

Fúvással előállított PET palackok kristályos szerkezetének módosítási lehetősége

Possibilities of modifying the crystalline structure of blow-moulded PET bottles

Gerse Péter

ITQ5NU

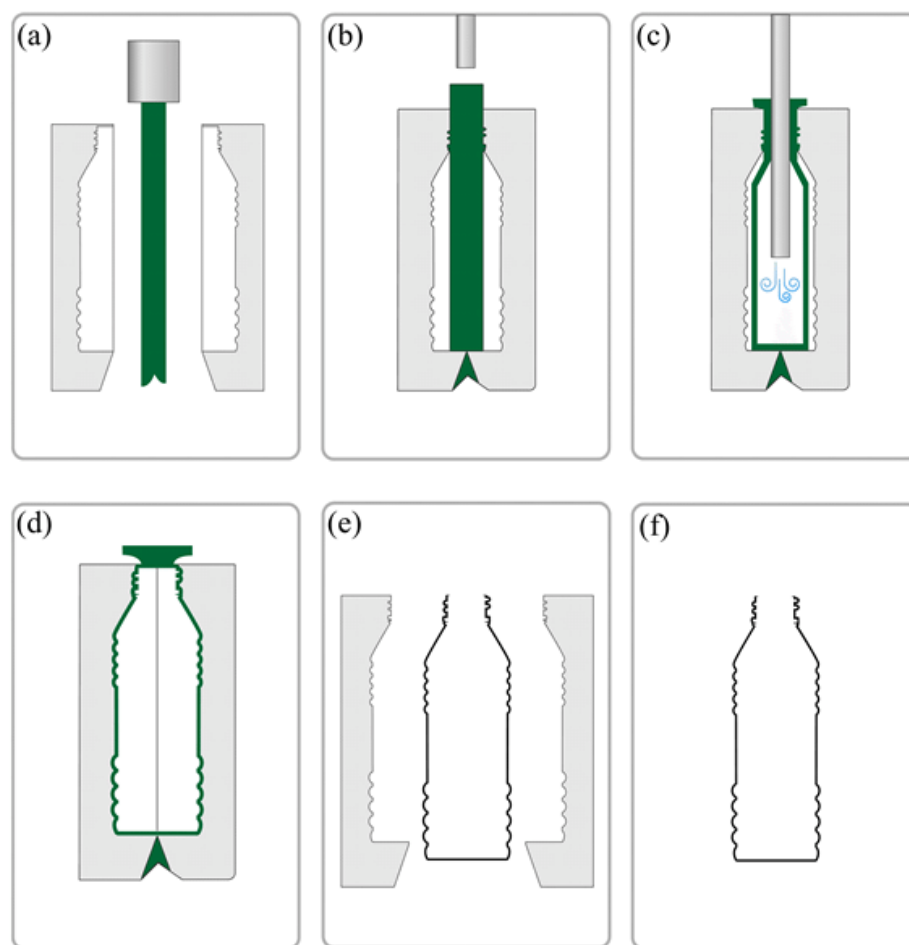
Bata Attila

Tartalom

1.	Bevezetés.....	3
2.	Irodalmi áttekintés	5
2.1.	PET kristályosodási folyamatai.....	5
2.2	PET kristályszerkezetének változása hőkezelés hatására.....	9
2.3	Type IV hidrogéntároló tartály bemutatás	11
2.4	Fröccsfúvás ismertetése.....	13
3.	Kísérleti rész.....	17
3.1	Felhasznált anyagok és berendezések ismertetése.....	17
3.2	Dinamikus Pásztázó Kalorimetria (DSC) ismertetése	21
3.3	Dinamikus Mechanikai Analízis (DMA) ismertetése	22
3.4	Eredmények kiértékelése	23
	3.4.1 DSC vizsgálat eredményei.....	23
	3.4.2 DMA vizsgálat eredményei.....	27
4.	Összefoglalás	32
	<i>Irodalomjegyzék</i>	<i>34</i>

1. Bevezetés

A poli(etilén-tereftalát) (PET) az egyik legszélesebb körben használt polimer, mivel világszerte a negyedik helyet foglalja el a műanyagok gyártásában, és ez a leggyakrabban használt polimer az élelmiszertárolók (különösen víz- és üdítő palackok) és textilszálak előállításában. A PET egy részben kristályos hőre lágyuló polieszter, amelynek üveges átmeneti hőmérséklete (T_g) 74°C , és egyensúlyi olvadáspontja (T_m) 280°C [1]. Lassú kristályosodási kinetikája miatt nagy energiafelhasználást és hosszú időt igényel, hogy félkristályos terméket állítsanak elő belőle, ugyanakkor lehetővé teszi az amorf, átlátszó polimer könnyű előállítását is [2]. A PET széleskörű felhasználási lehetőségei kiváló kémiai stabilitásából, alacsony súlyából, hőállóságából és mechanikai tulajdonságaiból erednek, amikor félkristályos szerkezetű, emellett viszonylag alacsony költségű és könnyen újrahasznosítható.



1. ábra: A PET palack fújásának folyamata előformából [3]

A PET-et gyakran környezetbarát poliészterként említik, annak ellenére, hogy normál körülmények között nem lebomló. Ennek oka, hogy bioalapú monomerekből is előállítható, továbbá gazdaságosan megvalósítható technológiákat fejlesztettek ki a fogyasztás utáni PET hulladék újrahasznosítására, mint alternatív megoldás a hagyományos hulladéklerakás helyett. Ezek az eljárások primer (újraextrudálás), szekunder (mechanikai), tercier (kémiai) és kvarter (energia-visszanyerési) újrahasznosítást foglalnak magukban. A magas olvadáspontja révén a részlegesen kristályos PET megőrzi kívánatos mechanikai tulajdonságait magas hőmérsékleten, egészen 175 °C-ig, ami közel van a kristályolvadás kezdetéhez [2], [4].

A dolgozat célja fűvott PET termékek kristályosodási folyamatainak és ezek mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatásának vizsgálata. Az első kísérletek alapján a fűvott PET palackok amorfnak tűnő oldalfalai magas kristályos részhányadot mutattak, s ezt hőkezeléssel még tovább sikerült növelni. Ezt figyelembe véve, vizsgáltam a fűvás során fellépő orientáció és az üvegesedési hőmérséklet (T_g) feletti hőkezelés hatását a kristályszerkezetre. Előkísérleteim során egy fűvógéppel előformából PET palackokat fűjtam két különböző szerszámhőmérsékleten (T_g -közeli és T_g feletti tartományban). A kész PET palackok és előformáikat differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC) vizsgáltam, hogy meghatározzam a szerszámhőmérséklet, tartózkodási idő és orientáció kristályosodási kinetikára gyakorolt hatását. A kalometriai vizsgálatok mellett dinamikus mechanikai analízissel (DMA) elemeztem a minták struktúr viszkoelasztikus viselkedését. Hosszú távú célom egy olyan paramétersorozat kidolgozása, amely növeli a PET palackok mechanikai tulajdonságait és permeabilitását. Az eredményeket a hidrogéntárolás területén szeretnénk hasznosítani (különösen a type IV és type V típusú tartályok esetében), illetve lehetőség szerint a saját tartályfűvási technológia optimalizálásában is alkalmazni a kísérletek tapasztalatait.

