



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

BEZERÉDI ÁDÁM

TDK DOLGOZAT

NÖVELT SZÍVÓSSÁGÚ, POLITEJSAV MÁTRIXÚ HIBRID  
NANOKOMPOZITOK MIKROSZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA A  
MECHANIKAI TULAJDONSÁGOK TERVEZHETŐSÉGE CÉLJÁBÓL

Témavezető:

*Dr. Mészáros László*  
egyetemi docens

Konzulens:

*Petrény Roland*  
adjunktus

BUDAPEST, 2023





## NYILATKOZATOK

### *Elfogadási nyilatkozat*

Ez a TDK dolgozat a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Gépészmérnöki Kara által a Diplomatervezési és Szakdolgozat feladatokra előírt tartalmi és formai követelménynek megfelelően készült. E TDK dolgozat a nyilvános bírálatra és nyilvános előadásra alkalmasnak tartom.

A beadás időpontja: 2023. 11. 05.

Dr. Mészáros László  
*témavezető*

### *Nyilatkozat az önálló munkáról*

Alulírott, Bezerédi Ádám (JF3LH0), a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Gépészmérnöki Karának hallgatója, büntetőjogi és fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem és sajátkezű aláírással igazolom, hogy ezt a TDK dolgozat meg nem engedett segítség nélkül, saját magam készítettem, és dolgozatomban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a hatályos előírásoknak megfelelően, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2023. 11. 05.

Bezerédi Ádám  
*TDK-zó hallgató*

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik munkájukkal és támogatásukkal segítettek TDK dolgozatom elkészítését.

Szeretnék köszönetet mondani konzulensemnek, Petrény Roland adjunktusnak, aki szakmai tudásával, tanácsaival és a mérések elvégzésében való segítségével sokban hozzájárult ezen mű elkészüléséhez.

Köszönettel tartozom Dr. Mészáros László egyetemi docensnek, észrevételeiért és tanácsaiért, valamint a tanulmányaim során tapasztalt oktatói munkássága által szerzett tudásért.

## TARTALOMJEGYZÉK

Köszönetnyilvánítás.....	v
Jelölések jegyzéke .....	vii
1. Bevezetés .....	2
2. Szakirodalmi áttekintés.....	3
2.1. A mátrixanyag tulajdonságai.....	3
2.2. Az erősítőanyagok tulajdonságai és hatásuk a kompozit szerkezetére .....	5
2.3. A lágyítószer alkalmazása .....	7
2.3.1. <i>Lágyítószer hatása a kompozit szerkezetére</i> .....	9
3. Szakirodalom kritikai elemzése .....	11
4. Felhasznált anyagok, alkalmazott berendezések.....	12
4.1. Felhasznált alapanyagok.....	12
4.2. A minták előállításához használt feldolgozóberendezések .....	12
4.3. Vizsgálati módszerek.....	13
5. Kísérleti/fejlesztési rész .....	15
5.1. A minták alapanyagának előállítása kompaundálással.....	15
5.2. A próbatestek előállítása fröccsöntéssel .....	16
5.3. Differenciális pásztázó kalorimetria.....	19
5.4. Termogravimetriás analízis .....	20
5.5. Pásztázó elektronmikroszkópia .....	24
5.6. A szakítóvizsgálat eredményei .....	26
6. ÖSSZEFOGLALÁS .....	29
7. További megoldásra váró feladatok.....	30
8. Felhasznált források.....	31

## JELÖLÉSEK JEGYZÉKE

### Latin betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
$c_p$	fajhő (specific heat)	J/g°C
$p$	nyomás (pressure)	bar
$T_5$	bomlási hőmérséklet 5 wt% elbomlott anyag esetén (decomposition temperature at 5 wt% decomposed material)	°C
$T_c$	hideg lap hőmérséklete (temperature of cold plate)	°C
$T_g$	üvegesedési átmenet hőmérséklet (glass transition temperature)	°C
$T_h$	meleg lap hőmérséklete (temperature of hot plate)	°C
$t_{\text{hűtés, szám.}}$	számított hűtési idő (calculated cooling time)	s
$t_{\text{hűtés, valós}}$	valós hűtési idő (real cooling time)	s
$T_{\text{kidobás}}$	kidobási hőmérséklet (ejection temperature)	°C
$T_{\text{max}}$	maximális bomlási hőmérséklet (maximum decomposition temperature)	°C
$T_{\text{onset}}$	onset hőmérséklet (onset temperature)	°C
$T_{\text{ömlédék}}$	ömlédékhőmérséklet (melt temperature)	°C
$T_{\text{szerszám}}$	szerszámhőmérséklet (mold temperature)	°C
wt%	tömeg százalék (weight percent)	wt%
$\Delta c_p$	üveges átmeneti fajhőnövekmény (specific heat increment at glass transition)	J/g°C
$\Delta c_{p0}$	teljesen amorf anyag üveges átmeneti fajhőnövekmény (specific heat increment at glass transition of fully amorphous material)	J/g°C

### Görög betűk

Jelölés	Megnevezés, megjegyzés, érték	Mértékegység
$\alpha$	hőmérséklet-vezetési tényező (the thermal diffusivity)	m <sup>2</sup> /s
$\lambda$	hővezetési tényező (thermal conductivity)	W/mK
$\rho$	sűrűség (density)	g/m <sup>3</sup>

## Rövidítések

Rövidítés	Megnevezés
ATBC	acetil-tributil-citrátot (acetyl tributyl citrate)
CF	szénszál (carbon fiber)
CNT	szén nanocső (carbon nanotube)
DSC	differenciális pásztázó kalorimetria (differential scanning calorimetry)
DTG	derivatív termogravimétria (derivative thermogravimetry)
DOA	dioktil-adipát (dioctyl adipate)
GF	üvegszál (glass fibre)
MAF	mobíl amorf fázis (mobile amorphous phase)
OLA	oligomer tejsav (oligomer lactic acid)
PA	poliamid (polyamide)
PDLA	poli-D-tejsav (poly(D-lactic acid))
PDLLA	poli-D,L-tejsav (poly(D,L-lactic acid))
PE	polietilén (polyethylene)
PEG	polietilén-glikol (polyethylene glycol)
PLA	politejsav (polylactic acid)
PLLA	poli-L-tejsav (poly(L-lactic acid))
PP	polipropilén (polypropylene)
PS	polisztirol (polystyrene)
PVC	poli(vinil-klorid) (polyvinyl chloride)
RAF	rigid amorf fázis (rigid amorphous phase)
SEM	pásztázó elektronmikroszkóp (scanning electron microscope)
TGA	Termogravimétriás analízis (thermogravimetric analysis)





## 1. BEVEZETÉS

Napjainkban széleskörűen kutatott politejsav csomagolóanyagként való alkalmazása mellett, kompozitok mátrixanyagként való alkalmazása is előtérbe került [1] a környezettudatos gondolkodásmód elterjedésével egyre nagyobb népszerűségnek örvendő biopolimerek között. Gyakran alkalmazott erősítőanyag a szénszál (CF) és a szén nanocső (CNT), mivel erősítő hatásuk mellett hatással vannak a kompozit hő- és elektromos vezetőképességére, mely tulajdonsága tovább szélesítheti ezen kompozitok felhasználási területeit [2]. Ezen polimer kompozitok mátrixanyagként való funkciójának betöltéséhez, azonban a politejsav szívósságának növelése szükséges, annak érdekében, hogy az erősítőanyagként alkalmazott szénszál és szén nanocső megfelelően ki tudják fejteni szilárdságnövelő hatásukat. A politejsav szívósságnövelésének esetében a legígéretesebb megoldást az oligomer tejsav megfelelő koncentrációban való alkalmazása jelentheti, annak mennyisége, és a mátrixanyag különböző fázisaira gyakorolt hatása nagymértékben befolyásolja a kompozit makroszkopikus mechanikai tulajdonságait [3,4].

Mivel célunk ezekkel a növelt szívósságú kompozitokkal bizonyos alkalmazásokban a fosszilis eredetű műanyagok potenciális alternatíváját megalkotni, ezért ezen munkám során kívánom feltárni a lágyítószernek a kompozit mikroszerkezetére gyakorolt hatását, és ennek alapján mechanikai viselkedésben gyakorolt szerepét. Továbbá elengedhetetlen a műszaki alkalmazásban a hibrid- és nanokompozitjaink szilárdsági jellemzőinek tudatos tervezhetősége [5], amelynek alapjául szolgál az említett tulajdonságok meghatározása.

## 2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

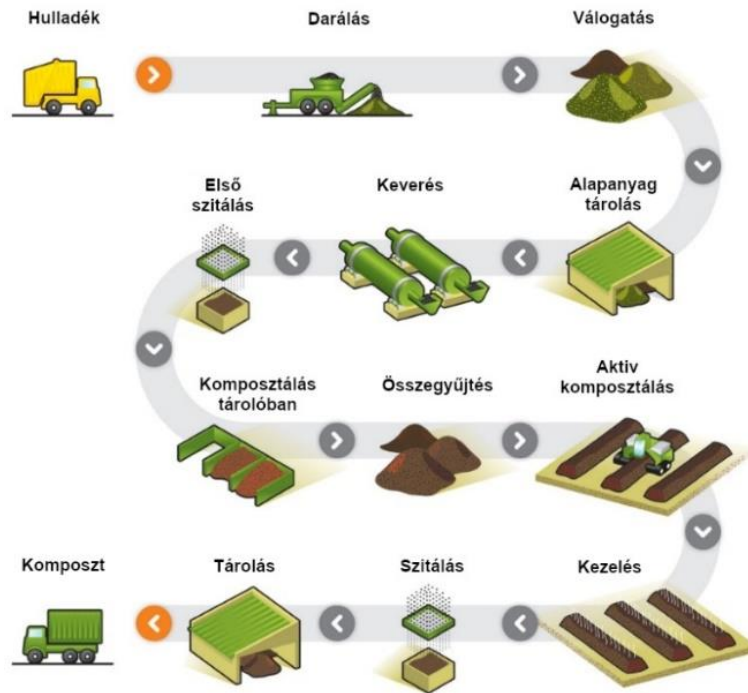
A dolgozatomhoz fűződő szakirodalmak kutatása során a felhasznált mátrixanyag morfológiai és mechanikai tulajdonságainak megismerésére igyekeztem nagy hangsúlyt fektetni. Továbbá olyan művek tanulmányozásával foglalkozom, amelyek kifejtik különböző lágyítószeres és erősítőanyagok ezen hőre lágyuló polimer szerkezetére való hatását.

### 2.1. A mátrixanyag tulajdonságai

A politejsav (PLA) a 3D nyomtatásban és a csomagolóiparban egyre inkább elterjedt hőre lágyuló polimer. Ezen természetes eredetű műanyag biológiai lebonthatósága mellett számos műszaki alkalmazásra alkalmas mechanikai és termikus tulajdonsággal rendelkezik, így kiváló alternatívát kínálhat számos felhasználásban egyes fosszilis eredetű polimerekkel szemben [6].

A PLA monomerjének térizomériája szerint poli-L-tejsav (PLLA) és a poli-D-tejsav (PDLA) vagy ezek keveréke poli-D,L-tejsav (PDLLA) jöhet létre. A PLA D- és L-laktid tartalmának aránya nagy mértékben befolyásolja annak mechanikai és termikus tulajdonságait. 10 % D-laktid tartalom felett a PLA amorf szerkezetű, amely alacsonyabb szakítószilárdságot, moduluszt és hőállóságot viszont magasabb ütésállóságot eredményez. A 95-99% L-laktid tartalommal rendelkező kristályos PLA bár jobb szilárdsági jellemzőkkel rendelkezik, de feldolgozást követő gyors hűtést követően szerkezete amorf marad a lassú kristályosodásából kifolyólag [7,8].

