



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Gépészmérnöki Kar

Polimertechnika Tanszék

PhD értekezés

**PET PALACKOK ANYAGÁNAK FIZIKAI
ÚJRAHASZNOSÍTÁSA**

Készítette:

Ronkay Ferenc György
okleveles gépészmérnök

Témavezető:

Dr. Czigány Tibor
egyetemi tanár

Budapest, 2006



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

Szerző neve: *Ronkay Ferenc*

Értekezés címe: *PET palackok anyagának fizikai újrahasznosítása*

Témavezető neve: *Dr. Czigány Tibor*

Értekezés benyújtásának helye: *Polimertechnika Tanszék*

Dátum: *2006. december 11.*

Bírálok:

Javaslat:

1. bíráló neve:

Nyilvános vitára igen/nem

2. bíráló neve:

Nyilvános vitára igen/nem

3. bíráló neve (ha van):

Nyilvános vitára igen/nem

A bíráló bizottság javaslata:

Dátum:

a bíráló bizottság elnöke
(név, aláírás)

A doktori disszertáció bírálata és a védésről készült jegyzőkönyv a
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Gépészmérnöki Karának Dékáni Hivatalában megtekinthetőek

NYILATKOZAT

Alulírott Ronkay Ferenc György kijelentem, hogy ezt a doktori értekezést magam készítettem, és abban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, amelyet szó szerint, vagy azonos tartalomban, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2006. december 11.

Ronkay Ferenc György

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani:

- ❖ a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem *Polimertechnika Tanszék összes munkatársának*, elsősorban konzulensemnek, *Dr. Czigány Tibor* tanszékvezető egyetemi tanárnak, a munkámhoz nyújtott segítségükért, valamint *Dr. Czvikovszky Tibor* professzornak, aki felkeltette érdeklődésemet a műanyagok iránt; rajtuk kívül pedig *Dr. Vas László Mihály* egyetemi docensnek, a matematikai modellezéshez nyújtott segítségéért,
- ❖ a Gépészmérnöki Kar dékánjának, *Dr. Penninger Antalnak* és dékánhelyettesének, *Dr. Kullmann Lászlónak* a munkámhoz nyújtott erkölcsi és anyagi segítségért,
- ❖ *Dr. Macskási Leventének*, a rendelkezésemre bocsátott forrásmunkákért,
- ❖ az Építőgépek, Anyagmozgatógépek, és Üzemi Logisztika Tanszékének, hogy a vizsgálatokhoz rendelkezésemre bocsátották infravörös kamerájukat, ill. *Dr. Kovács László Dezső* tanszéki mérnöknek, hogy segített a mérés elvégzésében,
- ❖ *Dr. Borbás Lajos* egyetemi docensnek, a Biomechanikai Kutatóközpont igazgatóhelyettesének, hogy rendelkezésemre állt a feszültségoptikai vizsgálatoknál,
- ❖ az Anyagtudomány és Technológia Tanszéknek, ill. *Dr. Szabó Péter János* egyetemi docensnek, hogy az elektronmikroszkópos felvételek egy részét náluk készíthettem,
- ❖ *Dr. Halász Gábor* tanszékvezető professzornak, a statisztikai számításokhoz nyújtott segítségéért,
- ❖ *Dr. Gáspár Zsolt* tanszékvezető egyetemi tanárnak, a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagjának és *Kurutzné Dr. Kovács Márta* egyetemi tanárnak, a Magyar Tudományos Akadémia levelező tagjának a Tartószerkezetek Mechanikája tanszékről; *Dr. Stépán Gábor* tanszékvezető egyetemi tanárnak, a Magyar Tudományos Akadémia levelező tagjának a Műszaki Mechanika Tanszékről; *Dr. Kollár László* egyetemi tanárnak, a Magyar Tudományos Akadémia levelező tagjának, a Szilárdságtani és Tartószerkezeti Tanszékről, és *Dr. Karger-Kocsis József* professzornak, a Kaiserslautern-i Műszaki Egyetem Institut für Verbundwerkstoffe osztályvezetőjének a konzultációs lehetőségeikért és az értékes tanácsokért,
- ❖ TDK és diplomatervező hallgatóimnak a mérésekben nyújtott segítségükért, név szerint: *Vincze Károlynak, Simon Péternek, Less Bálintnak és Horváth Ákosnak*,
- ❖ végül, de nem utolsó sorban *szüleimnek és feleségemnek*, akik biztos háttérrel teremtettek munkám elvégzéséhez.

TARTALOMJEGYZÉK

JELÖLÉS- ÉS RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK	2
1. BEVEZETÉS	6
2. IRODALOMKUTATÁS	9
2.1. Eredeti és reciklált PET szerkezete és tulajdonságai	9
2.1.1. Feszültség-oszcilláció	11
2.1.2. Újrahasznosítás	15
2.1.3. PET-et tartalmazó polimer blendek szerepe az újrahasznosításban.....	19
2.2. PET kompozitok	21
2.2.1. Üvegszál-erősítésű PET kompozitok	22
2.2.2. Önerősített kompozitok	24
2.3. Az irodalom kritikai elemzése, célkitűzések	30
3. KÍSÉRLETI RÉSZ	32
3.1. Vizsgált anyagok és alkalmazott mérési eljárások	32
3.2. A feszültség-oszcillációs jelenség elemzése és modellezése	36
3.2.1. A jelenség leírása	37
3.2.2. A jelenség magyarázata	41
3.2.3. A jelenség modellezése	43
3.3. Bazalt- és üvegszállal erősített PET kompozitok	51
3.3.1. Az erősítőszálak hatása a kompozitok mechanikai tulajdonságaira.....	51
3.3.2. Új kritikus szálhossz meghatározási módszer.....	58
3.4. A fröccsszerszám-hűtés hatása a reciklált PET tulajdonságaira.....	70
3.4.1. A mechanikai tulajdonságok változása.....	70
3.4.2. A morfológia változása.....	75
3.5. Önerősített PET kompozit kifejlesztése	77
3.5.1. Az előállítási hőmérséklet optimalizálása	80
3.5.2. A száltartalom optimalizálása	83
4. ÖSSZEFOGLALÁS	86
4.1. Tézisek	88
4.2. További megoldásra váró feladatok.....	90
5. IRODALOMJEGYZÉK	91
6. MELLÉKLETEK	99

JELÖLÉS- ÉS RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK*Alkalmazott jelölések*

a	$[mm]$	Bemetszés hossza
a_{cN}	$[kJ/m^2]$	Ütőszilárdság, bemetszett próbatesten mérve
b	$[mm]$	Próbatest vastagsága
D	$[Gy]$	Sugárdózis
d	$[\mu m]$	Szálátmérő
E	$[MPa]$	Húzó rugalmassági modulusz
E_n	$[MPa]$	Hook törvényt követő rugóra jellemző modell paraméter
E_h	$[GPa]$	Hajlító modulusz
E_{max}	$[J]$	Teljes törési energia
F	$[N]$	Terhelő erő
F_S	$[N]$	A szálak szakadásához szükséges erő
f_a	$[N/mm]$	Hosszegységre jutó fajlagos adhéziós erő
f_{am}	$[\%]$	Orientációs tényező
H	$[mm]$	Próbatest hossza
IV	$[dl/g]$	Intrinsic Viscosity – határviszkozitási szám
L_0	$[mm]$	Próbatest befogási hossza
L_c	$[mm]$	Ép cella hossza
L_p	$[mm]$	Nyitott cella hossza
l	$[\mu m]$	Szálhossz
l^+, l	$[\mu m]$	A vizsgált keresztmetszetet metsző szálak szakálhossza
l_1	$[\mu m]$	Szálhossz küszöbérték
l_{cs}	$[\mu m]$	Mátrixcsepp hossza
l_k	$[\mu m]$	Kicsúszott/”kilógó” szálhossz
L_{crit}	$[\mu m]$	Kritikus szálhossz
l_m	$[\mu m]$	A szálak aktív szakálhossza
l_m^*	$[\mu m]$	A töretfelületen mért szálak hossza, beleértve az eltört szálakat
l_{0i}	$[\mu m]$	Az i-edik alcsoportba tartozó szálak konstans hossza
l_p	$[\mu m]$	A töretfelületből kiálló szálak hossza
l_{p1}	$[\mu m]$	A töretfelületből kiálló, l_1 -nél hosszabb szálak hossza
l_s	$[\mu m]$	Kritikus tapadási hossz

l_{si}	$[\mu m]$	Az i-edik alcsoportba tartozó szálak konstans kritikus tapadási hossza
M_n	$[g/mol]$	Szám szerinti átlagos molekulatömeg
M_w	$[g/mol]$	Tömeg szerinti átlagos molekulatömeg
$m\%$	$[\%]$	Tömegszázalék
n	$[db]$	Összes szálak száma
n_s	$[db]$	Kicsúszott szálak száma
MFI	$[g/10perc]$	Melt Flow Index – tömegre vonatkoztatott folyási mutatószám, adott hőmérsékleten és terhelésnél
MVR	$[cm^3/10perc]$	Melt Volume Rate – térfogatra vonatkoztatott folyási mutatószám, adott hőmérsékleten és terhelésnél
$q_i(x)$	$[-]$	A szálhossz valószínűségi sűrűségfüggvénye
$Q_i(x)$	$[-]$	A szálhossz eloszlásfüggvénye
$S(x)$	$[-]$	A szálszakálhossz eloszlásfüggvénye
$S_m(x)$	$[-]$	Az aktív szálszakálhossz eloszlásfüggvénye
$S_m^*(x)$	$[-]$	A töretfelületen mér szálak hosszainak (beleértve az eltört szálakat is) eloszlásfüggvénye
$S_p(x)$	$[-]$	A töretfelületből kiálló szálak hosszainak eloszlásfüggvénye
$S_{pi}(x)$	$[-]$	A töretfelületből kiálló, l_1 -nél hosszabb szálak hosszainak eloszlásfüggvénye
t	$[s]$	Idő
T	$[^\circ C]$	Hőmérséklet
T_c	$[^\circ C]$	Hidegkristályosodási hőmérséklet
T_g	$[^\circ C]$	Üvegesedési hőmérséklet
T_m	$[^\circ C]$	Olvadási hőmérséklet
T_p	$[s]$	Periódusidő
u	$[-]$	A próbatest relatív nyúlása
v	$[mm/perc]$	A mozgó pofa sebessége
V_l	$[-]$	Relatív szórás
W	$[mm]$	Próbatest szélessége
w	$[\%]$	Tömegarány
w_e	$[kJ/m^2]$	Fajlagos lényegi törésmunka
w_p	$[kJ/m^2]$	Fajlagos képlékeny törésmunka
YI	$[\%]$	Yellowness Index – sárgasági index

ε	[%]	Relatív nyúlás
ε_c	[-]	Cellában tárolt nyúlás
ε_{f0}	[-]	Szál hullámossági tényező
ε_{sz}	[%]	Relatív szakadási nyúlás
η_n	[MPa ^s]	Newton tövényt követő viszkozus elemre jellemző modellparaméter
λ	[%]	Nyújtási arány
ρ	[g/cm ³]	Sűrűség
σ	[MPa]	Szakítószilárdság
σ_0	[MPa]	Az feszültség-oszcilláció minimumértéke
σ_{crit}	[MPa]	Kritikus feszültség
σ_m	[MPa]	Húzószilárdság
σ_y	[MPa]	Folyáshatár
σ_{lim}	[MPa]	Határfeszültség
σ_h	[MPa]	Hajlítószilárdság
τ	[MPa]	Határfelületi nyírószilárdság
τ_n	[s]	Időállandó
χ	[%]	Kristályos térfogathányad

Alkalmazott rövidítések

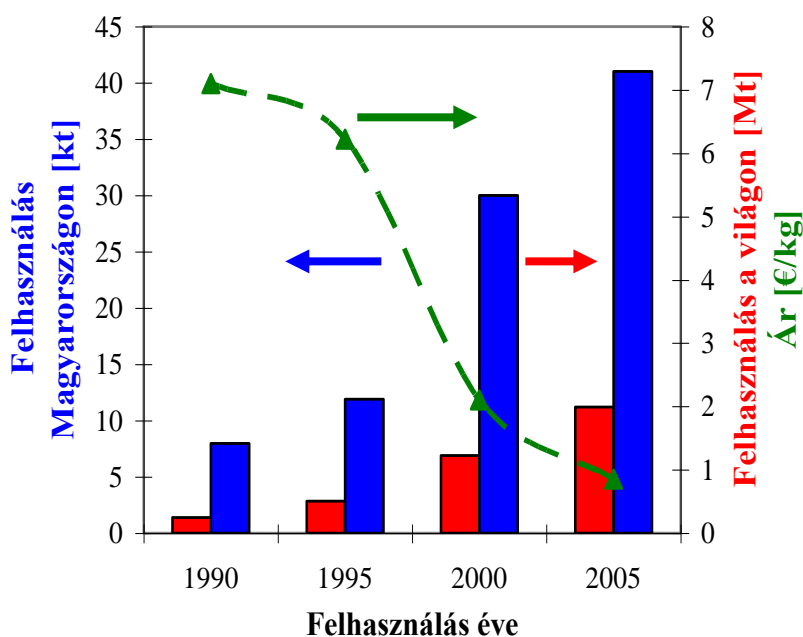
BF	Basalt Fiber - bazaltszál
DMA	Dynamic Mechanical Analysis – dinamikus mechanikai analízis
DSC	Differential Scanning Calorimetry – differenciál pásztázó kalorimetria
DT	Droplet Test – csepplehúzó vizsgálat
EH	Hullámos szálköteg
FTIR	Fourier Transformed InfraRed – Fourier transzformációs infravörös analízis
GF	Glass Fiber - üvegszál
HDPE	High Density Polyethylene – nagy sűrűségű polietilén
iPP	Izotaktikus polipropilén
PC	Polikarbonát
PE	Polietilén
PES	Telített poliészter
PET	Polietilén tereftalát
PETA	Amorf polietilén tereftalát

PETC	Részben kristályos polietilén tereftalát
PETG	Polietilén tereftalát glikol kopolimer
PMMA	Polimetil metakrilát
PP	Polipropilén
PVC	Polivinilklorid
R-PET	Reciklált polietilén tereftalát
SEM	Scanning Electron Microscope – pásztázó elektronmikroszkóp
sPP	Szúndiotaktikus polipropilén
SSP	Solid State Polymerization – polimerizáció szilárd állapotban
SRC	Self Reinforced Composite – önerősített kompozit
UHMWPE	Ultra High Molecular Weight Polyethylene – ultra nagy molekulatömegű polietilén
UV	Ultraviolet - ultraibolya

1. BEVEZETÉS

A világon gyártott műanyagok legnagyobb hányadát az építőiparban, az autógyártásban, az elektromos- és elektronikai iparban, a mezőgazdaságban, valamint a csomagolás területén használják fel. Az utóbbi alkalmazás kiemelkedik a többi közül, közel 40 százalékos részesedésével [1,2]. A csomagolóanyagok közül a polietilén (PE), a polipropilén (PP) és a polivinilklorid (PVC) mellett a polietilén-tereftalát (PET) felhasználása a legjelentősebb.

A PET csomagolóipari célra való felhasználása 1993 óta egyre nagyobb mértékben nő. 2002-ben a világtermelés már elérte a nyolcmillió-, 2005 végére pedig meghaladta az évi 11 millió tonnát [3-8]. Magyarországon 2005-ben 40 ezer tonna PET-et használtak fel szinte kizárólag palackfűvés céljára (1.1. ábra) [9-12]. Ez a magyar műanyag-felhasználás 5%-át teszi ki.

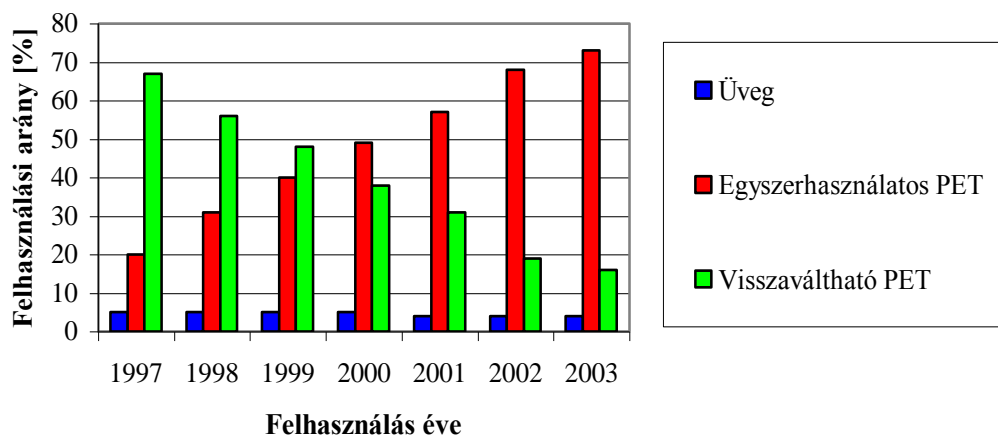


1.1. ábra A PET csomagolóipari felhasználásának és árának változása [3-12]

A felhasználás nagymértékű növekedése elsősorban a PET azon tulajdonságaival magyarázható, amelyek kiválóan alkalmassá teszik az anyagot csomagolási termékek gyártására, mint pl. kis sűrűsége, átlátszósága, szén-dioxidra nézve jó gázzáró tulajdonsága és ütésállósága. Az PET-ből készült termékek nagyarányú térnyerése az alapanyagár jelentős csökkenését okozta (1.1. ábra).

A PET csomagolóanyagok legnagyobb hányadából palack készül ásványvíz és egyéb élelmiszerek forgalmazására, ez az arány 2001-ben 80% volt [7]. A palackok rövid élettartamukból adódóan nagyon gyorsan hulladékká válnak. Megkülönböztetünk egyszer

használatos (a köznyelvben helytelenül eldobhatónak nevezett) és visszaváltható palacktípusokat, amelyek közül az első csoportba tartozók rögtön az első használat után hulladékká válnak, az utóbbiak pedig 8-10 újratöltési ciklus után jutnak erre a sorsra [13]. Az 1.2. ábrán a szénsavas üdítőital piacon lévő főbb csomagolóanyag típusok arányának változása látható Magyarországon [14].



1.2. ábra A különböző csomagolóanyag típusok arányának változása a szénsavas üdítőital piacon (1997-2003) [14]

Az 1.2. ábrán megfigyelhető, hogy az egyutas palackok felhasználásának aránya az elmúlt években jelentősen növekedett, míg a többutas palackok aránya ezzel párhuzamosan csökkent. A palackhulladék kisebb hányadát hazánkban is szelektíven gyűjtik, és többnyire Távol-Keletre exportálják, ahol szálát gyártanak belőle, döntő többségét azonban más hulladékanyagokkal együtt városi szemétként elégetik vagy lerakják. Magyarországon 2005 első félévében 2188 tonna PET hulladék hasznosítására került sor, ami a feldolgozott anyagnak csupán mintegy 10 százalékát jelenti [8]. A környezetvédelem szempontjából fontos az a tény, hogy a palackok rövid életútjuk során anyagukban viszonylag keveset károsodnak, és megőrzik nemcsak az előállításukkor befektetett energia értékét, hanem műszaki tulajdonságaik jó részét is, így a belőlük képződő hulladék kiváló nyersanyagként szolgálhat további termékek előállításához [15, 16]. Olyan lehetőségeket kell tehát keresni, amelyek ennek a jó minőségű hulladéknak - az eddigi elterjedt, ámde pazarlásnak minősülő módszerek helyett - biztosítják a korszerű és gazdaságos hasznosítását. Kézenfekvő lenne a palackhulladékból ismét palackokat gyártani (bottle-to-bottle), ez a technológia azonban nagyon szigorú élelmiszerhigiéniai szabályozáshoz van kötve, amely hazánkban jelenleg gyakorlatilag kizárja ezt az alkalmazást [17].

Jó megoldás lehet a reciklált PET műszaki felhasználásra alkalmas anyaggá alakítása, kompozit mátrix, sőt akár erősítőanyag formájában. Ez lehet az az út, amely az

újrahasznosítással gyakran együtt járó minőségromlás (degradáció, down-cycling) helyett még minőségnövekedést is hozhat az újrahasznosítás során (up-cycling) [18]. A vázolt lehetőségeket figyelembe véve a csomagolástechnika mellett az autóipar lehet a másik nagy és új terület, amely piacot biztosíthat az újrahasznosított PET termékeknek.

Mindez összhangban van az Európai Unió „Csomagolásról és csomagolási hulladékról” szóló 2004/12 számú irányelvvel [19], amely kimondja, hogy a csomagolási hulladéknak legalább 60 tömegszázalékát hasznosítani kell. Az általános visszagyűjtési és hasznosítási célkitűzésen belül a csomagolási hulladékban található csomagolóanyagok legalább 55 tömegszázalékát szükséges visszaforgatni; a műanyag csomagolóanyagok esetében a visszaforgatott anyag aránya legalább 22,5 tömegszázalékot kell, hogy elérjen.

A fentiek alapján dolgozatom célja az eredeti és reciklált PET szerkezetének és tulajdonságainak összehasonlítása, valamint műszaki célra használható PET mátrixú kompozitok előállításának és alkalmazási lehetőségeinek elemzése.

2. IRODALOMKUTATÁS

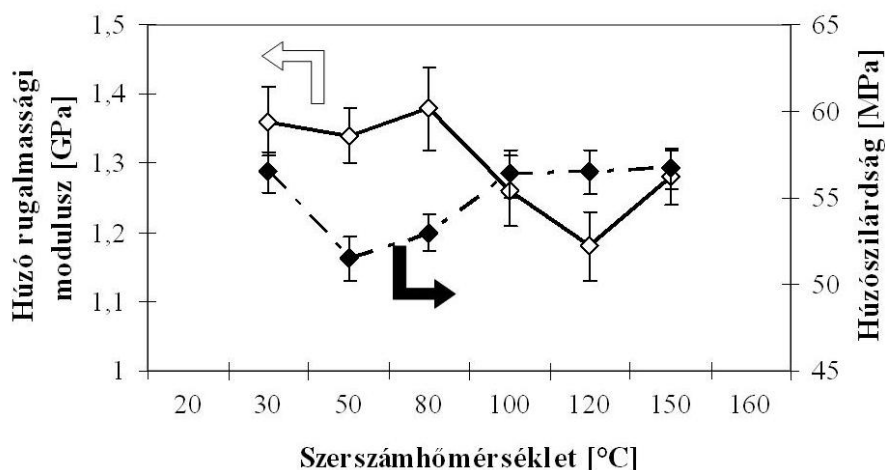
A polietilén-tereftalát (PET) tulajdonságai jól ismertek, az irodalomban széleskörűen tárgyaltak. Vannak azonban olyan területek az anyag viselkedésében, amelyeknek magyarázata még nem egyértelműen elfogadott, ide tartozik a feszültség-oszcilláció jelensége. A nagy tömegben keletkező PET-hulladék kezelési lehetőségeivel kapcsolatban számos publikáció jelent meg az utóbbi években. Ezek az anyag kémiai újrahasznosítása mellett a reciklátum tulajdonságaival, valamint reciklált PET-et tartalmazó polimer blendék elemzésével foglalkoznak. A reciklátum műszaki felhasználásra alkalmassá tételével pl. kompozit formájában (up-cycling), azonban kevés publikáció foglalkozik.

2.1. Eredeti és reciklált PET szerkezete és tulajdonságai

A PET részben kristályos, lineáris láncú telített poliészter. Az irodalomban az anyagot számos betűszóval rövidítik: a PES a poliészterek jelölésére szolgál, a PET vagy PETP általánosságban a polietilén tereftalátot jelenti, a PETA az amorf-, a PETC pedig a kristályos formájára utal. Az RPET a reciklált PET granulátumot jelenti, a PETG pedig az anyag glikollal módosított változatát.

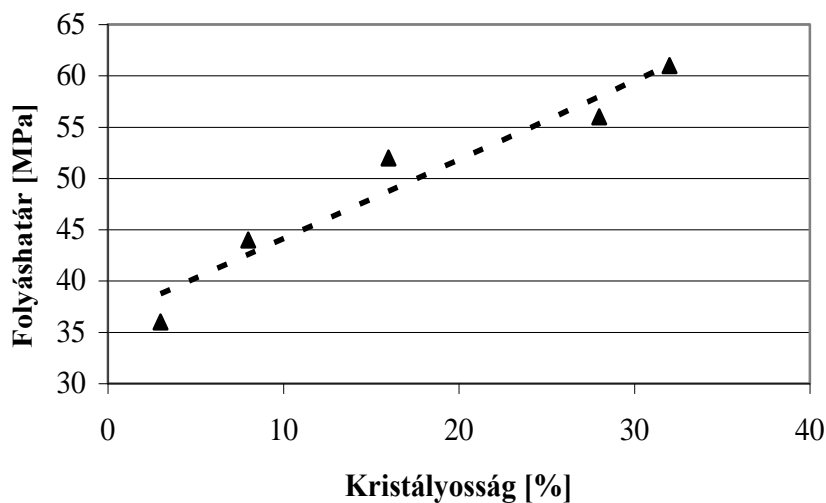
A PET kristályos állapotban nagy mértékben rendezett molekulái krisztallitokat alkotnak. Ezeknek a kristályos régióknak a kiterjedése többnyire 10-80 nm nagyságú. A nem izoterm kristályosítással elérhető legnagyobb kristályossági szint 60% alatt van, PET flakonoknál a kristályos részarány 25% körülire tehető. A molekulák mind az amorf, mind a kristályos részekben uniaxiálisan vagy biaxiálisan orientálhatók [20]. A kristályos részarányt kémiai módosítással, és a feldolgozási technológia paramétereinek változtatásával lehet befolyásolni. Utóbbira az ad lehetőséget, hogy a PET-kristályok képződésének sebessége kicsi, a szferolitok növekedési sebessége csak kb. 0,01 mm/perc, így ha a feldolgozás során a PET ömledék hideg szerszámba kerül, a kialakult kristályos részarány kisebb lesz [21].

Viana és társai [22] a szerszámhűtésnek az anyag szerkezetére és tulajdonságaira gyakorolt hatását kutatták. Vizsgálataik során 30-150 °C-os szerszámtemperálást alkalmaztak, és megállapították, hogy a hőmérséklet növekedtével a kristályos részarány nő, a molekulaorientáció azonban csökken. Az anyag rugalmassági modulusza megállapításuk szerint elsősorban a molekula-orientációtól függ, és kis mértékben csökken a hőmérséklet emelésének függvényében, a húzószilárdság azonban stagnál, mivel erre mind a kristályos részhányad, mind a molekula-orientáció hatással van (2.1. ábra).



2.1. ábra A rugalmassági modulusz és a húzószilárdság változása a szerzámfal hőmérsékletének függvényében [22]

Lu és Hay [23] kimutatták, hogy a kristályosság jelentősen befolyásolja az anyag folyáshatárát (2.2. ábra). Méréseik szerint a kristályos arány növekedésével közelítőleg lineárisan növekszik a folyáshatár.



2.2. ábra A PET folyáshatára és kristályossága közötti kapcsolat 23°C-on [23]

Jabarin és Lofgren [24] a PET nedvességtartalmának változását kutatták a relatív páratartalom, a nedvesség felvételi idő, a hőmérséklet, a próbatest vastagsága és a molekulatömeg függvényében. Megállapították, hogy az anyag nedvességfelvétele még alacsony páratartalom mellett is rendkívül gyors ütemű az első pár órában. A PET nedvességfelvétele normál atmoszférában 0,2% [25], vízbe merítve (24 h, 23 °C) 0,1-0,78% [18] között változik, típustól függően.

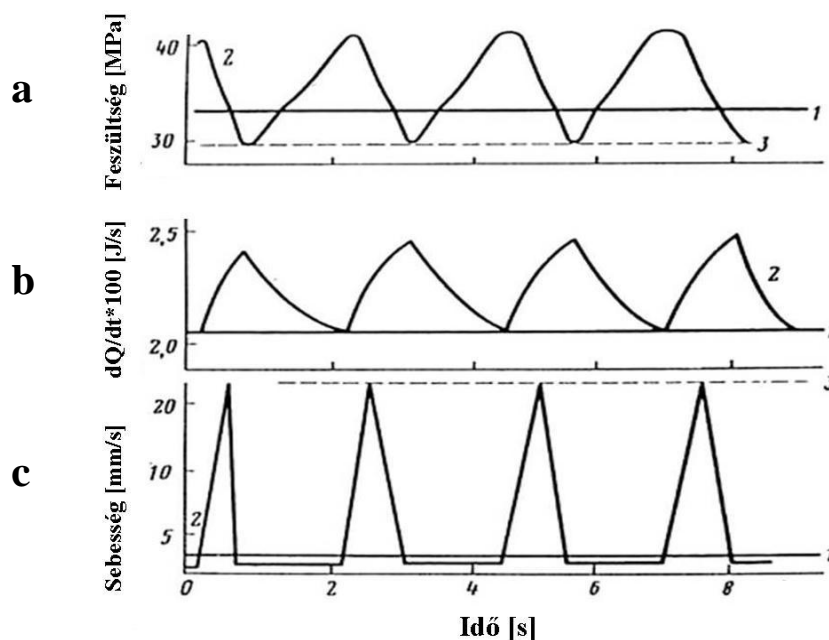
Kegel és társai [26] PET szálak és palackok alapanyagát hasonlították össze. Véleményük szerint a szálgyártás kritériumait kielégíti a 0,58 és 0,65 dl/g közötti

határviszkozitással rendelkező kisebb molekulatömegű anyag, a palackgyártáshoz ezzel szemben 0,78-0,85 dl/g-os határviszkozitás szükséges. Megállapításuk szerint alapvető különbség a két termék alapanyaga között az is, hogy a palackok alapanyaga gyakran kopolimer. A kopolimert etilénlikolt, dietilén glikolt és egyéb glikolokat, tereftálsavat, izoftálsavat valamint dimetilciklohexánt tartalmazó reagensek keverékéből állítják elő, a pontos összetétel gyártási titok.

2.1.1. Feszültség-oszcilláció

A PET húzása során esetenként fellépő ritka jelenség a feszültség-oszcilláció, amelyet eddig csupán vékony fólia próbatesteken tanulmányoztak. Ez az oszcillációs viselkedés az eredeti és a reciklált PET-ből készült termékek gyártását erősen befolyásolhatja, megfigyelték például a palackok előformából történő nyújtva-fúvásánál, de a szálgyártásban is komoly szerepet kaphat. Ehhez azonban szükség van a jelenség pontos leírására és magyarázatára, ami az irodalomban még nem tisztázott, és erősen vitatott. A magyarázatok között megtalálhatóak: az orientációs nyújtás okozta helyi felmelegedés [27-33]; a nyakképződés közbeni oszcilláció a helyi deformáció-sebességben a kritikus feszültségtartományban [34]; és az adiabatikus hő-indukált orientációs kristályosodás [35].

A húzó vizsgálatok során fellépő feszültség-oszcillációról először 1970-ben számoltak be amorf PET kvázi statikus terhelése által indukált nyakterjedésnél [36]. A feszültség-oszcilláció azt jelenti, hogy a nyakképződésnél fellépő feszültség bizonyos körülmények között már nem konstans, hanem periodikus ingadozást mutat az idő függvényében [37]. A nyakterjedés sebességének változása együtt jár a minta külső megjelenésének változásával, azaz periodikusan váltakozó átlátszó és nem átlátszó (egyes esetekben kevéssé átlátszó – nem átlátszó) csíkokat hoz létre. A szerkezet periódusa pontosan kapcsolódik a feszültség-oszcillációhoz, azaz az átlátszó területek a növekvő feszültséghez tartoznak, az átlátszatlan részek pedig akkor alakulnak ki, amikor a feszültség-oszcillációs ciklusban csökkenés következik be. A feszültség-oszcilláció jellegzetes diagramjai jól megfigyelhetők a 2.3. ábrán, ahol az **a** rész a feszültséget, a **b** rész az időegység alatt a nyaknál keletkező hőt, a **c** rész pedig a nyakterjedés sebességét mutatja az idő függvényében.

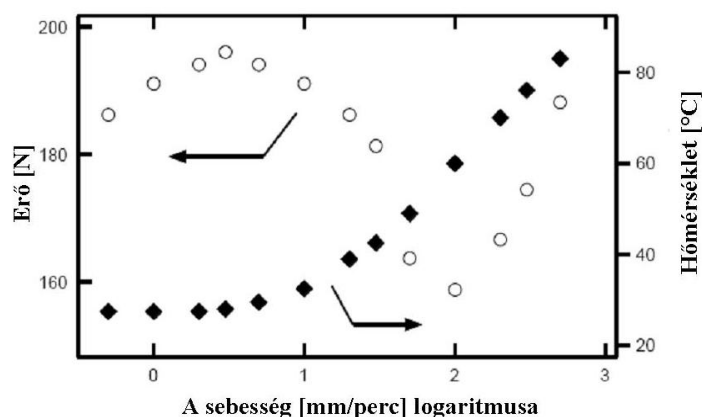


2.3. ábra A feszültség (a), az időegység alatt a nyaknál keletkező hő (b) és a nyakterjedés sebessége (c) PET húzó igénybevételenél. 1 – egyenletes nyakterjedés a húzás stacionárius folyamata mellett; 2 – áttetsző és nem áttetsző nyaki sávok kialakulása feszültség-oszcilláció mellett; 3 – nem stacionárius folyamat nagy nyakterjedési sebesség mellett [38]

Barenblatt [39] a helyi melegedés koncepcióját használta az instabil nyakterjedés jelenségének leírására. Feltételezte, hogy az egész rendszer rugalmassága, amely a próbatest és a mérőrendszer rugalmasságából adódik össze, az a paraméter, amely az egész rendszer stabilitását meghatározza. Amikor ez a rugalmasság a melegedés hatására elér egy kritikus értéket, a rendszer instabillá válik és oszcillál.

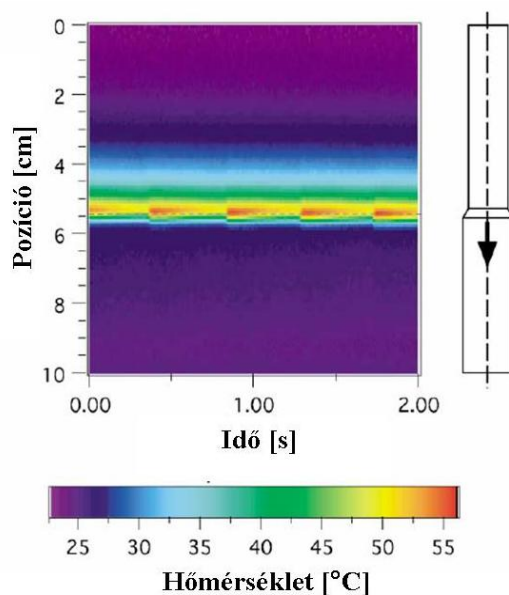
Adrinova és társai [27] vízfürdőben végzett szakítóvizsgálatainál nem lépett fel oszcilláció, ebből arra következtettek, hogy a termikus hatás nem volt elég nagy az oszcillációs jelenség kialakulásához, mert a víznek jobb a hővezető képessége mint a levegőnek.

Toda és társai [30] 0,4 mm vastag és 10 mm széles PET filmen végeztek kísérleteket. Vizsgálták, hogy a húzási sebesség függvényében hogyan változik a nyakterjedéshez szükséges erő és a nyaknál mérhető hőmérséklet (2.4. ábra). A nagyobb húzási sebességeknél tapasztalható erő-érték csökkenést a melegedés hatására bekövetkező lágyulással magyarázták.



2.4. ábra A nyak terjedéséhez szükséges erő és a nyaknál mérhető hőmérséklet a húzási sebesség függvényében [30]

Vizsgálták az oszcilláció során bekövetkező hőmérsékleti változásokat is (2.5. ábra). Megállapították, hogy a feszültség-oszcillációval szinkronban felmelegedés, ill. lehűlés tapasztalható a próbatest nyaki részén, a hőmérséklet ingadozása méréseik szerint 5 °C.