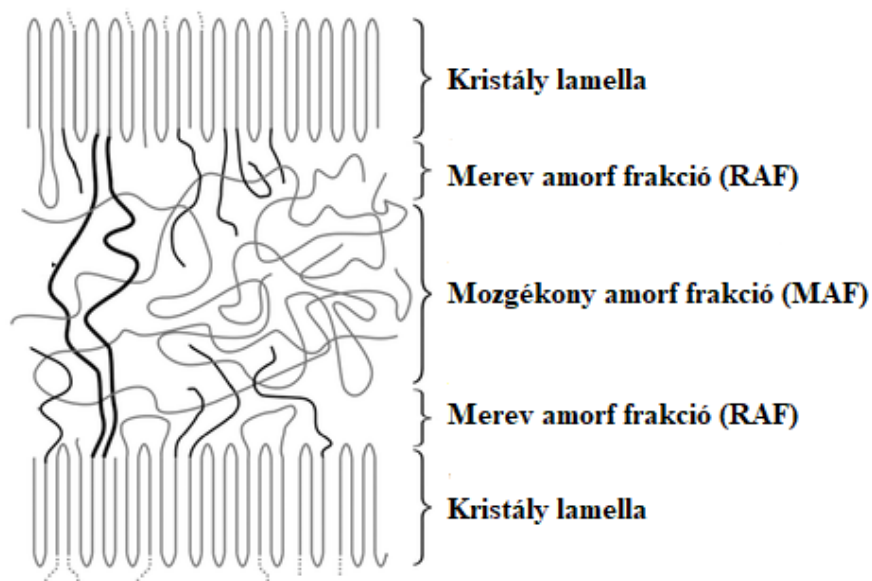
2. Irodalmi áttekintés

2.1. PET kristályosodási folyamatai

A PET-ben különböző mikrostruktúrák alakíthatók ki a kristályosodási feltételek változtatásával. A kristályméret és alak, térfogati arány, orientáció és tökéletesség mind módosítható a kristályosítási folyamat szabályozásával. A kristályosítási folyamat és a mikrostruktúra kialakulásának vizsgálata érdekes és mélyebb betekintést nyújt a folyamatparaméterek PET végtermékre gyakorolt hatásába [5].

A polimerek kristályosodása és így a PET kristályosodása is általában háromszakaszos folyamatban zajlik: elsődleges nukleációval kezdődik, amit kristálynövekedés és másodlagos kristályosodás/kristálytökéletesedés követ [5]. Az elsődleges nukleáció során kristálymagok képződnek. Ez megtörténhet a láncszegmensek statisztikai fluktuációja révén az olvadékból (homogén nukleáció) vagy elősegíthetik a polimerben eloszló heterogenitások (heterogén nukleáció). Az utóbbi mechanizmus jellemzően érvényesül az olvadékfeldolgozás során, amikor a heterogén nukleáció szennyeződések felületén, üregeiben vagy repedéseiben indul meg. Ezen kristálymagokon kristályos lamellák nőnek, amelyek háromdimenziós szuprastruktúrákat, leggyakrabban gömbszemcséket (szeruliteket) alkotnak, ahogy azt gyakran megfigyelték PET esetében [6]. A másodlagos kristályosodás és a kristálytökéletesedés a szerulitek ütközése után, de azok növekedése közben is előfordulhat. A másodlagos kristályosodás során kristálynövekedés korlátozott geometriai területeken zajlik, ami topológiai korlátozásokat eredményez, és ennek következtében nagyobb százalékban immobilizálódnak láncszegmensek a kristályfelületek közelében [7].

A polimerek kristályosodása gyakran az amorf láncok egy részleges üvegesedésével jár együtt. A részben kristályos polimerek háromfázisú szerkezettel rendelkeznek: egy kristályfrakcióval és két amorf frakcióval. Az egyik amorf fázis a mozgékony amorf frakció (MAF), amely a láncszegmensekből áll, amelyek a T_g -nél (üvegesedési hőmérséklet) mobilizálódnak, míg a másik amorf nanofázis, az úgynevezett merev amorf frakció (RAF), azokat a láncszegmenseket tartalmazza, amelyek a kristálylamellákhoz kapcsolódnak.



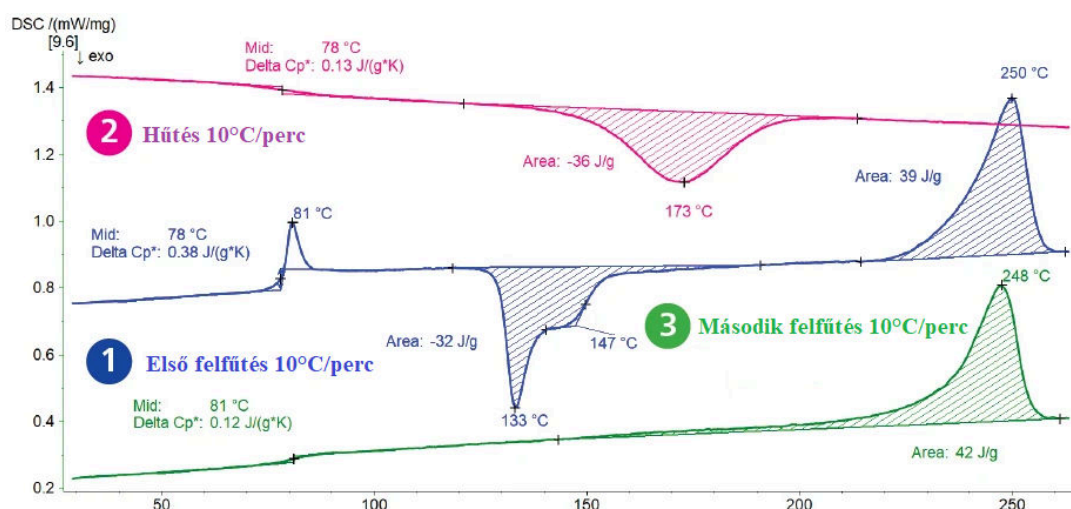
2. ábra: a PET háromfázisú szerkezete [8]

A kristályok által kifejtett korlátozások csökkentik a közeli, amorf láncszegmensek mozgékonyosságát, amelyek a merev amorf frakciót alkotják, így a RAF mobilitása kisebb, mint a MAF-é, és magasabb hőmérsékleten válik üvegesből folyékonnyá, mint a MAF T_g-je. A RAF a kristályok alaplapjainál képződik, mennyiségét általában kalorimetriával határozzák meg, a mozgékony amorf frakció és a kristályosság mérésével. A RAF alapvető szerepet játszik a félkristályos polimerek tulajdonságainak meghatározásában. Hatással van például a PET gázzáró képességére, melyhez a szakirodalomban elérhető oxigén áteresztőképességének és oldékonysági együtthatóinak kvantitatív adatai, amelyek a MAF-ban nagyobbak, mint a RAF-ban. A RAF jelentősen befolyásolja továbbá a PET mechanikai tulajdonságait és újrahasznosítási folyamatát is, ahol a láncszegmensek hőbomlása a MAF érzékenységének köszönhetően csökkenti a molekulatömeget. A rövidebb amorf láncok könnyebben kristályosodnak, ami növeli a kristályos és a merev amorf frakciókat [9].

A merev amorf frakció képződése a polimerek kristályosodásában jelentős szerepet játszik, és különböző vizsgálatok történtek a RAF üvegesedésének és a PET kristályosodásának kölcsönhatásáról [10]. A RAF képződésének kinetikáját PET esetén olvadáktól való hűtés közben figyelték meg. A PET háromfázisú szerkezetének fejlődése folytonos hűtés során, 2 K/perc sebességgel, világosan megmutatja a RAF üvegesedésének és a kristályosodásnak az összefüggését: a kristályosodás az olvadáktól való hűtés során 227 °C-on kezdődik, a kristályok jelentős növekedésével 170–180 °C-ig, majd további kristályosság növekedéssel folytatódik a hőmérséklet csökkenésével. A merev amorf

struktúra üvegesedése 175 °C körül kezdődik, és a kristályosodás befejezése után, szobahőmérsékletre való hűtés közben zárul le [11].