PLA termékek gyártására tipikusan a hőre lágyuló feldolgozási technológiákat alkalmazhatjuk, mint például a fröccsöntés, a fröccsöntéses nyújtvaívás, illetve az extrúzió. Ezen biopolimerből készült termékek nagy sorozatú gyártására a legelterjedtebb feldolgozási mód a fröccsöntés, amely egy szinte hulladékmentes technológia. A fröccsöntés során keletkező gyártási hulladékot ledarálva és újra granulálva reciklátumként felhasználhatjuk újabb termékek előállítására. Ugyanakkor amennyiben azok degradációja már nem teszi lehetővé új gyártmányok előállításában való hasznosítását, akkor – ahogyan az életútjuk végét eltért PLA alapú termékekre is igaz – a megfelelő hulladékfeldolgozási eljárással komposztálhatóak [6,9]. A komposztálható polimerekből komposzt előállításának főbb feldolgozási lépéseit Kijchavengkul és társai [9] 2008-ban megjelent, polimerek komposztálhatóságát feldolgozó tanulmányában közölte, 1. ábra mutatja be, a hulladék szelektív begyűjtését követő darálástól, az aktív komposztáláson át, az előállított komposztig.



1. ábra Nagy volumenű kereskedelmi komposztálási eljárás [9].

Trivedi és társai [10] 2023-ban írt PLA mátrixú biokompozitok és azok környezetbarát termékekhez való felhasználását összefoglaló művében a politejsav mechanikai tulajdonságait láthatjuk más fosszilis alapú polimerekével összehasonlítva (1. táblázat). Ebben az összehasonlításban a poli(vinil-klorid) (PVC), a polipropilén (PP), a polisztirol (PS) és a poliamid (PA) fontos mechanikai jellemzőit vetették össze. A közölt eredmények alapján elmondható, hogy a mechanikai tulajdonságai hasonlóan rideg jelleget mutató mechanikai jellemzőkkel rendelkező polisztiroléhoz (PS) hasonlítanak a leginkább. Húzószilárdsága 49 MPa, szakadási nyúlása 2.5% mindkét anyagnak, rugalmassági modulusa azonban valamivel alacsonyabb 3.2 MPa a PS esetén látott 3.4 MPa-hoz képest.

Polimer	Rugalmassági modulus (MPa)	Húzószilárdság (MPa)	Hajlítószilárdság (MPa)	Nyúlás (%)
PLA	3.2	49	70	2.5
PVC	2.6	35.35	90	3.0
PP	1.4	49	49	10
PS	3.4	49	80	2.5
Nylon	2.9	71	95	5

1. táblázat A PLA mechanikai tulajdonságainak összehasonlítása különböző polimerekkel [10].

A PLA termikus tulajdonságainak más hőre lágyuló polimerekével való összehasonlítását láthatjuk Perpelkin [11] 2002-ben készült, a politejsav szálak feldolgozását és tulajdonságait tárgyaló tanulmányában. A kutatás során politejsav (PLA), polipropilén (PP), polietilén-tereftalát (PET) és poliamid (PA) szálak összehasonlítását végezte (2. táblázat). Ezek egyes jellemzőinek összehasonlításában többek között üvegesedési átmeneti hőmérsékleteiket ( $T_g$ ) láthatjuk, amelyek közül a PLA  $T_g$ -jének 55-60°C közötti hőmérséklet-tartománya a PET és a PA-é közé esik. Olvadási hőmérséklete a PLA-nak a legalacsonyabb, amely alacsonyabb feldolgozási hőmérsékletet, ezzel pedig energiatakarékosabb gyárthatóságot tesz lehetővé.

Tulajdonság	PLA	PP	PET	PA
Sűrűség (g/cm <sup>3</sup> )	1.26	0.92	1.38	1.4
$T_g$ (°C)	55-60	(12-20)	90-100	40-45
Olvadási hőmérséklet (°C)	165-180	175	265	214

2. táblázat A PLA szálak tulajdonságainak összehasonlítása más polimer szálakkal [11].

## 2.2. Az erősítőanyagok tulajdonságai és hatásuk a kompozit szerkezetére

A politejsav műszaki felhasználását tekintve előnyös tulajdonságokat kaphatunk erősítőanyagok alkalmazásával, melyek például pozitív hatással vannak az így előállított kompozitok szakítószilárdságára. Bizonyos erősítőanyagok alkalmazása a kompozit hő- és elektromos vezetőképességének növelésére is alkalmasak. Erre megfelelő példák a szénszál és a szén nanocső, amelyek korunk legelterjedtebb erősítőanyagai [2,12].

A szénszál kompozitok erősítőanyagaként való alkalmazásával a szakítószilárdság, illetve a – műszaki alkalmazása szempontjából fontos – modulus növekedését várjuk. Mészáros és társai [5] 2023-ban megjelent kutatása során PLA mátrixú szén nanocsővel és szénszállal erősített kompozitok mikroszerkezete és szakítószilárdsági tulajdonságai között kerestek összefüggést. A különböző vizsgált hibrid és nanokompozitokon szakítóvizsgálatot végeztek, melyek 3. táblázatban feltüntetett eredményei alapján azt láthatjuk, hogy a 30% szénszállal erősített PLA szakítószilárdsága 1.4±0.1%-os szakadási nyúlása és 7235.8±220.4 MPa-os modulusa mellett csak 62.3±1.9 MPa volt. Ennek értéke a szórást figyelembe véve is alacsonyabb, mint az erősítetlen mátrixanyagé (64.4±0.6 MPa), amely szakadási nyúlása 3.2±0.3%, modulusa 3217.4±45.7 MPa volt. Így a vártakhoz képest CF alkalmazása a modulusot közel kétszeresére növelte, a szakadási nyúlást kevesebb, mint a felére csökkentette, a szakítószilárdság tekintetében pedig nem eredményezett szignifikáns javulást.

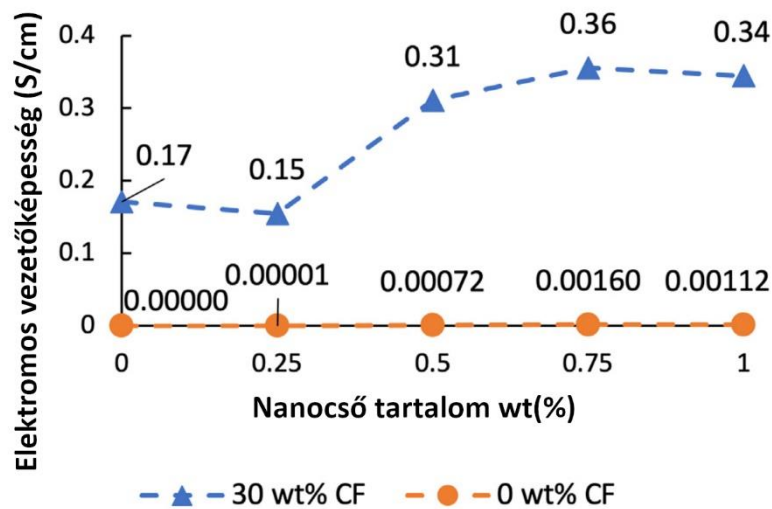
Minta	Húzószilárdság (MPa)	Szakadási nyúlás (%)	Modulus (MPa)
PLA	64.4 ± 0.6	3.2 ± 0.3	3217.4 ± 45.7
PLA+0.25CNT	64.0 ± 0.8	3.3 ± 0.5	3211.8 ± 79.0
PLA+0.5CNT	64.4 ± 0.6	3.7 ± 0.3	3259.8 ± 12.5
PLA+0.75CNT	65.4 ± 0.7	3.1 ± 0.5	3314.2 ± 49.6
PLA+1CNT	65.0 ± 0.5	2.9 ± 0.2	3266.8 ± 70.8
PLA+30CF	62.3 ± 1.9	1.4 ± 0.1	7235.8 ± 220.4
PLA+30CF+0.25CNT	100.0 ± 5.9	1.4 ± 0.1	7521.8 ± 308.8
PLA+30CF+0.5CNT	107.4 ± 2.1	1.6 ± 0.1	7277.3 ± 445.1
PLA+30CF+0.75CNT	102.0 ± 3.2	1.4 ± 0.1	7606.8 ± 565.4
PLA+30CF+1CNT	98.6 ± 2.7	1.4 ± 0.1	7622.1 ± 471.7

3. táblázat A nano- és hibrid kompozitok mechanikai tulajdonságai [5].

A szén nanocső alkalmazása azonban már a legkisebb 0.25%-os nanocső tartalom alkalmazása esetén is nagy mértékű növekedést okozott a szakítószilárdságban, amely értéke így 100.0±5.9 MPa-ra nőtt. A legnagyobb erősítés a 30% CF és 0.5% CNT tartalom mellett tapasztalható 107.4±2.1 MPa-os szakítószilárdsággal, 1.6±0.1% szakadási nyúlással és 7277.3±445.1 MPa-os modulussal. Mind a nanokompozitoknál, mind a hibridkompozitoknál megfigyelhetjük, hogy bizonyos nanocső tartalom felett már csökken a húzószilárdság és a szakadási nyúlás is. Ezek mellett a CNT tartalmak mellett már a CF alkalmazása sem segíti a nanocsövek megfelelő eloszlását, az így jelenlévő aggregátumok pedig potenciális feszültséggyűjtő pontok lesznek.

A megnövekedett szakítószilárdság oka a nanocsövek nagy fajlagos felületén létrejövő mátrixanyaggal való megfelelő adhéziós kapcsolaton felül a CNT-k által a mátrixanyag és a CF-ek közötti jobb terhelésátadás. Az emellett megjelenő csökkenést a szakadási nyúlásban feltételezhetően a molekulaláncok közé bejuttatott nagy modulusú nanocsövek okozzák, melyek gátolják a molekulaszegmensek mozgását.

A szénszálak és szén nanocsövek jó hő- és elektromos vezetőképességének köszönhetően alapvetően szigetelő műanyagokban alkalmazva elektromosan vezetőképes kompozitot tudunk előállítani. A szénszál és szén nanocső alkalmazásával előállított, növelt szívósságú, politejsav mátrixú nano- és hibridkompozitok fejlesztése során azok elektromos vezetési tulajdonságát is vizsgálták Petrény és társai 2022-ben [13]. A 2. ábrán a kompozitok elektromos vezetőképessége a nanocső tartalom függvényében került szemléltetésre. Kutatásuk során megállapították, hogy csak CNT alkalmazása kevés elektromos vezetőképesség növekedést okozott. Ennek oka, hogy kompozitban lévő nanocső aggregátumok miatt nem alakultak ki a CNT-kből megfelelő mennyiségben, összefüggő, elektromosan vezetőképes útvonalak.



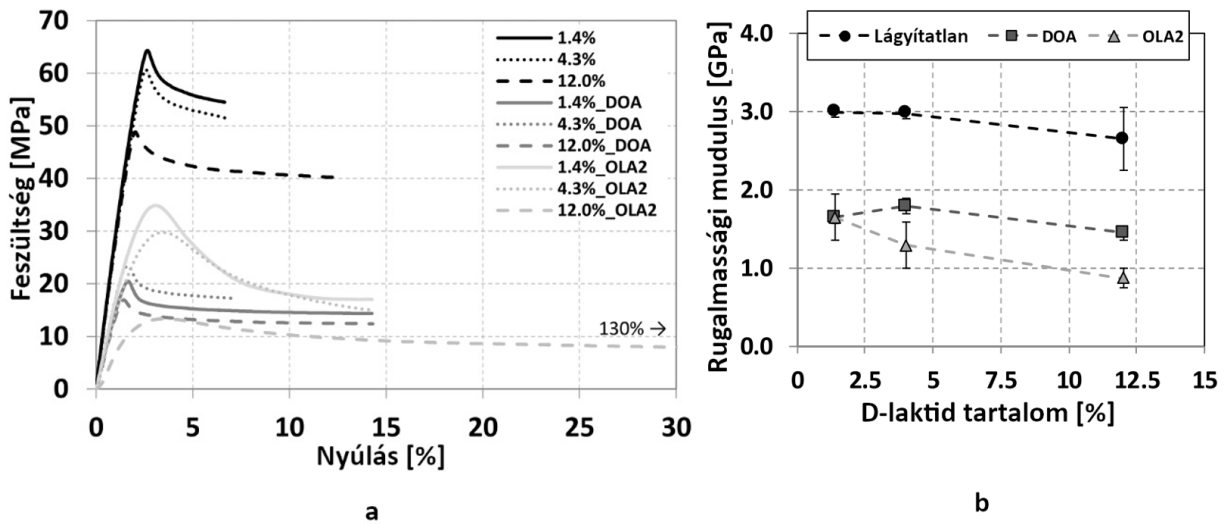
2. ábra A nano- és a hibrid kompozitok elektromos vezetőképessége [13].