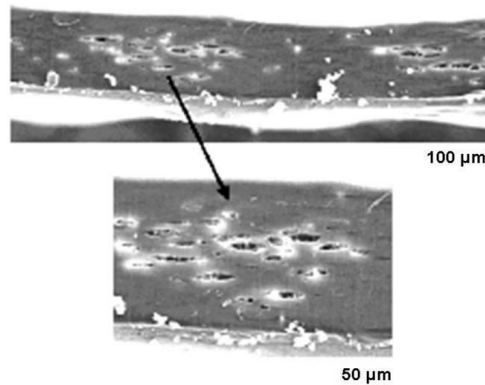
2.5. ábra PET filmnél tapasztalható hőmérséklet ingadozás az oszcilláció során, 100 mm/perc húzósebesség esetén (a nyíl jelenti a nyakterjedés irányát, a hőmérséklet profilokat a próbatesten függőlegesen jelölt szaggatott vonal mentén mérték) [30]

Pakula és Fischer [34] a PET deformációs viselkedésének feszültség indukált átmenetét írták le. Konstans feszültséggel végzett kísérleteik során találtak két olyan területet, amelyek között egy kritikus feszültség a nyakterjedési sebességet ugrásszerűen változtatta. Megállapításaik szerint ez a kritikus feszültség függ a hőmérséklettől, és a deformációs zónán belüli nyúlás-eloszlástól. A kritikus feszültség alatt és felett a nyak egyenletesen, homogén módon terjed. Az átmenetet összefüggésbe hozták az oszcillációval, ami konstans keresztfejsebességnél lép fel, mivel a kritikus feszültség hozzávetőlegesen egybeesik az

oszcillációk feszültségmaximumával. Pakula és Fischer a vízfürdőben végzett vizsgálatot kissé megváltoztatva a deformációs zónánál helyi hűtést alkalmaztak. Ez a lokális hűtés nem tudta megakadályozni az oszcillációt. Ebből arra következtettek, hogy a vízfürdő hatása a deformációra és nem a próbatest megnövekedett hőátadására vezethető vissza. A molekulaorientáció és a kristályosodás azonban hőfelszabaduláshoz vezet, így hőmérsékletnövekedés minden szakítóvizsgálatnál megfigyelhető. Ezeknek a hőeffektusoknak azonban véleményük szerint a deformációs folyamat következményének kell lenniük, nem pedig a mechanikai viselkedésben tapasztalható átmenet okának. Az oszcilláció kiváltó oka véleményük szerint a kritikus feszültség felett fellépő kristályosodásban keresendő.

Godovsky [35] is kristályosodási modellt állított fel. Ő elsősorban a deformációs zónában lévő hőmérsékletnövekedést vette figyelembe. Ward [38] munkájára hivatkozott, aki kiszámolta a PET hőmérsékletemelkedését a nyakterjedési sebesség függvényében. Godovsky megállapította, hogy az elméleti hőmérsékletemelkedés homogén nyakterjedésnél lényegesen alacsonyabb, mint a hasonló nyakterjedésnél mért hőmérsékletemelkedés egy nem áttetsző sáv képződésénél, így az oszcilláció folyamán egy további hőforrásnak kell lennie. Egy ilyen hőforrás lehet az orientációs kristályosodás. Kijelentése szerint a lokális hőmérséklet emelkedés nem kiváltó oka, hanem következménye az instabil nyakterjedésnek.

Karger és társai [39, 40] szündiotaktikus polipropilénnél (sPP) vizsgálták az oszcillációs jelenséget. Véleményük szerint a nyakképződés, amely minden polimernél előfeltétele a feszültség-oszcillációnak, egy nyújtott, összekuszált hálózatot hoz létre. A csomópontok ebben a hálózatban főleg a transz konformációjú molekulákból álló krisztallitok. Az összetett rendszer deformációja erősen inhomogén, ami önmagában kiváltja nyíró deformáció kezdetét. Indoklásuk szerint, amikor néhány kisebb kristály felbomlik a nyújtás során, a nyíró deformáció még jobban erősödik, és a nyíró sávok kereszteződéseiben üregek keletkeznek, emiatt a terhelés kapacitása hirtelen lecsökken. Az üregek jól láthatóak a [2.6. ábra](#) pásztázó elektronmikroszkópos (scanning electron microscope - SEM) képein. Ezzel magyarázták a feszültségesést a feszültség-oszcilláció amplitúdójában. Vizsgálataik szerint a nyíró sávok nem kereszteződhetnek a minta felszínén. Ez egybeesik azzal a kísérleti megállapítással, hogy az üregek mindig a próbatest belsejében találhatóak. Erre a modellre alapozva megjósolható, hogy az sPP növekvő kristályossági foka még nagyobb frekvenciájú feszültség-oszcillációt okoz.



2.6. ábra SEM felvétel az oszcillált próbatest hosszmeteszetről
(kezdeti keresztmetszet: 0,6 mm x 10 mm) [40]

Pleuger [41] szerint az oszcilláció előfeltétele az, hogy a próbatest elegendő rugalmas energia tárolására legyen alkalmas, amihez a próbatest kezdeti hosszának elegendően nagyknak kell lenni. A rugalmas energiára vonatkozó tároló képesség külső rugó alkalmazásával is elérhető. Mérései szerint, ha az oszcilláció alatt növeljük a húzási sebességet, csökken a közepes feszültség értéke és az amplitúdó, a lokális hőelvezetés pedig a közepes feszültség érték növekedéséhez vezet. Megállapítása szerint a deformáció során – mivel nagyfokú orientáció és hőfelszabadulás történik – a polimer mind az átlátszó, mind a nem átlátszó sávban részben kristályosodhat.

2.1.2. Újrahasznosítás

A PET anyagában történő újrahasznosítása kémiai vagy fizikai úton történhet. A kémiai eljárások a poliésztert különböző reagensek segítségével alkotóelemeire bontják, amelyek aztán monomerként szolgálhatnak PET, vagy egyéb anyag előállításához. A PET hulladék kémiai kezelésének legelterjedtebb eljárásai: az alkoholízis, a hidrolízis, a metanolízis és az aminolízis [42].

A kémiai módszerekkel szemben a fizikai úton történő újrahasznosítás megőrzi az anyag előállításába befektetett energia értékét, így takarékosabbnak mondható. Emellett azonban az anyag degradálódik, tulajdonságai a használat és az újrahasznosítás során romolhatnak. A fizikai újrahasznosítás bevett formája, amikor a gyártásközi hulladékot az eredeti anyaghoz keverve dolgozzák fel, ez azonban a forgalomba került, az életciklust már betöltött termékeknél nehézségekbe ütközik.

Az anyagában történő újrahasznosításnál a fő probléma a hulladékba került műanyagok szétválasztása. Az elkülönítés utáni PET általában nem teljesen tiszta, előfordulhatnak benne a kupakokból származó PP és PE, ill. más (leginkább PVC)

alapanyagú palackokból származó polimer szennyeződések, valamint a címkéről származó ragasztó maradványok. Ha a polimer típusú szennyeződések mennyisége jelentős, akkor általában nem-kompatibilis polimerek keverékéről van szó. A 10 µm-es vagy nagyobb szennyeződések és a reciklált anyag közötti határfelületi adhézió gyenge. Az összekeveredett polimer hulladékok, inkompatibilitásuk és a nem polimer típusú szennyeződések miatt gyenge mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek.

Paci és La Mantia szerint [43] a PET újrafeldolgozása során három különféle degradációs jelenség léphet fel: mechanikai, termikus és a hidrolízis következtében létrejövő lánc-tördelődés.

Samperi és társai [44] vizsgálataik alapján kimutatták, hogy a termikus degradáció 320 °C felett jelentősen csökkenti az anyag határviszkozitását (Intrinsic Viscosity, IV), amely az átlagos molekulatömeg csökkenésére utal (2.1. táblázat). A megadott hőmérsékleteken egy óra hosszat tartották az anyagokat.

Hőmérséklet [°C]	30	285	310	320	340	370
Határviszkozitás [dl/g]	0,56	0,57	0,55	0,41	0,18	0,08

2.1. táblázat A PET határviszkozitásának változása a hőmérséklet függvényében [44]

Megállapításuk szerint a PET hidrolízise önkatalizáló folyamat, mert a vég-hidroxil csoportok karboxil csoportokra változnak, amelyek katalizátorként segítik a hidrolízis gyorsulását.

Szintén nagy veszélyforrás a PET számára, a fent említett hidrolízis miatt a nedvesség, amely alapos szárítással védhető ki [45]. Awaja és Pavel [46] PET reciklálást összefoglaló munkájából kiderül, hogy a legtöbb esetben a 140-170 °C közötti hőmérsékleten történő 3-7 óra szárítás megfelelő a feldolgozáshoz. Megállapításuk szerint 6 órán át tartó 170 °C-os szárítással az anyag nedvességtartalma 0,005% alá csökkenthető.

Pawlak és társai [47] négy különböző mennyiségű PVC szennyeződést tartalmazó PET darálékot vizsgáltak. Az anyagokból fröccsöntéssel hoztak létre próbatesteket. A minták határviszkozitását a 2.2. táblázat foglalja össze. Megállapították, hogy a darálékok határviszkozitása hasonló, a fröccsöntés során pedig a PVC tartalom hatására csökken a határviszkozitás, amelyet a PVC által indukált hidrolízisre vezettek vissza.

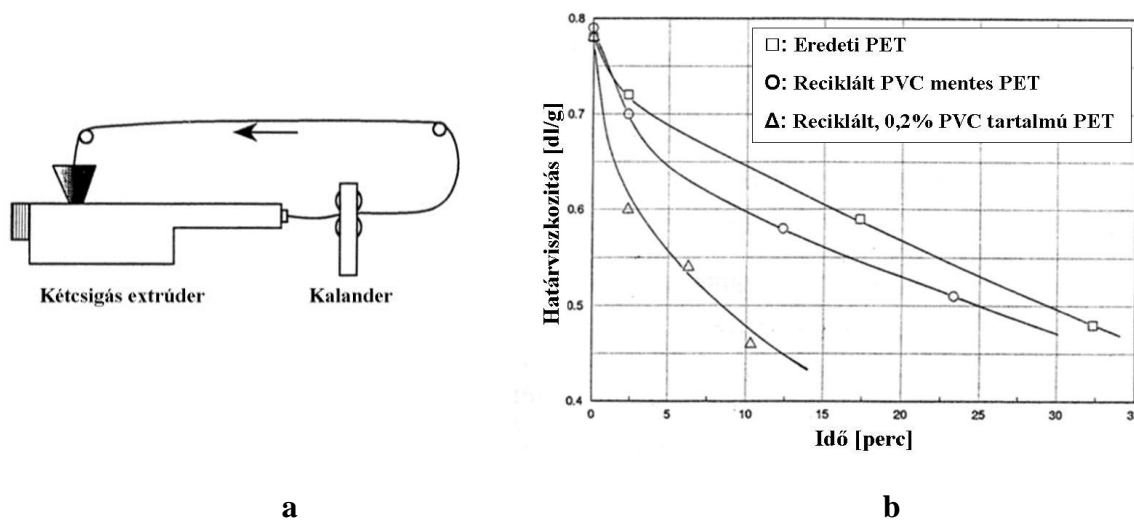
Anyag	Darálék határviszkozitása [dl/g]	Fröccsöntött próbatest határviszkozitása [dl/g]
PET 0,006 m% PVC szennyeződéssel	0,76	0,65
PET 0,025 m% PVC szennyeződéssel	0,82	0,59
PET 0,091 m% PVC szennyeződéssel	0,80	0,58
PET 0,103 m% PVC szennyeződéssel	0,79	0,44

2.2. táblázat Reciklált PET határviszkozitásának változása a fröccsöntés során [47]

A reggranulátumból fröccsöntött próbatestek húzószilárdsága 52-56 MPa között változott.

Paci és La Mantia [48] méréseikből szintén arra következtettek, hogy már a 0,01%-os PVC tartalom is degradációt okozhat az újrafeldolgozás során.

Gianotta és társai [49] eredeti és reciklált PVC-mentes, ill. reciklált PVC tartalmú (0,2%) PET határviszkozítását mérték. Az általuk kifejlesztett eljárás keretében „zártkörű extrudálás” során vizsgálták a határviszkozítás függését az extrudálási időtől és megállapították, hogy az idő függvényében mért határviszkozítás-csökkenés a PVC tartalmú anyagnál a legnagyobb mértékű (2.7. ábra).



2.7. ábra PET anyagok átlagos határviszkozitásának változása (b) a zártkörű extrúderben (a) töltött idő függvényében [49]

Spinace és De Paoli [50] öt egymás utáni újrafeldolgozási ciklus - esetükben extrudálás - hatását vizsgálták a PET anyagra, vizsgálataik eredményét a 2.3. táblázat tartalmazza.

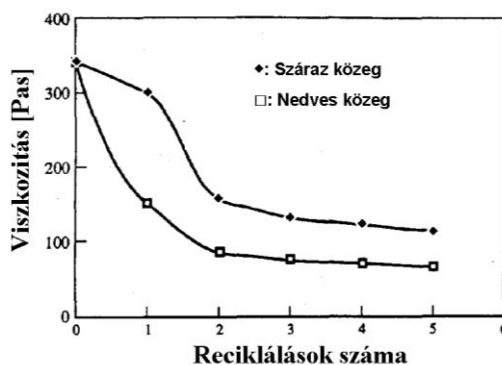
Újrafeldolgozási ciklus	Kristályosság [%]	Húzószilárdság [MPa]	Sárgasági index [%]	MFI [g/10min]
0	24	63	9	22
1	27	60	14	23
2	35	60	17	35
3	38	52	27	44
4	38	54	48	68
5	38	55	52	80

2.3. táblázat Eredeti és újrafeldolgozott PET tulajdonságai [50]

Megállapították, hogy a második ciklus utána a kristályosság, a harmadik ciklus után pedig a mechanikai tulajdonságok drasztikus változáson mennek keresztül. Méréseik szerint a folyási mutatószám (Melt Flow Index – MFI) és az átlátszóság már az első feldolgozás során jelentősen megváltozott, a sárgasági index (Yelowness Index, YI) pedig a reciklálások számának függvényében folyamatosan nőtt.

Mancini és Zanin [51] szintén öt reciklási folyamatnak - esetükben fröccsöntésnek - tették ki az anyagot. Az eredeti anyagnál 25%-os, az 1. reciklálás után 27%-os, az ötödik reciklálás után pedig 37%-os kristályosságot mértek. A húzó és a hajlító rugalmassági moduluszok értékei a reciklálások számának függvényében közel lineárisan nőttek.

La Mantia és Vinci [52] a mechanikai tulajdonságok vizsgálata mellett a PET folyási tulajdonságainak változását is mérték az újrafeldolgozási ciklus (extrudálások száma) függvényében. Azt tapasztalták, hogy az anyag húzószilárdsága és ütőszilárdsága a ciklusok függvényében rohamosan csökken, húzó rugalmassági modulusza viszont kis mértékben nő. Az anyag viszkozitása nedves közegben sokkal nagyobb mértékben csökkent a reciklálások során, mint száraz közegben (2.8. ábra). A száraz közeg azt jelentette, hogy az anyagot feldolgozás előtt 3 órán keresztül 100 °C-on vákuumban tartották.



2.8. ábra A newtoni viszkozitás változása a reciklási ciklusok számának függvényében [52]

Torres és társai [53] kétfajta PET hulladékot vizsgáltak: az egyik homogén volt, a másik pedig PVC-vel, ill. ragasztóval szennyezett. A szennyezők és a maradék nedvesség jelenléte a megömlésztéses eljárás alatt lánchasadást indukált. A molekulatömeg csökkenését a határviszkózitás mérés segítségével mutatták ki. A vizsgálatok eredményei azt mutatják, hogy a reciklált PET sokkal érzékenyebb a termikus és hidrolitikus degradációra mint az eredeti PET. Megállapították, hogy a reciklált PET-nél az olvadási csúcs szélesebb, mint az eredetinél, ezt azzal magyarázták, hogy a kristályok méretének eloszlása szélesebb. Megállapításuk szerint a kristályok méretéből következik az is, hogy az eredeti PET átlátszó, a reciklált pedig opálos. Az általuk vizsgált fröccsöntött termékek mechanikai tulajdonságai a 2.4. táblázatban láthatóak.

Anyag	Húzó rugalmassági modulusz [GPa]	Ütőszilárdság [kJ/m ²]
Eredeti PET	2,14	3,0
Reciklált (homogén)	2,17	2,4
Reciklált (szennyezett)	2,00	1,8

2.4. táblázat Fröccsöntött PET próbatestek mechanikai tulajdonságai [53]

A fizikai újrahasznosítás megelőző művelete lehet a szilárd fázisú polimerizáció (Solid State Polymerization: SSP), amelynek folyamán az anyagot vákuumban vagy inert gázban (pl. nitrogén) melegítve, a lánchosszúság növekedése érhető el [54, 55].

2.1.3. PET-et tartalmazó polimer blendek szerepe az újrahasznosításban

A PET és más polimerek kompatibilitását a reciklálás esetében két szempontból vizsgálják. Egyrészt kérdéses, hogy a PET palack darálékban található más polimer anyagokból (pl. polietilénből vagy polipropilénből készült zárókupak) származó szennyeződések káros hatását milyen kompatibilizáló szerekkel lehet enyhíteni [56-58], másrészt vizsgálják, hogy az újrahasznosítási folyamat során bekövetkezett minőségromlás (PET esetében elsősorban ridegedés) kompenzálására mely anyagokat célszerű a PET-hez keverni [59-63]. Az adalékanyagok kiválasztásakor figyelembe kell venni a PET flakon-darálék tulajdonságait és a termékfejlesztési irányokat. Ezek alapján lehet megválasztani a szükséges adalékanyag csoportokat, valamint a konkrét adalék típusokat és mennyiségeket.

Mivel a palackokat legtöbbször kupakkal együtt dobják el, fontos vizsgálni a PET és a PE kompatibilitását. Avila és társai [61, 62] reciklált PET/HDPE keveréket vizsgáltak, összefüggést keresve az anyag mechanikai és morfológiai tulajdonságai között. Az általuk

létrehozott PET/HDPE blend tömegaránya 60/40 tömegszázalék volt. Négy próbatest-csoportot készítettek: az első csoport tagjai egy recikláláson mentek keresztül, míg a negyedik csoportba a már négy egymást követő recikláláson átesett próbatestek tartoztak. A különböző csoportokba tartozó próbatestek mechanikai tulajdonságait és anyagszerkezetét vizsgálták. A reciklálási szám függvényében a merevség csökkent, a 4. csoportban viszont váratlanul megnőtt a 3. csoporthoz képest, ebből a kristályosság megváltozására következtek. A kristályos fázis a 4. csoportban nagyobb volt, mint az 1. csoportban, a merevségük azonban kisebb (2.5. táblázat).

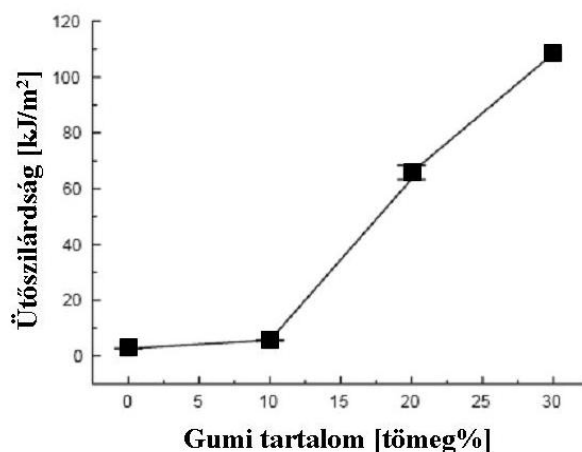
Reciklálások száma	Húzó rugalmassági modulusz [GPa]
1	1,29
2	0,85
3	0,66
4	1,05

2.5. táblázat 60/40 tömegszázalékos arányú PET/HDPE blend próbatestek mechanikai tulajdonságainak változása a reciklálások számának függvényében [56]

A magyarázatot a mikrostruktúra elrendeződésében találták meg. Véleményük szerint az egy és két recikláláson keresztülment anyagok szerkezete lamellás, négy reciklálás után viszont a szerkezet szferolitossá válik, amelynek nagy sűrűsége magyarázatot adhat a merevség növekedésére. Állításuk szerint a mikroszerkezeti változások elsősorban a molekulatömeg változásával hozhatók kapcsolatban.

Oyman és Tincer tanulmányukban [58] PET palackokból őrléssel nyert mikron méretű kristályos részeket használtak töltőanyagként HDPE mátrixban. A blendet ömledékes keveréssel hozták létre 190 °C-on, szilán jelenlétében. Az ütőszilárdság a szilánnal kezelt PET-tel töltött HDPE-nél növekedett a kezeletlen PET-tel töltött HDPE-hez képest. SEM vizsgálatokkal erős kapcsolatot mutattak ki a PET és a HDPE között, ha szilán is jelen volt a rendszerben.

Fung és Li [59] maleinsav-anhidriddel ojtott sztírol-etilén-butadién-sztírol típusú gumival kevert PET-et vizsgáltak. Megállapították, hogy 30% adalékanyag felére csökkentette a húzószilárdságot és a húzó rugalmassági moduluszt, de jelentősen, mintegy húszszorosára növelte a PET ütőszilárdságát (2.9. ábra).



2.9. ábra Gumival töltött PET blend ütőszilárdságának változása [59]

Loyens és Groeninckx [60-62] kutatásuk során Vistalon 805 típusú etilén-ko-propilén gumiból valamint etilén és glicidil-metakrilát kopolimerből álló 90/10 tömegszázalékos blendet használtak adalékanyagként a PET szívósságnövelése érdekében. Legjobb eredményeik mintegy tízszeres ütőszilárdság növekedést eredményeztek, amelyet 30%-os adalékolással értek el.

Fraïsse és társai [63] kimutatták, hogy a polikarbonáttal történő blendelés javítja a PET szívósságát. Méréseik alapján megállapították, hogy 50/50 tömegszázalékos PET/PC blend húzószilárdsága és húzó rugalmassági modulusza nem csökkent a módosítatlan PET anyaghoz képest, ütőszilárdsága azonban 80%-kal nőtt.

2.2. PET kompozitok

A polimer mátrixú kompozitok kis sűrűségükhöz viszonyított nagy teherbíróképességük miatt jelenleg az egyik legkorszerűbb anyagnak számítanak. A PET kristályos változatát primer felhasználása során előszeretettel erősítik rövid üvegszállal, és villamosipari, valamint járműipari alkatrészeket gyártanak belőle [21, 64]. Az üveg- vagy egyéb ásványi szállal erősített reciklált PET alkalmas lehet hasonló felhasználásra.

Jelenleg a PET palackdarálékból legnagyobb arányban PET szálakat gyártanak, amelyet a textilipar használ fel. A szálak gyártási paramétereinek változtatásával azonban nagyobb mértékben orientált, ezáltal nagyobb szilárdságú szálakat is létre lehet hozni, amelyek akár kompozitok erősítőanyagaként is funkcionálhatnak [65]. Ebben az esetben önerősített kompozitokról beszélünk, ahol mind a szál, mind a mátrix azonos típusú hőre lágyuló polimer. Ez igen nagyfokú adhéziót biztosít a szál és a mátrix között, és megkönnyíti a kompozitok újrahasznosítását.

2.2.1. Üvegszál-erősítésű PET kompozitok

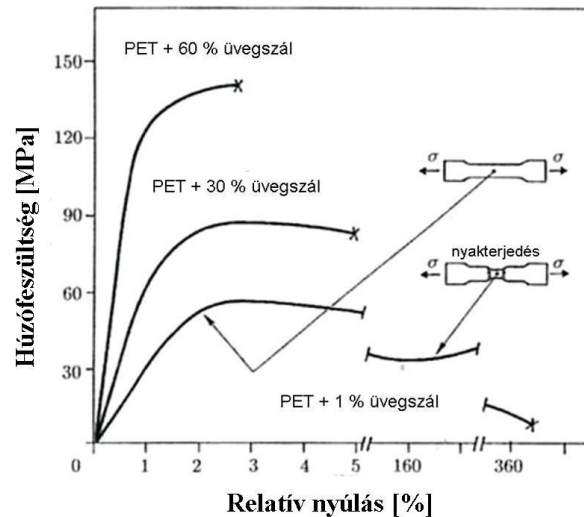
A PET erősítésére elsősorban szerves, illetve ásványi szálakat használnak [66-73], amelyek károsodás nélkül képesek elviselni az anyag feldolgozása során jelentkező magas hőmérsékletet. A létrehozott kompozitok mechanikai tulajdonságaira hatással van az erősítőszál alakja és mechanikai tulajdonsága, orientációja, valamint a szál és a mátrix közötti adhézió minősége [74-76].

Giraldi és társai [66, 67] a feldolgozási paraméterek hatását vizsgálták rövid üvegszál erősítésű PET kompozitok tulajdonságaira. Megállapították, hogy bár a felhasznált 4,5 mm-es üvegszál hosszúsága az extrudálás során kevesebb, mint a tizedére csökkent, a kompozit merevsége és ütésállósága azonban így is növekedett az erősítetlen anyaghoz képest.

Tóth és társai [69] két tömegszázalék epoxi akrilát gyanta adalékot valamint 10 kGy elektron-besugárzást alkalmaztak a reciklált PET mátrix és az üvegszálerősítés közti adhézió növelésére. Méréseik szerint a 10 és a 20 tömegszázalékos üvegszálerősítésnél az epoxi akrilát adalék jelentősen növelte a hajlító- és ütőszilárdság értékét, azonban a besugárzás önmagában ezen értékeket nem emelte tovább. Megállapították, hogy a hajlítószilárdságot az adalék nélküli üvegszálerősítés nem változtatta meg lényegesen, míg az epoxi akrilát adalék rontotta, az adalékolt anyag besugárzása pedig kis mértékben javította.

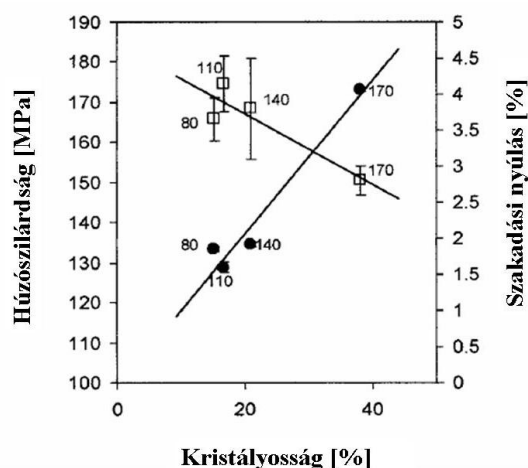
Lee és Shin [70] préseléssel állítottak elő üvegszál-szöveterősítésű PET kompozitokat. A próbatestek készítése során különböző hűtési sebességeket alkalmaztak. A hűtési sebesség százszorosára növelésekor (1 °C/perc-ről 100 °C/perc-re) a kristályosság 43,6 százalékkal, a szakítószilárdság 6,2 százalékkal, a rugalmassági modulusz pedig 9,8 százalékkal csökkent, a szívósság azonban 55,8 százalékkal nőtt.

Choi és Takahashi [71] piskóta alakú fröccsöntött próbatesteket vizsgáltak szilárdsági szempontokból. A PET mátrixot három különböző arányban (1, 30 és 60 tömegszázalékos) rövid (3 mm hosszúságú) üvegszállal erősítették. Az üvegszálat epoxi és amino-szilán adalékkal kezelték. Megállapították, hogy a száltartalom növekedésével párhuzamosan a szálak a próbatestben egyre orientáltabban helyezkednek el, irányuk megegyezik a beömlés irányával, az átlagos szálhosszúság a próbatestekben pedig csökkent, a nagyobb száltartalom miatt fellépő nagyobb nyíróerő okozta törések következtében. A 2.10. ábrán látható, hogy a száltartalom növekedésével a kompozit húzószilárdsága és rugalmassági modulusza nő, a nyúlása pedig csökken. Vizsgálataik szerint a 30 és 60 tömegszázalékos erősítésű próbatest húzóvizsgálata során a próbatest tönkremenetelét nem előzte meg nyakképződés.



2.10. ábra Üvegszálerősítésű PET próbatestek feszültség-nyúlás diagramja [71]

Arencon és Velasco [72] 30% üvegszálerősítésű PET kompozitok kristályosságát vizsgálták a fröccsöntés paramétereinek függvényében. Állításuk szerint a kristályos arány jelentősen befolyásolja a mechanikai tulajdonságokat. Ezt azzal indokolták, hogy magasabb kristályos szintnél nagyobb a sűrűség, és ez ridegebbé teszi az anyagot. Mindazonáltal méréseik szerint a merevség értéke nem változott a szerszámhőmérséklet függvényében, amit azzal magyaráztak, hogy a kompozit merevségét elsősorban a szálak részaránya határozza meg. Vizsgálataik alapján megállapították, hogy a szakítószilárdságot jelentősen befolyásolja a szerszámban történő kristályosodás mértéke. Megfigyelték, hogy alacsony szerszámhőmérsékletnél (a kristályos arány kevesebb, mint 20%) a húzószilárdság értéke alacsony, míg magasabb szerszámhőmérséklet mellett az érték nagyobb (2.11. ábra).



2.11. ábra A szakítószilárdság (●) és a szakadási nyúlás (□) változása 30% üvegszálerősítésű PET kompozitnál különböző kristályos arányok mellett. A számok a szimbólumok mellett a szerszámhőmérsékletet mutatják °C-ban [72]

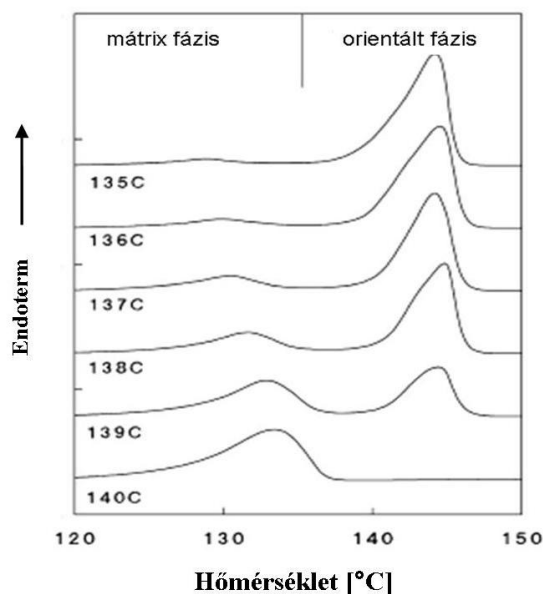
Megállapításuk szerint az utónyomás idejét növelve az anyag merevsége kis mértékben növekedett, amely a nagyobb nyomásból eredő sűrűsénövekedésre vezethető vissza. Azt tapasztalták, hogy ez a nagyobb sűrűség a húzószilárdság és a törési munka együttes emelkedését vonja maga után.

2.2.2. Önerősített PET kompozit

A kompozitok teljesítménye igen nagy részben a szál és a mátrix közötti adhéziótól függ, ezért fontos, hogy ezek fizikailag és kémiaiilag kompatibilisek legyenek. Ebből következik, hogy technikailag igen előnyös az az alapelv, amely szerint a mátrix és az erősítőanyag azonos anyagból készüljön. Nem meglepő tehát, hogy újabban ismét a kutatások középpontjába került a saját anyagával erősített, vagy más néven önerősített polimer kompozit (Self Reinforced Composite, SRC). Az SRC hőre lágyuló polimer mátrixba ágyazott, hőre lágyuló polimer szálakból áll, amelyben a szál és a mátrix anyagszerkezettani felépítése nagyon hasonló, vagy akár kémiaiilag is azonos. Az erősítés ennek ellenére létre tud jönni, mivel a szálakban megtalálható nagyfokú molekuláris orientáció a mátrix anyagnál nagyobb szilárdsági és eltérő termikus tulajdonságokat biztosít. Az SRC használatának legfőbb oka tehát a szál-mátrix közötti kitűnő adhézió, valamint az újrahasznosíthatóság.

A SRC kompozitok komoly szerepet kaphatnának a PET újrahasznosításában, hogyha a reciklált PET-ből készülő szálak szilárdsági tulajdonságait jelentősen javítanánk pl. orientációval, így azok képesek lennének a jó ütésállósággal rendelkező eredeti PET mátrix erősítésére.

Ward és társai [77] a Leeds-i Egyetemen kifejlesztett meleg préssel, ún. kompaktálással készítettek önerősített kompozitokat többféle anyagból (PE, PP, PET). A kompaktálás lényege, hogy orientált szálkötegeket, ill. szalagokat melegítettek olyan hőmérsékletre, amelyen minden egyes szál vagy szalag külső felületén lévő vékony réteg megolvadt. Ennek a megolvadt résznek a kristályosodása a hűtés során adja a kompozit mátrixát. Elgondolásuk szerint az ilyen módon képzett mátrix anyag molekuláris folytonosságot biztosít az eredeti, orientált szál-fázis és a mátrix-fázis között, ami nagyon erős kötést jelent. Megállapították, hogy a kompaktált minták DSC görbéje általában két endoterm csúcsot mutat. Az első a meg nem olvadt orientált szálhoz tartozik, a második olvadási csúcs pedig a szálak felületén lévő megolvadt, majd ismét kristályosodott polimert jellemzi. A kompaktálás hőmérsékletének pontos szabályozásával lehet változtatni a megolvadt rész arányát (2.12. ábra).



2.12. ábra Különböző hőfokon kompaktált PE lemez DSC görbéi [77]

PET alapanyagból készített kompaktált lemezek tulajdonságait összehasonlítva ugyanezen mátrix anyag 30 m% üvegszál erősítésű és izotróp változatával megállapították, hogy a mechanikai tulajdonságok többsége e két anyag (azaz az izotróp erősítetlen PET és az üvegszál erősítésű PET) között helyezkedik el, a kompaktált lemez ütőszilárdsága pedig lényegesen nagyobb mindkettőnél.

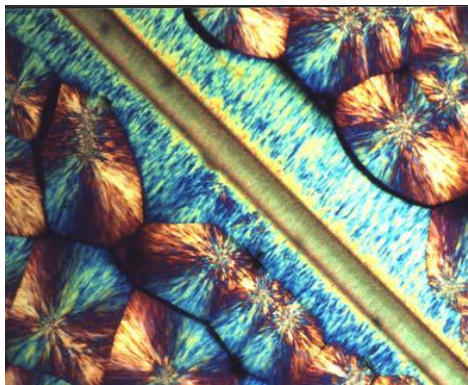
Gilbert és társai [78] PMMA-ból készült SRC kompozitokat vizsgáltak. A szálak gyártása során teljesen amorf anyagból termomechanikus eljárással (szálhúzás, húzás hőmérséklet tranziens mellett) értek el molekula orientációt, amely jelentős javulást okozott a húzószilárdságban és a húzó rugalmassági modulusban, így nagyszilárdságú, hajlékony szálakat kaptak (40 és 120 μm átmérővel). A kompozit készítés unidirekcionális, folytonos szálak felhasználásával, préseles segítségével valósult meg, a szálak térfogat aránya a kompozitban 60% volt. A kompozitok mechanikai tulajdonságait a 2.6. táblázat mutatja.

Anyag	Húzó-szilárdság [MPa]	Húzó rugalmassági modulusz [GPa]	Hajlító szilárdság [MPa]	Hajlító rugalmassági modulusz [GPa]
PMMA	41,5	2,21	128,5	2,67
\varnothing 120 μm SRC	68,5	2,54	118,4	2,80
\varnothing 40 μm SRC	84,5	2,78	129,1	2,75

2.6. táblázat Önerősített PMMA kompozit mechanikai tulajdonságai [78]

Az unidirekcionális kompozit statikus mechanikai tulajdonságait kiértékelve szignifikáns növekedést mutattak ki a szakító-tulajdonságokban az erősítetlen anyaghoz képest.

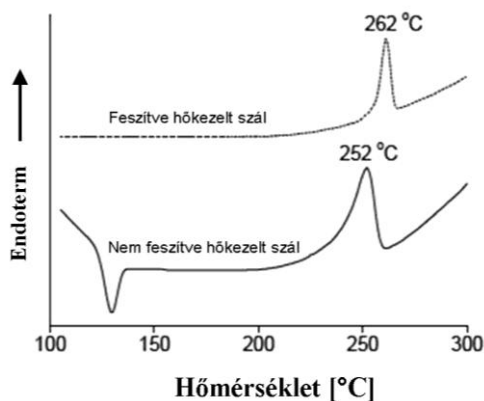
Loos és társai [79] PP anyagú SRC-k morfológiáját vizsgálták. Az alapanyag izotaktikus, részben kristályos PP (iPP) volt, a szálak szilárdsági tulajdonságait nyújtással növelték. 145 °C-on végzett nyújtás hatására (a nyújtási arány 3-10-ig változott) kitűnő mechanikai tulajdonságokat értek el, a szakítószilárdság 250-ről 700 MPa-ra nőtt. A kompozitgyártás során a szál mindkét végét rögzítették a hő okozta feszültségrelaxáció elkerülése érdekében, majd iPP pelyhekből préselt 80 µm-es filmeket helyeztek rájuk, és a rendszert felhevítették 170 °C-ra 5 s ideig, amely alatt csak a mátrix olvadt meg, végül hűtés következett levegőn. Ez után 3 napig 140 °C-on tartották a rendszert, hogy izotermikusan kristályosodjon, így transzkristallizáció lépett fel a mátrixban a szál határfelületén, amely jobb erőátvitelt biztosított (2.13. ábra).



2.13. ábra Önerősített polipropilén kompozit szál-mátrix határfelületének transzkristályos jellege 3 nap 145 °C-on történő izotermikus kristályosítás után [79]

Kimutatták, hogy a feszítve hőkezelt szál olvadáspontja 15-20 °C-kal magasabb. A magasabb olvadáspont a hideg húzás alatti feszültség-indukált újrakristályosodásnak köszönhető, amelynek során nő a kristályok mérete. Így a szál és mátrix olvadáspontja között létrejövő hőmérséklet különbség lehetőséget ad a kompozit gyártásra.