A merev amorf frakció üvegesedése kulcsszerepet játszik a PET hűtés közbeni kettős kristályosodási exoterm viselkedésében, amely más polimerekben, például a polibutilén-tereftalátban vagy a poli(3-hidroxibutirátban) is megfigyelhető. Az üvegesedésből eredő kristályosodási profil általában egy vállként vagy kettős exoterm csúcs formájában jelenik meg a differenciális pásztázó kalorimetriai (DSC) görbéken.



3. ábra: Kettős exoterm csúcs a PET DSC görbéjén [12]

A PET kristályainak kezdeti növekedését a RAF üvegesedése kíséri, ami akadályozza a láncok rendeződését, ezzel késleltetve a kristályosodást. Az emelkedő hőmérséklet a merev amorf szegmensek devitrifikációját eredményezi, ami megkönnyíti a láncrendeződést [13].

A PET üvegesedett RAF mennyisége a kristályosság és a hőkezelési előzmények függvénye, amelyek közt nem lineáris függvénykapcsolat van. Ez jól látható egy olyan PET esetén, amelyet különböző időtartamú hideg-kristályosítási eljárásoknak vetettek alá, és ahol a RAF mennyisége csúcsot ér el egy bizonyos kristályossági foknál, majd magasabb értékeknél csökken. A specifikus RAF értéke, amely a kristályosság egységére vonatkoztatott RAF mennyiséget jelzi, a kristályosodás kezdetén a legnagyobb, majd fokozatosan csökken. A PET olvadékból széles túlhűlési tartományban kristályosítható vagy gyors hűtéssel amorf állapotba hozható, majd üvegesedési hőmérséklet feletti hőkezeléssel kristályosság és sűrűség alakítható ki [14], [15]. A PET kristályosodásának sajátosságait befolyásolja az, hogy ezt a poliésztert polikondenzációs eljárással állítják elő, valamint a katalizátormaradványok és melléktermékek hatásai is fontosak [16], [17].

Számos kísérleti és elméleti tanulmány foglalkozott a poli(etilén-tereftalát) (PET) és más flexibilis láncú polimerek húzás által indukált kristályosodásával (Strain induced crystallization-SIC) [8;14-18]. Ezek többsége az orientált, amorf anyag hőkezeléssel történő kristályosításával vagy az orientált olvadék túlhűtéssel történő kristályosításával foglalkozott. Araujo és munkatársai elemezték azokat a konformációs változásokat, amelyek polilén-furanoát (PEF) nyugalmi kristályosodása, valamint oldószer által kiváltott kristályosodás során figyelhetők meg. Az etilén-glikol konformációjának változása (gauche-ról transzra, ahogy a PET esetében is), valamint a furan gyűrű jelenléte a PEF-ben lehetővé teszi egy lehetséges váltást anti és szin konformációk között [23]. Egy nemrégiben benyújtott tanulmány összehasonlította a nyújtott PEF és PET konformációit a nyugalmi kristályosodás során előállt konformációkkal. Kimutatták, hogy a feszültség által kiváltott kristályosodás korlátozottabb csoportokat eredményez, mint a statikus kristályosodás, amit a láncok kinyúlásával és tömörödési hatásokkal magyaráztak [24].

Kevesebb figyelem irányult a kristályosság indukciójára nagy húzófeszültségek alkalmazásával, amelyek a lágyulási hőmérséklet felett történnek. Ez a fajta deformáció nagy orientációt kiváltó feszültségeket generál a kristályosodás során, és ez a fő folyamata annak, ahogyan a félkristályos PET szálak és filmek képződnek. A 80-105 °C közötti hőmérsékleti tartományban, amely a lágyulási hőmérséklet (T_g) felett, de azon hőmérséklet alatt van, ahol a hő által indukált kristályosodás jelentőssé válik az amorf PET esetében, az amorf polimer viszkoelasztikus tulajdonságai nagymértékben függenek a húzási sebességtől (strain rate) és a hőmérséklettől (T). Ilyenkor az anyag üvegszerűen viselkedik alacsony hőmérsékleten és magas húzási sebességnél, míg gumi-szerűen áramlik magas hőmérsékleten és alacsony húzási sebességnél. A viszkoelasztikus tulajdonságok, amelyek az adott hőmérséklet és húzási sebesség kombinációjával kapcsolódnak, befolyásolják a kristályosság indukcióját és fejlődését a húzás során. Emiliér kutatásában a PET kristályszerkezetének alakulását vizsgálta egytengelyű nyújtás során. Megfigyelte, hogy a PET-ben fordul elő, ha a megfelelő alakváltozási és hőmérséklet feltételeket alkalmazzák. A méréseket különböző húzásértékig vizsgálták, valamint megkülönböztettek megszakított, valamint feszültségrelaxált mintákat. Több DMA vizsgálatot is végeztek, egyrészt elővizsgálatokat mely alapján meghatározták a minták T_g hőmérsékletét, ami alapja volt a húzóvizsgálatok paramétereinek, másodsorban a húzás utáni vizsgálatokból megállapították a T_g hőmérséklet növekedését a húzó igénybevétel hatására (egészen 113°C-ig) [19]. Ugyan ezeket a tulajdonságokat vizsgálták négy különböző hőmérsékleten vizsgálták: 90 °C, 100 °C, 110 °C és 120 °C, szinkrotron

röntgenszórási technikákkal. A nyújtás körülbelül 5%-os kristályosodást váltott ki, ami az orientált amorf fázisból növekedett ki. A kristályosodás előtt a PEF-láncok először orientálódtak, és 0,3-as orientációs fokot értek el, majd kristályok növekedtek, amelyek orientációs foka jóval magasabb, körülbelül 0,9 volt. A nyújtás által kiváltott kristályok fibrilláris morfológiájúak voltak, amit széles szögű röntgenszórással (Wide Angle X-ray Scattering, WAXS) mutattak ki. A deformáció miatti keményedés minden hőmérsékleten bekövetkezett, közvetlenül a kristályosodás megindulása után. Ezt követően a kristályos fázis orientációs foka gyorsan elérte a maximális értéket, míg az amorf fázis orientációs foka lassan nőtt egészen addig, amíg a minta tönkre nem ment. Mind a kritikus, mind a végső húzófeszültség hőmérsékletfüggő volt, és összefüggött az amorf fázis orientálódási képességével. Alacsonyabb hőmérsékleteken magasabb feszültségeket tapasztaltak, ahol az amorf fázis nagyobb mértékű orientációt érhetett el [25].

Annak ellenére, hogy a SIC jelenséget a fent említetteken túlmenően is részletesen vizsgálták, a fűvás során bekövetkező nyújtás hatására történő kristályosodásról nem vizsgálták így ebben a tanulmányban vizsgálom, hogy hogyan változnak az előforma kristályossági tulajdonságai a fűvás hatására

2.2 PET kristályszerkezetének változása hőkezelés hatására

Számos tanulmány módosította a polimer hőkezelési folyamatait, hogy szabályozzák a polimer mechanikai tulajdonságait [26], [27] de mindezt PET esetében kevés cikkben elemezték. A részlegesen kristályos polimerek kristályos tulajdonságai általában jelentős hatással vannak a mechanikai tulajdonságokra. Különböző hőkezelési eljárásokkal befolyásolhatjuk a polimer kristályos szerkezetét, amivel kihatással lehetünk és közvetetten szabályozhatjuk a mechanikai tulajdonságokat. Megnövelhetjük a szívósságot, az ütésállóságot és a húzási modulust. A jelenlegi kutatások főként PS-re és PVC-re koncentrálnak, vagy PA anyagok esetében vizsgálják ezeket a lehetőségeket [28], [29].