A CNT-vel szemben 30 wt% CF már önmagában vezetőképessé tette a kompozitot, viszont a két erősítőanyag együttes alkalmazása további növekedést eredményezett. A csak CF-el erősített kompozit esetén mért 0.17 S/cm-hez képest a – 30 wt% CF és 0.75 wt% CNT tartalommal előállított – hibridkompozit vezetőképessége annak több, mint kétszerese (0.355 S/cm) volt.

### 2.3. A lágyítószer alkalmazása

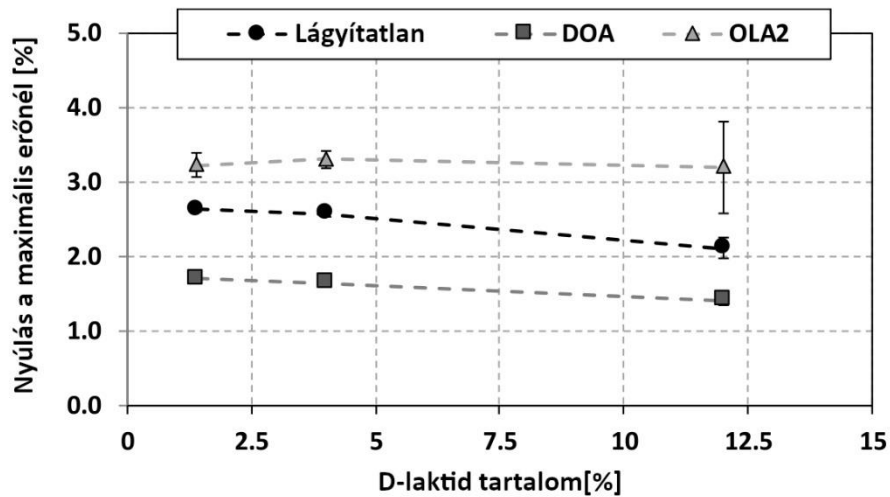
A politejsav alapvetően ridegnek számít, ami kis a szakadási nyúlásban is tükröződik. Kompozitok mátrixanyagaként való alkalmazása során ezt a tulajdonságot az alkalmazott rideg erősítőanyagok tovább erősítik. Ezen hatás csökkentésére lágyítószeret használhatunk, amely a mátrixanyagba keverve növeli annak szívósságát. A PLA lágyítására számos lágyítószer alkalmazhatunk, mint például a glicerin, triacetin, polietilénlikol (PEG), dioktil-adipát (DOA) és az oligomer tejsav (OLA) [14]. Ezek közül a OLA alkalmazása kiváló alternatívája lehet az elterjedt lágyítószernek a PLA-éhoz hasonló molekulaszervezete okán.

Litauszki és társai [8] 2023-ban DOA és OLA lágyítók, illetve D-laktid tartalom, politejsav mechanikai és morfológiai tulajdonságaira való hatását vizsgálták. Kutatásuk során végzett szakítóvizsgálatok eredményei alapján elmondható, hogy ahogyan az várható volt, mindkét lágyítószer jelentősen csökkentette a húzószilárdságot (3. ábra, a) és a moduluszt (3. ábra, b). Ez utóbbi az OLA és a DOA esetén is 3 GPa-ról körülbelül 1.5 GPa-ra csökkent.



3. ábra A vizsgált minták szakítógörbéi (a) és azok rugalmassági modulusa a D-laktid tartalom függvényében (b) [8].

A két fajta lágyítószer esetén azonos D-laktid és lágyítószer tartalom mellett a DOA mindig csökkentette, az OLA pedig mindig növelte a maximális terhelésnél fellépő nyúlást (4.ábra). Emellett 12 wt% OLA koncentráció esetén az alacsonyabb koncentrációknál megfigyelt körülbelül 14%-os szakadási nyúlást egészen 130%-ra, azaz közel 10-szeresére növelte, amely jól mutatja az oligomer tejsav rendkívül jó szívósság növelő hatását (3. ábra, a).



4. ábra Nyúlás a maximális erőnél lágyított és nem lágyított PLA-k esetében [8].



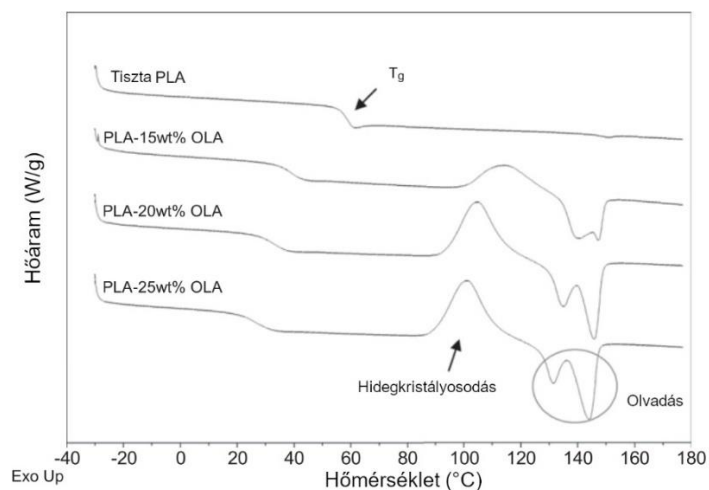
### 2.3.1. Lágyítószer hatása a kompozit szerkezetére

Burgos és társai [15] 2013-ban oligomer tejsavval lágyított politejsav filmek öregedését tárgyaló kutatásuk során 15, 20 és 25 wt% OLA koncentrációjú PLA filmeket állítottak elő és többek között azok termikus tulajdonságait vizsgálták (5. táblázat). A tiszta politejsav termogravimetrikus analízis (TGA) vizsgálata során megállapították, hogy annak bomlása egy lépcsőben történt, ahol a maximális bomlási hőmérséklet ( $T_{\max}$ ) 365 °C volt. A lágyított PLA minták bomlása során is egyetlen lépcsőt figyeltek meg, azonban ezeknél némileg csökkent a  $T_{\max}$  a tiszta PLA-hoz képest. A kezdeti bomlási hőmérsékleteknél ( $T_5$ ) – ahol a minta a vizsgálat során 5%-os tömegvesztéssel ér el – az OLA tartalom növelésével nagy mértékű csökkenést láthatunk, amely a minta termikus stabilitásának csökkenését mutatja.

OLA tartalom (wt%)	$T_5$ (°C)	$T_{\max}$ (°C)	$T_g$ (°C)
0	339	365	59.2
15	279	364	38.9
20	265	363	33.7
25	263	358	25.8

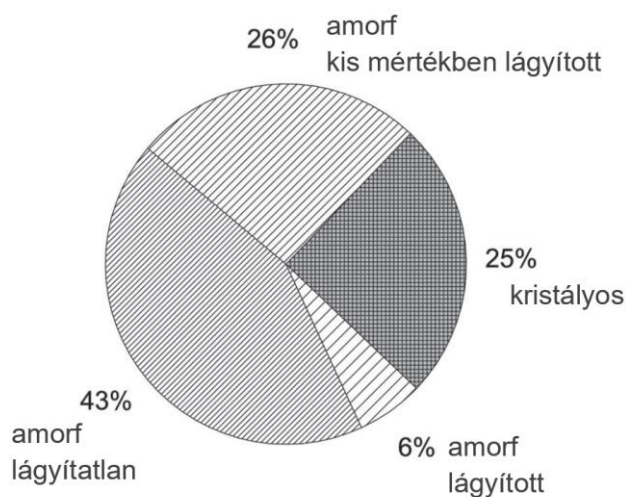
4. táblázat Tiszta PLA és PLA+OLA filmek termikus paraméterei feldolgozás után [15].

Kutatásuk során végzett differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) mérés alapján elmondható, hogy a 5. ábrán látható felfűtési görbéken minden minta esetében egyetlen üvegesedési átmeneti hőmérséklet látható, amely az OLA a PLA-ban való megfelelő eloszlottságát jelzi. Ugyanakkor azt is elmondhatjuk, hogy a lágyítószer-koncentráció növelésének hatására a  $T_g$  38.9 °C-ra csökkent már a legkisebb, 5 wt% OLA tartalom alkalmazása esetén is a tiszta PLA-nál mért 59.2 °C-hoz képest. 25 wt% lágyítószer koncentráció esetén a  $T_g$  egészen 25 °C-ra csökkent. A lágyítószer tartalom növelésével együtt járó  $T_g$  csökkenést az OLA hatására kialakuló nagyobb szabadtérfogat és a szegmensmozgások növekedése okozta.



5. ábra A feldolgozott filmek második felfűtési DSC görbéi [15].

A lágyítószerkezték potenciális rideg amorf fázist is lágyító tulajdonságának leírására analógiát vonhatunk a nedvességtartalom ugyanilyen hatásával. A poliamid 6 (PA6) film NMR vizsgálatát végezte Reuvers és társai [16] 2013-ban. Kutatásuk során annak meghatározását kívánták elérni, hogy a PA6 amorf fázisának mely részét képes a víz lágyítani szobahőmérsékleten. Vizsgálatukkal három fázist állapítottak meg az amorf fázisban, egy kisebb 6%-os részt, amely jelentős mértékben, és egy nagyobbat (26%), amely kisebb mértékben lágyult a víz hatására. A harmadik fázisban nem okozott lágyulást. Továbbá megállapították, hogy a polimerláncok mobilitása az amorf fázisban a kristályos részek jelenléte miatt korlátozott, azoktól távolabb a mobilitás nő. Ezek alapján azt mondhatjuk, hogy a kristályos részek környezetében kevésbé érvényesül a víz lágyító hatása, ebből arra számíthatunk, hogy az erősítőanyagok közelében lévő ridegamorf határfázisokban is ezt a jelenséget várhatjuk.



6. ábra A vízzel telített PA 6 fázisösszetételének sematikus ábrázolása [16].

### 3. SZAKIRODALOM KRITIKAI ELEMZÉSE

A dolgozatom elkészítéséhez hozzájáruló szakirodalmak tanulmányozása során első sorban a lágyítószerkeket, kifejezetten az oligomer tejsav, a PLA-ra, mint kompozitok mátrixanyagára való hatását kutattam, különös tekintettel a mechanikai és termikus tulajdonságaikra. A PLA-t, mint megújuló erőforrásból előállítható és komposztálható biopolimert, széleskörű érdeklődés övezi, amely jól látható a számos 3D nyomtatási, csomagolóipari és orvostechikai alkalmazhatóságát feldolgozó művekben.

A PLA szívósságának növelésére irányuló irodalomkutatás során kifejezetten olyan művek elemzését végeztem, ahol lágyítószerként OLA-t alkalmaztak így átfogó képet kaptam a mátrixanyagot műszaki alkalmazás szempontjából fontos mechanikai és termikus jellemzők várható alakulásáról. Ezt kifejtve a húzószilárdsági, és modulus értékek csökkenése mellett a szakadási nyúlás növekedését láthattuk az OLA tartalom növelésével. A termikus jellemzők változását is feldolgozó művek szinte mindegyike tartalmazott DSC vizsgálatot, így ezek alapján a  $T_g$  csökkenését várjuk a lágyítószer tartalmának növelése mellett.

Mind a lágyítószerkeket, mind az erősítőanyagok a PLA tulajdonságainak megváltoztatására kifejtett hatását feltáró művek túlnyomó többségben részben kristályos PLA-t alkalmaztak a vizsgált kompozitjaik mátrixanyagaként, amely indokolja teljesen amorf PLA alapú kompozitok ugyan ezen tulajdonságainak vizsgálatát. Kevés szakirodalom foglalkozik kompozitok vizsgálata során a lágyítószer szabadterefogat növelő hatásán túl, a mátrixanyagban kialakuló rideg (RAF)- és mobil amorf fázisok (MAF) arányával. Továbbá elenyésző példát találhatunk a lágyítószerkekek a PLA mátrixanyag és erősítőszálak közötti adhézióra gyakorolt hatásának vizsgálatára, így annak esetleges határfázis lágyító hatására sem.

