes α kristály-módosulat és a nagyobb lamellaméret (~24 nm) kialakulása csökkenti a szilárdságot, és ütőszilárdságot, ellenben további növekedést okoz a hőalaktartás és modulusz tekintetében. Állításomat 25°C-os szerszámba fröccsöntött, 0,5; 1,4 és 4 % D-laktid

tartalommal rendelkező, majd a fröccsöntést követően hőkamrában 80-140 °C-on 1 óra alatt teljes mértékben kristályosított politejsav próbatestek, vizsgálatával igazoltam.

3. tézis

Kimutattam, hogy a D-laktid tartalom hatással van a PLA hidegkristályosítása során kialakuló kristálymódosulataira. A D-laktid tartalom csökkenésével az α' kristálymódosulat tökéletesedése a nagyobb hőkezelési hőmérsékletek felé tolódik el, továbbá az elérhető legnagyobb kristályos részarány 20%-kal megnő. Ennek következménye, hogy a 0,5% D-laktid tartalmú PLA a 80-110 °C hőmérsékleti tartományban végrehajtott hőkezelés esetében nagyobb kristályos részarányt (~50%), valamint az ütőszilárdság szempontjából előnyösebb α' kristály-módosulatot tartalmazva a referenciához képest hatszoros növekedéssel, 12 kJ/m² bemetszett Charpy ütőszilárdságot eredményez. Állításomat 25°C-os szerszámba fröccsöntött, 0,5; 1,4 és 4% D-laktid tartalommal rendelkező, majd a fröccsöntést követően hőkamrában 80-140 °C-on 1 óra alatt teljes mértékben kristályosított politejsav próbatestek dinamikus mechanikai analízisével, differenciális pásztázó kalorimetriájával és röntgen-, valamint Charpy vizsgálatával igazoltam.

4. tézis

Mérésekkel igazoltam, hogy a gócképzőt tartalmazó politejsav esetében a D-laktid tartalom növekedésével a gócképzők kristályosodási hőmérsékletre gyakorolt hatása lineárisan csökken a 0,5-4% D-laktid tartományban. Állításomat 0,5%, 1% és 2%-ban különböző hatékonyságú gócképzővel töltött, 0,5%, 1,4% és 4% D-laktid tartalmú politejsav kompaundok differenciális pásztázó kalorimetriájával igazoltam.

5. tézis

Bizonyítottam, hogy a növényi kaucsukot (5-20 m%) tartalmazó politejsav esetében hőkezelés (80-140 °C) alkalmazásával az ütőszilárdság tekintetében pozitív keresztthatás jön létre a politejsav hőkezelése során létrejött kristályszerkezete és a kaucsuk jelenléte között. A pozitív keresztthatás magyarázata, hogy a kaucsuk jelenléte a politejsav ütőszilárdsága szempontjából kedvezőbb α' kristálymódosulat kialakulásának kedvez, továbbá a törés folyamata során a szferolitok határán végighaladó repedés az elosztatott kaucsukcseppeken is keresztülhalad, amely így tovább növeli a törési energiát. Ennek következtében a 100 °C-on hőkezelt és 5 m% kaucsuk tartalmazó PLA ütőszilárdsága (37,3 kJ/m²), amely mind a csak hőkezelt (12,8 kJ/m²), mind a csak kaucsukot tartalmazó minta (3,5 kJ/m²) ütőszilárdságát jelentősen meghaladja. Állításomat 0,5% D-laktid tartalmú politejsav és 0-20 m%, 60 Mooney viszkozitású növényi kaucsuk felhasználásával 80-140 °C hőkezelési hőmérsékletek alkalmazásával igazoltam, extrúzióval, belső keverővel és fröccsöntéssel készített próbatestek esetén.

6. tézis

Kidolgoztam a folytonos regenerált cellulóz szálköteg extrúziós bevonatolását politejsav ömledékkal folyamatos üzemmódban, amely során a létrehozott előgyártmány darabolása után közvetlenül hosszúszál erősítésű termék készíthető fröccsöntéssel. 30 m% regenerált cellulóz szálerősítés hatására a szilárdság 33%-kal, az ütőszilárdság 60%-kal, illetve a hőalaktartás 45%-kal nőtt a társítatlan politejsav mátrixhoz képest. Állításomat 0,5% D-laktid tartalmú politejsav és regenerált cellulóz szál felhasználásával igazoltam.

6. Saját publikációk

- 1 Tábi T., **Hajba S.** Kovács J. G.: *Effect of crystalline forms (α' and α) of poly(lactic acid) on its mechanical, thermo-mechanical, heat deflection temperature and creep properties.* European Polymer Journal, **82**, 232-243 (2016).
- 2 Tábi T., Kovács N.K., Sajó I.E., Czigány T., **Hajba S.**, Kovács J.G.: *Comparison of thermal, mechanical and thermomechanical properties of poly(lactic acid) injection-molded into epoxy-based Rapid prototyped (Polyjet) and conventional steel mold.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **123**, 1, 349-361 (2016).
- 3 Tábi T., **Hajba S.**, Wacha A. F.: *Effect of D-lactide content of Poly(lactic acid) on its mechanical, thermo-mechanical, heat deflection temperature and creep properties.* Benyújtva
- 4 **Hajba S.**, Tábi T.: *Gócképzők hatása a politejsav tulajdonságaira.* Polimerek, elfogadva.
- 5 **Hajba S.**, Tábi T.: *Politejsav szívósságának növelése növényi kaucsuk segítségével.* Polimerek, **2**, 238-242 (2016).
- 6 **Hajba S.** Tábi T.: *Poly(lactide Acid)/Natural rubber blends.* Material Science Forum, 885, 298-302 (2017).
- 7 **Hajba S.**, Czigány T. Tábi T.: *Development of cellulose-reinforced Poly(Lactide Acid) (PLA) for engineering applications.* Materials Science Forum, 812 59-64, (2015).
- 8 **Hajba S.**, Tábi T., Bakonyi P.: *Fröccsöntési paraméterek hatása a hosszú cellulóz szállal erősített politejsav kompozitokra.* OGÉT 2016: XXIV. Nemzetközi Gépészeti Találkozó, konferencia kiadvány, 175-178, (2016).

- 9 Tábi T., Bakonyi P., **Hajba S.**, Herrera-Franco P. J., Czigány T., Kovács J. G.: Creep behaviour of injection moulded Poly(Lactic Acid) reinforced with basalt fibres. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 35, 1600-1610 (2016).