Barkoula és társai [80] hasonló vizsgálatban PET szálak esetében mérték a feszítve hőkezelt szálak olvadáspontjának magasabbra tolódását (2.14. ábra). Az ábrán látható, hogy a feszítve hőkezelt szál olvadáspontja 10 °C-kal emelkedett a nem feszítve hőkezelt szálhoz képest. A szálakat laboratóriumi körülmények között, 290 °C-on állították elő, egy 1,5 mm átmérőjű és 8 mm hosszú kapilláris segítségével. A szálakat 2-120 m/perc sebességgel tekercselték, a nyújtást az üvegesedési és az olvadáspont közti hőmérséklet tartományban végezték.



2.14. ábra Feszítve hőkezelt és szabadon lévő nyújtott PET szálak DSC görbéje (nyújtási arány: 4) [80]

Bárány és társai [81-84] PP alapanyagú SRC-eket hoztak létre kártolás és tűnemezelés segítségével. Az önerősített kompozit lapokat „film-stacking” módszerrel (a mátrix fóliát és az erősítő réteget váltakozva, rétegesen elrendezve) préseléssel készítették különböző préselési hőmérséklettel és hőntartási idővel, valamint állandó préselési nyomás mellett. A vizsgálati eredmények alapján megállapították, hogy a magasabb feldolgozási hőmérséklet hatására a szakítószilárdság és a rugalmassági modulus nő, amíg a perforációs energia csökken, amely véleményük szerint a kompozit konszolidáltsági fokának növekedésére vezethető vissza.

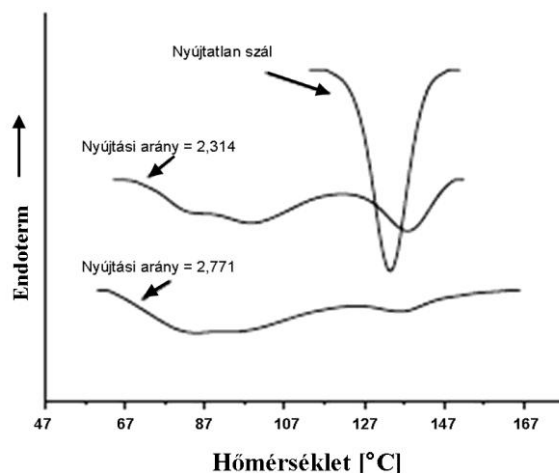
Rojanapitayakorn és társai [85] PET szálból készítettek önerősített kompozitot. Az eljárás során a szálakat fém keretre tekercselték, és 255 °C-os hőmérsékleten összepréselték. Referencia anyagként szintén a szálakból létrehozott lemezt alkalmaztak, ekkor azonban a feldolgozási hőmérsékletet 270 °C-ra, a szálak olvadáspontja fölé emelték, így izotróp lemezt kaptak. Az önerősített kompozit ütésállósága méréseik szerint hétszeresen meghaladta az izotróp lemezét.

Az önerősített kompozitok gyártásának egy másik módja a koextrúzió. Ezt az eljárást Peijs és társai fejlesztették ki polipropilén esetében [86]. A kompozit mátrixát az alacsonyabb olvadáspontú random PP kopolimer, amíg az erősítőanyagát a PP homopolimer alkotja. Az eljárás lényege, hogy a mátrix anyagát ráextrudálják az erősítőanyag magra, majd az így kialakult rendszert jelentős nyújtásnak teszik ki, amely a létrejövő orientáció miatt jelentősen növeli az anyag szilárdságát. E technológiával gyártott kompozit lemezek esetében több, mint 80%-os száltartalom érhető el, ez az erősítés 6-8 GPa húzó rugalmassági moduluszt és 200-250 MPa húzószilárdságot biztosít az önerősítéses polipropilén kompozitnak.

A PET szál tulajdonságai

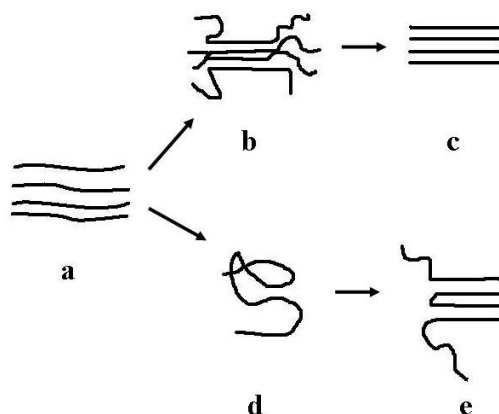
A PET anyagú önerősített kompozitok létrehozása során kulcskérdés a PET szál mechanikai és morfológiai tulajdonságainak ismerete.

Zhang és társai [87] uniáxiálisan orientált PET szálak hideg kristályosodását modellezték. A PET szálak kristályosodási csúcsait a 2.15. ábra mutatja. Megállapították, hogy a nyújtatlan szálhoz képest a hideg kristályosodási csúcsok szélesebbek és több, egymással átfedésben lévő egyéni csúcsból állnak.



2.15. ábra Különböző nyújtási arányú PET szálak nem izotermikus kristályosodási DSC görbéi [87]

Mérési eredményeik alapján felállított modelljüket a 2.16. ábra illusztrálja.



2.16. ábra Uniáxiálisan orientált PET szálak modelljének illusztrálása; (a): orientált molekulalánc szegmensek vagy prekursorok; (b): rövid kötegszerű kristallitok; (c): hosszú kötegszerű kristallitok; d: véletlenszerű molekula gombolyag; e: lánchajtogatódásból kialakult kristallit [87]

A 2.16. ábrán látható modell szerint az (a) szint a (b) szintbe alakulhat át vagy a (d) szintbe dezorientálódhat a melegítés során. Az (a) szintből (d) szintbe történő átmenet nem jár fázisátalakulással, ezért nem hagy nyomot a DSC görbén. Az (a) szintből a (b) szintbe történő

átalakulás az orientált részek krisztallittá (3 dimenziós nukleációvá) történő fejlődését mutatja, vagy egy csekély nukleáció növekedést radiális irányban (2 dimenziós növekedés). Feltételezésük szerint ez felel meg a DSC görbén az első endoterm csúcsnak. A (b) szintből a (c) szintbe történő átalakulás a modell alapján a láncok tengelye menti (1 dimenziós) kötegszerű krisztallitnövekedést jelent, ez felel meg a 2. csúcsnak. A (d) szintből az (e) szintbe történő átmenet a hajtogatott láncokból álló lamellák szferolitos (3 dimenziós) növekedését jelzi, ami méréseik szerint a 3. csúcsnak felel meg.

Gowd és társai [88] amorf PET szálak viselkedését tanulmányozták. A szálakat 295 °C-on különböző szálhúzási sebességgel (1000-7000 m/min) készítették. Nagyszögű röntgen diffrakció segítségével tanulmányozták a láncok orientációját (f_{am} -orientációs tényező), és DSC vizsgálatokkal figyelték a különböző orientációjú szálak hideg kristályosodását. A feszítve hőkezelt szálak esetében a szálakat egy alumínium keretben rögzítették, megakadályozva a vizsgálat közbeni zsugorodást. Eredményeiket a 2.7. táblázat foglalja össze.

Szálhúzási sebesség [m/perc]	Orientációs tényező	Az orientált amorf fázis aránya [%]	Hidegkristályosodási hőmérséklet		Olvadási hőmérséklet	
			Nem feszített szál [°C]	Feszítve hőkezelt szál [°C]	Nem feszített szál [°C]	Feszítve hőkezelt szál [°C]
1000	0,102	21	134	133	257	260
2000	0,140	24	128	128	257	262
3000	0,142	26	117	122	256	261
4000	0,177	27	110	113	256	262
5000	0,183	33	107	107	256	262
6000	0,265	12	105	104	257	263
7000	0,295	19	102	101	257	265

2.7. táblázat Különböző sebességgel húzott PET szálak tulajdonságai [88]

Megállapításuk szerint a hidegkristályosodás hőmérsékletére nincs hatással a feszítés, mivel a kristályosodás a belső szerkezet következménye. A feszítve felmelegített szálak olvadáspontjában azonban emelkedést figyeltek meg.

2.6. Az irodalom kritikai elemzése, célkitűzések

Az irodalom széleskörűen foglalkozik a PET reciklálás közben történő tulajdonság változásaival. Többen kimutatták, hogy az ismételt feldolgozás során a molekulatömeg csökken, a kristályosság, a hajlító- és a rugalmassági modulusz jelentősen nő, egyidejűleg az ütésállóság csökken. A reciklálásra vonatkozó irodalmi rész összefoglalásaként elmondható, hogy az anyag mechanikai tulajdonságaira hatással van a kristályos részhányad nagysága, a szferolitok mérete, és a molekulatömeg. A kristályosság általában drasztikusan korlátozza a láncok mozgását és az anyagot rideggé teszi. A tulajdonságromlás elsődleges forrása a degradáció, amelynek változását pl. a határviszkozitás jellemzi.

A feszültség-oszcillációs jelenségre a nemzetközi irodalomban többféle magyarázat található. Ilyenek az orientációs nyújtás okozta helyi felmelegedés, a nyakképződés közbeni oszcilláció a helyi deformáció-sebességben a kritikus feszültségtartományban, és az adiabatikus hő-indukált orientációs kristályosodás, ám ezek közül egyik sem általánosan elfogadott. A jelenséget eddig csupán néhány mikrométer vastag fólia próbatesteken tanulmányozták, ezeken - szemben a vastagabb fröccsöntött próbatestekkel - az anyag változásai nehezen követhetőek figyelemmel.

Többen kísérleteztek üvegszál-erősítéssel javítani a PET reciklátum tulajdonságait, ám az üvegszálnál sokkal olcsóbb, és nem sokkal rosszabb mechanikai tulajdonságú bazaltszál erősítésre még nem volt példa. A bazaltszálakat számos kiváló tulajdonság jellemzi: nagy rugalmassági moduluszuk és kiváló hőállóságuk mellett a belőlük készült szál hő- és hangszigetelő képessége, továbbá rezgéscsillapító tulajdonsága is kiemelkedő. A bazaltszálat a folyamatos üvegszálhúzáshoz hasonló technológiával, vagy a bazaltkő megolvasztásával és szálazásával állítják elő, olyan módon, hogy az 1500 °C hőmérsékleten képződő olvadékból centrifugális fúvó eljárással 6-10 µm átmérőjű, 60-100 mm hosszú szálakat képeznek [89, 90]. Bahstannik és társai [91] PP mátrixú, bazaltszál- kompozitot állítottak elő extrúziós technikával. Kimutatták, hogy a feldolgozási hőmérséklet növelésével (180 °C-ról 240 °C-ra) a bazaltszálak töredeződése csökken, a szál-mátrix adhézió pedig növekszik. Ennek eredményeképpen nőtt a kompozit szakítószilárdsága és rugalmassági modulusza. Több kutató dolgozott a bazaltszál és polimer mátrix kompatibilitásának javításán [92-98]. A bazaltszál a reciklált PET mechanikai tulajdonságait nagymértékben javíthatja.

Az ütőszilárdság javítására adalékanyagokat, elsősorban elasztomereket és polikarbonátot használnak. Ezen polimerek 20-50%-os adalékolásával a reciklált PET szívósságát többszörösére növelték. A fröccsszerszám-temperálást az irodalomban 20 és

170 °C között vizsgálták és megállapították, hogy a magasabb szerszámhőmérséklet a kialakuló nagyobb kristályos részhányad következtében nagyobb húzó-, és hajlító szilárdságot, ill. moduluszt biztosít az anyagnak. Az alacsonyabb szerszámhőmérséklet csökkenti az anyag ridegségét, 20 °C-nál alacsonyabb szerszámhőmérséklet hatását a fröccsöntött termékek mechanikai tulajdonságaira azonban eddig nem vizsgálták.

Az egyre inkább elterjedőben lévő önerősített kompozitok alapanyaga eddig főként polipropilén és polietilén volt, ám Barkoula és társai [80] kimutatták, hogy az orientált és feszítve hőkezelt PET szál olvadáspontja 10 °C-kal megnő a mátrixanyaghoz képest, így lehetőség nyílik a rendkívül olcsón létrehozható PET szállal erősített PET kompozit fejlesztésére is.

Az irodalmi áttekintés felszínre hozott néhány nyitott, megoldatlan kérdést, illetve továbbfejlesztési lehetőségeket. Mindezek alapján a dolgozatban az alábbi célokat tűztem ki:

1. A PET reciklálás során bekövetkező anyagszerkezet- és tulajdonságmódosulások elemzése, különös tekintettel a feszültség-oszcillációs jelenség kutatására.
2. Rövidszál erősítésű PET kompozitok fejlesztése, az üveg- és bazaltszál erősítő hatásának összehasonlítása.
3. Reciklált PET anyagú termékek gyártástechnológiájának fejlesztése, a fröccsszerszám hőmérsékletének az anyag tulajdonságaira gyakorolt hatásának tanulmányozása.
4. PET anyagú önerősített kompozitok fejlesztése; és a létrehozott kompozitok vizsgálata az előállítási hőmérséklet és a száltartalom függvényében.

3. KÍSÉRLETI RÉSZ

A dolgozat ezen fejezete bemutatja a mérésekhez alkalmazott módszereket, ill. a kísérletekhez felhasznált anyagokat. Tárgyalásra kerülnek a mérési eredmények, bemutatom a létrehozott anyagok mechanikai tulajdonságait, mikro- és makroszerkezetét, valamint a modellezéssel kapott eredményeket.

3.1. Vizsgált anyagok és alkalmazott mérési eljárások

Méréseimhez a Coca-Cola Beverages Kft. által használt eredeti PET granulátumból és a Lamba Kft. által begyűjtött és tisztított palackok darálékából állítottam elő próbatesteket. Kísérleteim során a „reciklált próbatesteket” végig ugyanabból az összetételű darálékból készítettem, így kizárva az összetétel vagy az adalékanyagok/stabilizátorok megváltozásából származó mérési eltéréseket. A reciklált próbatest előállítás első lépése a darálék extrudálása és granulálása volt, hogy az anyagot előkészítsem a fröccsöntésre. Az extrudálás és a fröccsöntés előtt az anyagot 12 óráig 110 °C-on szárítottam. Az extrudálást Brabender Plasti-Corder PL2100 típusú ikercsigás extruderen végeztem, a zóna hőmérsékletek a garattól az extruder szerszámig rendre: 244, 248, 244 és 242 °C voltak. A granulátumból Arburg Allrounder 270C típusú fröccsöntőgéppel állítottam elő piskóta próbatesteket. A fröccsöntőgép zónahőmérsékletei: 235/240/245/250/255 °C, a fröccsnyomás 500 bar volt. A szerszámhűtés (ha külön nem utalok rá) 23 °C on történt 15 s-ig. A kritikus szállhossz meghatározási módszer fejlesztése érdekében készített próbatestek gyártása során előzetes extrudálást nem alkalmaztam, a száltördelődés csökkentése érdekében.

Rövidszálas erősítőanyagként 4 mm átlagos hosszúságú és 15 µm átlagos átmérőjű rövid üvegszál (GF) (Vetrotex Ltd.) és 1,1 mm átlagos hosszúságú, 10 µm átlagos átmérőjű, Junkers technológiával előállított bazaltszál (BF) (Toplan Kft.) használtam (Melléklet 6.1. és 6.2. táblázat). A bazaltszálak esetében a szálgyártás közben képződő ún. szálfejeket a Polimertechnika Tanszéken Pölöskei által kifejlesztett [90] hidrodinamikai úton távolítottam el. A szálerősített kompozitok esetében azt vizsgáltam, hogy kapcsoló komponensek használata nélkül eltér-e a szál-mátrix kapcsolat bazalt és üvegszál valamint a reciklált PET között.

Az önerősített kompozitok mátrixa az Eastman Chemical Co. által gyártott PETG 6763 típusú extrudált fólia volt. A mátrix anyag gyártó által megadott tulajdonságai: szakítószilárdság: 52 MPa, húzó rugalmassági modulusz: 1,9 GPa. Szálerősítéshez a Trevira

AG által gyártott S03679 jelölésű nagy szilárdságú poliészter szálal alkalmaztam. A rendelkezésemre álló poliészter szálakból paplant állítottam elő kártolással és tűnemezeléssel. Az önerősített polimer kompozit lapokat ún. film-stacking eljárással készítettem, amelynek során a préselést különböző hőmérsékleteken végeztem. A gyártás során hét mátrix és hat paplan előgyártmányt a présben felváltva egymásra helyeztem és 30 másodpercig 0 bar nyomáson tartottam, hogy megolvadjon a mátrix. Ezután 55 bar-ra emeltem a nyomást és 90 másodpercig hűn tartottam a lapokat. A gyártási folyamat végén 55 bar nyomás mellett szobahőmérsékletűre hűtöttem a kompozitot. A mátrix-paplan elrendezést a 3.1. ábra mutatja.



3.1. ábra Mátrix-paplan elrendezés

A próbatestek mechanikai tulajdonságainak (szilárdság, rugalmassági modulusz) meghatározásához MSZ EN ISO 527-5:1997 szabvány szerinti szakítóvizsgálatot végeztem, Zwick Z020 univerzális szakítógéppel, szobahőmérsékleten, különböző szakítósebességek alkalmazásával. A 105 mm befogási hossz mellett végzett piskóta próbatestek szakításakor felvett erő-elmozdulás görbékből szakítószilárdságot (σ) és húzó rugalmassági moduluszt (E) számoltam.

A hárompontos hajlítóvizsgálatokat az MSZ EN ISO 178 számú szabvány szerint Zwick Z020 típusú univerzális szakítógépen végeztem. Az erő-lehajlás görbékből határhajlítószilárdságot (σ_h) és hajlító rugalmassági moduluszt (E_h) számoltam.

A vizsgált anyagok energiaelnyelő-képességének meghatározásához dinamikus mechanikai vizsgálatokat végeztem Charpy-féle ütvehajlító mérőberendezés segítségével. A méréseket CEAST Resil Impactor Junior típusú ingás ütőművön végeztem, hárompontos dinamikus hajlítás üzemmódban. A vizsgálatoknál 15 J-os kalapácsot alkalmaztam, 3,3 m/s sebességgel, az MSZ EN ISO 179 számú szabvány előírása szerinti.

Az ömledék folyóképesség (MVR, Melt Volume Rate) értékeit különböző hőmérsékleten, 21,6 kg terhelés mellett, CEAST Modular Melt Flow 7027.000 típusú készüléken, MSZ EN ISO 1133 szabványnak megfelelően mértem.

A próbatest üregesedésére a kristályosság és a sűrűség változásából következtettem. Az entalpiaváltozást Perkin-Elmer DSC-2 típusú DSC készülékkel mértem 20 °C/perc felfűtési sebességgel, a kristályosság számolásánál lineáris alapvonal illesztést használtam. A teljesen kristályos anyag olvadáshőjét a szakirodalomból vettem át: 140 J/g [50, 53]. A sűrűség meghatározáshoz 1 cm³-es darabok tömegét mértem meg Explorer Ohaus típusú analitikai mérlegen. A kristályosságból a (1) szerint számoltam sűrűséget, ennek az eredménynek és a térfogathoz mért sűrűségnek az aránya a kitöltöttségi tényező. A porozitás alatt azt a mennyiséget értem, amely a kitöltöttségi tényező értékét egyre kiegészíti.

$$\rho = [\chi \cdot \rho_{kr} + (1 - \chi) \cdot \rho_a], \quad (1)$$

ahol ρ az anyag számolt sűrűsége; χ a kristályos fázis térfogataránya; $\rho_{kr}=1,455$ g/cm³ a kristályos fázis sűrűsége; $\rho_a=1,335$ g/cm³ pedig az amorf fázis sűrűsége [99].

Az üvegesedési hőmérsékletet Perkin Elmer DMA 7E berendezéssel mértem, a reciklált PET üvegesedési hőmérséklettartománya 65-68 °C.

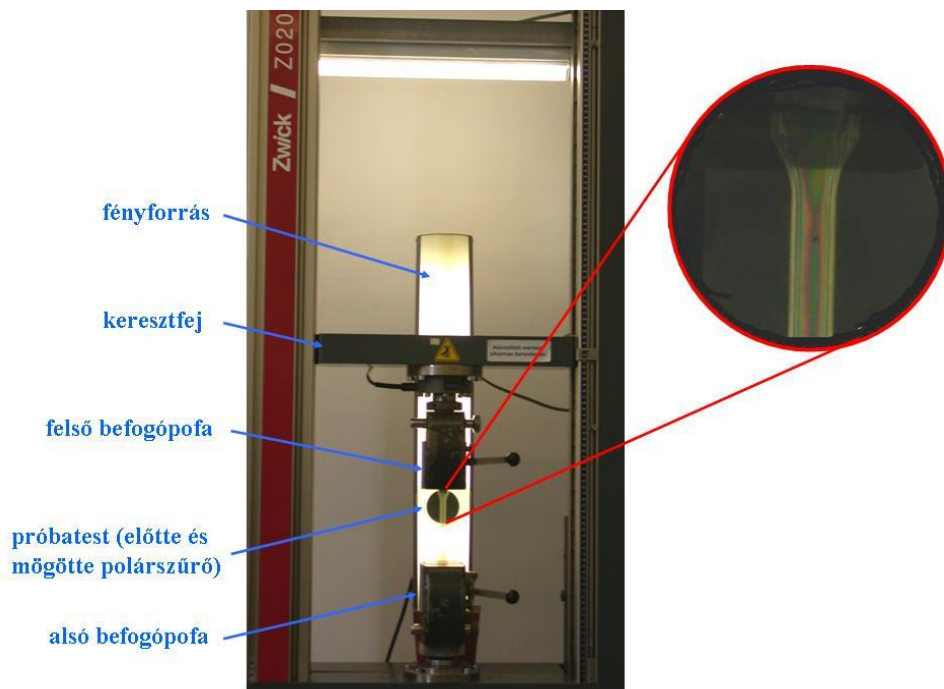
A feszültség-oszcilláció vizsgálatánál a húzó vizsgálatnál szinkronban akusztikus emissziós (AE) méréseket végeztem a károsodási folyamat nyomon követéséhez. Méréseimhez SENSOPHONE AED-40/12 típusú berendezést használtam. A hanghullámok detektálásához piezoelektromos elven működő, A-11 típusú mikrofont erősítettem a húzó próbatestekre. A kiválasztott küszöbértéknél (11 dB) nagyobb, mikrofon által detektált jelek alapján következtettem a mátrix anyagban létrejövő károsodásra [100-103].

Az anyagban lévő üregekről és mikrorepedésekről Philips XL-30 és JEOL JSM-6380LA típusú elektronmikroszkóppal készítettem felvételeket. A mintákat vizsgálat előtt JEOL JFC-1200 Fine Coater aranyozó berendezéssel készítettem elő.

A próbatest hőmérsékletváltozását Raytek TI 30 típusú hőkamerával követtem nyomon. Az infravörös kamerával történő mérés a próbatestből kibocsátott hőmérsékleti sugárzás eloszlásának vizsgálatán alapul. A testek hőmérsékleti sugárzása a hőmérsékletüktől és emissziós tulajdonságaiktól függ. Az emissziós tényező értéke a műanyagoknál 0,9 [104].

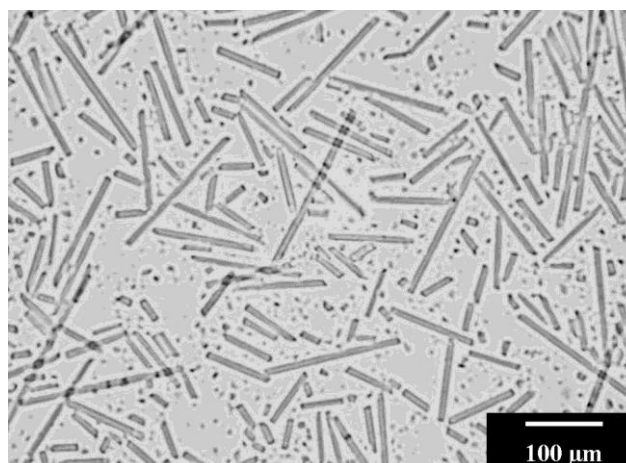
Feszültségoptikai méréseim azon az elven alapultak, hogy az átlátszó amorf anyagok mechanikai feszültség, ill. orientáció hatására kettőtörővé válnak. Az átvilágítással történő feszültségoptikai vizsgálat során a terhelés alatt lévő próbatestet polarizált fény világítja meg, majd a próbatesten áthaladt fény egy analizátornak nevezett második polarizációs szűrőn megy keresztül. Méréseimnél kereszttezett irányú polarizátor-analizátor szűrőket használtam. A kettőtörés főirányai megegyeznek a feszültségi állapot főirányaival, miközben a kettőtörő

testből kilépő fény két összetevője közötti fáziskülönbség nagysága a síkbeli feszültségi állapot főfeszültségeinek különbségével arányos [105]. A mérési elrendezést a 3.2. ábra mutatja.



3.2. ábra Mérési elrendezés a feszültségoptikai vizsgálatoknál

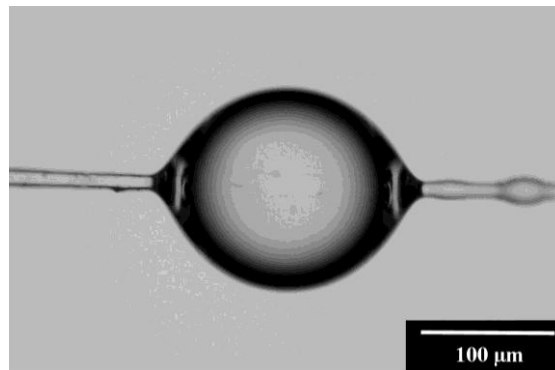
A szálakat fenol és 1,1,2,2 tetraklóretán 60:40 tömegszázalékos oldatában oldottam ki a kompozitokból (3.3. ábra). A szálak hosszúságát és keresztmetszetét Olympus BX51 típusú optikai mikroszkóp segítségével határoztam meg. A szálhossz-eloszlást 600, a szálkeresztmetszetet pedig 100 szál méréséből határoztam meg.



3.3. ábra Próbatestből kioldott üvegszálak

A szál-szakítóvizsgálatokat 25 mm befogási hossz és 20 mm/perc szakítási sebesség mellett végeztem.

A csepplehúzó vizsgálatokhoz a mátrixból mikrocseppeket helyeztem el a szál felszínén (3.4. ábra), amelyeket szobahőmérsékleten, 0,1 mm/perc sebességgel húztam le egy Zwick Z005 típusú nagy pontosságú szakító gép és egy – a Polimertechnika Tanszék által kifejlesztett - speciális csepplehúzó pofa segítségével [106].



3.4. ábra PET mikrocsepp üvegszálon

A határfelületi átlagos nyírófeszültséget a (2) alapján számoltam [107].

$$\tau = \frac{F}{d \cdot \pi \cdot l}, \quad (2)$$

ahol τ a határfelületi nyírószilárdság, F a csepp lehúzásához szükséges erő, d a szál átmérője és l a csepp hossza.

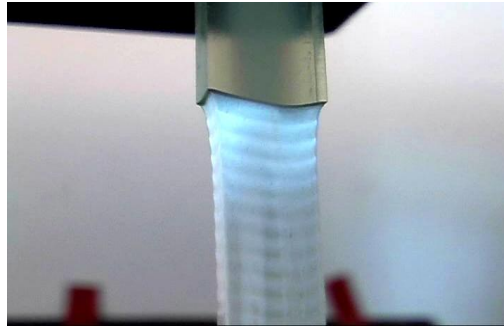
A szálorientáció és a konszolidáció vizsgálatához szükséges csiszolatokat Struers LaboPol-5 típusú készülékkel állítottam elő.

3.2. A feszültség-oszcillációs jelenség elemzése és modellezése

A feszültség-oszcilláció jelenség pontos ismerete az eredeti és reciklált PET termékek gyártására és felhasználására egyaránt hatással lehet. A feszültség és a deformáció viszonyainak pontos ismerete jelentős lehet a PET palackok előformából történő nyújtva-fűtésének és a szálhúzás paramétereinek megválasztásában is (hőmérséklet, nyújtási sebesség). Az oszcilláció során létrejövő anyagra az esetleges részben üreges szerkezet és az orientáció miatt kis sűrűség, nagy szilárdság és jó szigetelő tulajdonságok jellemzőek. A jelenség kialakulásának és lezajlásának általánosan elfogadott leírása az irodalomban nem található.

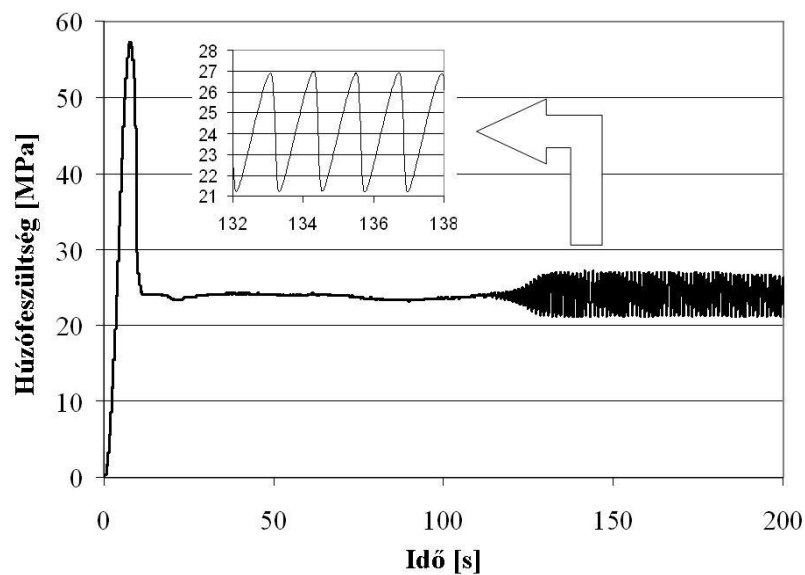
3.2.1. A jelenség leírása

A feszültség-oszcilláció jelenségével mind eredeti, mind reciklált próbatestek szakítóvizsgálata során találkoztam. A piskóta alakú próbatesteken 1-160 mm/perc szakítási sebességek mellett végeztem húzó vizsgálatokat. Oszcillációt a 35-135 mm/perc tartományban, szobahőmérsékleten figyeltem meg. A feszültség-oszcilláció makroszkopikus megjelenése bordázott mintázatot mutat a próbatest nyak-régiójában, amelynek orientációja merőleges a terhelés irányára (3.5. ábra)



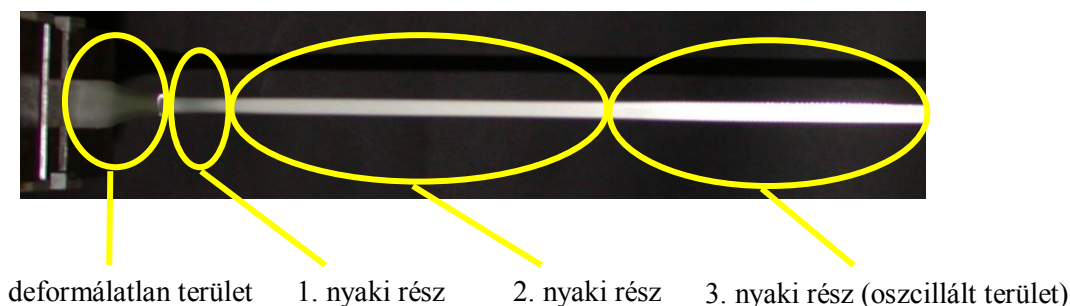
3.5. ábra Szakítóvizsgálat során fellépő feszültség-oszcilláció hatása

Az oszcilláció amplitúdója közel állandó volt a mérés során (3.6. ábra) [108].



3.6. ábra PET oszcilláció húzófeszültség-idő diagrammja 60 mm/perc-es szakítósebesség esetén

A kialakult, szabad szemmel megkülönböztethető tartományok alapján a próbatestet 4 zónára osztottam fel (3.7. ábra).



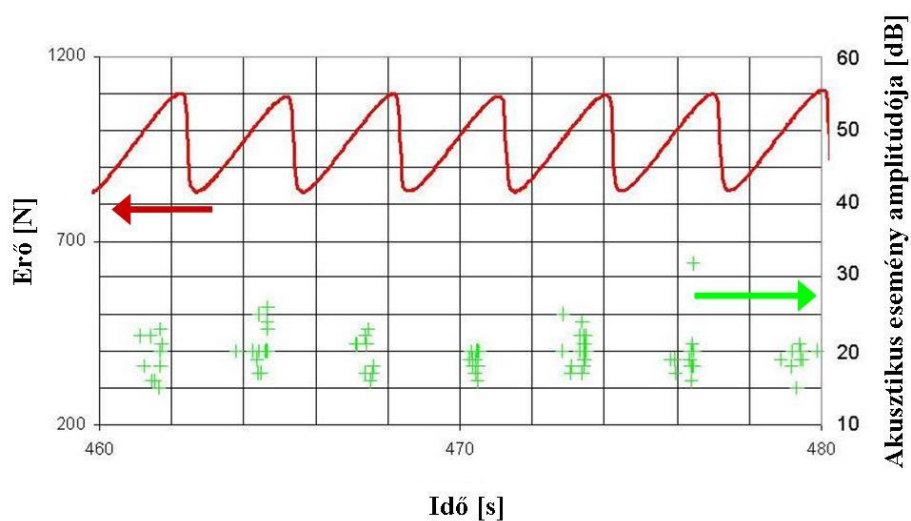
3.7. ábra A feszültség-oszcillációt mutató PET próbatestben található zónák

Minden zónában mértem az átlagos sűrűséget és kristályosságot. A mért kristályosságból meghatározható a próbatest sűrűsége, azonban ez a számolt érték a mért értékhez képest az oszcillált területen jelentős eltérést mutatott (3.1. táblázat).

A próbatest zónái	Térfogathól mért sűrűség [g/cm ³]	Kristályosság [%]	Kristályosságból számolt sűrűség [g/cm ³]	Porozitás [%]
Deformálatlan	1,35	8,2	1,35	0
Nyak 1	1,26	42,1	1,38	10
Nyak 2	0,97	40,9	1,38	30
Nyak 3 (oszcillált)	0,64	38,2	1,38	54

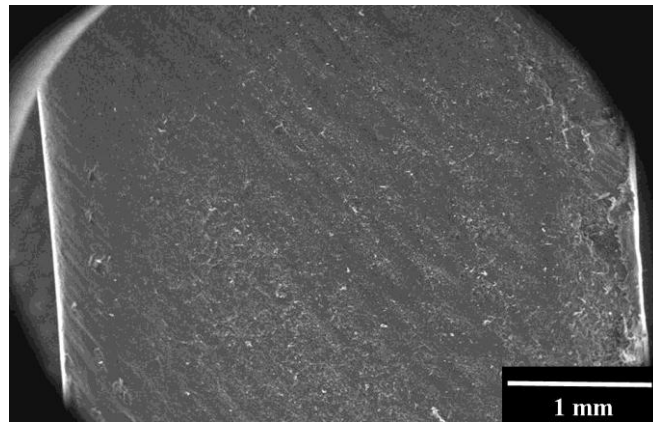
3.1. táblázat A zónákban mért átlagos sűrűség és kristályosság valamint a kristályosságból számolt sűrűség és porozitás

Az akusztikus emisszió mérése során észlelt események az üregképződéseknél fellépő anyagszakadásnak feleltethetők meg. Az események a nyakterjedéssel szinkronban, szakaszosan jelentkeznek (3.8. ábra).



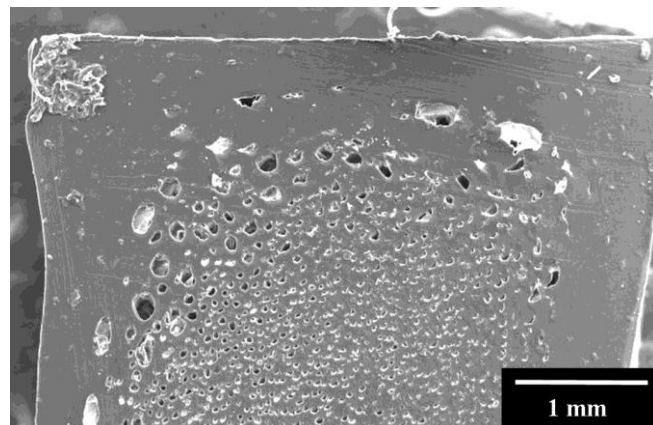
3.8. ábra A feszültség-oszcilláció során keletkező akusztikus események amplitúdója(+ jel)

Az elektronmikroszkópos felvételekkel a deformálatlan és az oszcillált területen vizsgáltam az üregesedést. A 3.9. ábrán a deformálatlan terület keresztmetszete látható, amelyen nem figyelhető meg üregesedés.