A célom a továbbiakban olyan PLA mátrixanyagú CF-el erősített kompozitok és CF mellett CNT-vel erősített hibridkompozitok előállítása és tulajdonságainak feltárása, amely szívósságának növelését az ideális OLA tartalom meghatározásával kívánom elérni. Emellett a lágyítószer koncentrációjának hatását fogom vizsgálni a mátrix- és az erősítőanyagok közötti adhézióra.

## 4. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK

A következőkben bemutatom az általam felhasznált alapanyagokat, valamint azok főbb tulajdonságait. Ismertetem a vizsgálni kívánt minták gyártására alkalmazott berendezéseket, valamint főbb paramétereiket. Végül bemutatom az előállított kompozitok és hibridkompozitok tulajdonságainak feltárására használt eszközöket és berendezéseket, illetve a vizsgálati paramétereiket.

### 4.1. Felhasznált alapanyagok

Az előállított kompozitok mátrixanyagaként a NatureWorks LLC által gyártott 4060D amorf,  $1.24 \text{ g/cm}^3$  sűrűségű politejsav szolgált, amelynek  $T_g$ -je  $55$  és  $60$  °C között van. A lágyítószer a biológiai úton teljes mértékben lebontható,  $1.10 \text{ g/cm}^3$  sűrűségű Condensia Glyplast OLA2 volt, amelynek viszkozitása  $40$  °C-on  $90$  mPas.

A kompozitokban erősítőszálként a Zoltek Zrt. által gyártott,  $1.81 \text{ g/cm}^3$  sűrűségű Pantex 35 Chopped Pallet 95 vágott szénszálat alkalmaztam, melynek átmérője  $8.3 \text{ }\mu\text{m}$ , hossza pedig  $6 \text{ mm}$ .

A hibridkompozitok előállításához a Nanocyl S. A. által forgalmazott Nanocyl NC7000 többfalú nanocsövet használtam, amely  $250\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$  fajlagos felülettel rendelkezik, átmérője  $9.5 \text{ }\mu\text{m}$ , hossza pedig  $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ .

### 4.2. A minták előállításához használt feldolgozóberendezések

PLA granulátumot extrudálás és a fröccsöntés előtt Arburg Thermolift 100-2 vákuum szárítószekrényben szárítottam, amely  $4.5 \text{ kW}$ -os fűtési teljesítenye mellett  $90 \text{ m}^3/\text{óra}$  száraz levegő szállítására képes.

A próbatestek alapanyagának előállításához egy Labtech LTE 26-44 típusú, maximálisan  $400$  °C extrudálási hőmérséklet elérésére képes és  $44 \text{ L/D}$  aránnyal rendelkező ikercsigás extrudert használtam. Az extrúzió során Labtech LDF-1.6 folyadékadagoló rendszer segítségével kevertem az OLA-t a PLA-ba.

Az extrúzióval előállított anyagokat maximum  $72 \text{ m/min}$  adagolási sebességre képes LZ-120/VS típusú granulálóval daráltam, amelyen  $1$  és  $6 \text{ mm}$  között állítható a granulátumhossz.

Az 1A próbatetek gyártásához egy 400 kN záróerejű, 2200 bar maximális fröccsnyomásra képes Arburg Allround 320C 400-170 típusú fröccsöntőgépet használtam.

### 4.3. Vizsgálati módszerek

A szakítóvizsgálatok elvégzése Zwick-Z020 típusú szakítógépen, MSZ EN ISO 527-1:2012 szabvány szerint történt. Ennek során 1 mm/s előterhelési és 1 mm/s szakítási sebességgel vizsgáltam a próbateteket az 7. táblázatban leírt összetételek szerint, 5-5 párhuzamos méréssel. A próbatetek befogásához 20 kN-os satu befogót használtam.

Az elszakított próbatetek töretfelületét JEOL JSM 6380LA pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam 50-2500-szoros nagyításban. Az ehhez szükséges minták előkészítése során az elszakított próbatetek töretfelületétől mérve 2-3 mm-es darabokat vágtam le majd elektromosan vezetőképes ragasztó segítségével rögzítettem azokat a mintatartóra, majd aranyozó berendezésben kezeltem a minták elektromosan vezetőképes tételének céljából.

TGA mérést TA Instruments TGA Q500 típusú berendezésen végeztem 20 °C/min fűtési sebesség mellett, 35-350 °C hőmérséklettartományon. A vizsgálathoz nitrogén atmoszférát használtam, amelynek áramlási sebessége 50 ml/min volt.

A mintákon modulált DSC mérést végeztem, melyhez TA Instruments DSC Q2000 típusú berendezést használtam. A vizsgálat során a 0°C és 150°C közötti hőmérséklettartományt alkalmaztam, az 5 °C/perc-es fűtési és hűtési sebesség mellett,  $\pm 1$  °C modulációs amplitúdóval, ahol a modulációs periódus időtartama 60 s volt. A mérést a TGA méréshez hasonlóan a TA Universal Analysis program segítségével értékeltem ki. A reverzibilis fajhő – hőmérséklet görbe alapján határoztam meg az üveges átmenet során megjelenő fajhőnövekmény értékét, amely alapján a mátrixanyag mobil- és rideg amorf fázisainak (MAF és RAF) tömegarányát számítottam a 3. és 4. egyenlet szerint.

A mobil amorf fázis tömegarányát a mátrixra vonatkoztatva a 3. egyenlet szerint számoltam [8]:

$$MAF = \frac{\Delta c_p}{\Delta c_{p0}} \cdot 100 (\%) \quad (3)$$

ahol

$v_f$  – az erősítőanyag tartalom (-)

$\Delta c_p$  – a minta mért üveges átmeneti fajhőnövekménye  $\left(\frac{J}{g \cdot ^\circ C}\right)$

$\Delta c_{p0}$  – a teljesen amorf anyag üveges átmeneti fajhőnövekménye  $\left(\frac{J}{g \cdot ^\circ C}\right)$

Teljesen amorf anyag üveges átmeneti fajhőnövekménye PLA esetén 0,52  $\left(\frac{J}{g \cdot ^\circ C}\right)$  [17]

A rideg amorf fázis tömegarányát a mátrixra vonatkoztatva a 4. egyenlet szerint számoltam:

$$RAF = 1 - MAF (\%) \quad (4)$$

## 5. KÍSÉRLETI/FEJLESZTÉSI RÉSZ

Ebben a fejezetben elsőként a kompozit és hibridkompozit minták alapanyagának extrúzióval és az abból fröccsöntéssel gyártott próbatestek gyártástechnológiájának lépéseit és az ennek során alkalmazott gyártási paramétereiket és azok és azok meghatározásának alapjait kívánom ismertetni. Továbbá az így előállított mintákon végzett mechanikai, termikus és képalkotással végzett vizsgálatok eredményeit, valamint az azokból levonható következtetéseket.

### 5.1. A minták alapanyagának előállítása kompaundálással

Az feldolgozás során fellépő termikus degradáció csökkentése céljából, extrudálás előtt a PLA granulátum – az alapanyag gyártójának ajánlása alapján – 4 órán keresztül 45°C-on vákuum szárítószekrényben szárítottam. A vizsgált próbatestek alapanyagának extrúziója során a folyadékadagoló rendszer segítségével a – megfelelő viszkozitás elérésének biztosításához – 80°C-ra felmelegített OLA-t kevertem a PLA-ba. A zónák hőmérséklete a következők szerint került beállításra: 180 °C, 190 °C, 190 °C, 190 °C, 190 °C, 200 °C, 200 °C, 200 °C, 200 °C, 200 °C, 190 °C. A zónák hőmérsékletét 10 wt% OLA tartalmú anyagoknál 160, a 15 wt% lágyítószer koncentrációval rendelkezőknél pedig 150 °C-ra csökkentettem. A csiga sebessége 40 rpm volt. Az extruderből kilépő anyag léghűtéssel ellátott szállítószalagon haladt át az LZ-120/VS típusú granulálóba, amelyen 4 mm-es granulátumhossz előállítását állítottam be. A kompozitok előállítása során először a lágyított mátrixanyagot és az erősítőanyagokat szárazon kevertem össze. Az elkészült kompozit granulátumot ugyanazon extruderrel gyártottam. A vizsgált anyagok jelölését, lágyítószer és erősítőanyagtartalmát a 7. táblázat tartalmazza.

<b>Minta</b>	<b>PLA (wt%)</b>	<b>OLA (wt%)</b>	<b>CF (wt%)</b>	<b>CNT (wt%)</b>
<b>5OLA</b>	95	5	0	0
<b>10OLA</b>	90	10	0	0
<b>15OLA</b>	85	15	0	0
<b>5OLA30CF</b>	65	5	30	0
<b>10OLA30CF</b>	60	10	30	0
<b>15OLA30CF</b>	55	15	30	0
<b>5OLA30CF0.75CNT</b>	64.25	5	30	0.75
<b>10OLA30CF0.75CNT</b>	59.25	10	30	0.75
<b>15OLA30CF0.75CNT</b>	54.25	15	30	0.75

5. táblázat A vizsgált anyagok összetétele.

## 5.2. A próbatestek előállítása fröccsöntéssel

A fröccsöntés technológiai paramétereinek beállításához többek között a minták hővezetési tényezőjét mértem 80x80x4 mm-es préselt lapokon forrólapos eljárással. Ennek során egy hideg és egy fűtött laplap közé helyeztük a mintát, amelyben a hőmérséklet hatására elindul a hőáram a hideg lap felé [18,19]. A névleges fűtési teljesítményt, a hideg és a fűtött lapok hőmérsékletét ( $T_c$  és  $T_h$ ), valamint a számított hővezetési tényezőt ( $\lambda$ ), amelynek meghatározásához a Fourier-törvényt alkalmaztam, a 8. táblázat tartalmazza.

<b>Minta</b>	<b>Névleges fűtési teljesítmény (W)</b>	<b><math>T_c</math> (°C)</b>	<b><math>T_h</math> (°C)</b>	<b><math>\lambda</math> (W/mK)</b>
<b>5OLA</b>	5.2	51.1	64.4	0.27
<b>10OLA</b>	5.2	50.4	62.4	0.28
<b>15OLA</b>	5.2	49.3	66.6	0.20
<b>5OLA30CF</b>	7.5	51.2	62.2	0.36
<b>10OLA30CF</b>	7.5	51.1	62.6	0.43
<b>15OLA30CF</b>	7.5	50.4	60.0	0.52
<b>5OLA30CF0.75CNT</b>	7.5	50.8	61.1	0.48
<b>10OLA30CF0.75CNT</b>	7.5	51.1	61.3	0.49
<b>15OLA30CF0.75CNT</b>	6.0	50.8	57.6	0.59

6. táblázat Az elektromos hővezetés vizsgálatának paramétereit.

A számított hővezetési tényezőket megvizsgálva mind a kompozitok mind a hibridkompozitok esetében a hővezetés egyenes arányú növekedését láthatjuk az OLA tartalom függvényében. Amely magyarázható a lágyító hatására megnövekedett szabadterfoggal és molekulaszegmens mozgással.



A feldolgozáshoz szükséges ömledékhőmérsékletek ( $T_{\text{ömledék}}$ ) meghatározása az anyagok viszkozitási görbéiből történt, ezeket a 9. táblázat tartalmazza. A kompozitok és a hibridkompozitok ömledékhőmérséklete a mátrixanyagokéval azonos volt.