Dan Andrei [22] és társai akik egy PA12-alapú félkristályos hőre lágyuló polimer viszkoelasztikus tulajdonságait vizsgálták különböző nyúlási sebességek és hőmérsékletek mellett. A hőmérsékletfüggést hideg és meleg környezetben is tanulmányozták, -25 °C és 50 °C között. Jelentős eltérések figyelhetők meg a szakítószilárdságban: a Young-modulusz 410%-kal nőtt (500 MPa 50 °C-on, 2550 MPa -25 °C-on), a szakítószilárdság pedig 185%-kal (20 MPa 50 °C-on, 57 MPa -25 °C-on). A nyúlási sebesség hatását $0,00028 \text{ s}^{-1}$ és $9,4 \text{ s}^{-1}$

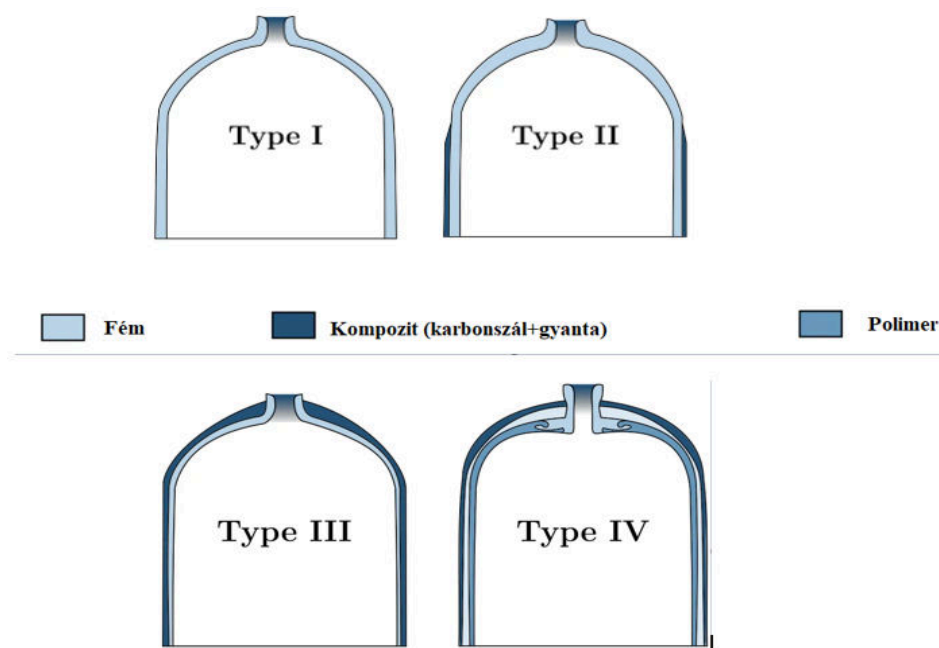
(átlagértékek) között vizsgálták, és kisebb eltéréseket találtak a szakítószilárdságban: a Young-modulusz 64%-kal nőtt (850 MPa 0,00028 s⁻¹-nál, 1400 MPa 9,4 s⁻¹-nál), a szakítószilárdság pedig 33%-kal (30 MPa 0,00028 s⁻¹-nál, 40 MPa 9,4 s⁻¹-nál). Az anyag egy telítési feszültség-nyúlás választ mutat körülbelül 2,8 s⁻¹ deformációs sebesség felett. A begyűjtött adatokat egy hőmérséklet- és sebességfüggő elasztoplasztikus anyagmodell tervezéséhez használták fel az Abaqus szoftverben. Az anyagmodell bemeneti paraméterei a hőmérsékletfüggő Hooke-féle rugalmasság, a Poisson-hatás, valamint a hőmérséklet- és sebességfüggő izotróp keményedést tartalmazó plaszticitás voltak, pontos eredményeket jósolva minden vizsgálati körülményre. Humbert [30], egy kompozit modell alapú leírást javasolt. A kompozit modell bevezeti a kristályos lamellák alakarány paramétereit a modulusz előrejelzéséhez elasztikus összeomlás és a plasztikus deformáció leírására, az egyes cellák geometriai tulajdonságai és a relatív sűrűségek alapján, viszont ezekben minimális eredmény szerepel a PET anyagról.

Abban a tanulmányban ahol a PET esetében vizsgálják a hőkezelési lehetőségeket ScCO₂ extrudációs habosítási technológiát alkalmaztak közepes tágulási arányú PET habok előállítására, és ezeket a habokat különböző izotermikus hőmérsékleten kezelték tovább az utófeldolgozás során. Magasabb izotermikus hőmérsékleten, különösen a T_g felett, a PET-hab kristályossága nagymértékben megnőtt. Konkrétan a PET-150 kristályossága közel 50%-kal nőtt a PET-10-hez képest. A kristályosság javulása a magasabb hőmérsékleten történő lassú kristályosodással. Meghatározták a különböző habosított minták kristályméret-paramétereit, amelyek alapvetően az izoterm hőmérséklet emelkedésével növekedtek. A kristályosság javulása javította a PET-hab szakító mechanikai tulajdonságait, ami a kristályos fázis nagy merevségéből ered, amely erőteljes ellenállást biztosít a deformációval szemben. A kristály alaki arányok azonban nem mutattak hatékony korrelációt a szakító modulussal [1].

Mivel az a néhány tanulmány [26], [31] amelyben a hőkezelés kristályossági fok, és ez által a mechanikai tulajdonságok módosítási lehetőségeit taglalja nem tesz említést a PET-ből fűvással előállított termékek hőkezelési lehetőségeiről, ezért ebben a tanulmányban a fűvószerszám hőmérsékletének változtatásával igyekszem a palackok kristályossági tulajdonságai befolyásolni.

2.3 Type IV hidrogéntároló tartály bemutatás

Az elmúlt évtizedekben a type IV hidrogéntartályok egyre elterjedtebbek, például sűrített földgázos járművek, hidrogén üzemanyagcellás járművek, légzőkészülékek (SCBA), drónok és más alkalmazások számára [32]. Hidrogén okozta ridegedés léphet fel, amikor a II. és III. típusú hidrogéntároló hengerek fém bélésanyagai nagy nyomású hidrogénnel érintkeznek. A hidrogénatomok áthatolnak a fém anyagába, és hidrogénmolekulákká egyesülnek. Amikor a fém bélésben a hidrogén részleges koncentrációja telítődik, a fém bélés mechanikai tulajdonságai és plaszticitása csökken, ami repedések kialakulásához vagy késleltetett töréshez vezethet. Ezzel szemben a type IV típusú hidrogéntároló hengerek polimer anyagokat használnak a magas hidrogéntárolási sűrűség eléréséhez. Az amerikai Sandia National Laboratory kutatásai kimutatták, hogy a polimerek nem szenvednek hidrogén okozta ridegedéstől, mint a fémek a nagy nyomású hidrogén környezetben. Ennek oka, hogy a polimerek által elnyelt hidrogén kétatomos molekulák formájában létezik, és nem különül el, ellentétben a fémekkel.



4. ábra: Type I – Type IV tartályok összehasonlítása [33] alapján

Mivel type IV típusú hengerek teste polimer anyagokból és szén-szálakból áll, számos előnyt kínál, mint például ezek a legkönnyebb hengerek a többi típushoz képest, nincs korróziós károsodás kockázata, és a belső bélés feldolgozási ideje viszonylag rövid [34]. Ennek ellenére fokozott figyelmet igényel, amikor a tartályt sűrített gázzal töltik fel. Például a műanyag anyagon keresztüli lassú hőelvezetés miatt a gyors gáztöltés egy pseudo-

adabati kompressziós folyamatot eredményez, amely éles gáz hőmérséklet-emelkedéshez vezet a henger belsejében. Ennek eredményeként a tartály polimer bélése, amely közvetlen kapcsolatban áll a forró gázzal, túlmelegedés és ezt követő visszafordíthatatlan károsodás kockázatának van kitéve. Ez különösen a hidrogén alkalmazások esetében jelent aggrályt, mivel egy üzemanyagtartályt 3–5 percen belül 70 MPa nyomásig töltenek fel hidrogénnel. A legutóbbi kísérletekben a szerzők kimutatták, hogy a belső gáz hőmérséklete akár 130 °C-ra is emelkedhet a gyors töltés során [32].