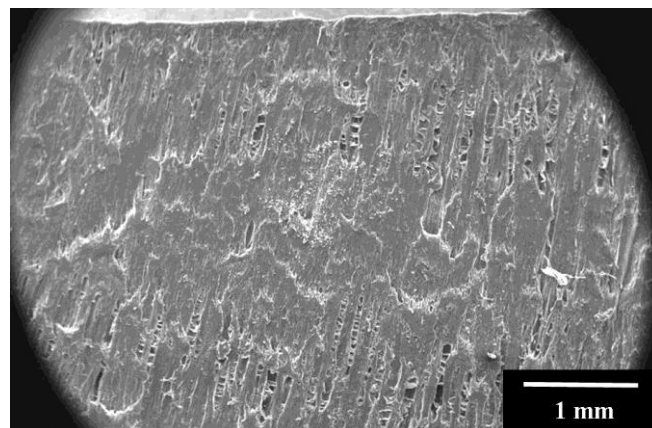


3.9. ábra SEM felvétel a deformálatlan terület keresztmetszetéről

A 3.10. ábrán az oszcillált terület jelentős üregesedése figyelhető meg.



a

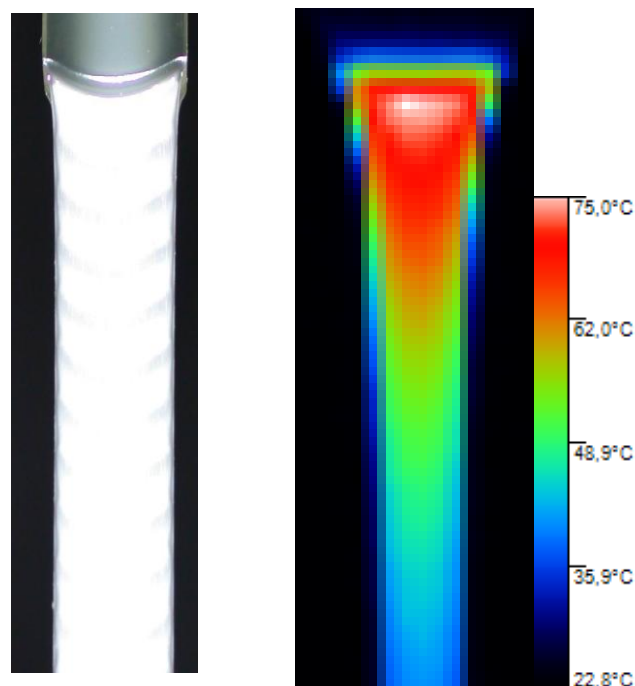


b

3.10. ábra SEM felvételek az oszcillált területről (**a**: keresztmetszet; **b**: hosszmetset)

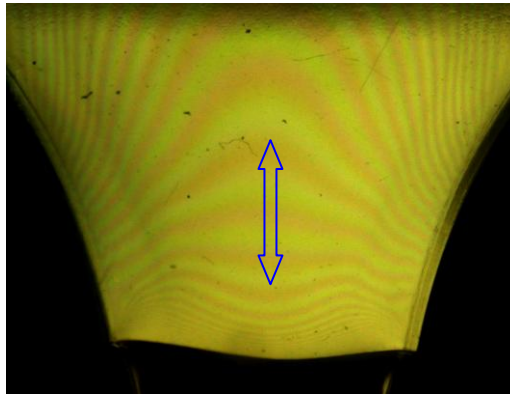
Az üregek keresztmetszete körrel közelíthető, ezek átlagos átmérője $30\ \mu\text{m}$. A próbatest keresztmetszetének csak a középső területein találhatóak üregek, a külső kb. $0,4\ \text{mm}$ -es sávban nem. Az üregek hosszmeteszete a húzóerővel megegyező orientációjú, átlagos hosszúságuk $1\ \text{mm}$.

A húzóvizsgálat kezdete után a próbatest homogén módon melegedett. A folyáshatárig ez a melegedés a kiindulási $22\ ^\circ\text{C}$ -os hőmérséklethez képest $0,5\ ^\circ\text{C}$ -ot jelentett. A nyúlás lokalizálódását, vagyis a nyak kialakulását jelentős, mintegy $36\text{-}40\ ^\circ\text{C}$ -os hőmérsékletemelkedés kísérte. Az egyenletes nyakterjedés folyamán a nyak környezetében lévő hőmérséklet-eloszlás nem változott. A deformációs zónánál található legmelegebb terület hőmérséklete $63\ ^\circ\text{C}$ volt, a kialakuló nyaki rész folyamatosan hűlt. A hőmérséklet értékek az anyag felszínére vonatkoznak, a próbatest belsejében az értékek még magasabbak lehettek. A feszültség-oszcilláció tartományában a feszültség csúcsoknál nagy mértékű, $74\text{-}75\ ^\circ\text{C}$ -ra történő felmelegedést észleltem, amelyet a feszültségesegek szakaszában $10\text{-}15\ ^\circ\text{C}$ -os hűlés követett (3.11. ábra).



3.11. ábra Hőmérséklet eloszlás a feszültség-oszcillációs tartományban

A feszültségoptikai vizsgálatok megmutatták, hogy az oszcilláció kialakulásánál a stabil nyakterjedés során mozdulatlan színsávok egyre erőteljesebb pulzálása volt megfigyelhető, ennek folyamán szélességük és elhelyezkedésük periódikusan változott. A 3.12. ábrán egy pillanatkép látható, az ábrán lévő nyíl a színsávok mozgási irányát jelöli. A színsávok mozgásának oka a molekulák megcsúsztatása, vagyis az anyag lokális „megfolyása”.



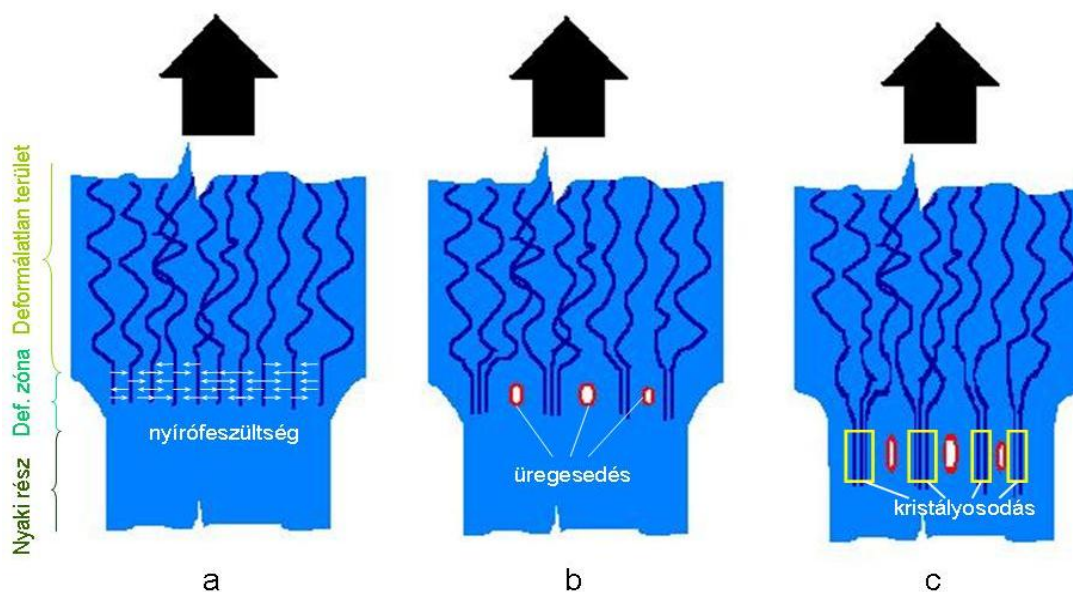
3.12. ábra Színsávok és mozgási irányuk a feszültség-oszcilláció szakaszában

3.2.2. A jelenség magyarázata

Az a tény, hogy a PET húzó igénybevétele során megfigyelhető feszültség-oszcilláció jelensége fröccsöntött próbatesteknél meghatározott szakítási sebesség felett lép fel arra utal, hogy a befektetett munka (energia) disszipálódása során képződő hő okozta felmelegedés hatással van a jelenségre. 35 mm/perc szakítósebesség alatt ugyan történt nyakképződés a próbatesten, ám oszcilláció nem lépett fel, azonban e sebesség felett észleltem oszcillációt egészen 135 mm/perc szakítósebesség eléréséig, amely felett az anyag nyakképződés nélkül, ridegen szakadt.

A kristályosság mérése során megállapítottam, hogy a nyújtott anyag kristályossága a deformálatlan anyaghoz képest ugrásszerűen, mintegy ötszörösére nő. Ez feszültség indukált kristályosodással magyarázható [109, 110]. A kristályos és amorf területek arányának figyelembevételével számolt sűrűség azonban jelentős mértékben eltér a tömeg és a térfogat hányadából számolt sűrűségtől, ami porozitásra, üregek jelenlétére utal. A porozitás az oszcillált területen a legjelentősebb, itt 54%-ot mértem.

Az üregek megjelenése az akusztikus emissziós jelekből következően a feszültség-oszcillációs periódus csúcértéke előtt következik be, tehát nem közvetlen kiváltó oka a kialakuló feszültségésnek. Az üregek között fibrilláris szerkezet figyelhető meg, amely egymással párhuzamos molekulalánc kötegekből alakult ki. Az üregek belsejében „keresztben álló” kisszámú vékony fibrilla nem a húzás irányába orientálódott molekulákból alakulhatott ki. Ez a jelenség az irodalomban „craze”-képződésként ismeretes [111]. A molekulakötegek vázlatos elrendeződésének folyamatát a 3.13. ábra mutatja, a vastag nyilak a húzás irányát jelzik.



3.13. ábra Az üregesedési folyamat modellje

A deformálatlan területben lévő molekulaláncok konformációja még nem teljesen nyújtott, ezt az állapotot csak a deformációs zónában érik el (3.13/a. ábra). A kinyújtott láncok azonban közelebb tudnak kerülni egymáshoz, ezért kisebb térfogatot foglalnak el, egymásra gyakorolt kölcsönhatásuk miatt a deformációs zónában a nyíróerők ezért jelentős szerepet játszanak. A feszültségek egy határértékénél a molekulaláncok kötegekre szakadnak, a kötegek között üregek keletkeznek (3.13/b. ábra). Az egymáshoz közel került molekulaláncok kristályos szerkezetet tudnak kialakítani, ez a folyamat hőfelszabadulással jár (3.13/c. ábra).

Az üregek kialakulásának fontos következménye, hogy az anyag hőszigetelési tulajdonságai jelentősen nőnek. Így az üregek megjelenésekor az anyag a – kristályosodás miatt még több – képződő hőt lassabban tudja a felületére vezetni és ott a környezetének átadni, ill. kisugározni. Emiatt, valamint a kötegek képződés okozta sűrűlődből keletkező hő miatt a deformációs zóna hőmérséklete ugrásszerűen megnő. Ez a jelenség a termokamerás méréseken egyértelműen látszik.

A hőmérsékletemelkedés az anyag amorf területeit üvegszerű állapotból nagyrugalmas állapotba hozza (mivel a hőmérséklet meghaladja az üvegesedési hőmérsékletet), így a deformációs zónában, ill. annak környezetében lévő amorf állapotú molekulaláncok megcsúsznak, nyúlás következik be, azaz a nyak terjed. A nyúlás során az anyag hőt szállít el a kritikus területről, ezért teljes tönkremenetel nem történik. A hűlés során, valamint a kialakuló orientáció hatására a szilárdsági tulajdonságok ismét nőnek, a nyakterjedés megáll, a jelenség periódikussá válik [112].

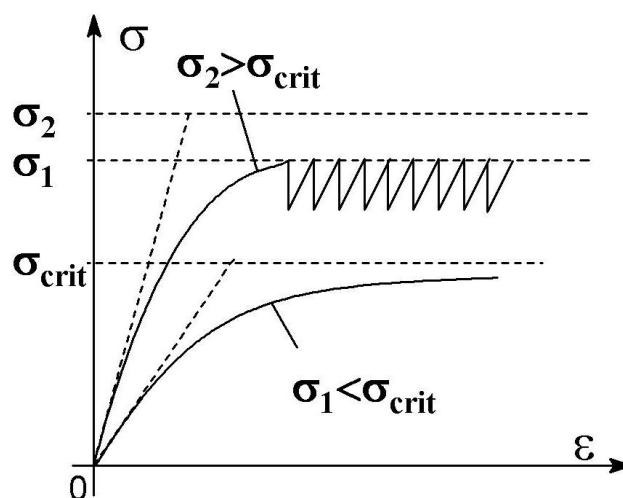
3.2.3. A jelenség modellezése

A modellezés célkitűzése egy olyan analóg mechanikai és matematikai modell kidolgozása, ami figyelembe veszi és mélyebben megérthetővé teszi a kísérleti vizsgálatok eredményeit és elemezhetővé teszi az egyes paraméterek hatását. Ennek megfelelően figyelembe veszi a következőket:

- az erő oszcillációja egy meghatározott nyúlási sebesség felett jön létre;
- az oszcilláció amplitúdója és periódusideje a mérések szerint lényegében véve állandó;
- az oszcillációs periódusokon belül az átalakulások lokális voltának megfelelően a lokális deformációsebesség nagyobb a nyakképződés előtti értéknél;
- az oszcilláció során új és új szakaszokban a molekulaláncok bizonyos mértékű kiegyenesedése és kötegekbe rendeződése történik.

A fenti feltételeknek egy olyan modell felel meg, amely egy „két pont szabályozó” módjára működik, biztosítva a stabil és állandósult lengést.

A PET próbatestek húzóvizsgálatai alapján az erő-oszcilláció egyrészt csak a nyakképződés után, másrészt egy meghatározott nyúlási sebesség felett jön létre egy erőcsúcsot indukálva, következésképpen egy bizonyos kritikus feszültséggel (σ_{crit}) jellemezhető. Abban az esetben, ha elhanyagoljuk a kezdeti terheléscúcsot, az erő-nyúlás görbe monoton nő. Ennek két formája a 3.14. ábrán látható. Az egyik esetben az aszimptotikus feszültség (σ_1) kisebb, mint σ_{crit} , ezért nem lép fel oszcilláció. A másik esetben ez a feszültség (σ_2) nagyobb, mint σ_{crit} , így σ_{crit} -t elérve oszcilláció lép fel.

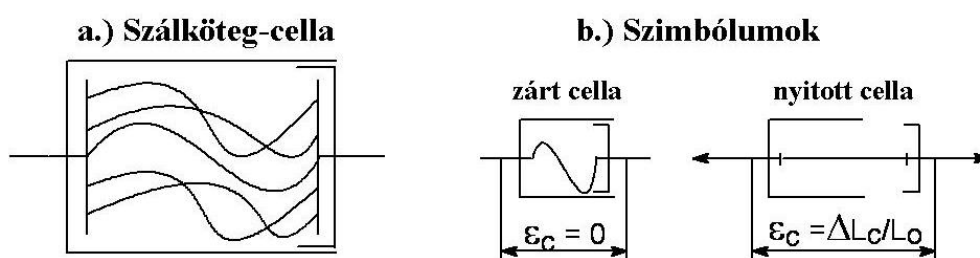


3.14. ábra Az erő-válaszok modellezése

A fentiek alapján egy analóg mechanikai modellt fejlesztettem ki a Vas-féle szálkötegcella elmélet alkalmazásával [113], hogy matematikailag leírjuk a 3.6. ábrán látható oszcilláció karakterisztikáját és analitikusan tanulmányozható legyen a jelenség.

Mechanikai modell

A kísérleti vizsgálatok megmutatták, hogy az üregek és repedések periodikusan vannak jelen az anyagban. Ez azt jelenti, hogy az amorf láncmolekulák egy próbatest szegmensben a deformációs zóna előtti területen a feszültség hatására kis mikro-kötegekbe rendeződnek üregeket képezve maguk között, amelyek némelyike makro-üreggé növekszik. Az amorf molekulaláncok „EH-típusú” szálkötegeknek [114, 115] tekinthetőek, amelyek olyan hullámos szálakat tartalmaznak, amelyek tökéletesen rugalmasak és nem közvetítenek húzóerőt hullámos állapotban (3.15. ábra).

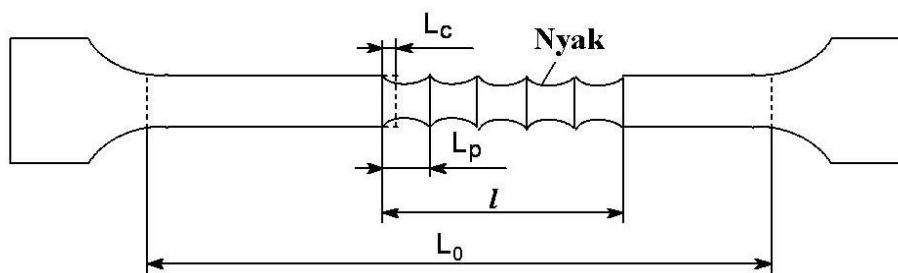


3.15. ábra Szálköteg-cella és szimbóluma zárt és nyitott állapotban

Feltételezve, hogy az EH-kötegcella olyan merev dobozba van építve, amely zárva marad addig, amíg a húzóerő el nem ér egy kritikus értéket. Ekkor a doboz hirtelen kinyílik, és megnyúlik, mint egy teleszkóp, de az erőátvitel csak akkor valósul meg, ha a szálak kiegyenesedtek (3.15. ábra). Az egyszerűség kedvéért tekintsük a szálakat nyújthatatlannak, a dobozokat merevnek és a hullámosságukat egyformának. Ebben az esetben a deformáció az ép, zárt cella esetén nulla, míg a nyitott cellában a következő:

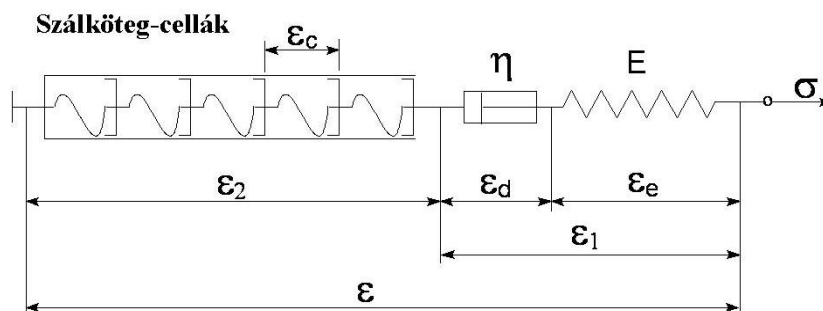
$$\varepsilon_c = \frac{\Delta L_c}{L_o} = \frac{L_p - L_c}{L_o} = \frac{L_p - L_p(1 + \varepsilon_{fo})}{L_o} = -\varepsilon_{fo} \frac{L_p}{L_o} \quad (3)$$

ahol L_o a próbatest befogási hossza, L_c és L_p az ép és a nyitott cella hossza, $\varepsilon_{fo} < 0$ pedig a szálak hullámossága (3.16. ábra). Megjegyzendő, hogy L_p egyfajta hosszúság periódus, ami a nyakon mérhető.



3.16. ábra A próbatest nyak periódusai

A periodikus lokális átalakulások és a próbatestek viszkoelasztikus sebességfüggő viselkedésének modellezésére, egy számos, összekapcsolt szálköteg-cellát tartalmazó merev dobozt és egy kételemes Maxwell modellt, a viszkoelasztikus viselkedés legegyszerűbb matematikai modelljét [116] alkalmaztam (3.17. ábra).



3.17. ábra Analóg mechanikai modell

A feszültség-oszcilláció válaszfüggvénye

A szakítóvizsgálatot modellezve, a 3.17. ábra modelljének konstans sebességű nyúlása:

$$u(t) = \varepsilon(t) = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{vt}{L_0} = \dot{\varepsilon}_o t \quad (4)$$

ahol u a próbatest, míg ε a modell relatív nyúlása a pófák közötti távolságot véve, ahol v és L_0 a mozgó pófa sebessége és a próbatest kiindulási hossza és $\dot{\varepsilon}_o$ a nyúlás sebesség. A modell válasza időintervallumonként változik, mert a szálcellák egymás után kinyílván ugrásszerű esést okoznak az erőben. A nyúlássebesség egyenlő az \dot{u} -tal, a próbatest relatív megnyúlásának sebességével a pófák között mérve:

$$\dot{u} = \dot{\varepsilon}_o = v / L_0 \quad (5)$$

Az első időintervallumban az első erő csúcsig ($0 \leq t \leq t_1$) minden cella zárt, így csak a rugó ($E=E_o$) és a csillapító elem ($\eta=\eta_o$) alkotta Maxwell modell deformálódik (3.17. ábra: $\varepsilon_2=0$, $\varepsilon=\varepsilon_1$), ami a következő differenciálegyenlettel írható le:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\sigma}}{E_o} + \frac{\sigma}{\eta_o} \quad (6)$$

A (6) egyenlet általános megoldása az (4) egyenlet szerinti gerjesztés esetén könnyen megkapható:

$$\sigma(t) = \sigma(0)e^{-t/\tau_o} + E_o \dot{\varepsilon}_o \tau_o \left(-e^{-t/\tau_o} \right) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} E_o \dot{\varepsilon}_o \tau_o = \eta_o \dot{\varepsilon}_o = \sigma_{Lim} \quad (7)$$

ami egy állandó feszültség értékhez tart (σ_{Lim}), ahol τ_o az időállandó:

$$\tau_o = \frac{\eta_o}{E_o} \quad (8)$$

Feltételezve, hogy $\sigma(0)=0$, a feszültség-nyúlás kapcsolat az első intervallumban ($0 \leq t \leq t_1$) megkapható:

$$\sigma(t) = E_o \dot{\varepsilon}_o \tau_o \left(-e^{-t/\tau_o} \right) \quad (9)$$

A kezdeti meredekség ebben az intervallumban a nyúlás sebességtől függ:

$$\dot{\sigma}(0) = E_o \dot{\varepsilon}_o = \dot{\sigma}_o \quad (10)$$

Következésképpen, növelve a nyúlássebességet nő a kezdeti meredekség ($\dot{\sigma}_o$) és az aszimptotikus feszültség érték is (σ_{Lim}), ezért ha a nyúlás sebesség elég nagy, a feszültség véges időn belül eléri a kritikus feszültséget ($0 < t_1 < \infty$):

$$\sigma(t_1) = \sigma_{crit} \quad (11)$$

Elérve a kritikus feszültséget a t_1 pontban, kinyílik az első cella és a rugó nyúlása hirtelen lecsökken ε_c -el, a szálak teljes kinyúlásáig ($\varepsilon_e(t_1) > \varepsilon_c$), és a feszültség leesik σ_o -ra (3.18. ábra). Az első erő csúcsnál egy adott szakaszon nyak formálódik a valódi PET anyagban, ahol a nyúlás felhalmozódik és a nyúlás lényegében lokálisan történik, így a nyúlás

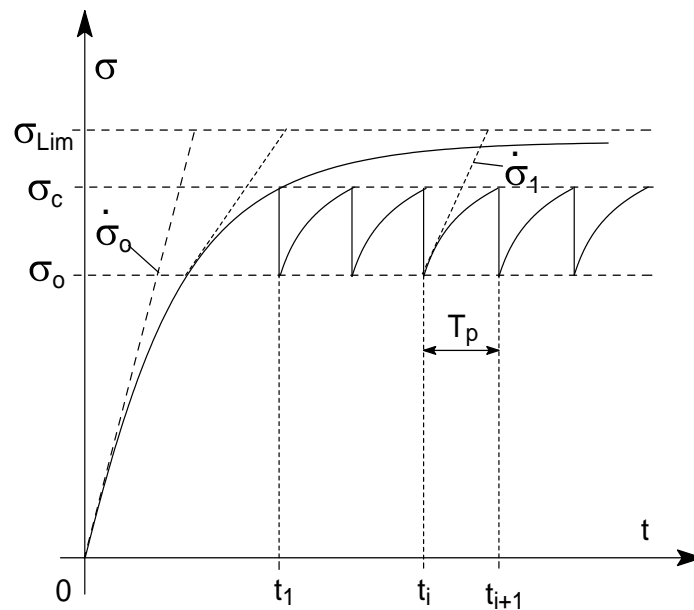
sebessége itt megnő: $\dot{\varepsilon}_1 > \dot{\varepsilon}_0$. Így, ha a t_1 -nél kialakult nyak hatáshossza l_1 , és feltéve, hogy a lokális nyúlás (Δl) a $(t_1, t_1 + \Delta t)$ intervallumban egyenlő a próbatest (vagy a teljes modell) növekményével (ΔL_1), azaz a megnyúló nyak szakaszon kívüli nyúlásváltozás elhanyagolható:

$$\Delta l = l - l_1 = \Delta L_1 = L - L_1 = v \Delta t \quad (12)$$

ahol $L_1 = L(t_1)$. Ezek szerint a lokális nyúlás és nyúlás sebesség (3.18. ábra):

$$\Delta \varepsilon_1 = \frac{\Delta l}{l_1} = \frac{v}{l_1} \Delta t = \dot{\varepsilon}_1 \Delta t \quad (13)$$

$$\dot{\varepsilon}_1 = \frac{v}{l_1} = \frac{v}{L_0} \frac{L_0}{l_1} = \dot{\varepsilon}_0 \frac{L_0}{l_1} > \dot{\varepsilon}_0 \quad (14)$$



3.18. ábra A modell válasza

Másik hatásként egyfajta „keményedés”, merevség növekedés lép fel a kialakuló orientáció-növekedés miatt. Ezáltal analóg módon a modell eredő paramétereit is meg kell változtatni: $E = E_1$ és $\eta = \eta_1$.

A fenti tényezők alapján a (15) összefüggés érvényes a második időintervallumban: ($t_1 < t \leq t_2$)

$$\dot{\varepsilon}_1 = \frac{\dot{\sigma}}{E_1} + \frac{\sigma}{\eta_1} \quad (15)$$

A (15) egyenlet általános megoldása hasonló a (7) egyenlethez:

$$\sigma(t) = \sigma(t_1 + 0)e^{-(t-t_1)/\tau_1} + E_1 \dot{\varepsilon}_1 \tau_1 \left(-e^{-(t-t_1)/\tau_1} \right) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} E_1 \dot{\varepsilon}_1 \tau_1 = \eta_1 \dot{\varepsilon}_1 = \sigma_{Lim1} \quad (16)$$

ahol τ_1 az új időállandó:

$$\tau_1 = \frac{\eta_1}{E_1} \quad (17)$$

Itt $\sigma(t_1+0)=\sigma_o$, így a feszültség-nyúlás kapcsolat és a kezdeti mereedség a második időintervallumban ($t_1 < t \leq t_2$) (3.18. ábra):

$$\sigma(t) = \sigma_o e^{-(t-t_1)/\tau_1} + E_1 \dot{\varepsilon}_1 \tau_1 \left(-e^{-(t-t_1)/\tau_1} \right) \quad (18)$$

$$\dot{\sigma}(t_1 + 0) = E_1 \dot{\varepsilon}_1 - \frac{\sigma_o}{\tau_1} = \dot{\sigma}_1 \quad (19)$$

Feltételezhető, hogy a jelenség a következő és a további intervallumokban hasonló ehhez, következtetésképpen a folyamat periodikus.

A modell paraméterek meghatározása

A szakító vizsgálat beállított adatai L_0 és ν . A mérésekből a PET próbatest következő adatai közvetlenül meghatározhatóak: σ_{crit} , σ_{lim} , σ_o , $\dot{\sigma}_o$, $\dot{\sigma}_1$, $\dot{\varepsilon}_o$, $\dot{\varepsilon}_1$, l_1 , t_1, \dots, t_n , és T_p (3.2. táblázat).

ν [mm/perc]	L_0 [mm]	σ_{crit} [MPa]	σ_o [MPa]	$\dot{\sigma}_o$ [MPa/s]	$\dot{\sigma}_1$ [MPa/s]	σ_{lim} [MPa]
60	115	27	21,1	4,5	7,2	36,3

$\dot{\varepsilon}_o$ [1/s]	$\dot{\varepsilon}_1$ [1/s]	l_1 [mm]	L_c [mm]	L_p [mm]	t_1 [s]	T_p [s]
0,01	0,04	26	0,02	1,32	9,24	1,14

3.2. táblázat A PET feszültség-oszcilláció részletes mérési eredményei

A modellparaméterek, mint E_o , E_1 , η_o , η_1 , ε_c és ε_{f0} kiszámolhatók a (3-19) egyenletek segítségével.

Ismert σ_0 esetén a (10) egyenletből E_0 meghatározható és megoldva a (20) egyenletet megkapjuk τ_0 -t:

$$\sigma_{crit} = E_0 \dot{\varepsilon}_0 \tau_0 \left(-e^{-\tau_0/\tau_0} \right) \quad (20)$$

és a (8) egyenletből η_0 számolható.

Tekintsük a (18) egyenletet az $(i+1)$ -dik intervallumra, t_{i+1} -nél:

$$\sigma_{crit} = \sigma_0 e^{-(t_{i+1}-t_i)/\tau_1} + E_1 \dot{\varepsilon}_1 \tau_1 \left(-e^{-(t_{i+1}-t_i)/\tau_1} \right) \quad (21)$$

Kifejezve E_1 -et a (19) egyenletből és behelyettesítve a (18) egyenletbe s figyelembe véve, hogy $T_p = t_{i+1} - t_i$, adódik:

$$\sigma_{crit} = \sigma_0 e^{-T_p/\tau_1} + (\dot{\sigma}_1 \tau_1 + \sigma_0) \left(-e^{-T_p/\tau_1} \right) \quad (22)$$

Megoldva a (22) egyenletet, adódik τ_1 , illetve a (17) és (19) egyenletből adott η_1 és E_1 . Végül a hullámosságként vagy lazaságként a szálcellában tárolt nyúlás (ε_c), a (23) összefüggés alapján számolható:

$$\sigma_{crit} - \sigma_0 = E_1 \varepsilon_c \quad \rightarrow \quad \varepsilon_c = \frac{\sigma_{crit} - \sigma_0}{E_1} \quad (23)$$

Az L_p periódus nagysága mérhető a nyakon, így egy átlagos ép cella hossza (L_c) és a szál hullámosság (ε_{fo}), mint negatív nyúlás meghatározható a (3) és (23) egyenletekből:

$$L_c = L_p - \varepsilon_c L_0 \quad (24)$$

$$\varepsilon_{fo} = -\varepsilon_c \frac{L_0}{L_p} \quad (25)$$

Az ellenőrzés kedvéért érdemes kiszámolni a periódusidőt a (22) egyenletből és összehasonlítani a mért értékkel:

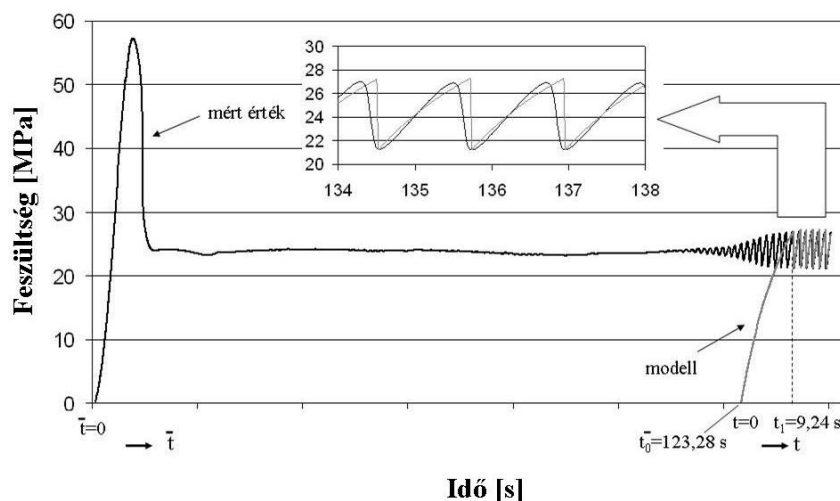
$$T_p = t_{i+1} - t_i = \tau_1 \ln \frac{\eta_1 \dot{\varepsilon}_1 - \sigma_0}{\eta_1 \dot{\varepsilon}_1 - \sigma_{crit}} = \tau_1 \ln \frac{\dot{\sigma}_1 \tau_1}{\dot{\sigma}_1 \tau_1 + \sigma_0 - \sigma_{crit}} \quad (26)$$

A mérési adatokból kiszámolt modell-paramétereket (3.3. táblázat) behelyettesítve a fenti egyenletekbe majd ezeket kiszámítva az egyes periódusokra, megkapjuk a modell által leírt oszcillációs görbét.

E_0 [MPa]	E_1 [MPa]	η_0 [MPas]	η_1 [MPas]	ε_c [-]	ε_{j0} [-]	τ_0 [s]	τ_1 [s]
483,0	523,8	4174,5	853,7	0,01	-0,98	8,64	1,63

3.3. táblázat A modell illesztésből számolt paraméterek

A 3.19. ábra a mért szakítógörbét hasonlítja össze a modell által kijelölt pontokkal. Mivel a modell csak a kialakult oszcillációt írja le, szemléletesebb képet kapunk, ha a görbe felfutása nem a valódi $t=0$ pontban, hanem csak az oszcilláció kialakulását közvetlenül megelőzően indul. A 3.19. ábrán jól átható, hogy a modell által leírt görbe amplitúdója és frekvenciája pontosan megegyezik a valós feszültség-oszcilláció hasonló értékeivel. A két görbe közötti alaki eltérés oka az, hogy az egyszerűsített modellben lévő szálköteg-cellák csupán idealizált, azonos hullámosságú és nyújthatatlan szálakat tartalmaznak, nem olyan valódi szálköteget, amelynek alkalmazásával a különböző véletlen hullámosságú szálak révén a görbe csúcsai „lekerekítődnének”.



3.19. ábra A mért értékek és a modell összehasonlítása

Eredmények összefoglalása

A PET húzóvizsgálata során fellépő oszcillációt vizsgáltam és modelleztem. Elméletem kiindulópontja a feszültség-oszcilláció jelenségének üregesedésre, illetve molekulaköteg-orientáció változásra visszavezetett magyarázata volt. Az oszcilláció leírására matematikai modellt alkottam. A modellezés során az amorf molekulaláncokat hullámos

szálakat tartalmazó speciális, EH típusú szálkötegeknek feleltetem meg, amelyek merev dobozokba vannak építve. A dobozok egy, a molekulaláncok környezeti, szekunder kötési kapcsolatát modellező átlagos kritikus erőnél szakadnak fel, ekkor a hullámos szálak kiegyenesednek, és felveszik a terhelést. A periodikus lokális átalakulásoknak valamint a próbatestek globális viskoelasztikus sebességfüggő viselkedésének modellezéséhez az összekapcsolt szálköteg-cellákat kételemes Maxwell modellel egészítettem ki. A mérésekből meghatározott paramétereket használva a modellt összehasonlítottam a valóságos szakítógörbével, és megállapítottam, hogy a kifejlesztett egyszerű modell jól használható a jelenség leírására [116].

3.3. Bazalt- és üvegszállal erősített PET kompozitok

Előkísérleteim során [117, 118] megállapítottam, hogy a reciklált PET mechanikai tulajdonságai hatékonyan javíthatóak üvegszálerősítés alkalmazásával. Az üvegszállhoz hasonló tulajdonságokkal rendelkező, ám annál jóval olcsóbb Junkers féle eljárással készülő magyar gyártmányú bazaltszál szintén alkalmazható lehet a PET kompozitok létrehozásánál [119]. A kompozitok teherbírásának kulcskérdése az erősítőszál és a mátrix között kialakuló kapcsolat és az ezzel összefüggő kritikus szálhossz. A szálak hosszváltozásának figyelemmel követése a kompozit készítése során és a kritikus szálhossz pontos meghatározása különösen nagy jelentőséget kap, mivel az extrudálást és fröccsöntést alkalmazó technológia jelentős száltördelődést eredményez.

3.3.1. Az erősítőszálak hatása a kompozitok mechanikai tulajdonságaira

Szálhosszeloszlás a kompozitokban

A kompozitokban lévő erősítőszálak hosszúság átlagértékét és szórását a 3.4. táblázat foglalja össze, 30%-os száltartalmú anyagok esetében (Melléklet 6.5. és 6.7/a. táblázat). A kiindulási szálhosszhoz viszonyított jelentős hosszcsökkenés az extrudálás, a granulálás és a fröccsöntés során jöhetett létre, ahogy az a szakirodalomban közismert [66, 67].