OLA tartalom (%)	$T_{\text{ömledék}}$ (°C)
5	165
10	145
15	135

7. táblázat A próbatestek fröccsöntése során alkalmazott ömledékhőmérsékletek az OLA tartalom függvényében

Mivel a legalacsonyabb üvegesedési átmeneti hőmérséklet körülbelül 38 °C volt a 15 wt% OLA-val lágýtott minta esetén, ezért a vetemedés elkerülését szem előtt tartva a kidobási hőmérséklet ( $T_{\text{kidobás}}$ ) 30 °C volt. Ezen kidobási hőmérséklet elérése érdekében a szerszámhőmérséklet ( $T_{\text{szerszám}}$ ) 25 °C-ra állítottam be. A hűtési idő az alábbiak szerint számítottam ki [20]:

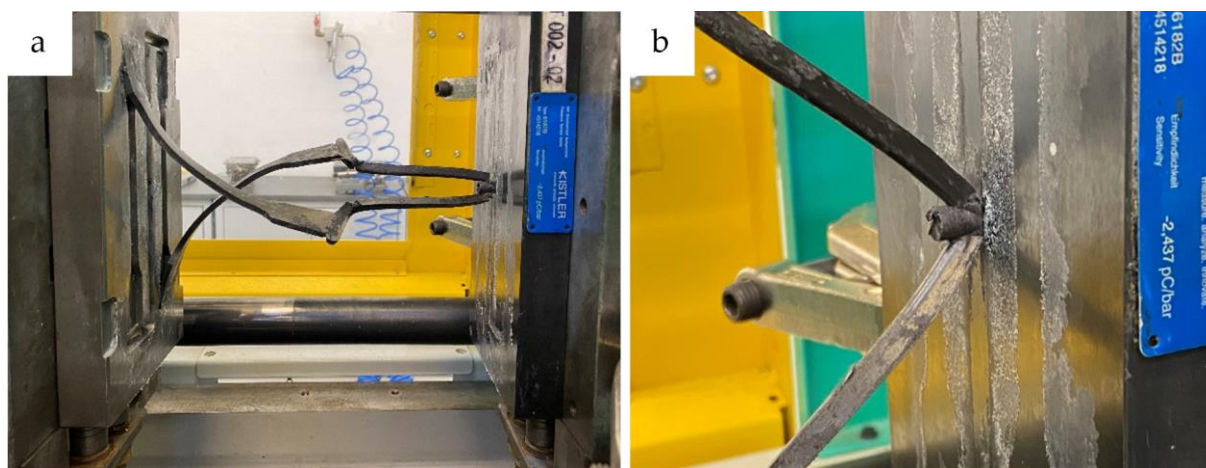
$$t_{\text{hűtés}} = \frac{h^2}{2\pi \cdot \alpha} \cdot \ln \left[ \frac{4}{\pi} \left( \frac{T_{\text{ömledék}} - T_{\text{szerszám}}}{T_{\text{kidobás}} - T_{\text{szerszám}}} \right) \right], \quad (1)$$

ahol  $h$  a falvastagság,  $\alpha$  pedig a hőmérséklet-vezetési tényező, amelyet a következő módon számítottam:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p}, \quad (2)$$

ahol  $\lambda$  a hővezetési tényező,  $\rho$  a sűrűség,  $c_p$  pedig a fajhő.

Bizonyos magasabb OLA koncentrációval rendelkező anyagok fröccsöntése esetén a számított hűtési időhöz képest szükséges volt annak növelése. A próbatestek kidobás utáni vetemedésének elkerülése mellett az 7. a) ábrán látható jelenség elkerülése indokolta a hűtési idő növelését. Ez esetben a számított hűtési idő nem volt elegendő a beömlő teljes lefagyásához, amely a beömlő alámetszett rögzítésének leszakadását eredményezte (7. b) ábra).



7. ábra Túlságosan alacsony hűtési idő beállításának hatása a próbatetek kidobására.

A számított ( $t_{\text{hűtés, szám.}}$ ) és valós hűtési időket ( $t_{\text{hűtés, valós}}$ ), valamint azok meghatározásához szükséges fajhőket, sűrűségeket, hő- és hőmérsékletvezetési tényezőket a 10. táblázat tartalmazza.

	$C_p$	$\rho$ (g/m <sup>3</sup> )	$\alpha$ (m <sup>2</sup> /s)	$t_{\text{hűtés, szám.}}$ (s)	$t_{\text{hűtés, valós}}$ (s)	$T_{\text{ömlődék}}$ (°C)
<b>5OLA</b>	0.470	1.25x10 <sup>6</sup>	4.60x10 <sup>-7</sup>	18.5	20	165
<b>10OLA</b>	0.482	1.25x10 <sup>6</sup>	4.65x10 <sup>-7</sup>	18.3	20	145
<b>15OLA</b>	0.484	1.25x10 <sup>6</sup>	3.31x10 <sup>-7</sup>	25.7	30	135
<b>5OLA30CF</b>	0.913	1.37x10 <sup>6</sup>	2.85x10 <sup>-7</sup>	29.7	32	165
<b>10OLA30CF</b>	0.964	1.37x10 <sup>6</sup>	3.29x10 <sup>-7</sup>	25.8	30	145
<b>15OLA30CF</b>	2.115	1.37x10 <sup>6</sup>	1.81x10 <sup>-7</sup>	46.9	50	135
<b>5OLA30CF0.75CNT</b>	0.638	1.37x10 <sup>6</sup>	5.55x10 <sup>-7</sup>	15.3	20	165
<b>10OLA30CF0.75CNT</b>	0.713	1.37x10 <sup>6</sup>	5.05x10 <sup>-7</sup>	16.8	20	145
<b>15OLA30CF0.75CNT</b>	1.278	1.37x10 <sup>6</sup>	3.37x10 <sup>-7</sup>	25.2	30	135

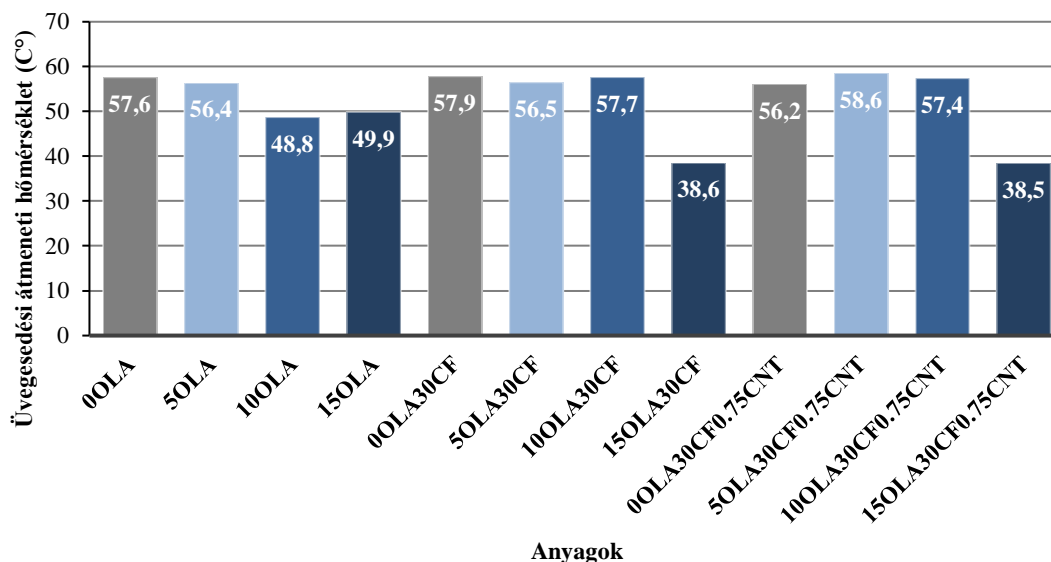
8. táblázat A próbatetek fröccsöntése során alkalmazott számított és valós hűtési idők és az azok számításához szükséges paraméterek.

A fröccsöntési térfogat 40 cm<sup>3</sup>, a fröccsöntési sebesség pedig 40 cm<sup>3</sup>/s volt, ami 1200 bar körüli maximális fröccsöntési nyomást eredményezett. Emellett a paraméterek mellett kisebb buborékok jelentek meg a próbatestben, ezért a fröccsöntési sebesség 60 cm<sup>3</sup>/s-ra lett emelve, ami 1600 bar-ra növelte a maximális nyomást. A paraméter megváltoztatásának hatására homogén szerkezetűek és buborékmentesek lettek a próbatetek.

### 5.3. Differenciális pásztázó kalorimetria

A lágyítószer alkalmazásának a polimerre gyakorolt egyik általános hatása az üveges átmeneti hőmérséklet csökkenése. Mátrixanyagunk esetén ezt pozitív hatásként értelmezzük, ugyanis a  $T_g$  csökkentésével a szívósság növekedését várjuk.

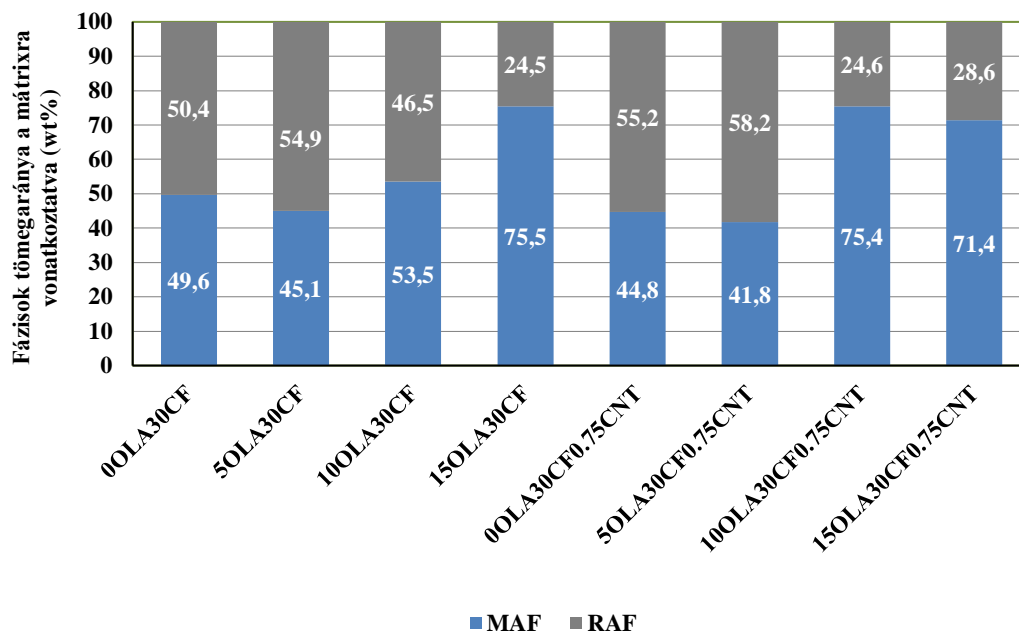
A mintákon végzett DSC vizsgálatok alapján láthatjuk (8. ábra), hogy az erősítetlen PLA kivételével, mind a CF-el erősített kompozitok, mind a CNT-vel erősített hibridkompozitok esetében 5 és 10 wt% OLA tartalom alkalmazása nem okozott jelentős változást az üvegesedési átmeneti hőmérsékletekben. 15 wt% OLA tartalom azonban már minden esetben számottevő csökkenést okozott a  $T_g$ -ben. A leginkább szembetűnő különbség a 15 wt% OLA-t tartalmazó CF-el erősített kompozit, illetve a CNT-vel is erősített hibridkompozit esetében áll fenn. Míg előbbinél az OLA-t nem tartalmazó referencia minta  $T_g$ -je 57.9 °C volt és 38.5 °C-ra csökkent, a hibridkompozitnál hasonló mértékben 56.2 °C-ról 38.5 °C-ra redukálódott. Ez mindkét esetben közel 30%-os  $T_g$  csökkenést jelent, amelyből a szívósság növekedésére tudunk következtetni.