A hagyományos bélésanyagok a hidrogéntartályoknál poliamidok (PA6 vagy PA11), míg a földgázhengerekhez nagy sűrűségű polietilént (HDPE) használnak. Bár a PET és a PA6 sűrűsége 1,38 g/cm³ és 1,14 g/cm³, a PET feldolgozása viszonylag egyszerűbb, mint más anyagoké, így vékonyabb és könnyebb bélés érhető el PET-tel. Azonban nincs gyakorlati módszer a henger belső gáz hőmérsékletének figyelésére, bár a hőmérséklet-emelkedés nemcsak a nyomás növekedésétől, hanem az átlagos nyomás-emelkedési sebességtől (APRR) és a henger kialakításától is függ, azaz kapacitás, oldalarány, falvastagságok stb. Érdemes megjegyezni azonban, hogy a IV. típusú hengerekben gyakran használt bélésanyagok, mint a nagy sűrűségű polietilén (HDPE) és a poliamidok (PA), félkristályos termoplasztikus anyagok. A hidrogénmolekulák lassan áthatolnak az amorf zónákon a polimerek molekuláris szerkezetében. Az ilyen polimerekben a gázmolekulák szállítása oldódás–diffúzió mechanizmuson keresztül történik. Ezek a hidrogén áthatolási mechanizmusok közötti különbségek kiemelik a fém és polimer anyagok eltérő viselkedését hidrogénben gazdag környezetben. Azonban a hidrogén átszivárgása elkerülhetetlen a polimer bélésben. Ezért szükséges és kihívást jelent a bélés anyagainak hidrogén áteresztőképességének csökkentése, valamint a hidrogén permeabilitási sebességének pontos mérése. Az injektálással készült hegesztett bélésen előfordulhatnak ráncok, gyűrődések és gázüregek a hegesztés közelében, amelyek befolyásolhatják a hidrogén áteresztőképességet a bélés hegesztési varratánál. Az injektált béléseken jelentkező ilyen hibák miatt szükséges tanulmányozni a hegesztési varrat teljesítményét, hogy a hidrogén átszivárgási teszt a leggyengébb hidrogén áteresztőképességű területet is figyelembe vegye.

Emiatt több kutatás is a különböző polimer liner anyagok permabilitás vizsgálataival foglalkozik így Sun Y [34] aki PA6 és LIC/PA6 fizikai és kémiai tulajdonságait vizsgálta, különös tekintettel az anyagok hidrogénzáró képességére. Az eredmények azt mutatták, hogy a LIC/PA6 magasabb hőmérsékleten, gyorsabb kristályosodási sebességgel kristályosodhat. A LIC/PA6 folyásindexe magasabb, feldolgozhatósága jobb volt, mint a

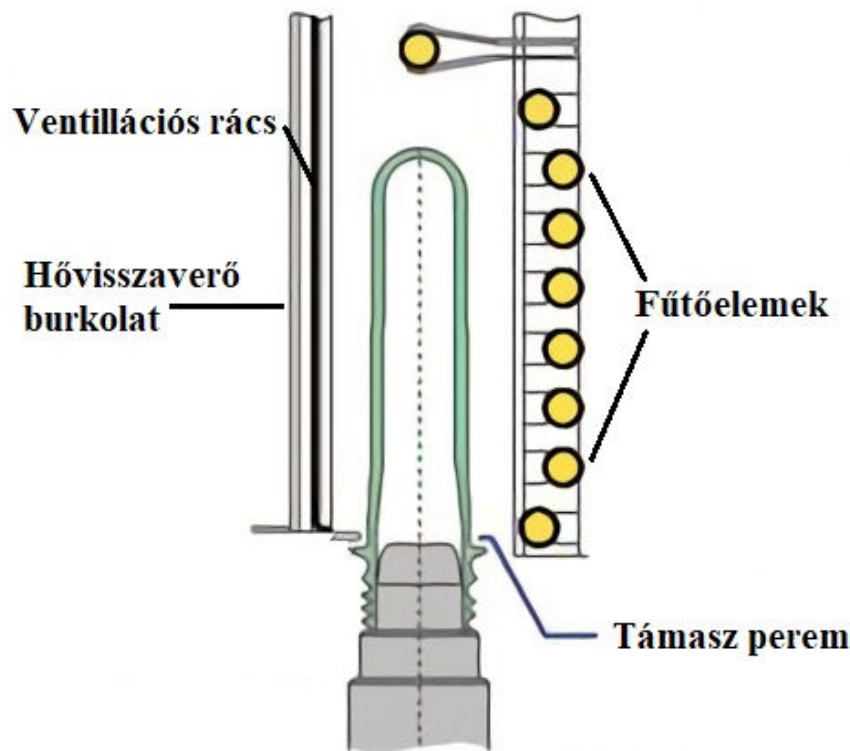
PA6-é. A LIC/PA6 szakítószilárdsága, hajlítószilárdsága és hajlítási modulusza rendre 36%-kal, 17%-kal és 12%-kal növekedett a PA6-hoz képest, miközben a LIC/PA6 alacsony hőmérsékleten is merevebb lett. A LIC/PA6 hidrogénzáró tulajdonsága 3–5-szörösére nőtt a PA6-hoz képest, ami azt jelzi, hogy a LIC/PA6 alkalmas lehet hidrogéntároló tartály bélésanyagként. Továbbá elemezték a hidrogén permeabilitást befolyásoló tényezőket (hőmérséklet, nyomás, anyagtulajdonságok). Ez a tanulmány azonban csak a PA6 első hidrogén permeabilitási tesztjét végezte el, és nem vizsgálta a gázciklusok hatását a hidrogénpermeabilitásra és az anyag egyéb tulajdonságaira (pl. mechanikai tulajdonságok). Emellett megállapította, hogy a fröccsöntési folyamat paraméterei is jelentős hatással voltak az anyag tulajdonságaira és az eredményekre. Ezek további kutatást igényelnek a jövőben [34].

Vagy Sung [32] aki munkájában kétféle, 6,8 literes, könnyű hidrogéntárolásra szolgáló kompozit palackot 6 töltés-leengedés-töltés ciklusnak vetettek alá sűrített hidrogéngázzal. Az egyik palack egy 6,8 literes, 4-es típusú, PET-béléssel ellátott palack (TEST), amelyet a tanulmányhoz fejlesztettek ki, a másik pedig egy 6,8 literes, 3-as típusú palack (RIVAL). A vizsgálat során mérték és rögzítették a nyomást, a hőmérsékletet és a felületi elmozdulásokat. Az elemzett vizsgálati eredmények alapján a következő következtetéseket vonták le: A 0,6 mm vastagságú PET-bélés elegendő a hidrogéngáz szivárgásának megakadályozásához hidrogén hőmérséklete nem emelkedik 65 °C-nál magasabbra (jóval kevesebb, mint a 85 °C-os határérték), így várhatóan nem következik be termikus károsodás. Továbbá a PET-bélés vastagsága lehetővé teszi, hogy a IV. típusú henger vastagabb CFRP-réteget kapjon, és így a TEST kevésbé deformálódik a RIVAL-hoz képest. Tekintettel az eredményekre megállapították, hogy a PET használható a hidrogéntárolásra szolgáló 6,8 literes 4. típusú palack béléseként [32].