Száltípus	Kiindulási szálhossz [μm]	A kompozitban lévő szálhossz [μm]
GF	3941 \pm 712	105 \pm 73
BF	1160 \pm 820	61 \pm 34

3.4. táblázat Az üveg (GF) és bazaltszálak (BF) hosszának átlagértéke (A bazaltszál-méréseket Pölöskei Kornállal közösen végeztem [120])

Kritikus szálhossz és határfelületi nyíró szilárdság

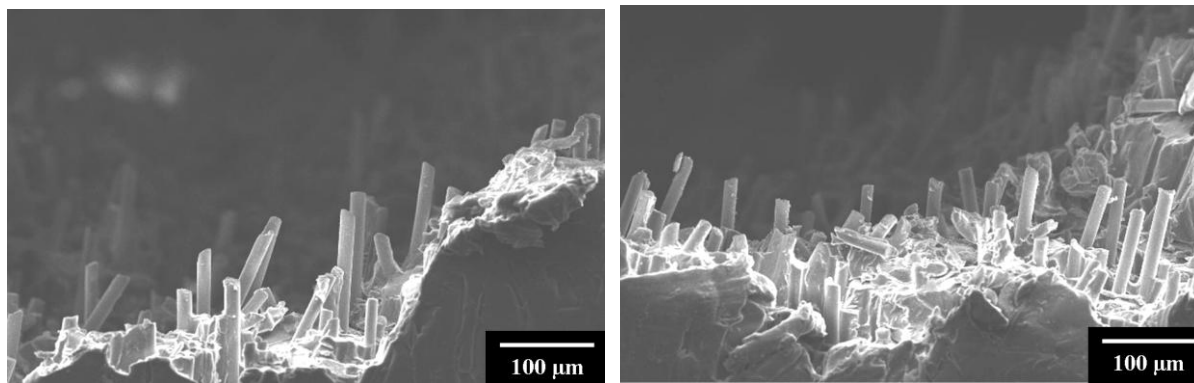
Az a kritikus szálhossz, amely az erősítésben a még hatékony minimális hosszat jelöli, a Kelly-Tyson egyenlet alapján a határfelületi nyírószilárdság ismeretében meghatározható (27) [121].

$$l_{crit} = \frac{\sigma \cdot d}{2 \cdot \tau} \quad (27)$$

ahol l_{crit} a kritikus szálhossz, d a szál átmérője, σ a szál szakítószilárdsága és τ a határfelületi nyírószilárdság. A 3.5. táblázat a csepplehúzó vizsgálat segítségével meghatározott határfelületi nyírószilárdságot és az ebből számolt elméleti kritikus szálhosszt tartalmazza a kétfajta erősítésű kompozitra vonatkoztatva (Melléklet 6.3. táblázat).

Kompozit	Szálátmérő [μm]	Húzószilárdság [MPa]	Határfelületi nyírószilárdság [MPa]	Kritikus szálhossz [μm]
RPET/GF	15,35	1003,1	18,9	632,8
RPET/BF	9,51	399,6	19,9	440,7

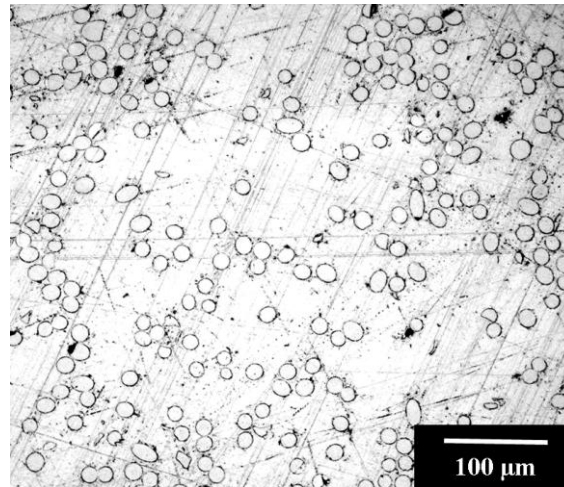
3.5. táblázat A szakítószilárdság, a határfelületi nyírószilárdság és a kritikus szálhossz értéke üveg és bazaltszál reciklált és PET mátrix kapcsolata esetében



3.20. ábra SEM felvételek a töretfelületről

A próbatest töretfelületéből kilógó szálak hosszát a 3.20. ábrán látható felvételek segítségével határoztam meg, azzal az egyszerűsítéssel, hogy a szálirányt a töretfelületre merőlegesnek tekintetem. Ezt a feltételezést a szálerősített próbatestek húzó igénybevételre merőleges keresztmetszet-csiszolataival támasztottam alá. Az 3.21. ábrán látható, hogy az üvegszálak keresztmetszete csak kis mértékben tér el a kör alaktól, amely a szálaknak a csiszolatra merőleges irányát feltételezi. Ez a kép a próbatest teljes keresztmetszetére jellemző. Összességében elmondható, hogy a fröccsöntéssel előállított próbatestekben lévő

üvegszálak, és ehhez hasonlóan a bazaltszálak is erős orientációt mutatnak, amelynek iránya megegyezik a befroccsöntés és a húzó igénybevétel irányával.



3.21. ábra A próbatest húzó igénybevételére merőleges keresztmetszetének csiszolata

A kihúzódtott szálhosszokat, valamint ezek maximumát és az ezekből meghatározott kritikus szálhossz-közelítéseket a 3.6. táblázat foglalja össze.

Feltéve, hogy a tönkremenetel keresztmetszetében a maximális szálhossz nagyobb a kritikusnál, a kihúzódtott szálak maximumából a (28) segítségével lehet a kritikus szálhosszt becsülni [122]:

$$l'_{crit} = 2 \cdot l_{kmax} \quad (28)$$

ahol l'_{crit} a kitikus szálhossz közelítése, l_{kmax} pedig a leghosszabb kihúzódtott szálak átlagát jelenti (Melléklet 6.5., 6.6. táblázat).

Kompozit	Átlagos kihúzódtott szálhosszúság [μm]	Leghosszabb kihúzódtott szálak átlaga [μm]	Kritikus szálhossz [μm]
GF/RPET	72,7	125,9	251,8
BF/RPET	33,7	69,3	138,6

3.6. táblázat A kihúzódtott szálak maximális hosszából számolt kritikus szálhossz közelítés

A kihúzódtott szálakból meghatározott kritikus szálhossz közelítés eltérése a csepplehúzásból számolt kritikus szálhossztól üvegszál esetében 151% bazaltszál esetében pedig 218%, ami arra utal, hogy a nagy fokú száltöredeződés miatt a kihúzódtott szálak nagyságából számolt kritikus szálhossz közelítő módszer nem használható megbízhatóan.

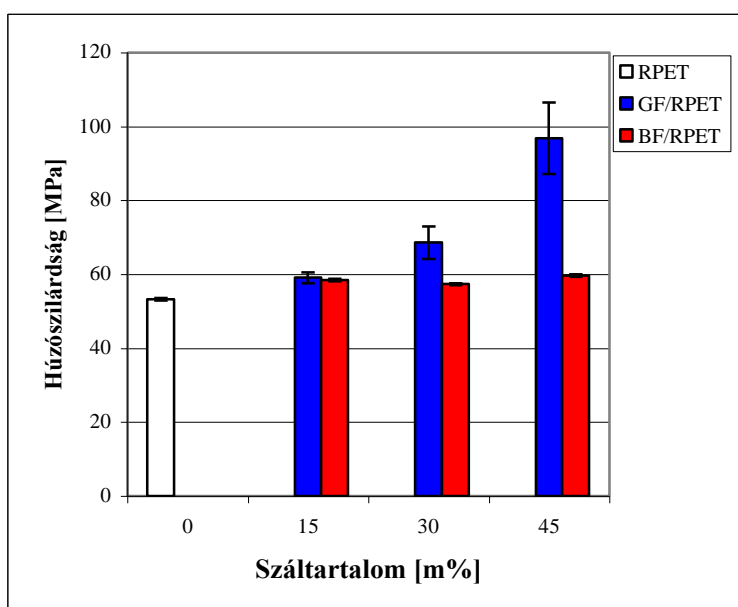
Mechanikai tulajdonságok

Az 3.7. táblázat a létrehozott kompozitok mechanikai tulajdonságait foglalja össze. Általánosságban elmondható, hogy a szálerősítés ugrásszerű növekedést okozott a húzó- és hajlító modulusz értékében, az üvegszálerősítés növelte az ütőszilárdságot, a bazaltszál tartalom hatására azonban kis mértékben romlott ez a tulajdonság.

Anyag	Szál-tartalom [m%]	Húzó-szilárdság [MPa]	Húzó rug. modulusz [GPa]	Hajlító-szilárdság [MPa]	Hajlító rug. modulusz [GPa]	Ütő-szilárdság [kJ/m ²]
RPET	0	53,2±1,8	2,10±0,02	85,2±1,8	2,29±0,04	5,20±0,32
GF/RPET	15	59,0±1,5	3,70±0,03	104,7±2,1	4,06±0,03	4,23±0,47
	30	68,5±4,3	4,98±0,24	128,4±4,0	6,61±0,80	6,86±0,56
	45	96,8±9,7	6,25±0,18	155,6±15,1	9,96±1,2	7,88±0,70
BF/RPET	15	58,4±0,4	3,15±0,09	96,3±1,6	3,07±0,11	5,50±0,37
	30	57,4±0,3	4,07±0,04	103,8±2,1	4,53±0,43	4,83±0,50
	45	59,6±0,3	5,44±0,04	117,1±0,3	7,10±0,56	4,43±0,79

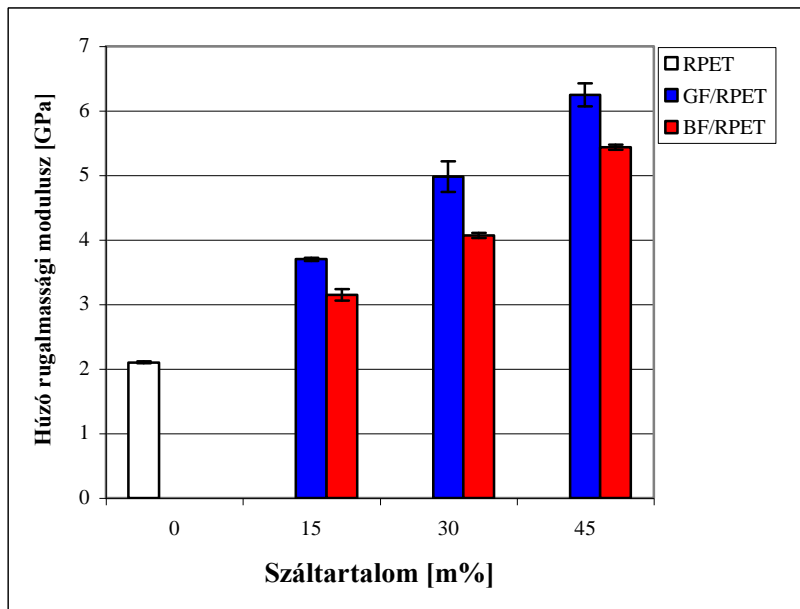
3.7. táblázat A kompozitok mechanikai tulajdonságai (GF: üvegszál erősítés, BF: bazaltszál erősítés)

A 3.22. ábrán a húzószilárdság változása látszik. Az üvegszálerősítés a száltartalommal arányosan emelte a kompozit húzószilárdságát, a rövidebbre töredezett bazaltszál azonban nem okozott szignifikáns változást ebben a tulajdonságban.



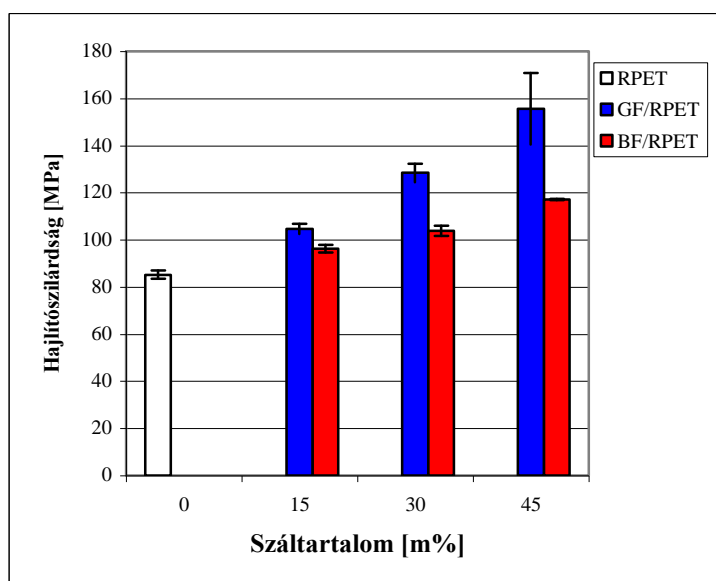
3.22. ábra A szálerősítés hatása a kompozitok húzószilárdságára

A 3.23. ábrán megfigyelhető, hogy mind a bazalt-, mind az üvegszál jelentős mértékben növeli az anyag húzó merevségét. 45 tömegszázalék száltartalomnál ez a növekedés az üvegszálás erősítésnél csaknem eléri a 300%-ot, bazaltszál erősítésnél pedig 250% fölött van.



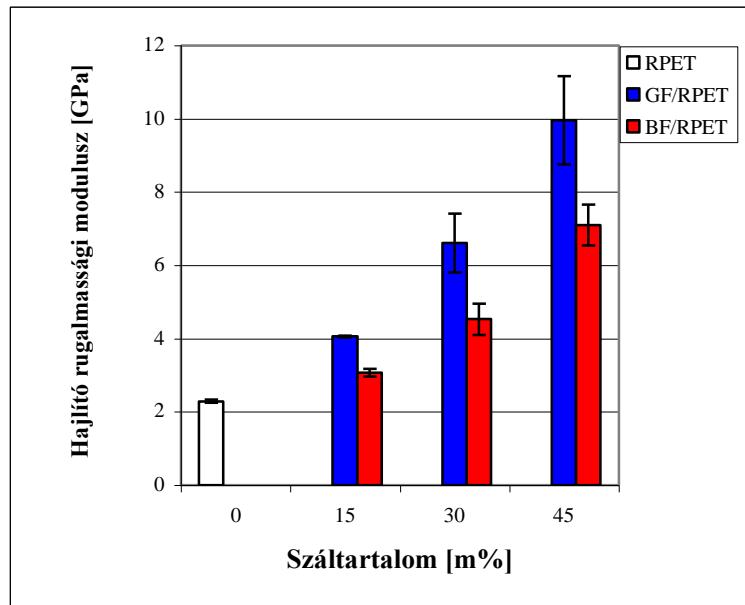
3.23. ábra A szálerősítés hatása a kompozitok húzó rugalmassági moduluszára

A szálerősítés hatása a kompozitok hajlítószilárdságára a 3.24. ábrán látható. Az üvegszálás erősítés nagyobb arányú növekedést váltott ki, 45 tömegszázalékos száltartalomnál ez csaknem 100%-os növekedésnek felel meg. A hasonló tartalmú bazaltszál erősítésnél ez az érték közel 40%.



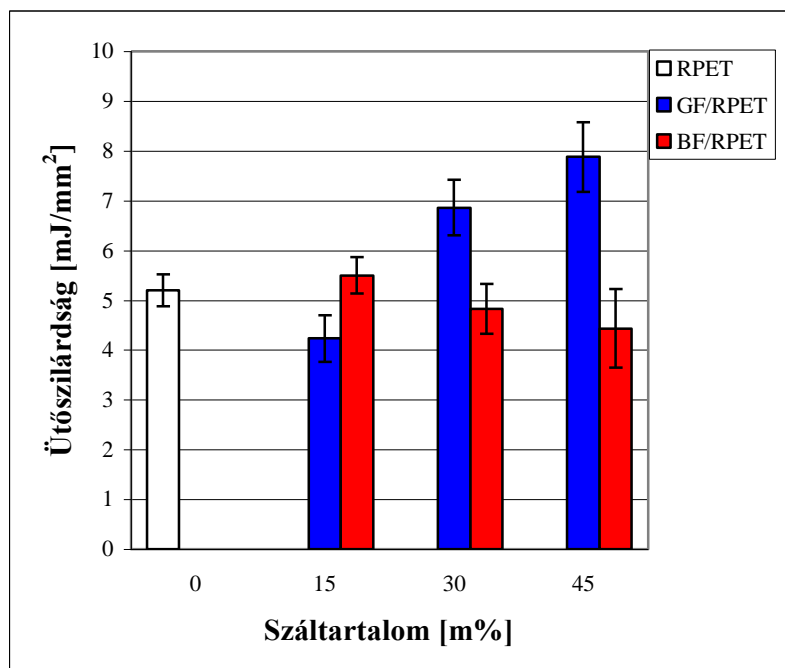
3.24. ábra A szálerősítés hatása a kompozitok hajlítószilárdságára

A hajlító merevség változása a 3.25. ábrán látszik, ez az érték növekedett legdinamikusabban a száltartalom emelkedésével. 45 tömegszázalékos száltartalomnál a növekedés üvegszál erősítés esetében csaknem 500%, míg bazaltszál erősítésnél 300%.



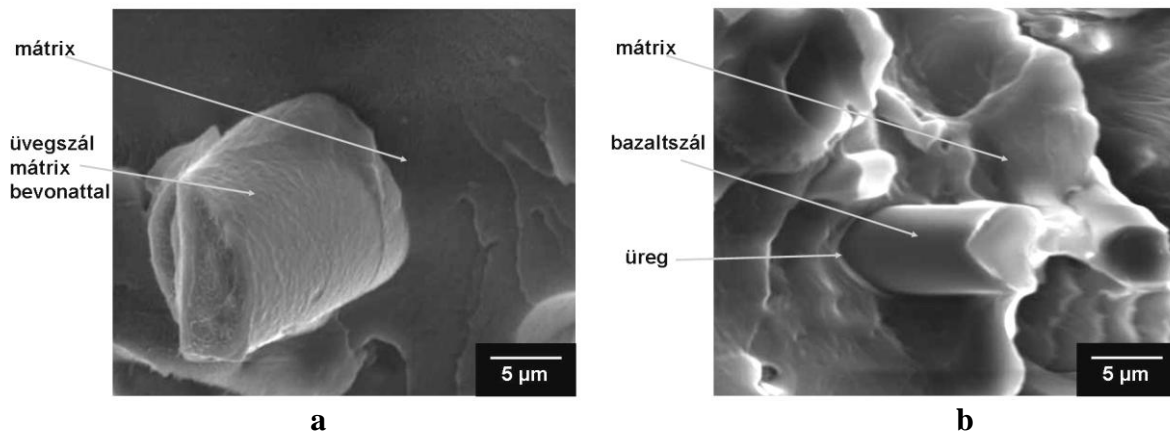
3.25. ábra A szálerősítés hatása a kompozitok hajlító rugalmassági moduluszára

A 3.26. ábra mutatja az ütőszilárdság változását. Megfigyelhető, hogy az üvegszálerősítés 30 és 45 tömegszázalékos száltartalomnál emeli az ütőszilárdságot, a bazaltszál erősítés ezzel szemben nem változtatja szignifikánsan ezt a tulajdonságot.



3.26. ábra A szálerősítés hatása a kompozitok ütőszilárdságára

A pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken látható, hogy az üvegszál és a mátrix kapcsolata lényegesen jobb, mint a bazaltszál és a mátrix kapcsolata, ahol a szál és a mátrix között üreg található (3.27. ábra). Ez összhangban van a csepplehúzó vizsgálatokkal, ahol az üvegszál-mátrix határfelületen mért nyíróerő nagyobb volt, mint a bazaltszál-mátrix esetben.



3.27. ábra Üveg- (a) és bazaltszál (b) kapcsolódása a mátrixhoz

A vizsgálatok alapján megállapítható, hogy elsősorban a határfelületi kapcsolat eltérése, és a kompozitokban lévő különböző szálhosszeloszlás okozza, hogy a kétfajta erősítőanyag eltérően befolyásolja a kompozitok mechanikai tulajdonságait.

Az eredmények értékelése

Kísérleteim során reciklált PET mátrixot erősítettem bazalt- és üvegszállal. Kimutattam, hogy a csepplehúzó vizsgálattal mért határfelületi adhézióból a Kelly-Tyson összefüggéssel meghatározott kritikus szálhossz nagyobb, mint a SEM felvételeken látható maximális száلكihúzóási hosszából becsült kritikus szálhossz.

Az üvegszál jól ismert erősítő hatásához viszonyítva vizsgáltam a bazaltszálás erősítés hatását a mechanikai tulajdonságokra, és megállapítottam, hogy a húzó és hajlító merevség jelentős növekedése érhető el anélkül, hogy a többi tulajdonság romlana. Tekintettel arra, hogy a bazaltszál ára kevesebb, mint 20 százaléka az üvegszál árának, a reciklált PET bazaltszálás erősítése megfelelő irány lehet egy jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkező szerkezeti anyag kifejlesztésére [123].

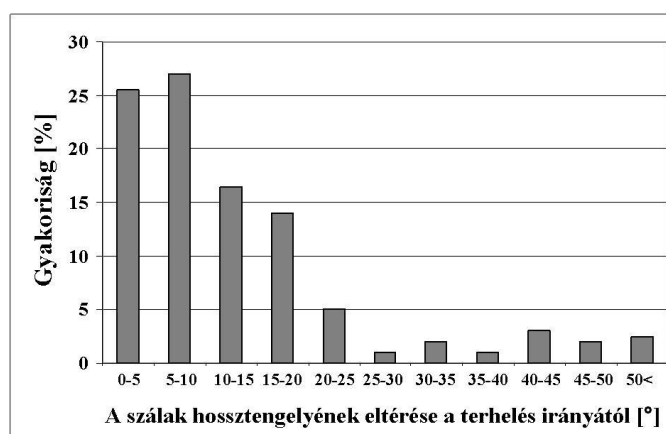
A száltöredeződés jelentősen csökkenthető az extrudálás kiiktatásával. Ennek bizonyítására készítettem üvegszálerősítésű próbatesteket, amelyeknél a szálakat és a mátrixot a fröccsöntés előtt szilárd állapotban kevertem össze. Bár a próbatestekben a szálak eloszlása szemmel láthatóan inhomogén volt, az így készített próbatestek húzószilárdsága meghaladta a 100 MPa-t, az átlagos szálhosszúság pedig a 150 µm-t.

3.3.2. Új kritikus szálhossz meghatározási módszer

A kifejlesztett módszer a kompoziton belüli-, és a töretfelületből kilógó szálhossz-eloszlásokból kiindulva, illetve az azokból származó értékeket összehasonlítva határozza meg a kritikus szálhosszt. Így, a csepplehúzástól eltérően a valóságot jobban közelítő eredményt ad. A módszert üvegszál erősítésű eredeti PET kompozit próbatesteken mutatom be.

Különböző típusú szálhossz eloszlások

Tételezzük fel a következőket: a szálas szerkezet (esetünkben a próbatest) kiindulási hossza sokkal nagyobb, mint a kompozitban az átlagos szálhossz, így nem állhat fenn olyan eset, amely során egy szálnak mindkét vége be van fogva; van egyfajta adhézió a szálak között; a húzó igénybevétel hatására elszakadt rendszer törési felülete sík, vagy egymással párhuzamos sík vagy nem sík felületek vetületeinek összességéként kapható meg; valamint a szálak többsége a terhelés irányával párhuzamos. Az utolsó feltétel teljesülésének igazolásához szálorientáció mérést végeztem, és megállapítottam, hogy a fröccsöntött próbatest keresztmetszetének középső (ún. „mag”) területén a szálak hossz tengelyének eltérése a terhelés irányától átlagosan $13,49^\circ$. Ha ez az eltérés kisebb, mint 10° , a szálhosszak vetületi hossza 1,52%-nál kisebb mértékben változik meg. Ebben az esetben a szálhossz helyett a vetületi hosszal történő számolás nem eredményez jelentős hibát. A 10° -nál kisebb hajlásszögű szálak mennyisége a 3.28. ábrán látható, több mint 50%-át adja a teljes szálhalmaznak. Ezekre a szálakra a kidolgozott módszer közvetlenül alkalmazható.



3.28. ábra Üvegszál erősítésű PET szálorientáció hisztogramja (200 szál mérése alapján)

A szakítás során a törési keresztmetszeten keresztülmenő szálak elszakadnak, vagy kicsúsznak abból a befogásból, amelyet a környező mátrix anyag és a szálak hoznak létre. Ez

attól függ, hogy a keresztmetszet két oldalán lévő részeinek minimális hosszúsága nagyobb-e egy kritikus hosszúságnál [124].

Az általános szálhossz (l) eloszlás függvény várható értéke $E(l) = \bar{l} = L$; szórása $D(l) = \sigma_l$ és a következő valószínűséggel adott ($x \geq 0$):

$$Q_l(x) = P\{\leq x\}. \quad (29)$$

Ez az eloszlás bármely, a szálak szerkezetben megtalálható szála vonatkozik. Általában a szálhossz relatív szórása kisebb, mint 100%:

$$0 < V_l = \frac{\sigma_l}{\bar{l}} < 1 \quad (30)$$

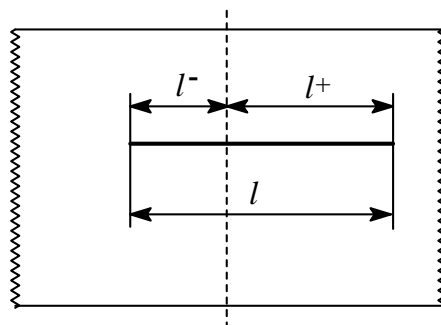
A szálakból a (29) egyenlet szerinti hosszeloszlással egy szálfolyamot készítve, amelyben a szálak unidirekcionális szerkezetet alkotnak, az (A) keresztmetszetet metsző szálak egy részhalmazt, vagyis egy ún. szálköteget alkotnak [125], amelynek hosszeloszlása különbözik az általános szálhossz-eloszlástól és feltételes eloszlás függvényként adható meg [136-139]:

$$Q_{l_A}(x) = P\{\leq x\}_A = P\{\leq x | U_A\} = Q_l\{U_A\} = \int_0^x \frac{t}{\bar{l}} dQ_l(t), \quad (31)$$

ahol U_A a metszés eseményét jelenti, vagyis azt, hogy a szál metszi az A keresztmetszetet. Nyilvánvaló, hogy a (31) egyenlet egy hosszal súlyozott eloszlást ad. Eszerint az ilyen szálak átlagos hossza nagyobb, mint az általános hosszeloszlást alkotó szálak átlagos hossza:

$$E(l_A) = \bar{l}_A = L_A = \int_0^{\infty} x dQ_{l_A}(x) = \bar{l} (1 + V_l^2) > \bar{l}. \quad (32)$$

Az A keresztmetszetet metsző szálak bal (l^-) és jobb (l^+) oldali részeinek hosszát szakállhossznak hívjuk (3.29. ábra).



3.29. ábra A törési keresztmetszetet (szaggatott vonal) metsző szál részei

A szálak szakállhossz eloszlása az általános szálhossz-eloszlás alapján szintén meghatározható [130]:

$$S(x) = P(l_B < x | U_A) = P(l^- < x | U_A) = P(l^+ < x | U_A) = \int_0^x \frac{z-x}{z} dQ_l(z) = \int_0^x \frac{1-Q_l(u)}{\bar{l}} du \quad (33)$$

Belátható, hogy a szakállhossz eloszlás várható értéke a (32) egyenlet által meghatározott várható érték fele:

$$E(l^-) = E(l^+) = \bar{l}_B = L_B = \int_0^\infty x dS(x) = \frac{\bar{l}}{2} \left(+ V_l^2 \right) \quad (34)$$

A jobb- és baloldali szakállhosszak minimuma az ún. aktív szakállhossz (l_m) [131] határozza meg, hogy az adott törési keresztmetszetet metsző szál kicsúszik ($l_m < l_S$) vagy törik ($l_m \geq l_S$):

$$l_m = \min(l^-, l^+), \quad (35)$$

ahol l_S a kritikus tapadási hossz, ami a fele a kritikus szálhossznak (l_{crit}) [132]:

$$l_{crit} = 2l_S, \quad (36)$$

és meghatározható a hosszegységre jutó fajlagos adhéziós erőből (f_a) és az átlagos szálszakító erőből (F_S) [133]:

$$F_S = f_a l_S \quad (37)$$

Az aktív szakállhossz eloszlási függvénye [134] a szakállhossz-eloszlás egyszerű transzformációján alapuló geometriai megfontolást alkalmazva határozható meg:

$$S_m(x) = P(l_m < x | U_A) = S(2x). \quad (38)$$

Az aktív szálhossz várható értéke fele a szakállhossz-eloszlás várható értékének:

$$E(l_m) = \bar{l}_m = L_m = \int_0^\infty x dS_m(x) = \frac{\bar{l}}{4} \left(+ V_l^2 \right) \quad (39)$$

A töretfelületen megfigyelt törött szálak hossza azonban hozzávetőlegesen nullával egyenlő, ennek következtében egy új változót kell bevezetni a probléma kezelésére:

$$l_m^* = \begin{cases} l_m, & l_m < l_S \\ 0, & l_m \geq l_S \end{cases} \quad (40)$$

Következésképpen ennek a hosszeloszlás függvénynek szakadási helye van 0-nál:

$$S_m^*(x) = P\{l_m^* < x\} = \begin{cases} 0, & x = 0 \\ 1 - S_m(l_S) + S_m(x), & 0 < x < l_S \\ 1, & l_S \leq x \end{cases} \quad (41)$$

Ha csak a törési felületből kicsúszott szálak hosszát tekintjük (l_p), ez $S_m(x)$ feltételes eloszlását jelenti:

$$S_p(x) = P\{l_p < x\} = P\{l_m^* < x | l_m < l_S\} = P\{l_m < x | l_m < l_S\} = \begin{cases} \frac{S_m(x)}{S_m(l_S)}, & 0 \leq x < l_S \\ 1, & l_S \leq x \end{cases} \quad (42)$$

Gyakran megtörténik, hogy a 0-hoz közeli kicsúszási hosszal rendelkező szálak nem vehetők észre és ez módosítja a valódi eloszlást, mert a minta nem reprezentatív rövid szálakra. Ez a hiba kiküszöbölhető, kihagyva az (l_1) választott küszöb értéknél rövidebb kicsúszott szálak hosszértékét:

$$S_{p1}(x) = P\{l_{p1} < x\} = P\{l_m < x | l_1 < l_m < l_S\} = \begin{cases} \frac{S_m(x) - S_m(l_1)}{S_m(l_S) - S_m(l_1)}, & 0 \leq x < l_S \\ 1, & l_S \leq x \end{cases} \quad (43)$$

A kritikus szálhossz meghatározása

Az aktív szakállhossz-eloszlás függvényt összevetve a töretfelületből kilógó szálak mérési adataival, meghatározható a kritikus szálhossz.

Az aktív szakállhossz-eloszlás várható értéke, amely meghatározható a (39) egyenlet segítségével, meghatározható feltételes várható értékekkel is:

$$E(l_m) = \bar{l}_m = E\{l_m | l_m < l_S\} + E\{l_m | l_m \geq l_S\} \quad (44)$$

l_m^* várható értéke tartalmazza a 0 hosszúságú törött szálakat, ezért ez kisebb, mint \bar{l}_m :

$$\begin{aligned} E(l_m^*) &= \bar{l}_m^* = E(\mathbf{C}_m | l_m < l_S) \stackrel{\sim}{=} E(\mathbf{C}_m | l_m < l_S) + E(\mathbf{C}_m^* | l_m \geq l_S) \stackrel{\sim}{=} \\ &= E(\mathbf{C}_m | l_m < l_S) \stackrel{\sim}{=} \int_0^{l_S} x dS_m(x) < \min(l_S, \bar{l}_m) \end{aligned} \quad (45)$$

Ha csak a kicsúszott szálak hosszát (l_P) vesszük figyelembe, ezek várható értéke egy feltételes várható érték, ami nagyobb, mint \bar{l}_m^* :

$$\bar{l}_m^* < E(l_P) = \bar{l}_P = E(\mathbf{C}_m^* | l_m < l_S) \stackrel{\sim}{=} E(\mathbf{C}_m | l_m < l_S) \stackrel{\sim}{=} \frac{\int_0^{l_S} x dS_m(x)}{S_m(l_S)} = \frac{\bar{l}_m^*}{S_m(l_S)} < \min(l_S, \bar{l}_m) \quad (46)$$

A valószínűséget a töretfelületen található kicsúszott és összes szál mért arányával becslve, a (46) egyenlet alakja a következő:

$$\bar{l}_P \approx \frac{n}{n_S} \int_0^{l_S} x dS_m(x) = \frac{n}{n_S} \bar{l}_m^* \quad (47)$$

ahol n az összes, n_S pedig a kicsúszott szálak száma.

Egy jól mérhető szálhossz mennyiséget kapunk, ha egy ($0 \leq l_1 < l_S$) küszöbértéknél hosszabb kicsúszott szálakat veszünk figyelembe; ezek átlaga:

$$\bar{l}_{P1} = E(\mathbf{C}_m^* | l_1 < l_m < l_S) \stackrel{\sim}{=} E(\mathbf{C}_m | l_1 < l_m < l_S) \stackrel{\sim}{=} \frac{\int_0^{l_S} x dS_m(x)}{S_m(l_S) - S_m(l_1)} < \bar{l}_P \quad (48)$$

Ha a töretfelületből kilógó l_1 -nél hosszabb szálak száma n_1 , a (48) egyenlet átírható:

$$\bar{l}_{P1} \approx n \frac{\int_0^{l_S} x dS_m(x)}{n_S - n_1} \quad (49)$$

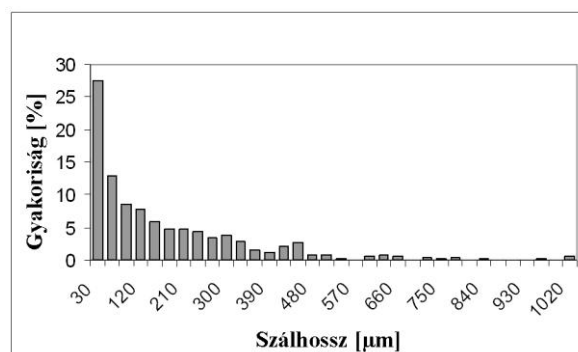
A (48) vagy (49) egyenletet alkalmazva elkerülhető a mérés technikai szempontból nehézséget okozó rövid szálak mérése.

A töretfelületen mérhető szálhosszokat mérve és a (45) vagy (46) vagy (48) egyenlet használatával meghatározva az \bar{l}_m * vagy \bar{l}_p vagy \bar{l}_{p1} átlagértéket, a kritikus tapadási hossz (l_s) vagy a kritikus szálhossz (l_{crit}) becsülhető.

Mérések

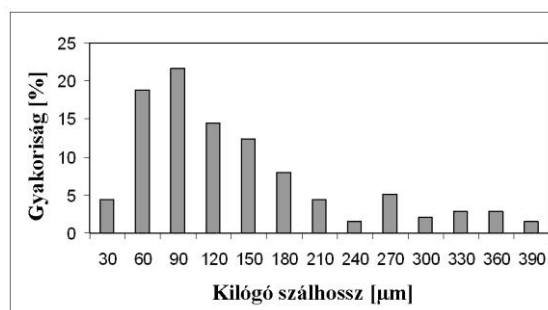
Annak érdekében, hogy a fent meghatározott módon megkapott kritikus szálhossz össze tudjuk vetni egy valós bázissal, csepplehúzást (DT) végeztünk. A vizsgálatok során üvegszál és eredeti PET mátrix határfelületi kapcsolatát vizsgáltuk. A kritikus szálhossz átlagos értéke ($\bar{l}_{crit,DT}$) és szórása, 684,3 μm , ill. 192,2 μm (Melléklet 6.3. táblázat).

A 3.30. ábra a szálhossz-gyakoriság diagrammot mutatja (250 adat, 34 osztály) a rövidszálas kompozit (eredeti PET mátrix + 30% üvegszál erősítés) próbatestből kioldott szálakon mérve. Az átlagos szálhossz és szórás 156,6 \pm 187,5 μm (Melléklet 6.4/a. táblázat).



3.30. ábra Üvegszál erősítésű PET kompozitból kioldott teljes szálhossz eloszlás hisztogramja

A 3.31. ábra a kompozit próbatestek töretfelületéből kilógó szálak méréséből kapott hisztogramot mutatja (150 mért adat, átlagos hossz és szórás: 125,9 $\mu\text{m} \pm 87,3 \mu\text{m}$) (Melléklet 6.4/b. táblázat).