8. ábra A vizsgált minták  $T_g$ -jének összehasonlítása

A modulált DSC mérés eredményei alapján a görbéről leolvasott fajhőnövekmény értékekből a minták mobil- és rideg amorf fázisainak arányát (9. ábra) számítottam a mátrixanyagra vonatkoztatva. Az OLA tartalom növelésével a MAF arányának növekedését várhatjuk. Ennek megfelelően a 10wt% OLA tartalommal rendelkező kompozit és hibridkompozit esetében már a MAF növekedését láthatjuk. Míg az előbbi minta mátrixának

mobil amorf fázis aránya kevésbé számottevő, körülbelül 4%-kal emelkedett, addig a CNT-vel erősített hibridkompozit több, mint 30%-kal növelte a lágyítatlan PLA mobil amorf fázis arányához képest. Ennek oka, hogy valószínűleg a 10% OLA tartalom hatására a nanocső eloszlottsága lényegesen javulhatott és hamarabb ki tudta fejteni feszültség elosztó hatását. 15 wt% OLA tartalom alkalmazása esetén a mikroszálat tartalmazó kompozit MAF aránya már szemmel láthatóan nagyobb, több, mint 25%-os növekedést mutat. Ezzel szemben a hibridkompozitban a lágyítótartalom további növelése nem okozott számottevő változást. Ennek oka az lehet, hogy a PLA molekulaláncok a nanocsövek körül áthurkolódnak, így az OLA tartalom növelése, és ezzel együtt a szabadtérfogat növekedése ellenére a PLA molekulaszegmensek nem lesznek érdemben mozgékonyabbak.

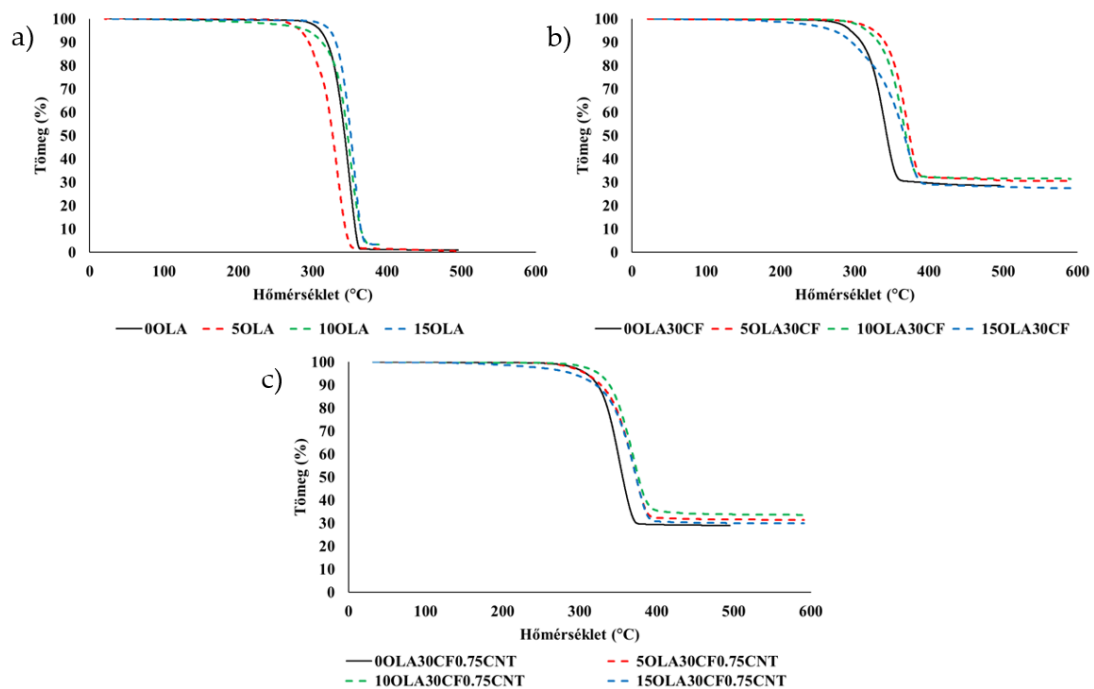


9. ábra A vizsgált kompozitok és hibridkompozitok MAF és RAF arányainak összehasonlítása.

#### 5.4. Termogravimetriás analízis

A minták termikus stabilitásának vizsgálatára, illetve a kívánt arányú erősítőanyag tartalom, illetve annak megfelelő eloszlottságának ellenőrzésére TGA mérést végeztem.

A mérésekből származó görbéken (10. ábra) többnyire minden esetben azt láthatjuk, hogy a lágyítószer alkalmazása és annak koncentrációjának növelése a bomlási görbét a magasabb hőmérsékelt irányába tolta el.



10. ábra A vizsgált erősítetlen (a) PLA, CF-el erősített kompozitok (b) és CNT-vel erősített hibridkompozitok (c) TGA görbéinek összehasonlítása.

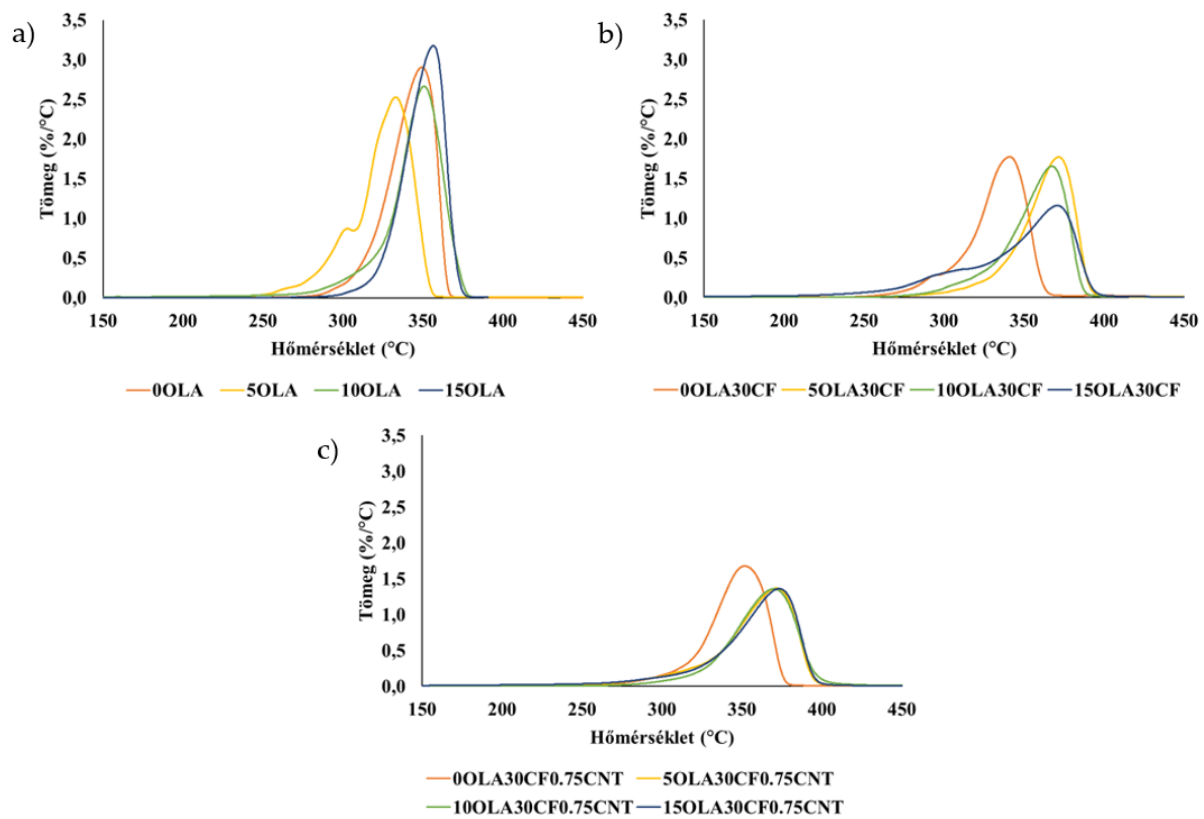
Az erősítetlen mátrixanyag az OLA hozzáadása csökkentette a termikus stabilitást, negatív irányban eltolta a kezdeti bomlási hőmérsékleteket ( $T_5$ ), amely összhangban áll a szakirodalmi adatokkal [15]. Kis OLA tartalom esetén nem láthatunk jelentős változást sem a kezdeti bomlási- sem a  $T_5$  hőmérsékletekben, amely utóbbi azt a hőmérsékletet adja meg, ahol a vizsgált minta eredeti tömege 95%-ára csökkent. 15 wt% OLA tartalom esetén azonban a kompozitoknál és a hibridkompozitoknál akár több, mint 40 °C csökkenést is megfigyelhetünk a kezdeti hőmérsékletek értékében. A megfigyelt  $T_5$  csökkenés azonban nem feltétlenül a PLA bomlásának alacsonyabb hőmérsékletét jelenti, hanem valószínűbb, hogy a lágyítószer bomlásának hatása látható.

Az alábbi táblázat jól mutatja, hogy a bekeverésünk sikeres volt, az erősítő anyag tartalom a 30% adagolási aránynak megfelelően mutatkozott.

Minta	T <sub>5</sub> (°C)	Maradó anyaghányad (%)	T <sub>DTG</sub> (°C)
0OLA	310	1.1	349
5OLA	284	0.9	333
10OLA	293	3.3	351
15OLA	324	3.4	357
0OLA30CF	294	28.8	341
5OLA30CF	326	30.6	372
10OLA30CF	317	31.6	367
15OLA30CF	271	27.8	371
0OLA30CF0.75CNT	308	29.1	352
5OLA30CF0.75CNT	308	31.5	371
10OLA30CF0.75CNT	325	33.7	370
15OLA30CF0.75CNT	290	30.0	373

**11. ábra A TGA mérésből származtatott kezdeti bomlási-, onset és T<sub>5</sub> hőmérsékletek összehasonlítása, valamint a kompozitok és hibridkompozitok erősítőanyag tartalma.**

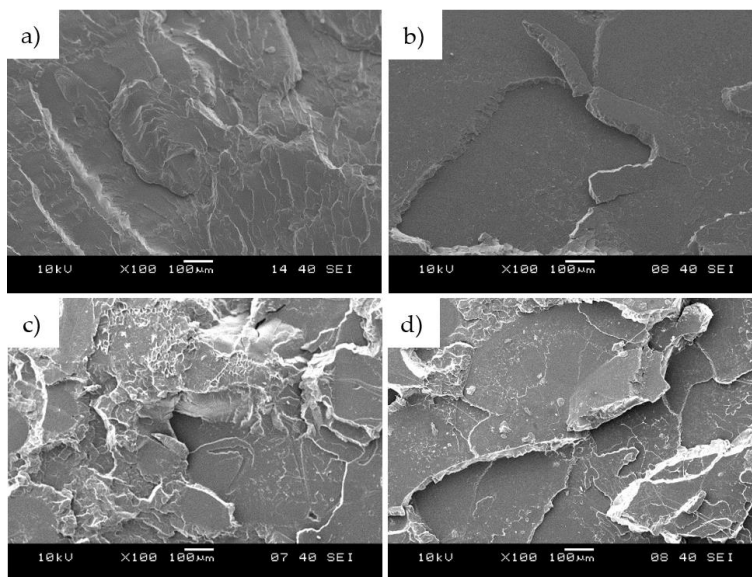
Az OLA tartalom növelésével a minták maximális bomlási sebességénél (azaz a TGA görbe deriváltjának maximumánál) mérhető hőmérséklete (T<sub>DTG</sub>) növekedett a kompozitok és a hibridkompozitok esetén is (11.ábra). Ennek egy lehetséges magyarázata, hogy – ahogyan azt a DSC mérés eredményei is igazolták – az OLA hatására nőtt a mobil amorf arány, így a mozgékonyabb molekulák jelenléte egyenletesebb hőterjedést eredményez az anyagban. Ez összhangban áll a 12. a) és b) ábrán megfigyelhető DTG görbéken, maximális bomlási sebességének az OLA tartalom függvényében való csökkenésével.



12. ábra A vizsgált erősítetlen (a) PLA, CF-el erősített kompozitok (b) és CNT-vel erősített hibridkompozitok (c) DTG görbéinek összehasonlítása.