2.4 Fröccsfúvás ismertetése

A PET-palackokat általában egyfokozatú vagy kétfokozatú ISBM gépekkel állítják elő. A folyamat egy cső alakú „előforma” fröccsöntésével kezdődik. Az előformát tengelyirányban egy nyújtórúd nyújtja meg, míg radiálisan nyomás alatt lévő levegő formálja, amíg fel nem veszi a palackforma alakját. A fúvási szakaszban előfúvást alkalmaznak, hogy megakadályozzák a nyújtórúd érintkezését az előforma belsőjével, ami hibákat okozhat a palackban. Amikor a rúd eléri a palack alját, magas fúvási nyomást

alkalmaznak, hogy kialakítsák a palackforma aprólékos részleteit, és javítsák a hűtési hatékonyságot. Az egyfokozatú ISBM eljárásban a fröccsöntött előformát a fröccsöntést követően, miután az éppen a lágyulási hőmérséklet fölé hűlt egyből termékké fűjják; míg a kétfokozatú ISBM folyamat során a fröccsöntött előformákat tárolják a későbbi, (általában a palacktöltési) szakaszban végzett kifűvásig. Ezért az előformákat újra kell melegíteni.



5. ábra: Előforma előmelegítő berendezés elvi rajza [35] alapján

A saját kutatásomban is tárolás utáni fűvás történik ezért előmelegítést igényelnek az előformák. A kétfázisú ISBM folyamatnál a preform előmelegítési hőmérséklete határozza meg az anyag eloszlását a palackban, valamint annak tisztaságát és feldolgozhatóságát. Amikor a preform testének hőmérséklete nem megfelelő, túl sok anyag maradhat az oldalfalakon és nem az aljában. A preform hőmérséklete arról is ismert, hogy befolyásolja a palackok végső morfológiáját [31], [36].

Haessly és Ryan [37] szerint a preform újramelegítési hőmérséklete az egyik legfontosabb feldolgozási változó, és a preform hőmérséklet-eloszlásában előforduló egyenetlenségek jelentették a legnagyobb hatást a palack felfűvási viselkedésére és a keletkező falvastagságra. Bár a preform hőmérsékletének vizsgálatára korlátozott számú

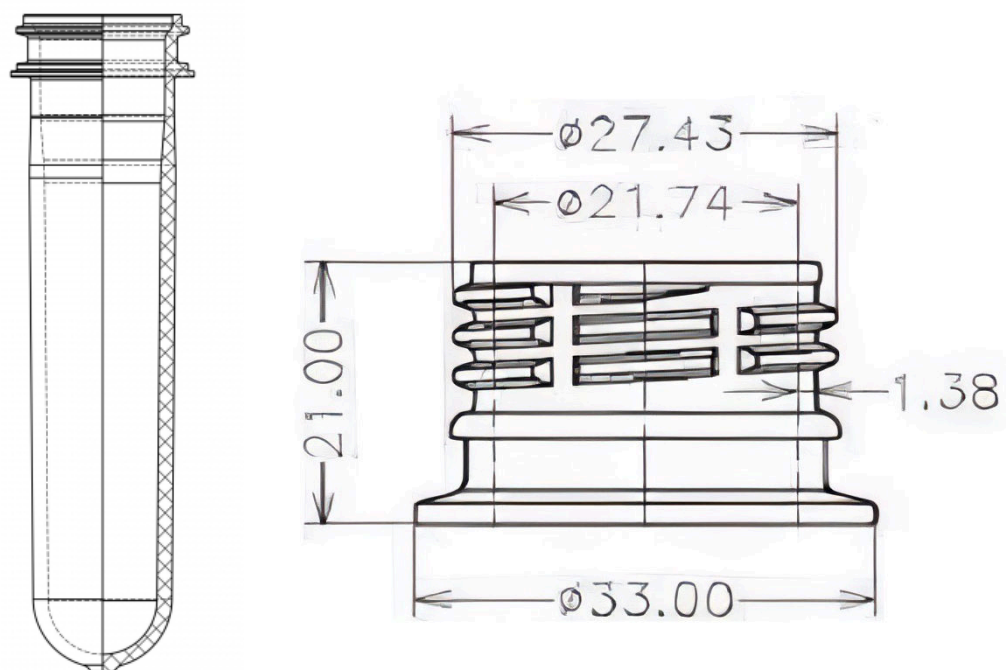
kísérleti munka született, az ISBM folyamat szimulációs vizsgálatait, amelyek a preform hőmérsékletét és hőmérséklet-eloszlását is figyelembe veszik, számosak. Több kutatásban [38], [39] az ABAQUS szoftvert használták különböző axiális szimmetrikus PET palackok szimulációjára. A PET preform hőmérséklete 90 és 110°C között változott, a preform tetejének hőmérséklete pedig alacsonyabb volt, mint a fő testé, hogy elősegítse az anyag nagyobb mértékű mozgását a palack aljába. Más feldolgozási paramétereket is vizsgáltak, mint például a fűvónyomás mértéke, a fűvás időzítése a nyújtórúd mozgásához viszonyítva, valamint a nyújtórúd sebessége, hogy javítsák a palack falvastagságának szimulációs előrejelzéseit. Hartwig és Michaeli egy elméleti modellt javasoltak, amely lehetővé teszi a hőkezelés és a formázási fázis együttes hatásának vizsgálatát a palackok falvastagság-eloszlására. A modell, amely hőmérsékletfüggő anyagviselkedést alkalmaz, figyelembe veszi a preform hőmérséklet-eloszlását mind axiálisan, mind radiálisan. Pham és munkatársai egy viszko-hiperelasztikus anyagmodellt dolgoztak ki az egylépcsős ISBM folyamat szimulálására. Egy optimális preform hőmérséklet-eloszlást adtak meg kísérleti preform felületi hőmérséklet alapján. Feltételezték, hogy a preform hőmérséklete a vastagság mentén körülbelül megegyezik a kísérleti felületi hőmérséklettel a kondicionálási lépés végén. Azonban a szimulációs eredmények eltértek a kísérleti adatoktól. Pham és munkatársai [38] a Blowsim szoftvert használták a nyújtófűvő formázás szimulálására a javasolt modelljük tanulmányozásához. A numerikus elemzés során a PET feszültségét és alakváltozását vizsgálva megállapították, hogy a viszko-hiperelasztikus modell sokkal jobb eredményeket adott, mint az Ogden-modell, és hogy a numerikus eredmények kissé magasabbak, mint a PET palackok vastagsága. Ezt az eltérést a PET végső részeiben megnövekedett fajlagos sűrűség magyarázta. Yang és munkatársai egy teljesen összekapcsolt hőmérséklet-elmozdulás modellt vezettek be a PET palackok ISBM folyamatának szimulálására a folyamatparaméterek optimalizálása érdekében. A modell, amely figyelembe veszi a hőátadást a preform, a nyújtórúd és a forma között, sikeresen előrejelezte a palackok oldalfal vastagság-eloszlását. A kutatásuk során a preform felületi hőmérsékletét IR kamerával mérték. Az előrejelzett és a kísérleti adatok közötti eltérést a tényleges preform hőmérséklet feljegyzésének pontatlanságával magyarázták [40]. A fűjt palack tulajdonságainak változását vizsgálták az előforma újramelegítési hőmérséklet megváltoztatásával 105, 110, valamint 115°C-ra. Az előmelegítés növelésével a palackok tömegeloszlása megváltozott, megnőtt a középső szekció tömege és falvastagsága, az alsó szekció kárára. Ebből adódóan a robbanási szilárdsága (belső nyomásellenállás) lecsökkent, míg a top-load szilárdság (nyomószilárdság) növekedett. A hőstabilitási tesztek tapasztalata,

hogy a magas előmelegítési hőmérséklet-hőmérsékletek káros hatással vannak a palackok önálló állóképességére. Elmondható, hogy az előmelegítési hőmérséklet-hőmérsékletét a lehető legalacsonyabb szinten kell tartani és robbanási szilárdsági értékek biztosítása érdekében [40].