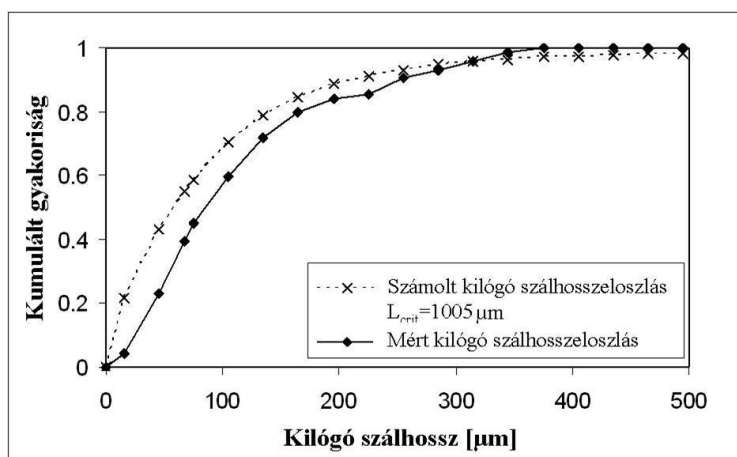
3.31. ábra A töretfelületből kilógó szálak mért hosszának hisztogramja

A 3.31. ábrán látható a hisztogramnak monoton csökkenőnek kellene lennie az (33) és (38) egyenlet szerint, a kezdeti szakasz azonban nem teljesíti ezt a feltételt, következtetésképpen a

rövid szálak alulreprezentáltak ebben a mintában. Ez azzal magyarázható, hogy a kevésbé kiálló szálak detektálása és mérése sokkal nehezebb, mint a hosszabb szálaké (3.20. ábra). A kilógó szálak mért maximális értéke (l_{Pmax}) körülbelül $387 \mu\text{m}$. A csepplehúzás eredménye mellett ez is fontos szerepet játszhat a fenti módon meghatározott kritikus szálhossz realizálásának megítélésében.

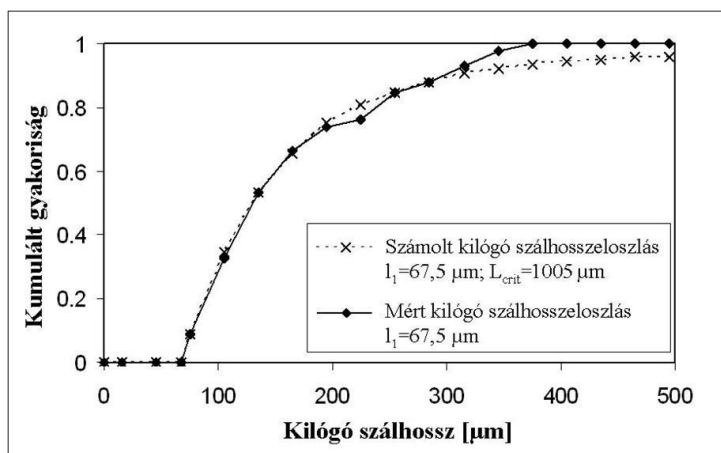
Eredmények és értékelés

A 3.32. ábrán a kilógó szálak mért és a számolt hosszeloszlása látható. A mért kilógó szálhossz-eloszlás függvény a 3.31. ábrából következik. A számolást a mért teljes szálhosszeloszlás (3.30. ábra) és a (42) egyenlet ($l_{crit}=1005 \mu\text{m}$ -t behelyettesítve, ami gyakorlatilag a maximális mért szálhossz) használatával végeztük. Elvileg a két eloszlásfüggvénynek körülbelül meg kellene egyeznie, feltéve, hogy a minta reprezentatív és a számolások fix feltételei (l_{crit} és F_S konstansok, a szálak párhuzamosak) nem változnak. Azonban a görbék a 3.32. ábrán szignifikánsan különböznek, ami arra utal, hogy a feltételek nem, vagy nem elegendő mértékben teljesülnek.



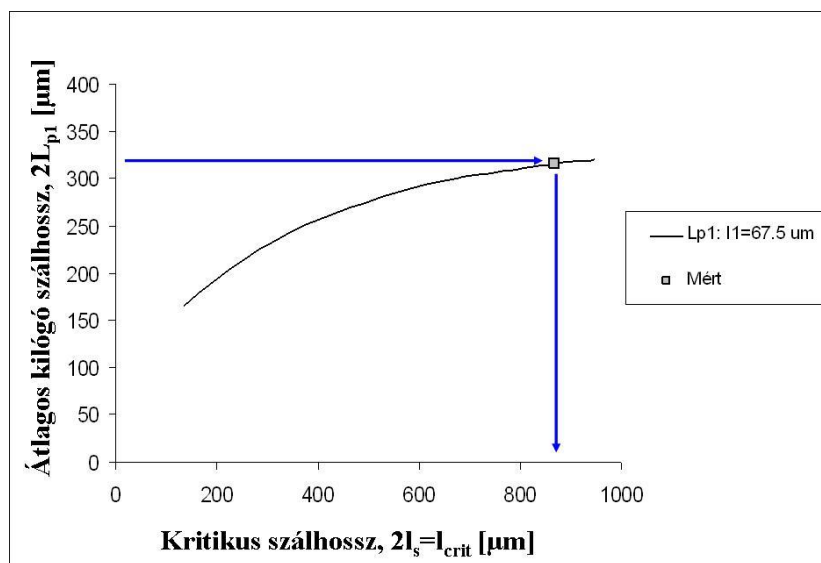
3.32. ábra A kilógó szálak mért és számolt eloszlása

A rövid kilógó szálak alulreprezentáltsága a mintában kompenzálható, ha csak az $l_1=67,5 \mu\text{m}$ -nél hosszabb szálakat vizsgáljuk, amint az a 3.33. ábrán látható. Ebben az esetben az eltérés a hosszabb szálakra határolódik, lényegében azt mutatva, hogy a hossz-küszöbérték használata hatásosan kompenzálja a mintavételezés ilyen fajtájú hibáit.



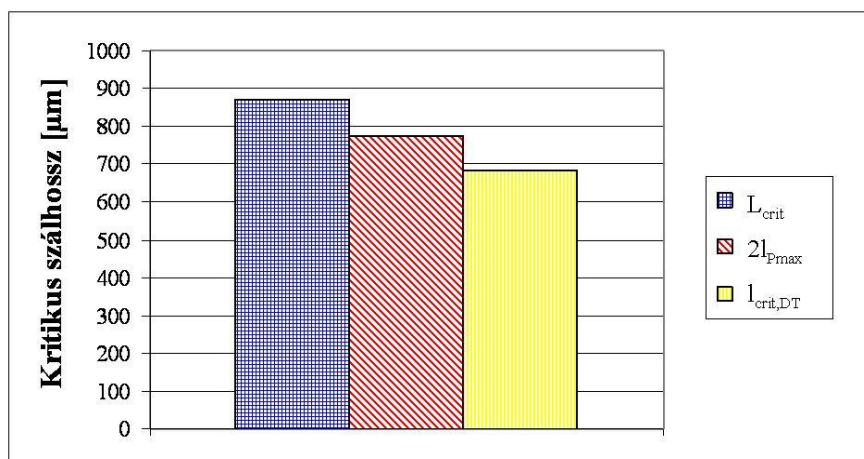
3.33. ábra A 67,5 µm-nál hosszabb kilógó szálak mért és számított eloszlása

A 3.34. ábra egy komplex diagram, ahol az emelkedő görbe a kilógó szálhosszok átlagos értékét jelenti, ez a rögzített 67,5 µm-es küszöbhossz és a különböző kritikus szálhosszok mellett a teljes szálhosszeloszlás függvényéből a (48) egyenlet segítségével lett számolva. A négyzettel jelölt mérési pont a mért kilógó szálhosszokból lett számolva, ugyanezen küszöbérték mellett.



3.34. ábra Mért és számolt átlagos szálhossz

A 3.35. ábrán az előző módon megkapott kritikus szálhosszon kívül a cseppelhúzásból mért átlagos kritikus szálhosszt ($\bar{l}_{crit,DT} = 684,3 \mu\text{m}$), valamint a kilógó szálak maximumának kétszeres hosszát ($2l_{Pmax} = 774 \mu\text{m}$) ábrázoltuk.



3.35. ábra Különbőféleképpen meghatározott kritikus szálhossz

Feltételezve, hogy a tapadási hossz konstans érték minden szálra az egész rendszerben, a következő feltevés igaz:

$$2l_{P1max} \leq l_{crit,MP} = 2l_S \approx \bar{l}_{crit,DT} \quad (50)$$

ahol $l_{crit,MP}$ a kiálló szálak hosszának alapján mért kritikus szálhossz.

Ez azonban, ahogy a 3.35. ábrán látható, a mi esetünkben nem teljesül, amely lényegében a nem reprezentatív minták következményének tekinthető. Ha a kritikus szálhossz a szálak rendszerben egy véletlen változó, az (50) reláció kétféle módon is megváltozhat az (51) szerint:

$$\bar{l}_{crit,DT} \leq \min(l_{crit,MP}, 2l_{P1max}) = \begin{cases} 2l_{P1max} \leq l_{crit,MP} = 2l_S \\ l_{crit,MP} = 2l_S \leq 2l_{P1max} \end{cases} \quad (51)$$

Ebben az esetben a cseppelhúzásból mért kritikus szálhossz egyfajta minimumértéket ad, mivel az egyes preparátumok viszonylagosan ideális körülményeket biztosítanak a szál és a mátrixcsepp kapcsolódási helyén, a szálak rendszerben lévő kapcsolathoz viszonyítva. Másrészt a kiálló szálak különböző kritikus szálhosszú szálak részhalmazából állnak és növelve az l_1 küszöböt változik a domináns szál részhalmaz, és ezzel együtt \bar{l}_{P1} és l_S mért értéke, valamint néhány esetben az (51) reláció mindkét lehetősége megvalósulhat.

Következtetésképpen megállapítható, hogy az (51) reláció teljesülése azt jelenti, hogy a vizsgált szálak rendszerben a kritikus szálhossz nem állandó. A tapadási hossz (l_s), illetve a kritikus szálhossz (l_{crit}) változásának hatását egy, a kihúzódt szálakra vonatkozó egyszerű modell segítségével lehet szemléltetni. Tétélezzük fel, hogy a rendszerben a szálak három

alcsoportha sorolhatóak ($i=1,2,3$) és ezekben az alcsoportokban a szálhosszak (l_{oi}) és a kritikus tapadási hosszak (l_{si}) konstansok, de az alcsoportok ezen értékei egymástól különböznek. A töretfelületből kiálló szálak eredő aktív szakállhossz eloszlása az egyes alcsoportok aktív szakállhossz-eloszlása-komponensek keverékeként áll elő:

$$\begin{aligned} S_m(x) &= \alpha_1 S_{m1}(x) + \alpha_2 S_{m2}(x) + \alpha_3 S_{m3}(x) \\ \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 &= 1 \end{aligned} \quad (52)$$

ahol α_i annak a valószínűsége, hogy a kihúzódot szál az i -edik alcsoportha tartozik. Ekkor a teljes rendszerre vonatkoztatott eredő szálhossz az alcsoportok szálhosszal súlyozott átlagaként kapható meg:

$$L_o = \sum_{i=1}^3 \alpha_i l_{oi} \quad (53)$$

Amíg $2l_{si} < l_{oi}$ minden i -re, addig igaz a következő is:

$$L_{crit} = 2L_S = \sum_{i=1}^3 \alpha_i 2l_{si} \quad (54)$$

Az (53) egyenlet kiterjeszhető és értelmezhető tetszőleges esetekre. Ha bármelyik i esetén fennáll, hogy $2l_1 \geq \min(2l_{si}, l_{oi})$, akkor a küszöbérték (l_1) növelésével változik a szálalcsoportok aránya, így az új arányok a következők ($i=1,2,3$):

$$\tilde{\alpha}_i(l_1) = \frac{\alpha_i \max\{\min(2l_{si}, l_{oi}) - 2l_1, 0\}}{\sum_{i=1}^3 \alpha_i \max\{\min(2l_{si}, l_{oi}) - 2l_1, 0\}} \quad (55)$$

Az (55) egyenlet, az (54) egyenlet használva átalakítható:

$$L_{crit} = 2L_S = \sum_{i=1}^3 \tilde{\alpha}_i 2l_{si} \quad (56)$$

A 3.37. és 3.38. ábrák azt mutatják, hogy speciális paramétereket választva (3.8. táblázat) olyan esetek állhatnak elő, ahol a modell fajlagos kritikus szálhossz variációi - növelve a küszöbértéket - szignifikánsan különböznek attól az esettől, ahol a kritikus szálhossz

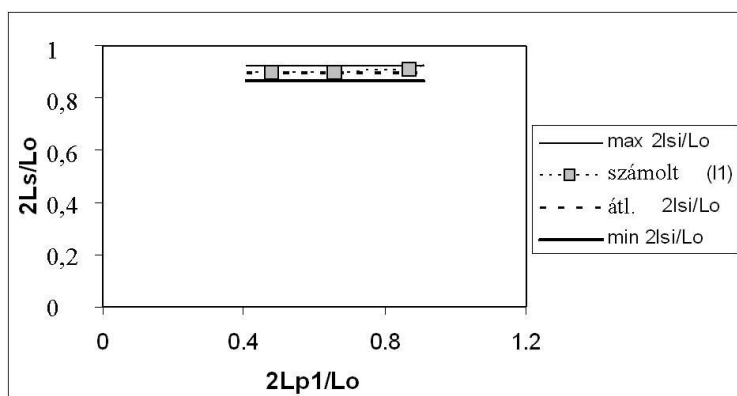
gyakorlatilag állandó (3.36. ábra). A 3.8. táblázatban az átlagos kritikus szálhossz $L_{crit}=2L_{So}$, 0-hoz tartozó küszöbérték mellett.

Paraméterek	I. eset			II. eset			III. eset		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
α_i [-]	0,2	0,5	0,3	0,2	0,5	0,3	0,2	0,5	0,3
l_{oi} [μm]	100	70	40	100	70	40	100	70	40
$l_{crit,i}=2l_{Si}$ [μm]	62	60	58	80	60	30	30	60	120
L_o [μm]	67			67			67		
$2L_{So}$ [μm]	60			55			72		

3.8. táblázat A három-komponensű modell 3 esetének paraméterei

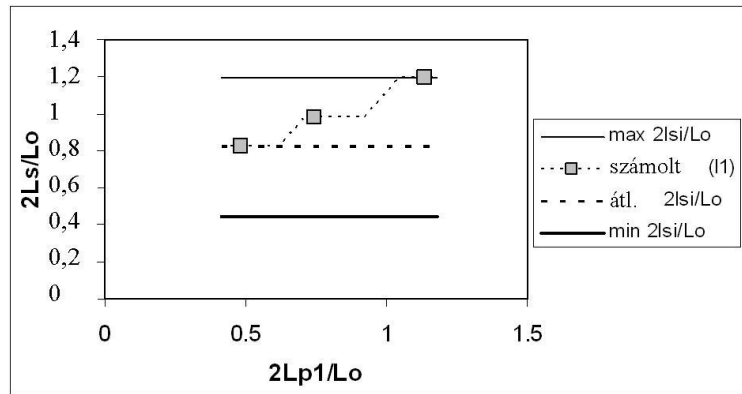
A 3.36., 3.37. és 3.38. ábrán a normalizált kritikus szálhossz minimuma, maximuma és átlagértéke van feltüntetve, segítve az (56) egyenlettel számolt kritikus szálhossz variációik változásának becslését, amelyek a kiálló szálak normalizált átlagos hosszának függvényében vannak ábrázolva.

Az első esetben a tapadási hossz lényegében állandó (csak nagyon kis eltérések vannak) a szálas rendszerben ezáltal a számolt eredő kritikus szálhossz hozzávetőlegesen konstans, függetlenül a küszöbértéktől (3.36. ábra).



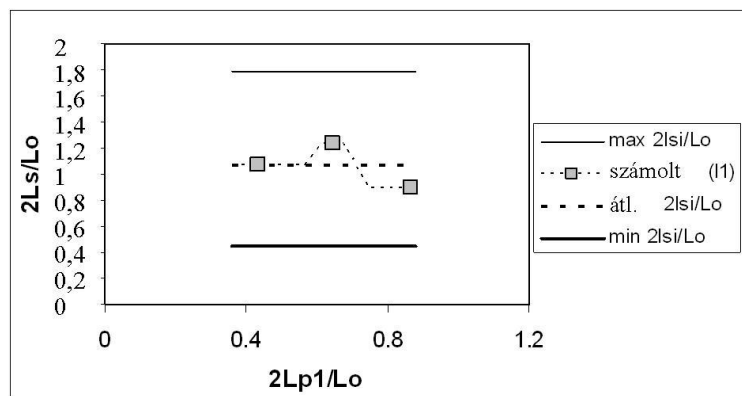
3.36. ábra A kritikus szálhossz az átlagos kihúzódtól szárhossz függvényében az I. esetben

A második esetben a lokális kritikus szálhossz szignifikánsan nagyobb a hosszabb szálaknál (3.8. táblázat) így a növekvő küszöbérték mellett számolt kritikus szálhossz monoton nő a lehetséges maximumértékig (3.37. ábra).



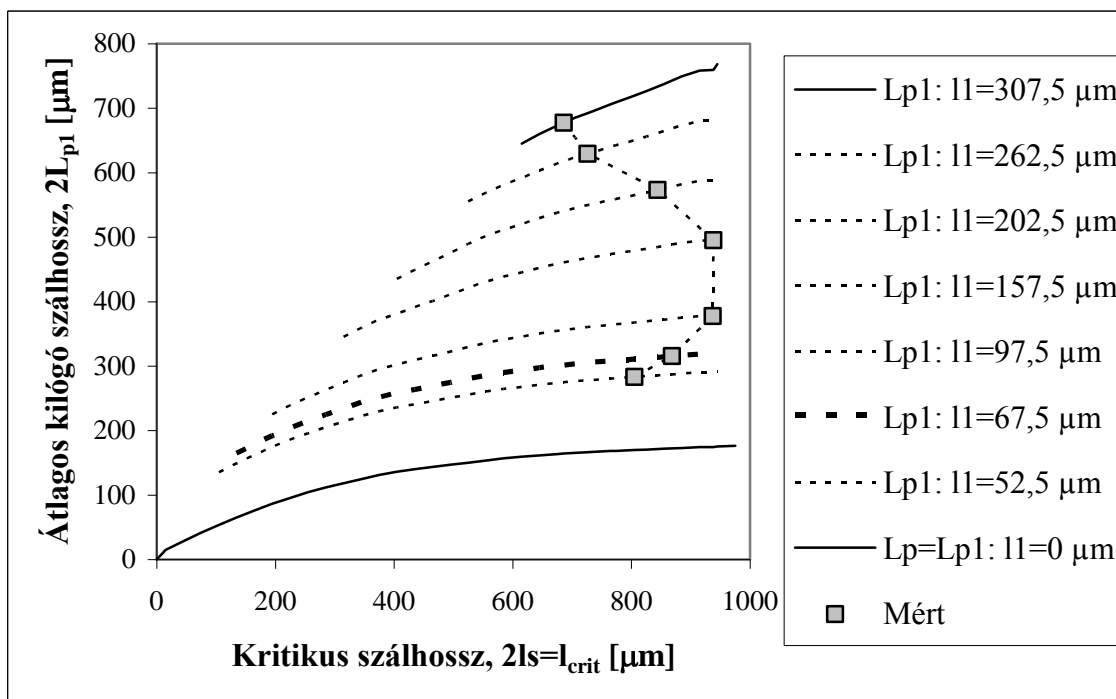
3.37. ábra A kritikus szálhossz az átlagos kihúzózott szálhossz függvényében az II. esetben

Néhány esetben előfordulhat, hogy a hosszabb szálakhoz tartozó kritikus szálhossz kisebb (azaz a legtöbb rövid szál szálkötegekbe csoportosul, emiatt a felületkezelés kevésbé hatásos náluk) azt eredményezve, hogy némi növekedés után a számolt kritikus szálhossz csökkenhet a küszöbérték növelésével párhuzamosan (3.38. ábra).



3.38. ábra A kritikus szálhossz az átlagos kihúzózott szálhossz függvényében az III. esetben

Kis küszöbértékek esetén a számolt kritikus szálhossz érték gyakorlatilag megegyezik az átlagértékkel (3.37. és 3.38. ábra). A 3.37. és 3.38. ábrákon bemutatott esetekben a különböző módszerekkel meghatározott átlagos kritikus szálhossz jelentősen különbözhet. A kidolgozott módszer viszont ezen esetekben is hatékonyan alkalmazható, amit a 3.39. ábra is bizonyít, ahol a 3.34. ábrához hasonlóan az emelkedő görbék a kilógó szálhosszok átlagos értékeit jelentik, amelyek különböző küszöbhosszok és kritikus szálhosszok mellett a teljes szálhosszeloszlás függvényből a (48) egyenlet segítségével lettek számolva. A négyzettel jelölt mérési pontok a mért kilógó szálhosszokból lettek számolva, a megfelelő küszöbértékek mellett.



3.39. ábra Különböző küszöbértékekhez tartozó átlagos kritikus szálhosszok

A 3.39. ábrán jól látható - a fent leírt elméletnek megfelelően -, hogy a különböző küszöbértékek mellett számolt kritikus szálhosszok értéke eltérő.

A 3.35. ábra alapján a kritikus szálhossz érték 67,5 μm küszöbértéknél 805 μm , ami hitelesnek fogadható el a vizsgált próbatestnél. Kijelenthető, hogy a mérés és a fenti kidolgozott kiértékelés alkalmas a kritikus szálhossz meghatározására [135].

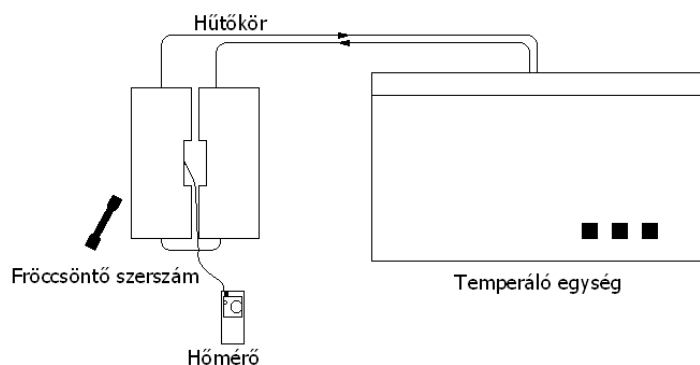
3.4. A fröccsszerszám hűtés hatása a reciklált PET tulajdonságaira

Előkísérleteim során bebizonyosodott, hogy reciklált PET-ből fröccsöntött termékek esetében az egyik legnagyobb probléma az anyag alacsony ütésállósága, vagyis ridegsége [118]. Ezen tulajdonság módosításának egyik lehetősége a feldolgozási paraméterek, elsősorban a fröccsszerszám hőmérsékletének változtatása. Az előkísérletek során megállapítottam, hogy csupán 5 K fokos szerszámhőmérséklet csökkentés is kimutatható javulást okozhat a reciklált termékek ütőszilárdságában [136].

3.4.1. A mechanikai tulajdonságok változása

Reciklált, illetve 45% üvegszálerősítésű reciklált PET anyagokon végeztem kísérleteket 4 féle szerszámtemperálás alkalmazásával (3.40. ábra), a fejezetben közölt

állításaim az általam vizsgált szerszámhőmérséklet-tartományra (280-338 K, azaz 7-65 °C) érvényesek.



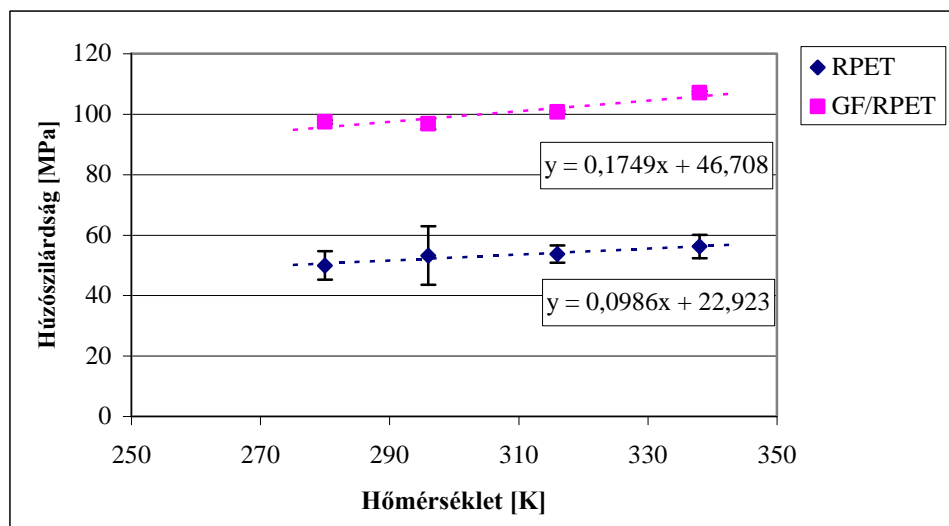
3.40. ábra A szerszámtemperálás vázlatos rajza

A gyártott próbatestek mechanikai tulajdonságait a 3.9. táblázat tartalmazza. Általánosságban megfigyelhető, hogy a húzó- és a hajlító rugalmassági modulusz értéke nem változott lényegesen a szerszámhőmérséklet függvényében, míg a húzó- és hajlítószilárdság értéke kismértékben csökkent alacsonyabb szerszámhőmérsékleteknél.

	Hőmérséklet [K]	Húzó-szilárdság [MPa]	Húzó rug. modulusz [GPa]	Hajlító-szilárdság [MPa]	Hajlító rug. modulusz [GPa]	Ütő-szilárdság [kJ/m ²]
RPET	280	49,9±0,6	2,04±0,06	85,6±2,1	2,18±0,16	6,14±0,62
	296	53,2±1,8	2,10±6,25	85,2±1,8	2,29±0,04	5,20±0,32
	316	54,9±1,1	2,14±0,03	91,9±1,3	2,31±0,44	4,48±0,47
	338	56,2±0,5	2,15±0,02	93,9±0,9	2,33±0,06	4,06±0,70
GF/RPET	280	97,4±4,7	6,10±0,07	171,9±7,4	9,87±0,45	8,23±0,36
	296	96,8±9,7	6,25±0,18	155,6±15,1	9,96±1,20	7,88±0,70
	316	100,7±2,9	6,12±0,05	176,3±2,6	9,83±0,35	8,15±0,28
	338	107,1±3,9	6,16±0,06	187,3±3,3	9,99±0,10	8,39±0,33

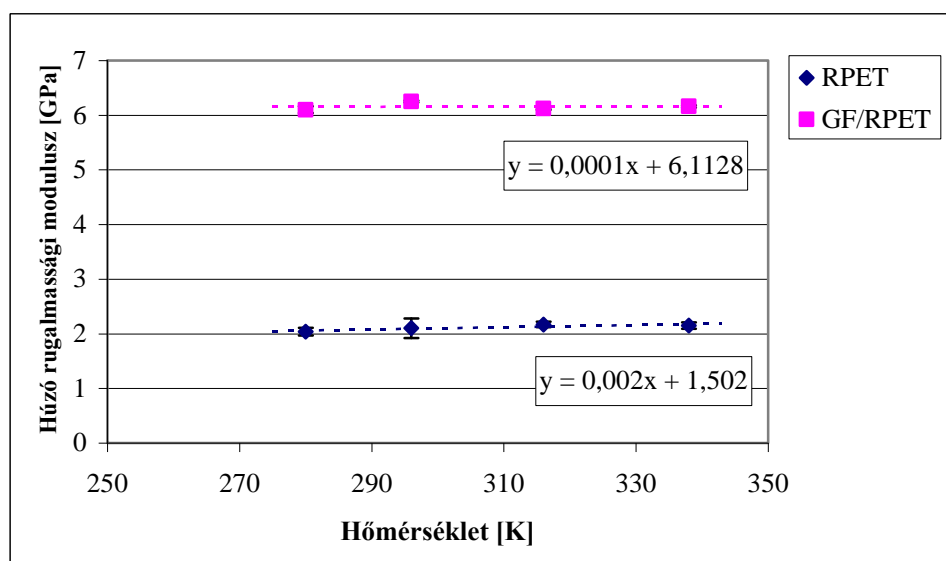
3.9. táblázat Reciklált PET és 45% üvegszálerősítésű reciklált PET mechanikai tulajdonságainak változása a szerszámhőmérséklet függvényében

A 3.41. ábrán látható, hogy a szerszámhőmérséklet csökkentésével kis mértékben csökken a húzószilárdság mind az erősítetlen, mind az üvegszálal erősítésű reciklált PET esetében.



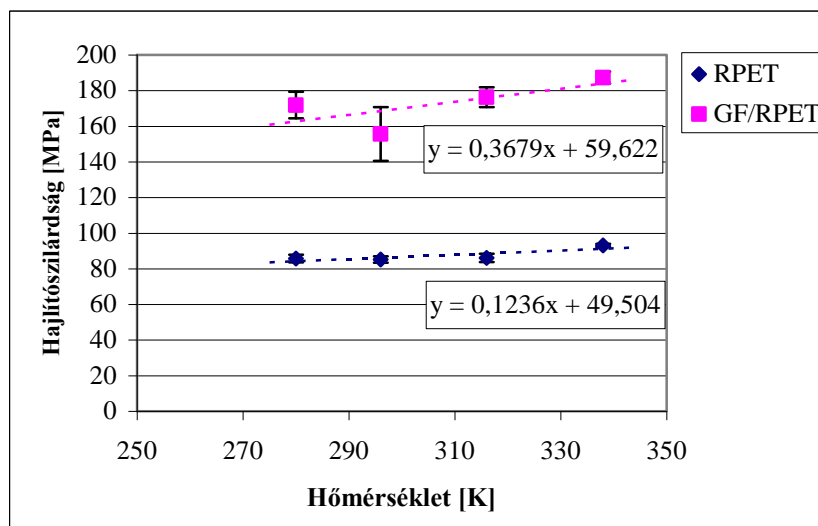
3.41. ábra A húzószilárdság változása a szerszámhőmérséklet függvényében reciklált és 45% üvegszálerősítésű reciklált PET esetében

A 3.42. ábra alapján megállapítható, hogy a szerszámhőmérséklet nincs hatással a reciklált anyag húzó rugalmassági moduluszára.



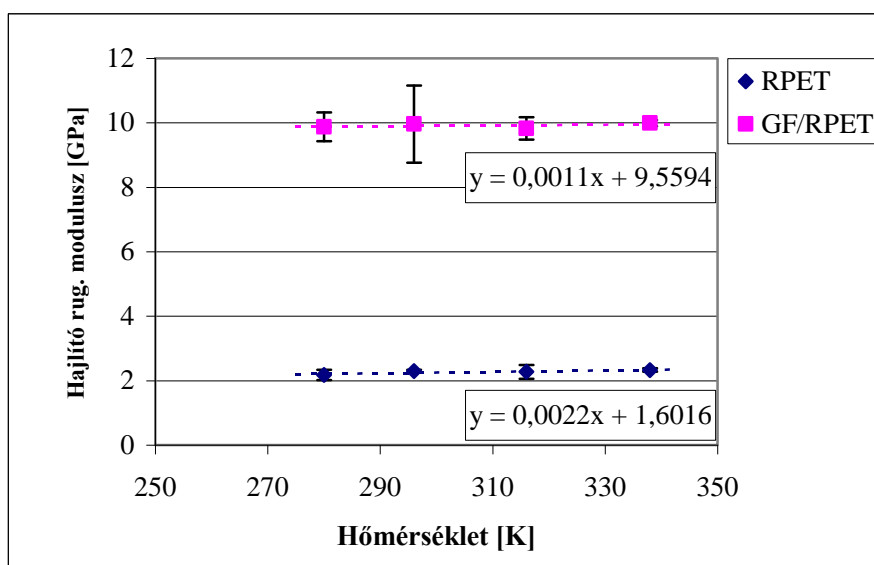
3.42. ábra A húzó rugalmassági modulusz változása a szerszámhőmérséklet függvényében reciklált és 45% üvegszálerősítésű reciklált PET esetében

A 3.43. ábra a hajlítószilárdság változását mutatja a szerszámhőmérséklet függvényében. A hajlítószilárdság értéke mind az erősítetlen, mind az üvegszálás erősítésű reciklált PET esetében kis mértékben csökken, a szerszámhőmérséklet csökkenésével.



3.43. ábra A hajlítószilárdság változása a szerszámhőmérséklet függvényében reciklált és 45% üvegszálerősítésű reciklált PET esetében

A 3.44. ábráról leolvasható, hogy a hajlító rugalmassági modulusz értékére – a húzó rugalmassági moduluszhoz hasonlóan – nincs hatása a szerszámhőmérsékletnek.

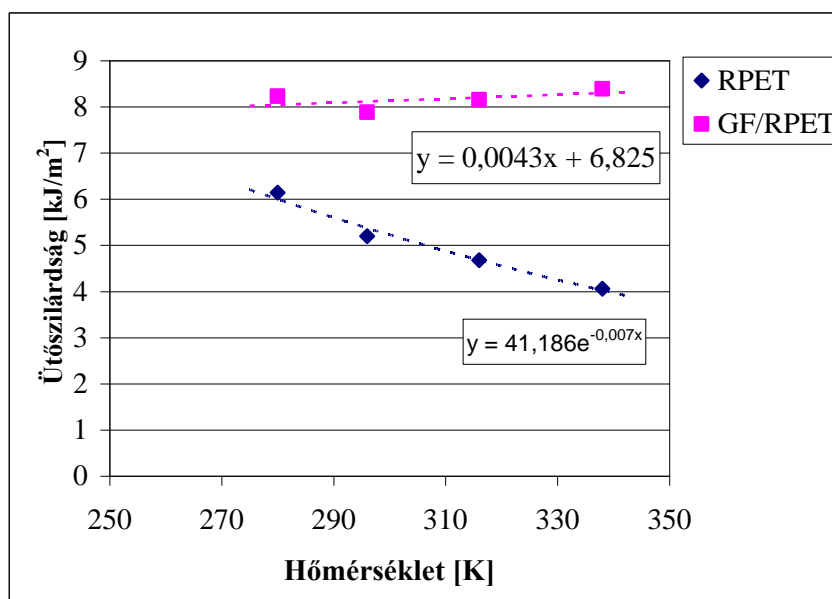


3.44. ábra A hajlító rugalmassági modulusz változása a szerszámhőmérséklet függvényében reciklált és 45% üvegszálerősítésű reciklált PET esetében

A 3.45. ábra alapján megállapítható, hogy az erősítetlen anyag ütőszilárdsága növekedik a szerszámhőmérséklet csökkenés hatására. Az ábráról leolvasható egyenletet átírva a megfelelő dimenzióba az (57) összefüggés áll fenn:

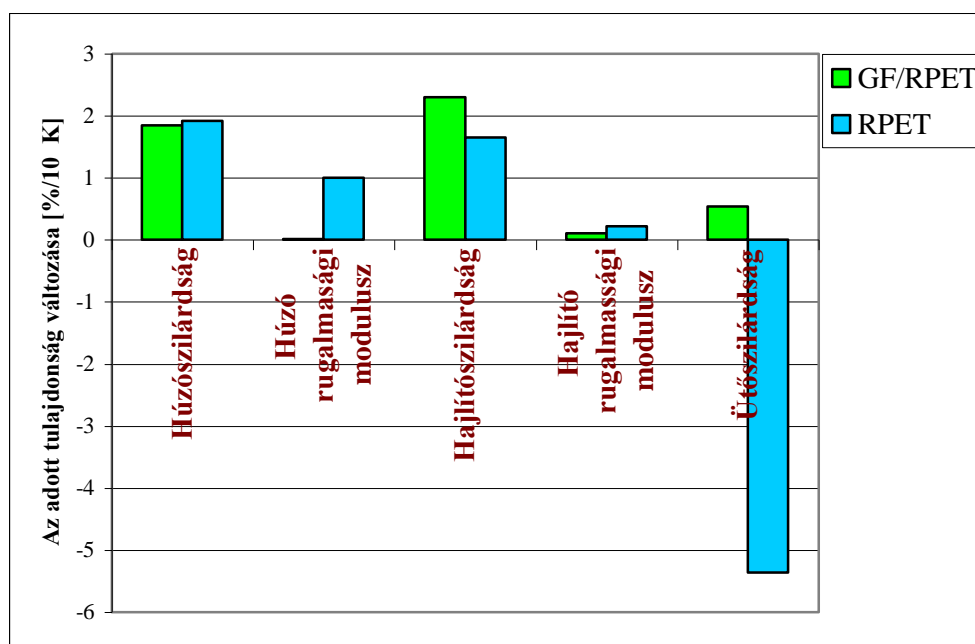
$$a_{cN} = 41,186 \frac{kJ}{m^2} \cdot e^{-0,007 \frac{1}{K} T}, \quad (57)$$

ahol a_{cN} az ütőszilárdságot, T pedig a szerszám hőmérsékletét jelöli. Hangsúlyozni kell, hogy a közelítés formális, azaz a konstansoknak nincs külön fizikai tartalma.



3.45. ábra Az ütőszilárdság változása a szerszámhőmérséklet függvényében reciklált és 45% üvegszálerősítésű reciklált PET esetében

A 3.46. ábra az eddigi eredményeket foglalja össze. A diagramban látható oszlopok azt jelzik, hogy a szerszámhőmérséklet függvényében ábrázolt tulajdonságváltozás-görbék meredeksége mennyire tér el egymástól. Az értéktengely skálája azt jelzi, hogy 10 K szerszámhőmérséklet változás hatására az anyag tulajdonsága hány százalékot változik.



3.46. ábra Reciklált és 45% üvegszálerősítésű reciklált PET mechanikai tulajdonságainak érzékenysége a szerszámhőmérsékletre.