## 5.5. Pásztázó elektronmikroszkópia

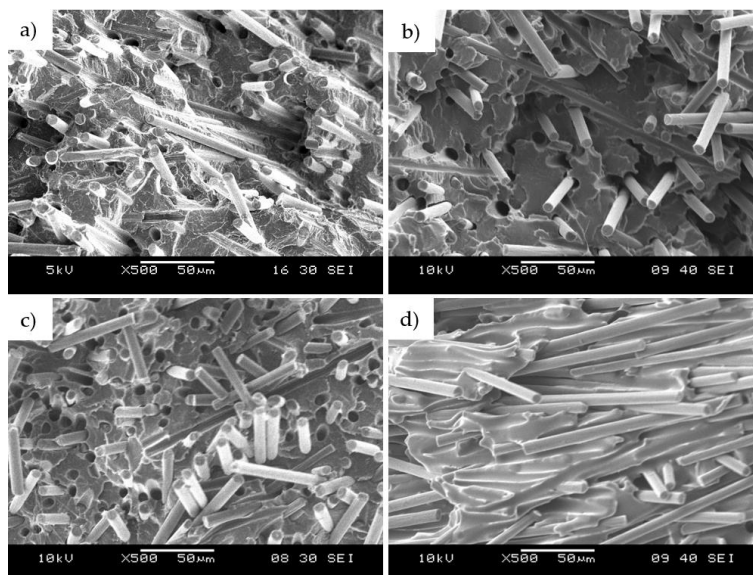
A PLA mátrixanyagban az OLA lágyítószerként viselkedik, így lágyítja az amúgy rideg PLA-t. Ennek következménye, hogy a szakítás során a keletkező töretfelület lényegesen tagoltabb, a repedés útvonala hosszabb, a megnövekedett plasztikus deformációra utal (13. ábra d)).



13. ábra A lágyítatlan PLA (a), valamint az 5 wt% (b), 10 wt% (c), illetve 15 wt% (d) OLA tartalmú minták SEM képei.

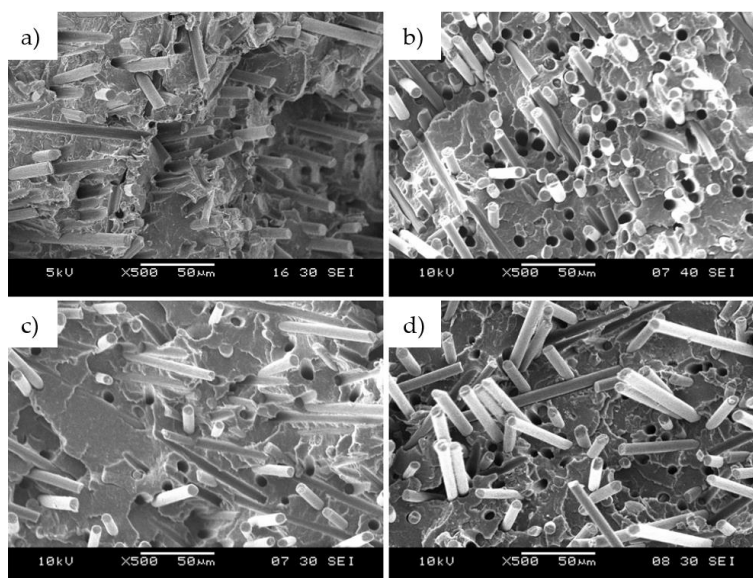
A CF-el erősített kompozit mintákban az OLA koncentráció növekedése a lágyító hatásának köszönhetően magasabb plasztikus deformációt eredményez a szakítás során (14. ábra d)) Ennek kiváló tanúbizonysága az elszakított próbatestek felületén látható száلكihúzóási jelenség mértékének, az OLA tartalommal egyenesen arányos növekedése (14. ábra a) és c)). Ez vagy arra enged következtetni, hogy a mátrixanyagban megnövekedett mobil amorf fázis mellett az OLA a határfázist is lágyítja, vagy pedig arra, hogy az OLA a határfelület közelében dúsul fel, amely legfőképpen magas OLA tartalom esetén állhat fenn.





14. ábra A lágyítatlan kompozit (a), valamint az 5 wt% (b), 10 wt% (c), illetve 15 wt% (d) OLA tartalmú minták SEM képei.

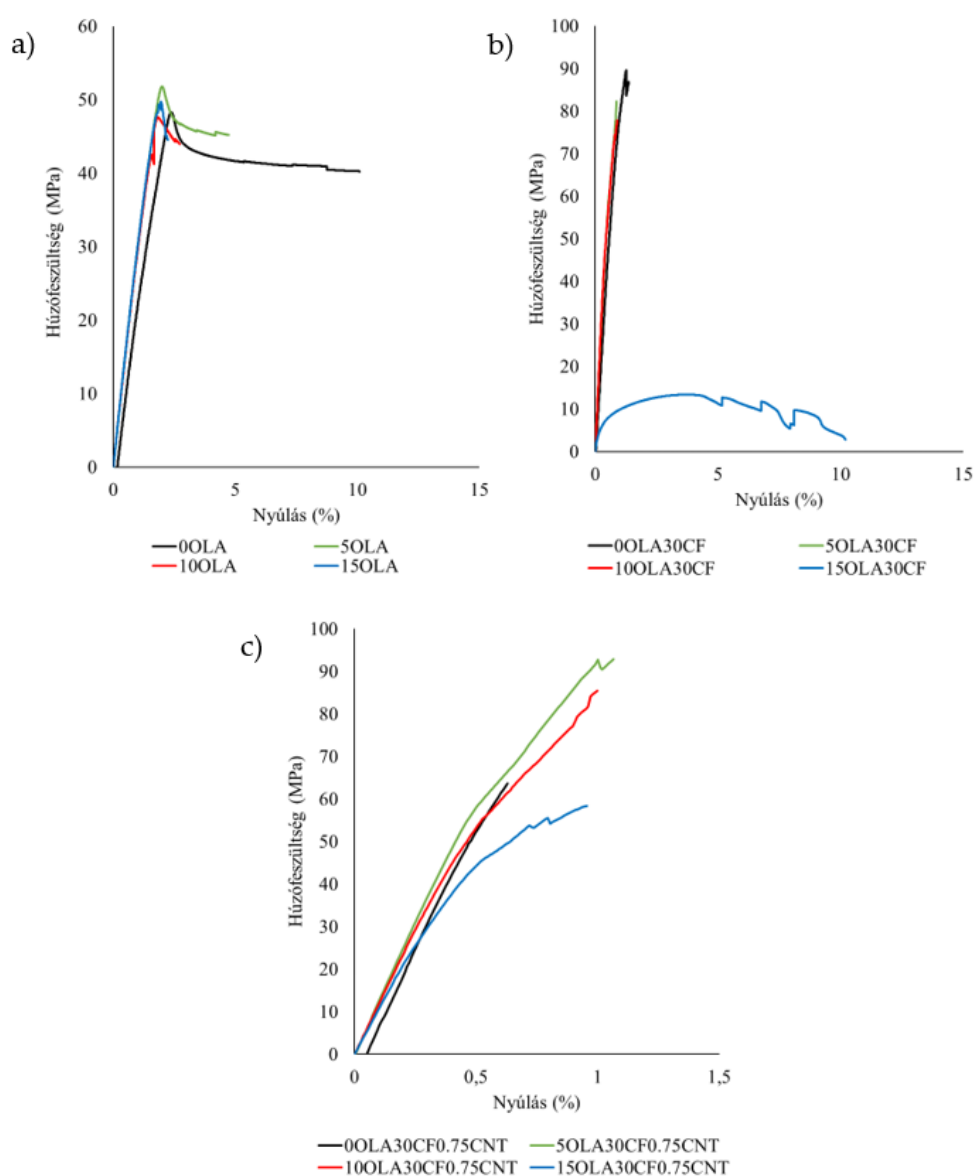
A CNT-t is tartalmazó hibridkompozitok SEM felvételeiről megállapítható, hogy a törési felület nem mutat lényegi eltérést az 5 wt% illetve a 15 wt% OLA tartalom között. Lényegében nagyon hasonló törési felületet láthatunk a háromszoros lágyító tartalom ellenére, amely azt mutathatja, hogy a nanocsövek megfelelően tudják közvetíteni a terhelést a mátrixanyagról a szénuszálakra, még magas OLA tartalom esetén is. Ezt jól mutatja az is, hogy több szálszakadás látható nanocsővel erősített mintákban, illetve a szálon látható mátrix maradványok, amelyek javult szál-mátrix adhézióra engednek következtetni (15. ábra d)).



15. ábra A lágyítatlan hibridkompozit (a), valamint az 5 wt% (b), 10 wt% (c), illetve 15 wt% (d) OLA tartalmú minták SEM képei.

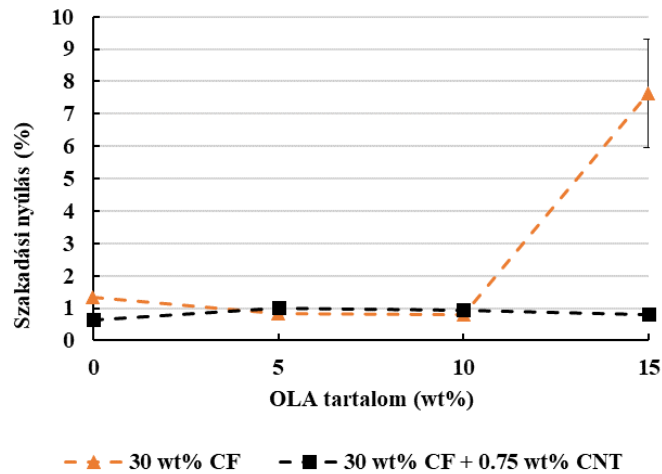
## 5.6. A szakítóvizsgálat eredményei

A törési felületen megfigyelteknek megfelelően, az OLA koncentráció emelésével megnövekedett szakadási nyúlás jól nyomon követhető a szakítógörbéken (17. ábra b) és c)). A 30 wt% CF mellett 5 wt% OLA-t tartalmazó minta szakítási görbéje a maximális feszültségnél élesen letörik, amíg a 15 wt% OLA-t tartalmazó minta szakítási görbéje lényeges plasztikus deformációt, tehát görbe elnyúlását eredményezte a maximális feszültség elérése után. A magasabb OLA koncentráció a mérések bizonytalanságában is növekedést okozott, ahogyan azt az egyes hibridkompozit minták szakítógörbéinek egymáshoz képesti jellegéből is láthatjuk (17. ábra b)).



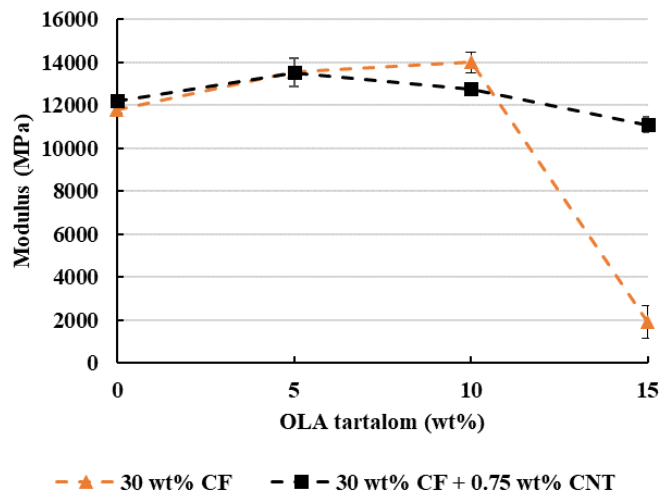
16. ábra Az erősítetlen (a), a 30 wt% CF tartalmú kompozitok (b), 30 wt% CF és 0.75 wt% CNT tartalmú hibridkompozitok (c) átlagolt szakítógörbéi.

A SEM képekkel összhangban (14. ábra a) és d)), a vártaknak megfelelően a szakadási nyúlás jelentősen nőtt 15 wt% OLA tartalom esetén. A törési felületen látható szálak kihúzódsának köszönhetően a szakadási nyúlás lényegesen megnövekedett (16. ábra). A hibridkompozitoknál az OLA hozzáadásával szintén a szakadási nyúlás növekedését láthatjuk a lágúítatlan állapothoz képest, amelyet a SEM képek is alátámasztanak (15. ábra d))



17. ábra A 30 wt% CF-el erősített kompozitok és a 30 wt% CF-el és 0.75 wt% CNT-vel erősített hibridkompozitok szakadási nyúlásának alakulása az OLA tartalom függvényében.