3. Kísérleti rész

3.1 Felhasznált anyagok és berendezések ismertetése

A kutatásban a Ferroplast KFT-nél végeztem el a palckfűvást az ábrának megfelelő méretű, 37 g tömegű PET előformákat felhasználásával. Az előforma teljes magassága 140 mm falvastagsága 3,15 mm, ami az előmelegítés hatására bekövetkező relaxáció során minimálisan megváltozott, egyszeres előmelegítés esetén 135 mm magasság és 3,4 mm falvastagság, kétszeres esetén 125 mm magasság és 3,75 mm falvastagság volt mérhető.



6. ábra: Előforma előmelegítő berendezés elvi rajza

A fűvás minden esetben egyszeresen előmelegített előformából történt. Az előmelegítési hőmérséklet feldolgozott irodalmat figyelembe véve történt, T_g hőmérséklet feletti 110°C-ra volt beállítva [36]. Ez az érték elegendő ahhoz, hogy az alatt az idő alatt amíg az előforma a fűvógépbe kerül a hőmérséklete nem esik az T_g tartomány alá. A méréseim során három különböző, egy hőkezeletlen, egy egyszer, valamint egy kétszer előmelegített előformát vizsgáltam. Az előmelegítés során kb. 90 másodpercet töltenek az az előmelegítő egységben majd azonnal a fűvószerzámba kerülnek. A kétszeres előmelegítés hatására az előforma falfelülete opálössá vált ahogy az a 2. ábrán is látható.



7. ábra: Balról jobbra az előmelegítetlen, egyszeresen és kétszeresen előmelegített előforma

A palackok fúvása az iparban felhasznált technológia szerint az egyszeresen hőkezelt előformákból történt. Folyamatosan változtattam a fúvószerszám hőmérsékletét, valamint a szerszámzárások számát, így készült T_g hőmérséklethez közeli, 90°C-os, valamint efeletti, 120°C szerszámhőmérsékleten is minta. Mivel a berendezés maximális zárvarratási ideje 8 s volt, készítettem olyan mintákat, amelyek kétszer, valamint háromszor estek át a fúvási folyamaton, azaz 16, valamint 24 másodpercet töltöttek a temperált szerszámban.



8. ábra: Előformák az előmelegítő sor megvezető szalagján[36]

Mindezt annak érdekében, hogy megvizsgáljam hogyan reagál a palack kristályszerkezete arra, ha több időt tartózkodik a beállított szerszámhőmérsékleten remélve, hogy a megnövelt hőntartás hatására több ideje van a palack falának a lehető legkristályosabb szerkezetet létrehozni. A fent leírt beállításokkal készült P1 (egyszer fűjt); P2(kétszer fűjt), valamint P3 (háromszor fűjt) minta 90°C és 120°C szerszámhőmérséklet mellett. Az elkészült palackok magassága 135 mm-ről 200 mm-re nőtt; palást menti falvastagságuk 0,4 mm-re csökkent, valamint űrtartalmuk 0,5l. A készített palackokat a 3. ábrán mutatom be, ránézésre teljesen amorf, áttetsző, a vizsgálatnak alávetett palackok mindegyike kitöltötte a formaüreget.

1. táblázat: A fűvott palackok jelölése és gyártási paramétereik

Minta neve	Szerszámhőmérséklet [°C]	Fűvási ciklusok [db]	Tartózkodási idő [s]
P1_90°C	90	1	8
P1_120°C	120	1	8
P2_90°C	90	2	16
P2_120°C	120	2	16
P3_90°C	90	3	24

P3_120°C	120	3	24
----------	-----	---	----



9. ábra: A gyártott palackok bemutatása

Minden beállítási paraméter mellett legalább három palack került legyártásra, szemmel látható eltérés nincs a termékek között. A DSC vizsgálatok esetében minden mintából egy ellenőrző mérés is készült, ami a kiértékelés részbe nem került be, csak az eredmények validálására szolgáltak.

A kísérleti részben összehasonlítom az előformák kristályolvadási és kristályossági fokát egymással valamint a fűjt palackokból vett mintákéval, megfigyelem a fűvás valamint a különböző szerszámhőmérsékletek hatását a palack kristályosságának változására továbbá DMA vizsgálatok végzek a különböző beállításokkal gyártott palackokon és vizsgálom hogyan befolyásolták a gyártási paraméterek a tárolási valamint veszteségi modulust, valamint, hogy hatással vannak e a beállítások a palack T_g értékeire.

3.2 Dinamikus Pásztázó Kalorimetria (DSC) ismertetése

A TA Instruments DSC Q200 DSC berendezéssel mértem a PET előformák, valamint az eltérő körülmények mellett fűjt palackokat hőátmeneteinek mérésére.



10. ábra: DSC Q200 mérőberendezés

Minden mérés során közel 5 mg tömegű mintát egy lezárt alumínium mérőtálcába helyeztem majd ennek lezárása után indítottam a méréseket, semleges nitrogénáramban (25 mL/perc), 10 °C/perc felfűtési sebességgel, 30 és 310 °C közötti hőmérsékleten, egy fűt-hűt-fűt programmal majd vizsgáltam a mérés során kapott DSC görbék jellegét összehasonlítottam ezeket, továbbá meghatároztam a minták kristályossági mértékét az alábbi egyenlet szerint:

$$X_c = 100 \times \left(\frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{m0}} \right) \quad (1)$$

Ahol, ahol ΔH_m az olvadási entalpiája a mintának az első felfűtés során (J/g), ΔH_{cc} a minta idegkristályosodási entalpiája (J/g) ΔH_{m0} pedig a 100%-ban kristályos PET-nek az elméleti termodinamikai olvadási entalpia értéke (140 J/g).

3.3 Dinamikus Mechanikai Analízis (DMA) ismertetése

A dinamikus mechanikai analízist húzó feltétellel végeztem el, a Ta Instruments által gyártott Q800 -as típusú mérőberendezést használva. A minták minden esetben a fűvott palack palástfelületéből, egységes méretű kivágóval lettek kimetszve: 50x6x0,4 mm.



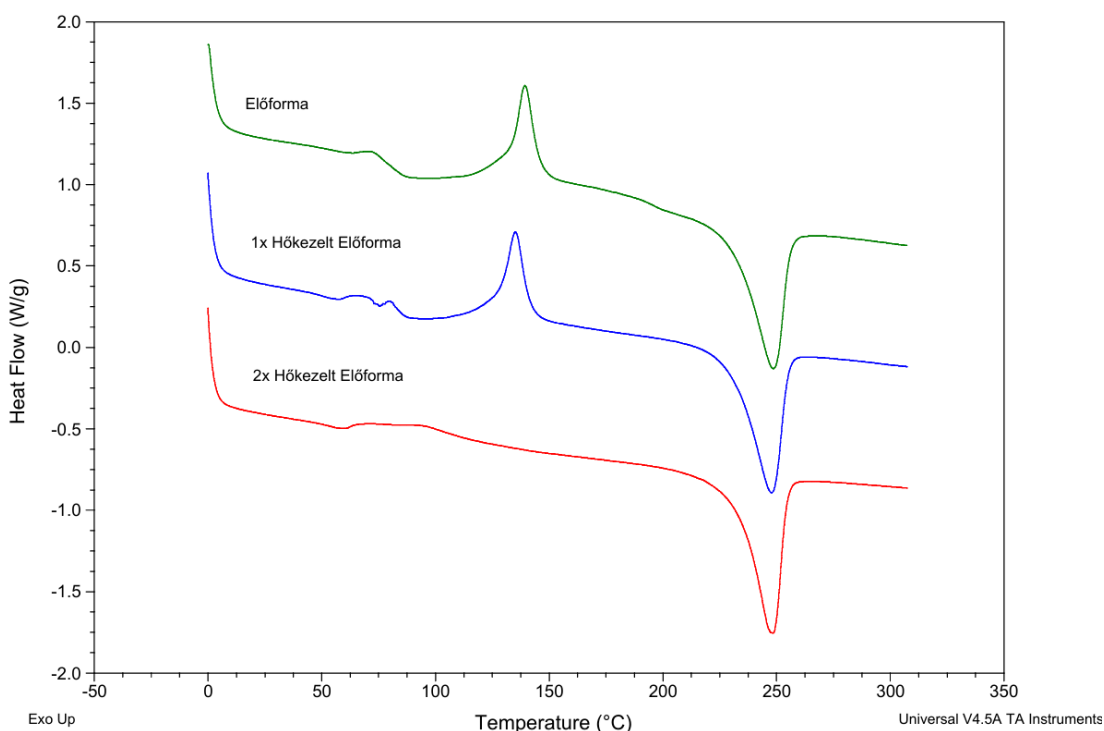
11. ábra: Dinamikus Mechanikus Analizátor DMA Q800 húzó befogó