A 3.46. diagrammot elemezve megállapítható, hogy míg a reciklált és üvegszál erősítésű reciklált anyag húzó- és hajlítószilárdság kis mértékben nő, az erősítetlen anyag ütőszilárdsága csökken a szerszámhőmérséklet növekedésével. A szerszámhőmérsékletnek a húzó- és hajlító rugalmassági moduluszra gyakorolt hatása elhanyagolható.

3.4.2. A morfológia változása

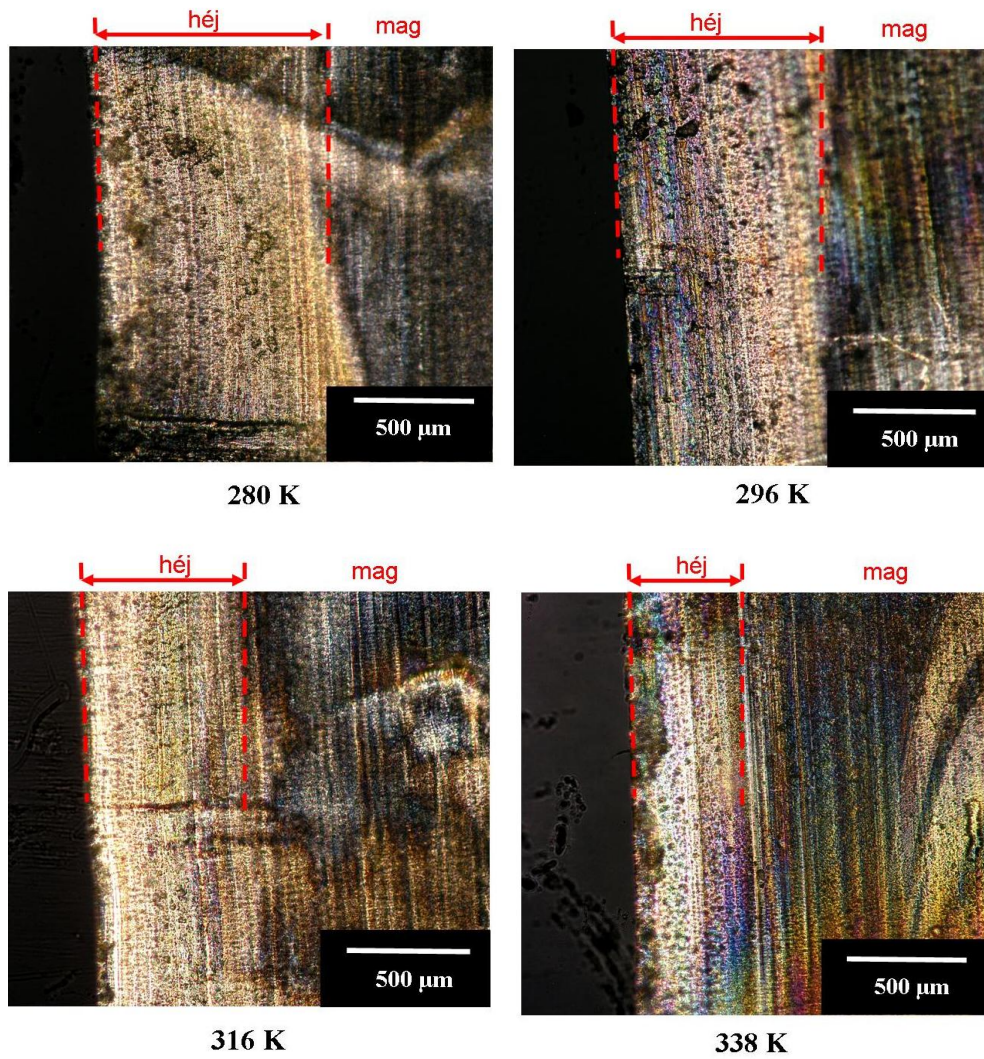
A mechanikai tulajdonságok változásának magyarázatára morfológiai vizsgálatokat végeztem. Vizsgáltam a próbatest fröccsöntés során kialakuló mag-héj szerkezetét, valamint a két rész kiterjedését és kristályosságát. Vizsgálataimhoz a próbatestből 40 µm vastag metszeteket készítettem, amelyeket polárszűrővel felszerelt optikai mikroszkóppal, illetve DSC-vel vizsgáltam.

A 3.10. táblázat a morfológiai vizsgálatok eredményeit foglalja össze. Megállapítható, hogy a héj aránya a teljes próbatest keresztmetszetből a szerszámhőmérséklet növekedésével lényegesen csökkent, kristályossága nem változott számottevően. A mag résznek viszont nemcsak az aránya, hanem a kristályossága is növekedett magasabb szerszámhőmérsékletnél.

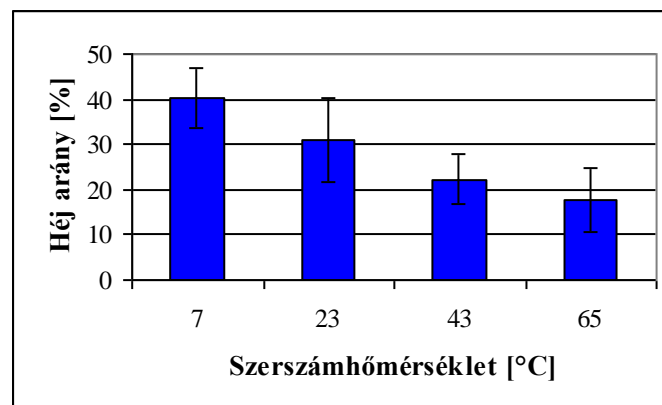
Szerszámhőm. [K]	Héj arány [%]	Olvasási hőmérséklet [°C]		Kezdeti kristályosság [%]	
		mag	héj	mag	héj
280	40,3±6,8	245,57±0,31	245,33±1,15	11,42±3,57	6,84±0,98
296	30,9±9,2	246,12±1,19	245,92±2,09	18,11±2,81	7,41±2,13
316	22,2±5,5	245,60±0,69	244,60±0,78	18,56±3,09	6,31±1,39
338	17,8±7,1	245,17±0,55	244,67±0,75	24,35±1,19	6,48±2,71

3.10. táblázat A morfológiai vizsgálatok számszerű eredményei

A 3.47. ábrán optikai mikroszkópos felvételek láthatóak a próbatest-keresztmetszetek azon részéről, ahol a héj és a mag terület határvonala húzódik. A 3.48. ábra a héj területek teljes keresztmetszetre vonatkoztatott arányát hasonlítja össze.



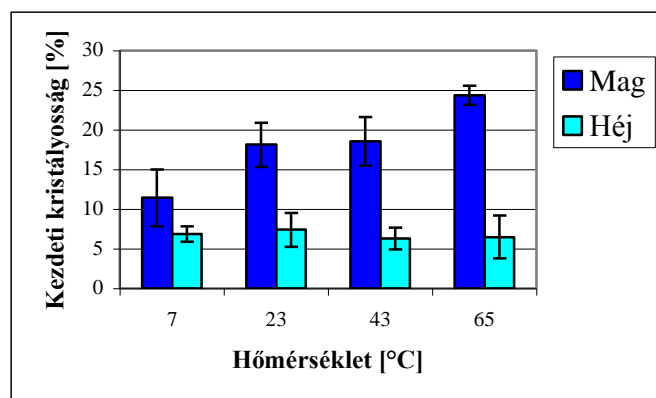
3.47. ábra Polarizált optikai mikroszkópos felvételek a próbatestek keresztmetszetéről



3.48. ábra A héj arány változása a szerszámhőmérséklet függvényében

A 3.47. és 3.48. ábrán látható, hogy a héj aránya 58 °C szerszám hőmérsékletváltozás hatására jelentősen, több mint 50%-kal csökken.

A 3.49. ábra a próbatestek kezdeti kristályosságát mutatja. A héj kristályossága nem változik szignifikánsan a szerszámhőmérséklet emelkedésével, 7% körüli kristályosság jellemzi. A mag kristályossága a hőmérséklet emelkedésével növekszik.



3.49. ábra A kezdeti kristályosság változása a szerszámhőmérséklet függvényében

Eredmények értékelése

Négy különböző – a PET üvegesedési hőmérséklet-tartománya alatti – szerszámhőmérsékleten gyártottam próbatesteket. A mechanikai vizsgálatok eredményei igazolták, hogy a szerszámhőmérséklet csökkentésével az ütőszilárdság növelhető anélkül, hogy a húzó és hajlító szilárdság, illetve modulusz lényegesen csökkenne. Ennek oka az anyag szerkezetének változásában keresendő. A csökkenő szerszámhőmérséklet hatására nemcsak a próbatest mag-részének kristályossága csökken, hanem a nagymértékben amorf héj-rész térfogataránya is nő. Az erősen túlhűtött szerkezet melegítés hatására 125-126 °C-on kristályosodik. Magasabb szerszámhőmérséklet alkalmazásánál ez a „hideg kristályosodás” csökken, 65 °C-os szerszámtemperálásnál pedig a jelenség már csak a héj-részben lép fel.

További megoldásra váró feladat a kristályos részecskenagyság eloszlás változásának, és a mag-, illetve a héjrészben kialakuló orientációnak a vizsgálata.

3.5. Önerősített PET kompozit kifejlesztése

A szelektíven gyűjtött PET hulladékot legnagyobb arányban a szálgyártás területén hasznosítják, elsősorban textilipari célokra. A szálak mechanikai tulajdonságai a gyártástechnológia paramétereinek (pl. nyújtási arány) változtatásával javíthatóak, így a létrehozott szálak kompozit erősítőanyagként is funkcionálhatnak. A kompozit mátrix anyagául egy kémiaailag hasonló szerkezetű, ám alacsonyabb olvadáspontú anyag – jelen

esetben a polietilén-tereftalát-glikol kopolimer (PETG) - választása indokolt a jó szál-mátrix határfelületi adhézió és a feldolgozási technológia optimalizálása céljából.

Mátrix vizsgálatok

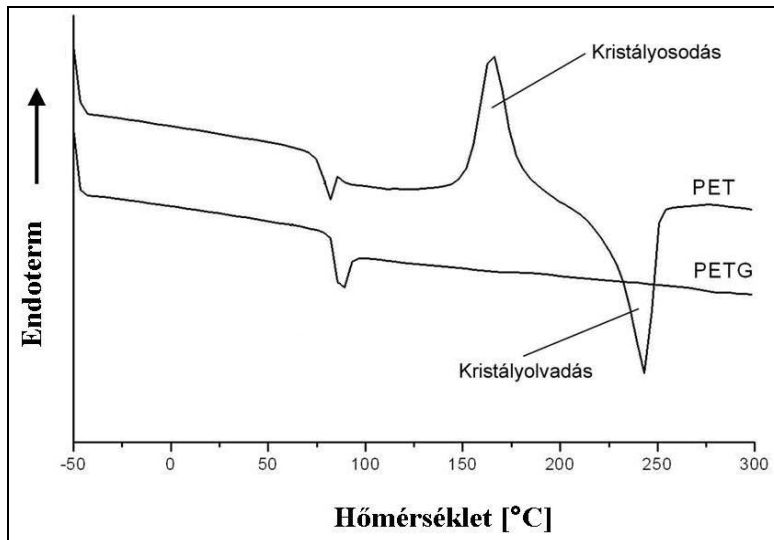
Az önerősített kompozit kialakításának kulcskérdése az, hogy az erősítőszál és a mátrix között milyen kapcsolat van. A mátrix nedvesítő-képessége vagyis a konszolidáció a hőmérséklet növekedésével párhuzamosan nő, azonban a maximális feldolgozási hőmérsékletnek a szálak olvadáspontja alatt kell maradnia. Továbbá figyelembe kell venni, hogy orientált szerkezetű szálak esetében a hőmérséklet növekedésével együtt növekedő molekuláris relaxáció hatására az orientáció – és ennek következtében a szilárdság – jelentősen csökken. A megfelelő szilárdságú kompozit kifejlesztésének egyik kulcskérdése tehát a feldolgozási hőmérséklet optimalizálása.

A mátrix folyóképességét, ömledék viszkozitását jellemző térfogatra vonatkoztatott folyási mutatószám (Melt Volume Rate, MVR) vizsgálataim eredményét a 3.11. táblázat tartalmazza. Megfigyelhető, hogy a 40 °C hőmérsékletkülönbség esetén az anyag folyóképessége körülbelül egy nagyságrendet változik.

Hőmérséklet [°C]	MVR [cm ³ /10 perc]
180	9,88
190	19,50
200	38,66
210	69,28
220	103,96

3.11. táblázat A PETG mátrix MVR értékei különböző hőmérsékletek esetében

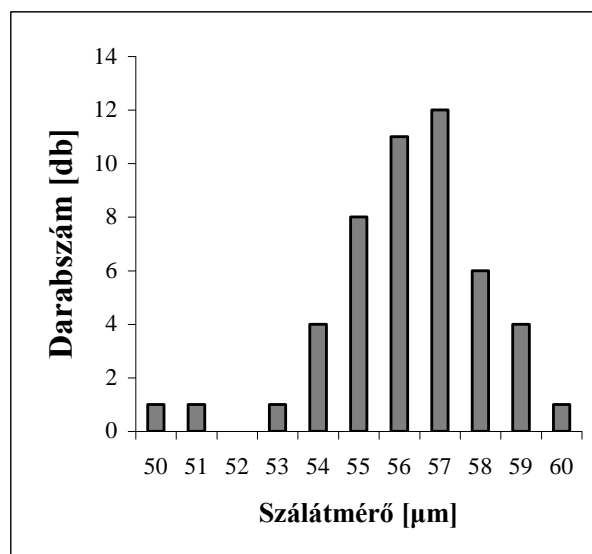
A 3.50. ábrán a PET szál és a PETG mátrix anyag DSC görbéje látható. Az ábra alapján megállapítható, hogy a PETG mátrixnak nincs kristályolvadási csúcsa, tehát 100%-ban amorf fázisú. A PET szál olvadáspontja 248 °C, kristályos részaránya 29,85%.



3.50. ábra A szál (PET) és a mátrixanyag (PETG) DSC görbéje

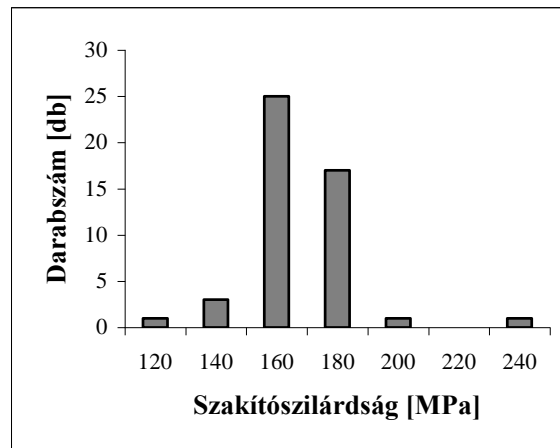
Szálvizsgálatok

A szálvizsgálat során 50 szálat vizsgáltam. A szálak átmérője 49,5 μm és 60,3 μm között változott, átlagos átmérőjük 55,7 μm volt. A szálátmérők eloszlását a 3.51. ábra mutatja.



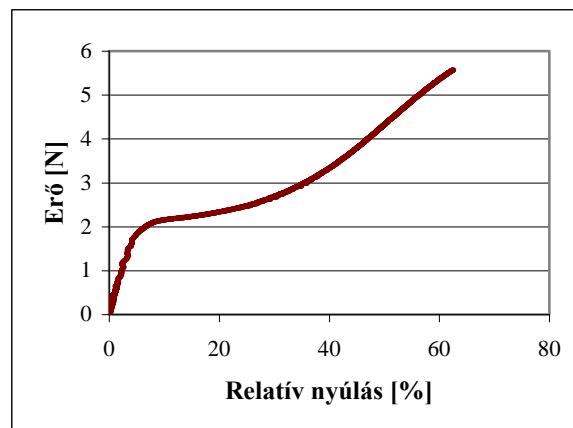
3.51. ábra A PET szál átmérő eloszlása

A szálak szilárdsága 113 MPa és 227 MPa között változott (3.52. ábra), az átlagos szál-szakítószilárdság 157 MPa volt.



3.52. ábra A PET szálak szakítószilárdságának eloszlása

A használt PET szál szakítóvizsgálat során regisztrált erő-relatív megnyúlás diagramja a 3.53. ábrán látható.

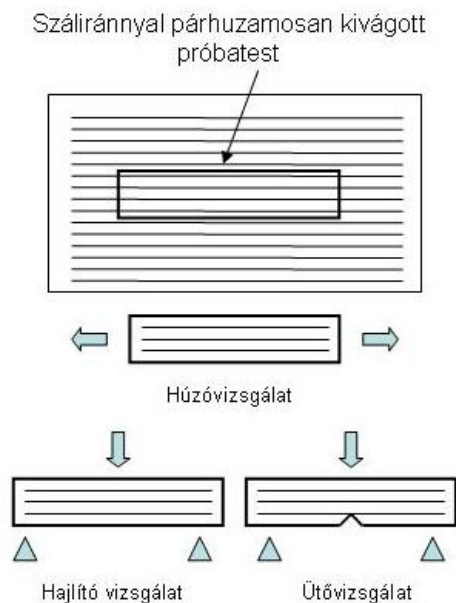


3.53. ábra A PET szál jellemző szakítódiagramja

A 3.53. ábrán megfigyelhető, hogy a szálak relatív nyúlása nagy, mintegy 60%-ra tehető, ennek során orientálódás, és ezáltal „felkeményedés” lép fel [83]. A nagymértékű relatív nyúlás és az alacsony kristályosság alapján feltételezhető, hogy az általam használt szál alacsony molekuláris orientációval rendelkezett.

3.5.1. Az előállítási hőmérséklet optimalizálása

Különböző préselési hőmérsékleten előállított közelítőleg azonos, 45% száltartalmú kompozitok mechanikai tulajdonságait vizsgáltam, a mért eredményeket a 3.12. táblázatban foglaltam össze. A 3.12. táblázatból megállapítható, hogy a húzószilárdság, a húzó rugalmassági modulusz és az ütőszilárdság a száliránnyal párhuzamosan kivágott próbatestek (3.54. ábra) esetén növekedett szignifikánsan az erősítetlen anyaghoz képest.



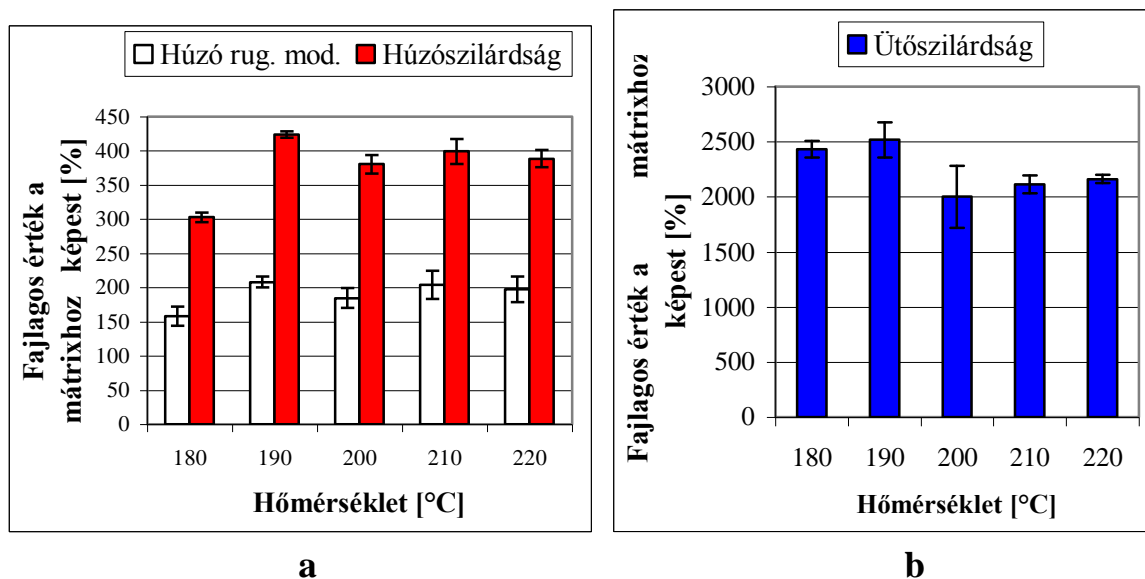
3.54. ábra Önerősített PET kompozitból szálirányban kivágott próbatest és a vizsgálatok iránya

Jelölés	Hőmérséklet [°C]	Húzószilárdság [MPa]	Húzó rug. modulusz [GPa]	Ütőszilárdság [kJ/m ²]
M	220	49,3±1,4	1,95±0,23	3,6±0,4
1 ↑	180	149,3±3,4	3,07±0,27	87,6±2,7
1 →	180	47,8±1,4	2,49±0,08	53,7±5,8
2 ↑	190	208,9±2,2	4,05±0,16	90,6±10,1
2 →	190	51,8±0,8	2,55±0,05	53,1±2,9
3 ↑	200	187,6±6,6	3,60±0,09	72,0±1,4
3 →	200	52,0±2,9	2,45±0,04	34,8±0,7
4 ↑	210	196,8±9,1	3,97±0,40	76,0±5,8
4 →	210	56,0±0,1	2,60±0,12	36,5±1,3
5 ↑	220	191,5±6,2	3,83±0,06	77,8±3,6
5 →	220	53,2±2,7	2,50±0,10	40,9±0,5

3.12. táblázat Különböző hőmérsékleten készült önerősített kompozitok mechanikai tulajdonságai (M: mátrix; ' ↑ ': a száliránnyal párhuzamosan kivágott próbatesen végzett vizsgálat; ' → ': szálirányra merőlegesen kivágott próbatesten végzett vizsgálat)

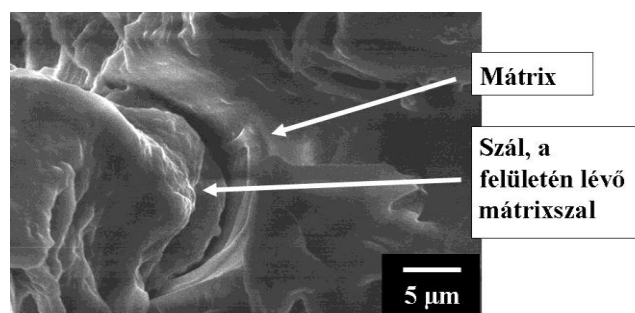
A 3.55. ábra az erősítetlen mátrixanyaghoz viszonyítva mutatja a különböző hőmérsékleten készített kompozitok mechanikai tulajdonságainak változását. Megfigyelhető,

hogy a 45%-os erősítés a szálirányban mérve mintegy négyszeresére növelte a kompozit húzószilárdságát, és kétszeresére a húzó rugalmassági modulusát, az erősítetlen mátrixhoz viszonyítva. Kivételt jelent a 180 °C-on létrehozott kompozit, amelynél a mátrix nem nedvesítette kellő mértékben a szálakat, így nem alakult ki ideális határfelület közöttük. Az 3.55. b. ábrán látható, hogy a szálirányban kivágott próbatestek ütőszilárdsága, ahol az igénybevétel a szálakra merőleges, 20-25-szörösére növekedett, az erősítetlen anyaghoz képest. A feldolgozási hőmérséklet és az ütőszilárdság változása között szignifikáns összefüggés nem mutatható ki.



3.55. ábra Különböző hőmérsékleteken készült önerősített PET kompozitok (a) szálirányban mért szakítószilárdsága és húzó rugalmassági modulusza (b) szálirányra merőlegesen mért ütőszilárdsága a mátrix anyagéhoz viszonyítva

A 190 °C-os préselési hőmérséklet mellett létrehozott kompozitnak mind a húzó- mind az ütőszilárdsága kiemelkedőnek bizonyult. Pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgálva a kompozitot kimutatható, hogy a mátrix igen jól nedvesítette a szálakat (3.56. ábra).



3.56. ábra APET szál és a PETG mátrix közötti kiváló adhézió

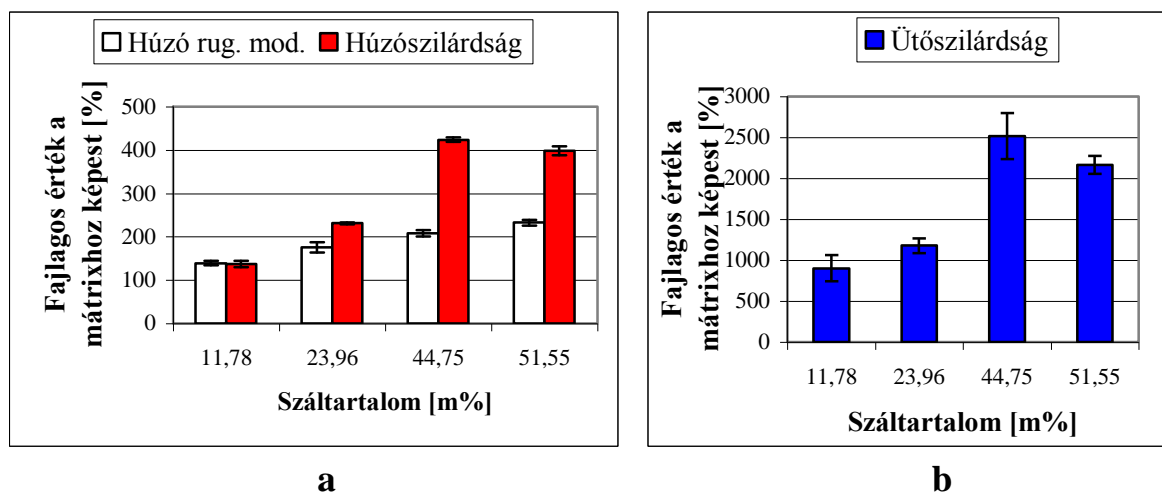
3.5.2. A száltartalom optimalizálása

A további vizsgálatok során az optimálisnak bizonyult 190 °C-os hőmérsékleten létrehozott kompozit tulajdonságait vizsgáltam a száltartalom függvényében. A mérési eredmények a 3.13. táblázatban vannak összefoglalva. A táblázatból látható, hogy a szálirányban mért húzószilárdság és húzó rugalmassági modulusz lényegesen emelkedett a száltartalom függvényében 45 tömegszázalékos száltartalomig.

Jelölés	Hőmérséklet [°C]	Száltartalom [m%]	Húzószilárdság [MPa]	Húzó rug. modulusz [GPa]	Ütőszilárdság [kJ/m ²]
A ↑	190	12	67,5±3,2	2,71±0,10	32,4±5,8
A →	190	12	52,3±0,2	2,50±0,37	11,9±2,8
B ↑	190	24	113,9±1,1	3,42±0,24	42,4±3,3
B →	190	24	51,4±0,2	2,65±0,13	17,2±1,1
C ↑	190	45	209,0±2,3	4,05±0,16	90,6±10,1
C →	190	45	51,8±0,9	2,55±0,05	53,1±2,9
D ↑	190	52	196,3±4,4	4,53±0,13	78,0±3,9
D →	190	52	67,6±2,6	3,03±0,13	17,4±0,7

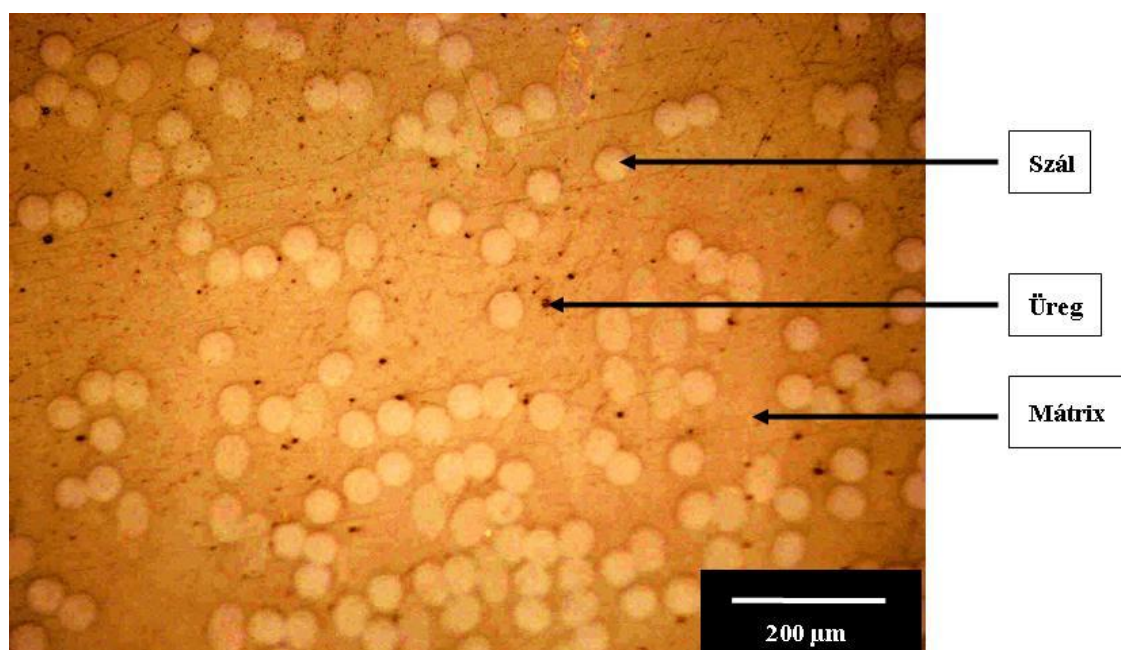
3.13. táblázat Különböző száltartalommal készült önerősített kompozitok mechanikai tulajdonságai ('↑': a száliránnyal párhuzamosan kivágott próbatesten végzett vizsgálat; '→': szálirányra merőlegesen kivágott próbatesten végzett vizsgálat)

A 3.57. ábra a 190 °C-on létrehozott kompozitok mechanikai tulajdonságainak változását mutatja a száltartalom függvényében a matrix tulajdonságaira vonatkoztatva. Megállapítható, hogy 45%-os erősítésig a húzó- és az ütőszilárdság nagymértékben (4-, ill. 25-szeresére) a húzó rugalmassági modulusz kis mértékben (kétszeresére) növekszik. Az 52%-os erősítés azonban csökkenést mutat a 45%-os erősítéshez képest mind húzó-, mind ütőszilárdság tekintetében.

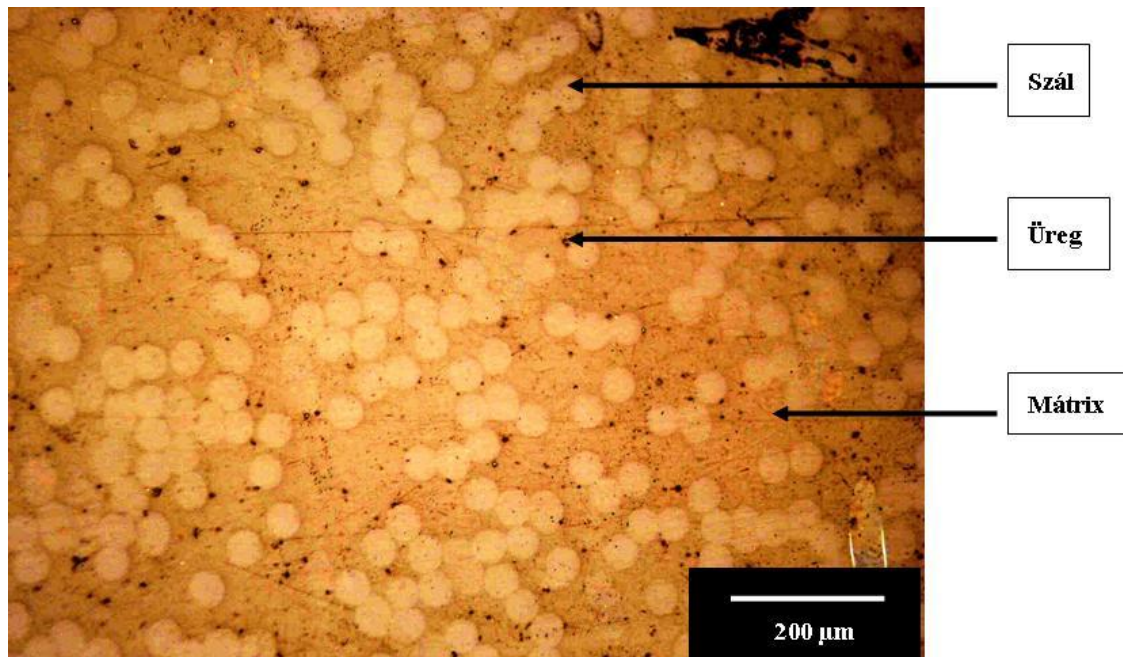


3.57. ábra Különböző száltartalommal készült önerősített kompozitok (a): szálirányban mért szakítószilárdsága és húzó rugalmassági modulusza (b): szálirányra merőlegesen mért ütőszilárdsága a mátrix anyagéhoz viszonyítva

A szakítóvizsgálat és a Charpy vizsgálat eredményeiből arra következtettem, hogy a legnagyobb (52%) száltartalom esetében a konszolidáció már nem megfelelő. Ennek bizonyítására csiszolatokat készítettem a 24%-os és az 52%-os erősítőtartalmú lapokból. A mikroszkópos felvételek a 3.58. és a 3.59. ábrán láthatók. A felvételeken a sötét részek üregekre utalnak, amelyek száma az 52%-os száltartalmú kompozitok esetében a legnagyobb.



3.58. ábra A 24%-os erősítőtartalmú lemez csiszolatának felvétele



3.59. ábra Az 52%-os erősítőtartalmú lemez csiszolatának felvétele

Az eredmények értékelése

Poliészter szálakkal erősített polietilén-tereftalát-glikol kopolimer mátrixú önerősített kompozitokat hoztam létre film-stacking eljárással. Különböző préselési hőmérsékleteket alkalmazva vizsgáltam a kompozitok húzó- és ütőszilárdságát, valamint húzó rugalmassági moduluszát. Megállapítottam, hogy 190-220 °C feldolgozási hőmérséklet ideális tulajdonságokat biztosít a kompozitnak, ez alatt a nedvesítés nem megfelelő, a kompozit statikus mechanikai tulajdonságai romlanak. 190 °C-os hőmérsékleten további kísérleteket végeztem változó száltartalom mellett. Kimutattam, hogy mintegy 50%-os erősítésig a kompozit mechanikai tulajdonságai javulnak a száltartalom növekedése mellett, e fölött azonban a nem megfelelő konszolidáció miatt a tulajdonságok romlanak [137]. A konszolidáció romlásának feltételezhető oka a nagy száltartalom miatt a szálaknak nagy felületen történő érintkezése és ezáltal gyengébb kapcsolódás a mátrixhoz. A kompozitok húzószilárdsága a szálerősítés hatására nagymértékben emelkedett, szakadási nyúlásuk azonban kompozit anyagnál szokatlanul nagy, 20% körüli érték volt. Ez a szálak alacsony molekuláris orientációjával magyarázható.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Disszertációmiban a reciklált PET mátrix tulajdonságait vizsgáltam, különös figyelmet fordítva a feszültség-oszcilláció eddig nem egyértelműen magyarázott jelenségének feltérképezésére. Kimutattam ezen kívül az anyag tulajdonságainak szálerősítéssel, illetve a feldolgozás technológiai paraméterek változtatásával történő javításának lehetőségét.

A PET jó műszaki tulajdonságú tömegműanyag, amelynek újrahasznosítása fontos környezetvédelmi kérdés. Az újrahasznosítás technológiai lehetőségeinek fejlesztéséhez azonban elengedhetetlen az anyag viselkedésének pontos ismerete, így például a húzó igénybevétel folyamán esetlegesen kialakuló feszültség-oszcilláció okainak feltárása. Vizsgálataim alapján megállapítottam, hogy a jelenség 35-135 mm/perc szakítósebesség között, szobahőmérsékleten lépett fel, a próbatesteken kialakuló nyak terjedése során. Az oszcillációs jelenség jelen esetben az erő, illetve a feszültség időben történő periódikus változását, és a nyak ezzel szinkronban történő szakaszos terjedését jelenti. Kimutattam, hogy az oszcilláció során az anyagban jelentős üregesedés lép fel. Akusztikus emissziós vizsgálatokkal igazoltam, hogy az üregek a feszültség-oszcillációs periódus csúcspontja előtt jelennek meg, és SEM felvételekkel támasztottam alá, hogy az üregek a párhuzamos molekulalánckötegekből álló fibrillák egymástól való elválása során keletkeznek. Hőkamerás felvételekkel bizonyítottam, hogy az üregek kialakulásának fázisában az anyag hőmérséklete jelentősen növekszik, amit az anyag hőszigetelő képességének lokális növekedésére veztettem vissza. A hőmérsékletnövekedés az anyagot üvegszerű állapotból nagyrugalmas állapotba hozza, így a deformációs zónában és annak környezetében lévő amorf állapotú molekulalánccok helyzete megváltozik, ami a próbatest hullámszerű nyúlásával és nem egyenletes, de mégis szabályos nyak-terjedéssel jár együtt.