Mind a kompozitoknál, mind a nanocsővel erősített hibridkompozitoknál, nem várt módon a lágúítatlan állapothoz képest a modulusok növekedését láthatjuk. Ezt pozitív hatásként értelmezhetjük, amelynek lehetséges oka a szívósabb mátrixanyag jobb terhelésátadási képessége az erősítősálak felé, amely jelenséget a SEM képek szintén igazolják (15. ábra d)). 15 wt% OLA tartalom hatására azonban a modulus értéke jelentős mértékben csökkent, a lágúítási hatásnak megfelelően (18. ábra).

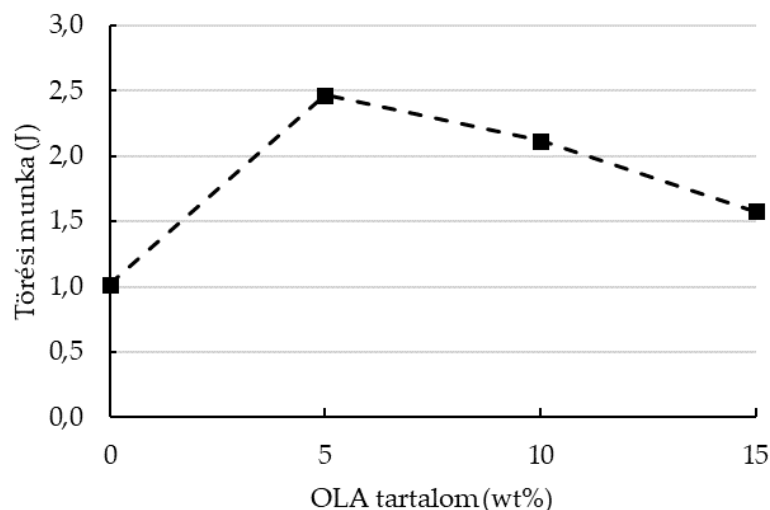


18. ábra A 30 wt% CF-el erősített kompozitok, illetve a 30 wt% CF-el és 0.75 wt% CNT-vel erősített hibridkompozitok modulusának alakulása az OLA tartalom függvényében.

Minta	Húzószilárdság (MPa)	Szakadási nyúlás (%)	Modulus (MPa)
PLA	48.7 ± 0.5	7.4 ± 0.0	2921 ± 47
PLA+5%OLA	52.4 ± 0.4	3.5 ± 0.9	3502 ± 24
PLA+10%OLA	44.2 ± 2.9	2.0 ± 0.9	3473 ± 53
PLA+15%OLA	49.3 ± 1.4	2.1 ± 0.1	3500 ± 24
PLA+30%CF	115.8 ± 2.5	1.3 ± 0.0	11813 ± 173
PLA+5%OLA+30%CF	77.8 ± 4.2	0.8 ± 0.0	13587 ± 190
PLA+10%OLA+30%CF	74.7 ± 3.6	0.8 ± 0.1	14013 ± 479
PLA+15%OLA+30%CF	14.0 ± 2.4	7.6 ± 1.7	1912 ± 756
PLA+30%CF+0,75%CNT	65.0 ± 2.0	0.7 ± 0.0	12197 ± 106
PLA+5%OLA+30%CF+0,75%CNT	92.2 ± 3.0	1.0 ± 0.0	13539 ± 640
PLA+10%OLA+30%CF+0,75%CNT	78.9 ± 4.0	0.9 ± 0.0	12759 ± 185
PLA+15%OLA+30%CF+0,75%CNT	56.9 ± 1.6	0.8 ± 0.1	11104 ± 374

19. ábra A mintákon végzett szakítóvizsgálat eredményei.

A szakítóvizsgálatok során mért erő-hosszváltozás értékek alapján számított törési munka meghatározásával láthatóvá vált (20. ábra), hogy a lágyító hozzáadása a hibridkompozithoz, növelte annak szívósságát. A legnagyobb szívósság növekedést 5 wt% OLA koncentráció eredményezte, amelynél a lágyítatlan anyag körülbelüli 1 J törési munkájához képest, majdnem 2.5 J-ra emelkedett.



20. ábra A CF-el és CNT-vel erősített hibridkompozit minták törési munkájának alakulása az OLA tartalom függvényében.

## 6. ÖSSZEFOGLALÁS

Olyan természetes eredetű és biodegradábilis összetett kompozit rendszereket hoztam létre és vizsgáltam, amelyek megfelelő szívóssággal és szilárdsággal rendelkeznek ezáltal potenciálisan kiválthatnak egyes kőolaj eredetű műszaki műanyagokat.

A gyártástechnológiai paraméterek tervezésével sikeresen állítottam elő a kívánt OLA- és száltartalommal rendelkező vizsgált próbatesteket. Ez utóbbit TGA mérésrel meghatározott maradék anyagmennyiségek igazolták. A feldolgozás beállítása nem igényelt számos utólagos változtatást a számított értékekhez képest.

A OLA lágyítószer hatásának köszönhetően javult a PLA mátrixanyag feldolgozhatósága, nőtt a szakadási nyúlás, valamint növekedett a szívósság, amely szerkezetileg az üvegesedési hőmérséklet csökkenésével párosult. Ezzel egyidejűleg a rideg amorf fázis csökkent és a mobil amorf hányad nőtt.

A szénszál alkalmazása sikeresen nagymértékű növekedést okozott szaktószilárdság tekintetében a hibridkompozitok esetében a nanocső pedig tovább növelte azt. A nanocső alkalmazásának köszönhetően a legnagyobb húzószilárdság növekedés melletti legnagyobb szakadási nyúlás növekedést 5 és 10wt% OLA koncentráció mellett értük el, amely bizonyítja a mátrixanyag és a szénszálak közötti jobb terhelésátadást. Ezen mechanikai tulajdonságokat pedig a töretfelületekről készült SEM képek is alátámasztották, a nagyobb OLA koncentrációval ellátott minták szívós tönkremenetelét láthattuk.

Dolgozatom eredményeiben a célkitűzéseknek eleget tévő, növelt szívósságú kompozitok és hibridkompozitok tükröződnek, amelyek számos továbbfejlesztési lehetőséget, és bizonyos alkalmazásokban környezetbarát alternatívát kínálhatnak más fosszilis eredetű polimerekkel szemben.

## 7. TOVÁBBI MEGOLDÁSRA VÁRÓ FELADATOK

A téma további feldolgozása során magasabb OLA tartalmú kompozitok és hibridkompozitok gyártását és vizsgálatát helyezhetjük kilátásba.

Az elvégzett vizsgálatok lehetővé teszik ezen anyagok modellezhetőségét, azzal kapcsolatot teremtve a kompozitok mikroszerkezete és makroszkopikus mechanikai tulajdonságai között. Ehhez a szálkötegcella-modellt kívánom a későbbiekben alkalmazni, amelyhez további atomerőmikroszkópos és mérésekkel való modulus meghatározására van szükség.

## 8. FELHASZNÁLT FORRÁSOK

- [1] Righetti, M. C.; Cinelli, P.; Mallegni, N.; Massa, C. A.; Aliotta, L.; Lazzeri, A.: Thermal, mechanical, viscoelastic and morphological properties of poly(lactic acid) based biocomposites with potato pulp powder treated with waxes, *Materials* 12 (2019), 980, <http://doi:10.3390/ma12060990>.
- [2] Zhao, Q.; Zhang, K.; Zhu, S.; Xu, H.; Cao, D.; Zhao, L.; Zhang, R.; Yin, W.: Review on the electrical resistance/conductivity of carbon fiber reinforced polymer, *Applied Sciences* 9 (2019), 2390, <http://doi:10.3390/app9112390>.
- [3] Lim, H.; Hoag, S. W.: Plasticizer effects on physical-mechanical properties of solvent cast Soluplus® films, *AAPS PharmSciTech* 14 (2013) 903–910, <http://doi:10.1208/s12249-013-9971-z>.
- [4] Sanyang, M. L.; Sapuan, S. M.; Jawaid, M.; Ishak, M. R.; Sahari, J.: Effect of plasticizer type and concentration on tensile, thermal and barrier properties of biodegradable films based on sugar palm (*Arenga pinnata*) starch, *Polymers*, 7 (2015), 1106–1124, <http://doi:10.3390/polym7061106>.
- [5] Mészáros, L.; Horváth, A.; Vas, L. M.; Petrény, R.: Investigation of the correlations between the microstructure and the tensile properties multi-scale composites with a polylactic acid matrix, reinforced with carbon nanotubes and carbon fibers, with the use of the fiber bundle cell theory, *Composites Science and Technology* 242, (2023), 110154, <http://doi:10.1016/j.compscitech.2023.110154>.
- [6] Castro-Aguirre, E.; Iñiguez-Franco, F.; Samsudin, H.; Fang, X.; Auras, R.: Poly(lactic acid) - Mass production, processing, industrial applications, and end of life, *Advanced Drug Delivery Reviews* 107 (2016), 333–366, <http://doi:10.1016/j.addr.2016.03.010>.
- [7] Ribeiro, C.; Sencadas, V.; Costa, C. M.; Gómez Ribelles, J. L.; Lanceros-Méndez, S.: Tailoring the morphology and crystallinity of poly(L-lactide acid) electrospun membranes, *Science and Technology of Advanced Materials* 12 (2011), 015001 <http://doi:10.1088/1468-6996/12/1/015001>.
- [8] Litauszki, K.; Petrény, R.; Haramia, Z.; Mészáros, L.: Combined effects of plasticizers and D-lactide content on the mechanical and morphological behavior of polylactic acid, *Heliyon* 9 (2023), e14674, <http://doi:10.1016/j.heliyon.2023.e14674>.
- [9] Kijchavengkul, T.; Auras, R.: Compostability of polymers, *Polymer International* 57, (2008), 793–804, <http://doi:10.1002/pi.2420>.
- [10] Trivedi, A. K.; Gupta, M. K.; Singh, H.: PLA based biocomposites for sustainable products: A review, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 6, (2023), 382-395, <http://doi:10.1016/j.aiepr.2023.02.002>.
- [11] Perepelkin, K. E.: Chemistry and technology of chemical fibres: A review, *Fibre Chemistry* 34, (2002), 85-100, <https://doi.org/10.1023/A:1016359925976>

- [12] Maqsood, N.; Rimašauskas, M.: Characterization of carbon fiber reinforced PLA composites manufactured by fused deposition modeling, *Composites Part C: Open Access* 4, (2021), 100112, <http://doi:10.1016/j.jcomc.2021.100112>.
- [13] Petrény, R.; Tóth, C.; Horváth, A.; Mészáros, L.: Development of electrically conductive hybrid composites with a poly(lactic acid) matrix, with enhanced toughness for injection molding, and material extrusion-based additive manufacturing, *Heliyon*, 8 (2022), e10287, <http://doi:10.1016/j.heliyon.2022.e10287>.
- [14] Martin, O.; Ârous, L. A.: Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, *Polymer* 42, (2001), 6209-6219, [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00086-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00086-6)
- [15] Burgos, N.; Martino, V. P.; Jiménez, A.: Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid, *Polymer Degradation and Stability* 98, (2013), 651–658 <http://doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.11.009>.
- [16] Reuvers, N.; Huinink, H.; Adan, O.: Water plasticizes only a small part of the amorphous phase in nylon-6, *Macromolecular Rapid Communications* 34, 949–953 (2013), 949–953, <http://doi:10.1002/marc.201300009>.
- [17] Petrény, R.; Almásy, L.; Mészáros, L.: Investigation of the interphase structure in polyamide 6–matrix, multi-scale composites, *Composites Science and Technology* 225, (2022), 109489 <http://doi:https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109489>.
- [18] Maglic, K. D.; Cezairliyan A.; Peletsky V. E.: *Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods, Recommended Measurement Techniques and Practices* 2, (1992), <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3286-6>
- [19] Johra, H.: Description of the Guarded Hot Plate Method for Thermal Conductivity Measurement with the EP500, *Aalborg* 75, (2019), <https://doi.org/10.54337/aau317020205>
- [20] Liang, J. Z.; Ness, J. N.: The calculation of cooling time in injection moulding, *Journal of Materials Processing Technology* 57, 62-64, (1996), [https://doi.org/10.1016/0924-0136\(95\)02044-6](https://doi.org/10.1016/0924-0136(95)02044-6)