A feszültség-oszcilláció modellezése során a molekulaköteg orientációjának változását vettem alapul. Az amorf molekulalánccokat a Vas-féle szálkötegcella elmélet alapján [113, 114] speciális EH típusú szálkötegeknek feleltettem meg, amelyek merev „dobozokba” vannak építve. Ezek a „dobozok” egy kritikus erőnél szakadnak fel, ekkor a hullámos szálak kiegyenesednek és teherviselővé válnak. A sorbakapcsolt szálkötegeket tartalmazó „dobozokat” kételemes Maxwell modellel tettem alkalmassá a viszkoelasztikus sebességfüggő viselkedés megjelenítésére. A kifejlesztett egyszerű matematikai modell a feszültség-oszcilláció szakaszában jól közelíti a mérési eredményeket, alkalmasnak bizonyult a jelenség leírására.

Az elsődleges PET, mint szerkezeti anyag a hőre lágyuló műanyagok közül kiemelkedik alacsony árához viszonyított kiemelkedő mechanikai tulajdonságaival, így a belőle készülő reciklált anyag újrahasznosításának egyik kézenfekvő módja a reciklátum tulajdonságainak javítása, és ismételt felhasználása műszaki anyagként.

Az üvegszálás erősítés mellett egy - a PET esetén eddig nem alkalmazott - ásványi anyagot, a Junkers technológiával készülő hazai bazaltszálat használtuk, amelynek ára jelentősen alacsonyabb az üvegszál áránál, így a másodlagos nyersanyag előállításához is gazdaságosan használható. Az általunk alkalmazott technológia és erősítőanyag használata utat nyithat a PET hulladék kis beruházással és olcsó erősítőanyaggal történő gazdaságos hasznosítására. A hatékony erősítés feltétele, hogy az erősítőszálak egy bizonyos kritikus szálhosszt meghaladjanak. Ennek a kritikus hosszának az ismerete döntő fontosságú, hiszen az extrudálást és fröccsöntést igénylő technológia jelentősen módosítja az erősítőszálak hosszát. A dolgozatban alkalmazott eljárás lehetővé teszi, hogy a kritikus szálhossz meghatározása a leírt technológia segítségével előállított kompozit vizsgálata alapján történjen, így kiküszöböli a laboratóriumi „egy szál vizsgálatok” hátrányait.

A szakirodalomban sok példa található a tulajdonságok módosítására más polimer anyagokkal történő keveréssel. Ennél gazdaságosabb megoldás a PET reciklálása során a fröccsöntés paramétereinek változtatása olyan módon, hogy a gyártott termék műszaki tulajdonságai optimálisak legyenek. A reciklálási folyamat során elsősorban a PET ütésállósága csökken. Kísérleteim során a fröccsszerszám hőmérsékletét eddig nem alkalmazott alacsony (7 °C) hőmérsékletre hűtöttem, így állítottam elő próbatesteket. Kimutattam, hogy a szerszámhőmérséklet csökkentése során a próbatestek kristályos részhányada csökkent, ezzel párhuzamosan az ütésállóságuk növekedett. Mérési eredményeim szerint a nagyobb amorf részaránnyal rendelkező szerkezet a PET húzó- és hajlítószilárdságát csak kis mértékben csökkentette, ezt azonban ásványi szálal erősítéssel kompenzálni tudtam. Az anyagok morfológiáját tanulmányozva megállapítottam, hogy az alacsony hőmérsékletű szerszámtemperálás hatására a termék mag-héj szerkezete előnyösen módosul, az amorf héjrész térfogataránya megnövekedik.

Munkám negyedik részében PET szálat társítottam – lényegében azonos kémiai összetételű – polietilén-tereftalát-glikol kopolimer mátrixanyaggal, ezáltal ún. önerősített kompozitot hoztam létre. A PET hulladék fizikai újrahasznosításának legnagyobb volumenét jelenleg a szálgyártás biztosítja. Megfelelő szálgyártási technológiával a reciklált szál szilárdságát növelni lehet, így az anyag felhasználhatóvá válhat önerősített kompozitok anyagaként. A PET szállal erősített PETG mátrixú kompozitban az erősítést a nagy mértékben

orientált, nagy szilárdságú szálal anyag, mátrixát pedig az alacsonyabb olvadáspontú, fólia formájú anyag biztosítja, amelyek között a hasonló anyagszerkezet miatt kitűnő adhézió áll fenn. Az önerősített kompozitok témakörében már megjelent anyag a polipropilén, ezzel szemben a poliészter anyagok esetében nagyon kevés információ áll rendelkezésre a szakirodalomban. Az általam létrehozott kompozit „film-stacking” módszerrel készül, amely azt jelenti, hogy az erősítő- és a mátrix rétegeket egymással váltakozóan helyeztem el a kompozit lapban, ezt követően préseléssel egyesítettem őket. A kompozitok vizsgálata során megállapítottam, hogy a szálerősítés akár 50 m%-ig emelhető, és a jól kiegyensúlyozott feldolgozási hőmérséklet (esetünkben 190 °C) ideális körülményeket biztosít nagy szilárdságú, sajtolt műszaki termékek gyártásához. Az ilyen körülmények között gyártott kompozit húzószilárdsága 4-szeresére, ütőszilárdsága pedig 25-szeresére nőtt az erősítetlen PETG mátrixhoz képest.

4.1. Tézisek

Munkám során az alábbiakban megfogalmazott tézisek születtek [108, 111, 116-118, 123, 135-137].

1. Tézis Kimutattam, hogy az eredeti és reciklált PET-ből készült fröccsöntött próbatesteken 35-135 mm/perc szakító-sebességtartományban, szobahőmérsékleten feszültség-oszcilláció lép fel, amely a próbatestek jelentős üregesedésével jár együtt. Mérésekkel igazoltam, hogy az üregek keletkezése a feszültség-oszcillációval szinkronban, szakaszosan történik, a feszültségcsúcsok elérése előtt. Rámutattam, hogy a kialakult üregek hatására az anyag hőszigetelési képessége jelentősen növekszik, a deformációs zóna hőmérséklete ugrásszerűen emelkedik, ez pedig merevségcsökkenést és megnyúlást okoz. A nyak terjedése során azonban az anyag hűl, valamint molekuláris orientáció alakul ki, ezáltal a merevség ismét nő, így a folyamat periodikussá válik. Eredményeimet pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel, akusztikus emissziós mérésekkel és feszültségoptikai vizsgálatokkal igazoltam.

2. Tézis A PET húzóvizsgálata során fellépő feszültség-oszcilláció leírására matematikai modellt alkottam. A modellezés során az amorf molekulaláncokat a kételemes Maxwell modellhez csatlakozó, hullámos szálakat tartalmazó speciális szálkötegeknek feleltettem meg, így megoldottam a periodikus lokális átalakulásoknak, valamint a

próbatestek viszkoelasztikus sebességfüggő viselkedésnek leírását. A mérésekből meghatározott paramétereket használva a modellt összehasonlítottam a mért szakítógörbék jellegével, és megállapítottam, hogy a kifejlesztett egyszerű modell jól használható a jelenség leírására.

A modellt leíró feszültség-nyúlás kapcsolat az oszcilláció $(n+1)$ intervallumában $(t_n < t \leq t_{(n+1)})$:

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-(t-t_n)/\tau_n} + E_n \dot{\epsilon}_n \tau_n \left(-e^{-(t-t_n)/\tau_n} \right),$$

ahol $\sigma(t_{n+0}) = \sigma_0$; t az idő; E_n a Hook törvényt követő rugó modellparamétere, η_n a Newton törvényt követő viszkózus elem modellparamétere; τ_n az időállandó $(\tau_n = \frac{\eta_n}{E_n})$; $\dot{\epsilon}_n$ pedig a nyúlássebesség.

3. Tézis Megállapítottam, hogy a kompozitban lévő szálak hosszeloszlásának ismeretében az egyirányban erősített rövidszálas kompozitok szakítása során keletkező töretfelületből kiálló szálak matematikailag számított, és mért szálhosszeloszlás, illetve mért átlagos szálhossz (l_{p1}) összevetéséből a $l_c = 2l_s$ kritikus szálhossz meghatározható a következő összefüggés segítségével:

$$\bar{l}_{p1} = \frac{\int_{l_1}^{l_s} x dS_m(x)}{S_m(l_s) - S_m(l_1)},$$

ahol \bar{l}_{p1} a töretfelületből kiálló, egy adott l_1 küszöbértéknél hosszabb szálak átlagos hossza; $S_m(x)$ pedig az aktív szakállhossz eloszlásfüggvénye.

Az általam alkalmazott új mérési és kiértékelési módszer segítségével meghatározott kritikus szálhossz üvegszálerősítéses PET esetében nagyobbak mutatkoztak a csepplézésből számolt kritikus szálhossznál. Ezzel és egy egyszerű szimulációs számítással bebizonyítottam, hogy a lokális típusú csepplézés vizsgálatnál a kompoziton belüli valódi szál-mátrix kapcsolatnál kedvezőbb körülmények állnak fenn, illetve a vizsgált kompozitban a kritikus szálhossz értéke nem állandó. Igazoltam, hogy ebben az esetben l_1 küszöbérték választásától függően a kompozitra jellemző eredő kritikus szálhossz változik. E változások az általam kidolgozott módszerrel feltárhatóak és nyomon követhetők.

4. Tézis Bebizonyítottam, hogy a reciklált PET mechanikai tulajdonságainak javítása, illetve szinten tartása nemcsak az irodalomban javasolt különböző adalékanyagokkal (pl.: elasztomerek és polikarbonát hozzáadásával) lehetséges, hanem a feldolgozás technológiai paramétereinek változtatásával is. Rámutattam, hogy a fröccsöntőszerszám hőmérséklete az általam vizsgált 7-65 °C intervallumban, amely az anyag üvegesedési pontja alatt van, exponenciális kapcsolatban van a reciklált PET ütészilárdságával az alábbi összefüggés szerint:

$$a_{cN} = 41,186 \frac{kJ}{m^2} \cdot e^{-0,007 \frac{1}{K} \cdot T},$$

ahol a_{cN} az ütészilárdság; T pedig a szerszámhőmérséklet jelenti.

Az alacsony szerszámhőmérséklet segítségével elért ütészilárdság növekedés a fröccsöntött termék mag-héj szerkezetében bekövetkezett változásokkal magyarázható: a mag-rész kristályossága csökken, az amorf héj-rész térfogataránya pedig növekszik.

5. Tézis Meghatároztam a mechanikai tulajdonságok alakulása szempontjából optimális, „film-stacking” eljárással készülő önerősített PET kompozit technológiai paramétereit. Mérésekkel igazoltam, hogy a PET szálakkal erősített polietilén-tereftalát-glikol kopolimer mátrixú önerősített kompozitok számára a 190-220 °C feldolgozási hőmérséklet és 45-50 tömeg%-os száltartalom biztosít ideális tulajdonságokat. Kimutattam, hogy alacsonyabb hőmérsékleten, vagy magasabb száltartalom mellett a konszolidáció nem megfelelő, ami a mechanikai tulajdonságok romlásához vezet.

4.2. További megoldásra váró feladatok

Munkám során több olyan problémával, illetve fejlesztési lehetőséggel találkoztam, amelyek megoldása további kutatómunkát igényel. Ide sorolom a következőket:

- A feszültség-oszcilláció tanulmányozása PET szálakon.
- A rövidszálerősítéses kompozitgyártási technológiában az extrudálás helyetti alternatív keverési rendszer kidolgozása a száltörés és a degradáció minimalizálása érdekében.
- Kristályos részecskenyagyság-eloszlás és molekula-orientáció változásának vizsgálata a szerszám-hőmérséklet függvényében.
- Az önerősített kompozitok reciklált PET-ből készített szálakkal, illetve struktúrált erősítőanyaggal (pl.: szőtt textília) történő erősítésének kutatása.

5. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] F. Szabó: A világ műanyagipara. *Műanyag és Gumi*, 38 (2001), 3-10.
- [2] K. Cuhls: Perspektiven zu Beginn eines Jahrtausends. *Kunststoffe*, 90 (2000), 25-28, 30-32.
- [3] K. Fritsch, F. Welle: Polyethylen-terephthalat (PET) für Verpackungen. *Kunststoffe*, 92 (2002), 111-114.
- [4] V. Vargha: A "PET", mint korunk egyik legmodernebb műanyaga. *Műanyag és Gumi*, 41 (2004), 34-39
- [5] F. Fourné: *Syntetische Fasern, Herstellung, Maschinen und Apparate, Eigenschaften-Handbuch für Anlagenplanung, Maschinenkonstruktion und Betrieb*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1995
- [6] L. Buzasi: PET palackok újrahasznosítási lehetőségei. *Műanyag és Gumi*, 32 (1995), 142-145
- [7] D. Platt: Summer of discontent for PET. *European Plastic News* 29 (2002), 41.
- [8] Magyar Műanyagipari Szövetség tájékoztatása, 2006. április 10.
- [9] F. Szabó: A hőre lágyuló tömeg műanyagok piaci helyzete. *Műanyag és Gumi*, 39 (2002), 321-325.
- [10] K. Wappel: Műanyag-feldolgozás Magyarországon 2002-ben. *Műanyag és Gumi*, 40 (2003), 213-218
- [11] Gy. Gyimesi: Műanyag-feldolgozás Magyarországon 2003-ban. *Műanyag és Gumi*, 41 (2004), 249-258
- [12] Remoplast Kht. Tájékoztatása, 2006. április 10.
- [13] **F. Ronkay**, T. Bárány, T. Czigány: Investigation the effects on environmental interaction at the PET bottles. *Proceedings of the third conference on mechanical engineering, BME*, 2002, 05. 30-31., 416-420.
- [14] Magyar Műanyagipari Szövetség: Csomagolási Ankét. *Műanyag és Gumi*, 41 (2004), 278-280.
- [15] **F. Ronkay**, T. Czigány: Visszaváltható PET palackok tönkremeneteli okainak elemzése. *Műanyag és Gumi*, 42 (2005), 239-324
- [16] A. Muzsay, G. Sztankai: A PET reciklálsai lehetőségei. *Műanyag és Gumi*, 34 (1997), 47-48.
- [17] P. Biacs, L. Cserhádi, B. Haidekker: Újrafeldolgozott műanyagok élelmiszeripari alkalmazásának irányelvei. *Műanyag és Gumi*, 35 (1998), 375-377.
- [18] T. Czvikovszky, P. Nagy, J. Gaál: *A polimertechnika alapjai*. Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2000.
- [19] Az Európai Parlament és a Tanács 2004/12/EK irányelve (2004. február 11.) a csomagolásról és a csomagolási hulladékról szóló 94/62/EK irányelv módosításáról
- [20] R.J. Ehrig: *Plastics Recycling Products and Process*. Hanser Publisher, Munich, 1992.
- [21] L. Füzes, A. Kelemen: *Műszaki műanyagok zsebkönyve*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1989.

- [22] J. C. Viana, N. M. Alves, J. F. Mano: Morphology and mechanical properties of injection molded poly(ethylene terephthalate). *Polymer Engineering and Science*, 44 (2000), 2174-2184.
- [23] X.F. Lu, J.N. Hay: Isothermal crystallization kinetics and melting behaviour of (poly(ethylene terephthalate)). *Polymer*, 42 (2001), 9423-9431.
- [24] S. A. Jabarin, E. A. Lofgren: Effects of water absorption on physical properties and degree of molecular orientation of poly(ethylene terephthalate). *Polymer Engineering and Science*, 26 (1986), 620-625.
- [25] A. Dunai, L. Macskási: Műanyagok fröccsöntése. Lexica Kft, Budapest, 2003.
- [26] M. Kegel, I. Sbarski, E. Kosior: Non woven textiles from melt spun recycled PET ANTEC 2001 Conference Proceedings, May 6-10, 2001, Dallas, USA, 2272-2275.
- [27] J. Karger-Kocsis: Fracture and fatigue behavior of amorphous (co)polyesters as a function of molecular and network variables. In: *Handbook of thermoplastic polyesters*, Wiley-VHC, 2002, 717-748.
- [28] G. I. Barenblatt: Self-oscillatory propagation of a neck in polymers. *Mechanic of Solids*, 5 (1970), 110-118.
- [29] G. P. Adrinova, A. S. Kecheqyan, V. A. Kargin: Self-oscillation mechanism of necking on extension of polymers. *Journal of Polymer Science Part A*, 9 (1971), 1919-1933.
- [30] A. Toda, C. Tomita, M. Hikosaka, Y. Hibino, H. Miyaji, C. Nonomura, T. Suzuki, H. Ishihara: Thermo-mechanical coupling and self-excited oscillation in the neck propagation of PET films. *Polymer*, 43 (2002), 947-951.
- [31] R. Roseen: Temperature effect at self-oscillating necking during extension of polyethylene terephthalate (PETP). *Journal of Materials Science*, 9 (1974), 929-933.
- [32] A. Toda: Oscillation and instability of neck propagation in poly(ethylene terephthalate) films. *Polymer*, 34 (1993), 2306-2314.
- [33] A. Toda: Oscillatory neck propagation in polymer-films. *Polymer*, 35 (1994), 3638-3642.
- [34] T. Pakula, E. W. Fischer: Instabilities of the deformation process during cold drawing of poly(ethylene terephthalate) and other polymers. *Journal of Polymer Science* 19 (1981), 1705-1726.
- [35] Y. K. Godovsky: Thermophysical properties of polymers. Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [36] A. S. Kecheqyan, G. P. Adrinova, V. A. Kargin: Periodic oscillation during stretching of Polyethyleneterephthalate. *Journal of Polymer Science*, 12 (1970), 2743-2757.
- [37] J. Karger-Kocsis, E. J. Moskala: Toward understanding the stress oscillation phenomenon in polymers due to tensile impact loading. *Journal of Materials Science*, 36 (2001), 3365-3371.
- [38] I. M. Ward: Mechanical properties of solid polymers. John Wiley & Sons, New York, 1990.
- [39] J. Karger-Kocsis, P. P. Shang: A modulated DSC study on the stress oscillation phenomenon in a syndiotactic polypropylene. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 69 (2002), 499-507.

- [40] M. C. G. Gutierrez, J. Karger-Kocsis, C. Riekkel: Stress oscillation-induced modulated phase transformation and yielding in syndiotactic polypropylene. *Chemical Physics Letters*, 398 (2004), 6-10.
- [41] H. Ebener, B. Pleuger, J. Petermann: Stress and strain oscillations in syndiotactic polypropylene and in poly(ethyleneterephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 71 (1999), 813-817.
- [42] J. M. Lusinchi, Y. Pietrasanta, J. J. Robin, B. Boutevin: Recycling of PET and PVC wastes. *Journal of Applied Polymer Science*, 69 (1998), 657-665.
- [43] M. Paci, F. P. La Mantia: Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 61 (1998), 417-420.
- [44] F. Samperi, C. Puglisi, R. Alicata, G. Montaudo: Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) at the processing temperature. *Polymer Degradation and Stability* 83 (2004), 3-10.
- [45] N. S. Allen, M. Edge, M. Mohammadian: Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate): importance of chain scission versus crystallinity. *European Polymer Journal*, 27 (1991), 1373-1378.
- [46] F. Awaja, D. Pavel: Recycling of PET. *European Polymer Journal*, 41 (2005), 1453-1477.
- [47] A. Pawlak, M. Pluta, J. Morawiec, A. Galeski, M. Pracella: Characterization of scrap poly(ethylene terephthalate). *European Polymer Journal*, 36 (2000), 1875-1884.
- [48] M. Paci, F. P. La Mantia: Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethyleneterephthalate. *Polymer Degradation and Stability* 63 (1999), 11-14.
- [49] G. Gianotta, R. Po, N. Cardi, E. Tampellini, E. Occhiello, F. Garbassi: Processing effects on poly(ethylene terephthalate) from bottle scraps. *Polymer Engineering and Science*, 34 (1994), 1219-1223.
- [50] M. A. Silva Spinace, M. A. De Paoli: Characterization of Poly(ethylene terephthalate) after multiple processing cycles. *Journal of Applied Polymer Science*, 80 (2001), 20-25.
- [51] S. D. Mancini, M. Zanin: Recyclability of PET from virgin Resin. *Material Research*, 2 (1999), 33-38.
- [52] F. P. La Mantia, M. Vincenzi: Recycling poly(ethyleneterephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 45 (1994), 121-125.
- [53] N. Torres, J.J. Robin, B. Boutevin: Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding. *European Polymer Journal*, 36 (2000), 2075-2080.
- [54] Y. Ma, U. S. Agarwal, D. J. Sikkema, P. J. Lemstra: Solid-state polymerization of PET: influence of nitrogen sweep and high vacuum. *Polymer*, 44 (2003), 4085-4096.
- [55] Q. Gao, H. Nan-Xun, T. Zhi-Lian, L. Gerking: Modelling of solid state polycondensation of poly(ethylene terephthalate). *Chemical Engineering Science*, 52 (1997), 371-376.

- [56] A. F. Avila, P. Rodrigues, D. Santos, A. Faria: A dual analysis for recycled particulate composites: linking micro- and macro-mechanics. *Materials Characterization*, 50 (2003), 281-291.
- [57] A. F. Avila, M. V. Duarte : A mechanical analysis on recycled PET/HDPE composites. *Polymer Degradation and Stability* 80 (2003), 373-382.
- [58] Z. O. Oyman, T. Tincer: Melt blending of poly(ethylene terephthalate) with polypropylene in the presence of silane coupling agent. *Journal of Applied Polymer Science*, 89 (2003), 1039-1048.
- [59] K. L. Fung, R. K. Y. Li: A study on the fracture characteristics of rubber toughened poly(ethylene terephthalate) blends. *Polymer Testing*, 24 (2005), 863-872.
- [60] W. Loyens, G. Groeninckx: Ultimate mechanical properties of rubber toughened semicrystalline PET at room temperature. *Polymer*, 43 (2002), 5679-5691.
- [61] W. Loyens, G. Groeninckx: Rubber toughened semicrystalline PET: influence of the matrix properties and test temperature. *Polymer*, 44 (2003), 123-136.
- [62] W. Loyens, G. Groeninckx: Deformation mechanisms in rubber toughened semicrystalline polyethylene terephthalate. *Polymer*, 44 (2003), 4929-4941.
- [63] F. Fraïsse, V. Verney, S. Commereuc, M. Obadal: Recycling of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends. *Polymer Degradation and Stability*, 90 (2005), 250-255.
- [64] G. Kalácska: Műszaki műanyag félkésztermék ismertető sorozat 4. rész; 1 anyagcsoport: Poli(etilén-tereftalát) PETP. *Műanyagipari Szemle*, 3 (2006), 93-96.
- [65] P. Santos, S. H. Pezzin: Mechanical properties of polypropylene reinforced with recycled-PET fibres. *Journal of Materials Processing Technology* 143-144 (2003), 517-520.
- [66] A. L. F. de M. Giralardi, J. R. Bartoli, J. I. Velasco, L. H. I. Mei: Glass fibre recycled poly(ethylene terephthalate) composites: mechanical and thermal properties. *Polymer Testing*, 24 (2005), 507-512.
- [67] A. L. F. de M. Giralardi, R. C. de Jesus, L. H. I. Mei: The influence of extrusion variables on the interfacial adhesion and mechanical properties of recycled PET composites. *Journal of Materials Processing Technology*, 162-163 (2005), 90-95.
- [68] H. Frenzel, U. Bunzel, R. Hassler, G. Pompe: Influence of different glass sizing on selected mechanical properties of PET/glass composites. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 14 (2000), 651-660.
- [69] K. Tóth, T. Czvikovszky, M. Abd-Elhamid: Radiation-assisted PET recycling using glass fiber reinforcement and reactive additives. *Radiation Physics and Chemistry*, 69 (2004), 143-147.
- [70] D. Lee, I. Shin: Effects of vacuum, mold temperature and cooling rate on mechanical properties of press consolidated glass fiber/PET composite. *Composites: Part A*, 33 (2002), 1107-1114.
- [71] N.-S. Choi, K. Takahashi: Fracture behavior of Discontinuous fiber-reinforced injection molded polyesters composites. In: *Handbook of thermoplastic polyesters*, Wiley-VHC, 2002, 1173-1217.

- [72] D. Arencon, J. I. Velasco: The influence of injection-molding variables and nucleating additives on thermal and mechanical properties of short glass fiber/PET composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 15 (2002), 317-336.
- [73] T. Czigány, M. Ostgathe, J. Karger-Kocsis: Damage development in GF/PET composite sheets with different fabric architecture produced of a commingled yarn. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 17 (1998), 250-267.
- [74] J. L. Thomason: Interfacial strength in thermoplastic composites – at last an industry friendly measurement method? *Composites Part A*, 33 (2002), 1283-1288.
- [75] E. V. Pisanova, S. F. Zhandarov: On the mechanism of failure in microcomposites consisting of single glass fibres in a thermoplastic matrix. *Composites Science and Technology*, 57 (1997), 937-943.
- [76] S.-Y. Fu, B. Lauke: Effects of fibre length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers. *Composites Science and Technology*, 56 (1996), 1179-1190.
- [77] I. M. Ward, P. J. Hine: The science and technology of hot compaction. *Polymer*, 45 (2004), 1413-1427.
- [78] J. L. Gilbert, D. S. Ney, P. Lautenschlager: Self-reinforced composite poly(methyl methacrylate): static and fatigue properties. *Biomaterials*, 16 (1995), 1043-1055.
- [79] J. Loos, T. Schimanski, J. Hofman, T. Peijs, P.J. Lemstra: Morphological investigation of polypropylene single-fibre reinforced polypropylene model composites. *Polymer*, 42 (2001), 3827-3834.
- [80] N. M. Barkoula, B. Alcock, N. Cabrera, T. Peijs, T. Schimanski, J. Loos: Recyclable Single Polymer Composites. Part 1: The concept of constrained fibres. *Proceedings 2nd International Conference on Eco-Composites*, 2003. sept. 1-2, London, UK, 94.
- [81] T. Bárány, J. Karger-Kocsis, T. Czigány: Development and characterization of self-reinforced polypropylene composites. Carded mat reinforcement. *ELFOGADVA, MEGJELENÉS ALATT* (2006. 03. 15.)
- [82] T. Bárány, A. Izer, T. Czigány: High performance self-reinforced polypropylene composites. *Materials Science Forum, ELFOGADVA, MEGJELENÉS ALATT* (2006. 03. 15.)
- [83] T. Bárány, A. Izer: Environment-friendly polypropylene composites. *Proceedings of the fifth conference on mechanical engineering, BME*, 2006. 05. 25-26., CD proceeding
- [84] T. Bárány, A. Izer, T. Czigány: A konzolidáltság mértékének hatása az önerősítéses kompozitok mechanikai tulajdonságaira. *Anyagvizsgálók Lapja, BENYÚJTVA* (2006. 03. 12.)
- [85] P. Rojanapitayakorn, P. T. Mather, A. J. Goldberg, R. A. Weiss: Optically transparent self-reinforced poly(ethylene terephthalate) composites: molecular orientation and mechanical properties. *Polymer*, 46 (2005), 761-773.
- [86] T. Peijs: Composites for recyclability. *Materials Today*, 6 (2003), 30-35.
- [87] Z. Zhang, S. Wu, M. Ren, C. Xiao: Model of cold crystallization of uniaxially oriented poly(ethylene terephthalate) fibers. *Polymer*, 45 (2004), 4361-4365.

- [88] E. B. Gowd, C. Ramesh, M. S. Byrne, N. S. Murthy, J. Radhakrishnan: Effect of molecular orientation on the crystallization and melting behavior in poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 45 (2004), 6707-6712.
- [89] T. Czigány, J. Vad, K. Pölöskei: Basalt fiber as a reinforcement of polymer composites. *Periodica Polytechnica*, 49 (2005), 3-14.
- [90] K. Pölöskei: A szálgyártás során keletkező bazaltszálfajok hatása a polimer kompozitok mechanikai tulajdonságaira. PhD értekezés, BME, Budapest, 2006.
- [91] P. I. Bashtannik, V. G. Ovcharenko, Y. A. Boot: Effect of combined extrusion parameters on mechanical properties of basalt fiber-reinforced plastics based on polypropylene. *Mechanics of Composite Materials*, 33 (1997), 600-603.
- [92] R. V. Subramanian, H. F. Austin: Silane coupling agents in basalt-reinforced polyester composites. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1 (1980), 50-54.
- [93] P. I. Bashtannik, V. G. Ovcharenko: Antifriction basalt-plastics based on polypropylene. *Mechanics of Composite Materials*, 33 (1997), 299-301.
- [94] P. I. Bashtannik, A. I. Kabak, Y. Y. Yakovchuk: The effect of adhesion interaction on the mechanical properties of thermoplastic basalt plastics. *Mechanics of Composite Materials*, 39 (2003), 85-88.
- [95] K. Pölöskei, Sz. Matkó, T. Czigány, Gy. Marosi: Szál-mátrix határfelületi adhézió vizsgálata bazaltszál-erősítésű polipropilén kompozit rendszerekben. *Műanyag és Gumi*, 40 (2003), 145-149.
- [96] T. Czigány, K. Pölöskei, J. Karger-Kocsis: Fracture and failure behavior of basalt fiber mat-reinforced vinylester/epoxy hybrid resins as a function of resin composition and fiber surface treatment. *Journal of Materials Science*, 40 (2005), 5609-5618.
- [97] T. Czigány: Basalt fiber reinforced hybrid polymer composites. *Materials Science Forum*, 473-474 (2005), 59-66.
- [98] T. Czigány: Special manufacturing and characteristics of basalt fiber reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology* (2005), elfogadva, megjelenés alatt
- [99] K. Nevalainen, D.H. MacKerron, J. Kuusipalo: Voiding behaviour and microstructure of a filled polyester film. *Materials Chemistry and Physics*, 92 (2005), 540-547.
- [100] T. Czigány: Az akusztikus emisszió szerepe a műanyag kompozitok törésmechanikai vizsgálatánál. *Anyagvizsgálók Lapja*, 8 (1998), 13-16.
- [101] G. Romhány, T. Czigány, O. I. Benevolenski, J. Karger-Kocsis: Effect of consolidation degree on the acoustic emission response of discontinuous fibre mat-reinforced polypropylenes. *Advanced Composites Letters*, 10 (2005), 257-261.
- [102] O. I. Benevolenski, J. Karger-Kocsis, T. Czigány, G. Romhány: Mode I fracture resistance of glass fiber mat-reinforced polypropylene composites at various degree of consolidation. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, 34 (2003), 267-273.
- [103] G. Romhány, T. Bárány, T. Czigány, J. Karger-Kocsis: Fracture and failure behaviour of fabric-reinforced all-polypropylene composite. *Polymers for Advanced Technologies* (2005), elfogadva, megjelenés alatt

- [104] G. Rudowski: Az infratelevízió és alkalmazásai. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1982.
- [105] Gy. Ábrahám: Optika. Panem-McGraw-Hill, Budapest, 1998.
- [106] S. Zhandarov, E. Mader: Characterization of fiber/matrix interfacestrength: applicability of different tests, approaches and parameters. *Composites Science and Technology* 65 (2005), 149-160.
- [107] B. Miller, P. Muri, L. Rebenfeld: A microbond method for determination of the shear strength of a fiber/resin interface. *Composites Science and Technology*, 28 (1987), 17-32.
- [108] **F. Ronkay**, T. Czigány: Poli(etilén-tereftalát) próbatetek húzó igénybevételénél fellépő oszcilláció. *Műanyag és Gumi*, 43 (2006), 198-202.
- [109] N. Klein, G. Marom, A. Pegoretti, C. Migliaresi: Determining the role of interfacial transcrystallinity in composite materials by dynamic mechanical thermal analysis. *Composites Part A*, 26 (1995), 707-712.
- [110] Z. Zhang, S. Wu, M. Ren, C. Xiao: Model of cold crystallization of uniaxially oriented poly(ethylene terephthalate) fibers. *Polymer*, 45 (2004), 4361-4365.
- [111] **F. Ronkay**, T. Czigány: Cavity formation and stress-oscillation during the tensile test of injection molded specimens made of PET. *Polymer Bulletin*, 57 (2006), 989-998.
- [112] Z. M. Xiao, M. K. Lim, K. M. Liew: Micromechanics analysis of crazing phenomenon in polymers. *Journal of Materials Processing Technology*, 48 (1995), 437-443.
- [113] L. M. Vas, F. Császi: Use of composite-bundle theory to predict tensile properties of yarns. *Journal of the Textile Institute*, 84 (1993), 448-463.
- [114] L. M. Vas, Zs. Rácz: Modeling and testing the fracture process of impregnated carbon fiber roving specimens during bending Part I. Fiber bundle model. *Journal of Composite Materials*, 38 (2004), 1757-1785.
- [115] J. J. Aklonis, W. J. MacKnight, M. Shen: Introduction to polymer viscoelasticity. Wiley-Interscience, J. Wiley & Sons, New York, 1972.
- [116] L. M. Vas, **F. Ronkay**, T. Czigány: Modelling the tensile force oscillation during tensile test of PET specimens. *Plastic Rubbers and Composites*. BENYÚJTVA (2006. 02. 09.)
- [117] **F. Ronkay**: Wiederverwendung der Polyethylenterephthalat-Flaschen. *Wissenschaftliche Mitteilungen der 16. Frühlingsakademie, München – Wildbad Kreuth*, 2004. 05. 19-23, 100-103.
- [118] **F. Ronkay**, T. Czigány: Properties modifying of recycled PET with additives. *Proceedings of the fourth conference on mechanical engineering, BME*, 2004. 05. 27-28., 170-174.
- [119] T. Czigány: Bazaltszálás hibridkompozitok. MTA Doktori értekezés, MTA, Budapest, 2004.
- [120] K. Pölöskei: A szálgyártás során keletkező bazaltszálfejek hatása a polimer kompozitok mechanikai tulajdonságaira. PhD értekezés, BME, Budapest, 2006.
- [121] A. Kelly, W. R. Tyson: Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, 13 (1965), 329-338.

- [122] S.-Y. Fu, B. Lauke, Y. H. Zhang, Y.-W. Mai: On the post-mortem fracture surface morphology of short fiber reinforced thermoplastics. *Composites Part A*, 36 (2005), 987-994.
- [123] **F. Ronkay**, T. Czigány: Development of composites with recycled PET matrix. *Polymers for Advanced Technologies*, 17 (2006), 830-834.
- [124] L. M. Vas: *Textiltermékek tervezése. Szerkezeti és makrotulajdonságok*. BME Polimertechnika és Textiltechnológia Tanszék, Budapest, 2000.
- [125] W. Zurek: *The Structure of Yarn*. 2nd revised edition, Warsaw, Springfield (Virginia, USA), 1975.
- [126] A. Rényi: *Valószínűség elmélet*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1968.
- [127] P. H. Müller: *Wahrscheinlichkeitsrechnung und Mathematische Statistik. Lexikon der Stochastik*. 2. Auflage. Akademie-Verlag, Berlin, 1975.
- [128] W. Feller: *Bevezetés a valószínűségszámítás elméletébe és alkalmazásaiba*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1978.
- [129] L. M. Vas: Strength of unidirectional short fiber structures as a function of fiber length. *Journal of Composite Materials*, 40 (2006) ELFOGADVA, MEGJELENÉS ALATT (2005. 09. 10.)
- [130] G. Halász, M. Takács, L. M. Vas: Image Processing System for measuring geometrical properties of fibers and yarns. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 14 (1994), 30-33.
- [131] L. M. Vas, G. Halász, M. Takács, I. Eördögh, K. Szász: Measurement of yarn diameters and twist angle with image processing system. *Periodica Polytechnica Mechanical Engineering*, 38 (1994), 277-296.
- [132] R. F. Gibson: *Principles of Composite Material Mechanics*. McGraw-Hill, Inc. New York, 1994.
- [133] L. M. Vas: Statistical modeling of unidirectional oriented fibrous structures. *Macromolecular Symposia*, 239 (2006) Special Issue: Advanced Polymers, Composites and Technologies. Issue Edited by Gy. J. Marosi, T. Czigany, 159-175.
- [134] L. M. Vas, P. Tamás: Fibre-bundle-cells method and its application to modeling fibrous structures. *Proceedings of the fifth conference on mechanical engineering*, BME, 2006. 05. 25-26., CD proceeding, 5 oldal.
- [135] L. M. Vas, **F. Ronkay**, T. Czigány: Active fiber length distribution and application to determining the critical fiber length. *International Journal of Fracture*, BENYÚJTVA (2006. 07. 04.)
- [136] **F. Ronkay**, T. Czigány: The effect of mold cooling on the properties of injection molded, recycled PET. *Proceedings of the fifth conference on mechanical engineering*, BME, 2006. 05. 25-26., CD proceeding, 5 oldal.
- [137] T. Bárány, **F. Ronkay**: Development of self-reinforced polyester composites. *Proceedings of the fifth conference on mechanical engineering*, BME, 2006. 05. 25-26., CD proceeding, 5 oldal.