A mintákat 30-150°C-os hőmérséklettartományban vizsgáltam, a fűtési sebesség 3°C/perc volt. A méréseket 1 Hz-es frekvencián 15 μm amplitúdójú beállítással végeztem. A mért minták tárolási, valamint veszteségi modulusát értékeltem ki továbbá a $\tan \delta$ értékek csúcspontját figyeltem meg, amely a vizsgált minta T_g értékét adja meg.

3.4 Eredmények kiértékelése

3.4.1 DSC vizsgálat eredményei

A vizsgált előformák DSC vizsgálatok első felfűtési görbéit elemeztem, az ábrán megfigyelhető, hogy a hőkezeletlen és az egyszer hőkezelt előforma hidegkristályosodás csúcsa a második körös előmelegítés során teljesen eltűnik, valamint a kristályolvadási görbéje függőlegesen megnyúlik, viszont az előformák kristályolvadási hőmérséklete nem változik jelentősen.



12. ábra a PET előformák DSC görbéinek összehasonlítása

Az előformák, amelyek kettő körös hőkezelésen esnek át, több időt töltenek T_g hőmérséklet felett, amely során az anyag, képes a rendezett kristályos szerkezet kialakítására, ennek eredménye az 2. ábrán látható opálos szín, valamint a hidegkristályosodás megszűnése. Mindez a kristályolvadás entalpiájának, valamint az ebből származtatott kristályossági fok változásából is látható, amit az 1. táblázatban mutatok be.

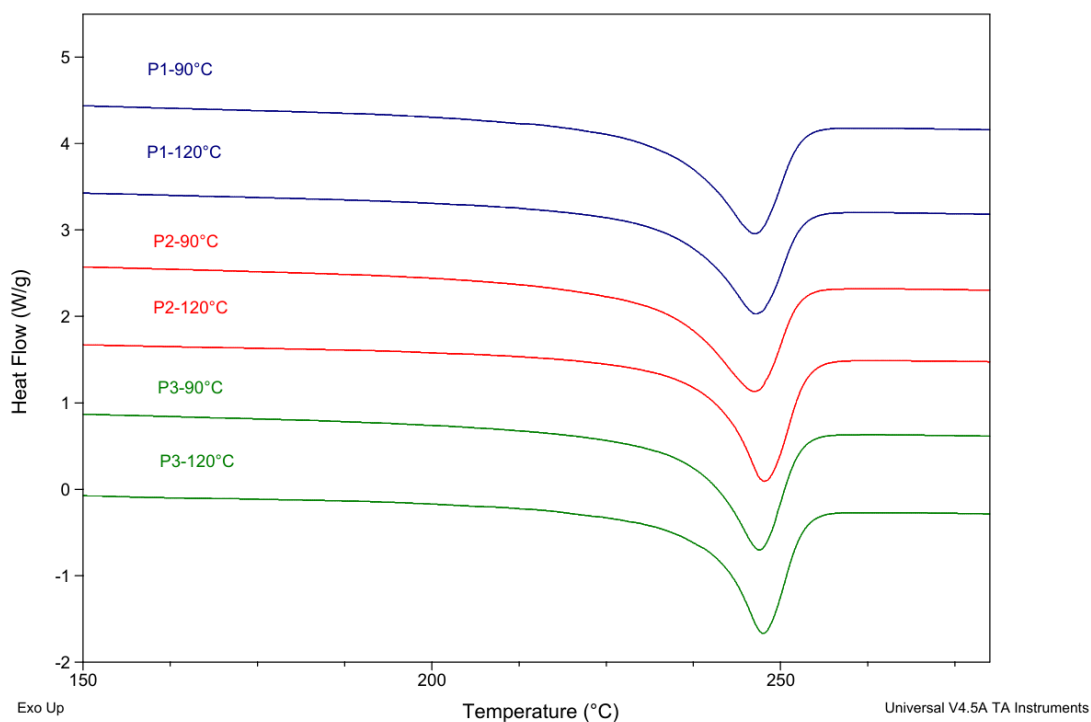
2. táblázat: Az előformák kristályolvadási hőmérsékletének, valamint a kristályossági fok változása az előmelegítés ciklusok függvényében

MINTA	Hidegkristályosodás		Oladási csúcs		
	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	X_c [%]
Előforma	139,3	25,38	248,3	58,93	24
Előforma 1xHőkezelt	135,1	23,43	247,7	46,04	16
Előforma 2xhőkezelt	-	-	248,18	50,14	36

T_{cc} a hidegkristály oladási csúcshőmérséklete (amennyiben volt), ΔH_{cc} a hidegkristály oladási entalpiája, T_m a kristályolvadás csúcshőmérséklete, ΔH_m a kristály oladási entalpia és X_c a kristályossági fok.

Az 1. táblázat értékeiből egyértelműen látható, hogy az előmelegítés hatására a hidegkristály és kristályolvadás entalpiája megváltozik, a kristályossági fok lecsökkent 24%-ról 16%-ra, majd a kétszeresen előmelegített előforma esetében teljesen eltűnik hidegkristályosodási csúcs, aminek köszönhetően a minta kristályossági foka megnőtt 36%-ra. Valószínűleg a második előmelegítés során az anyag kialakította a számára kedvező kristályrendeződést.

Annak érdekében, hogy megfigyeljem a fűvás hogyan hat a PET kristályosságára az egyszeresen hőkezelt előformából fűvott palackokon DSC vizsgálatokat végeztem, amelyek a 7. ábrán láthatóak, a kristályolvadási, valamint kristályossági fok értékeket pedig 2. táblázatban összegeztem.



13. ábra a fűjt palackok DSC görbéinek összehasonlítása

A szerszámhőmérséklet, valamint a szerszámban töltött idő a DSC görbék jellegét jelentősen nem befolyásolták, a háromszor fűjt minták kristályolvadási hőmérséklete minimálisan (a táblázat értékeit megfigyelve 1°C-al) eltolódtak, hidegkristályosodás egyik minta esetében sem volt megfigyelhető.

3. táblázat a fűvott palackok DSC vizsgálatának eredménye

MINTA	Szerszám			
	hőmérséklet [°C]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	X_c [%]
P1_90°C	90	246,4	62,7	44,7
P1_120°C	120	246,2	55,3	39,5
P2_90°C	90	246,2	62,9	44,9
P2_120°C	120	247,6	56,1	40,1
P3_90°C	90°C	246,7	62,2	44,4
P3_120°C	120°C	247,4	56,7	40,5

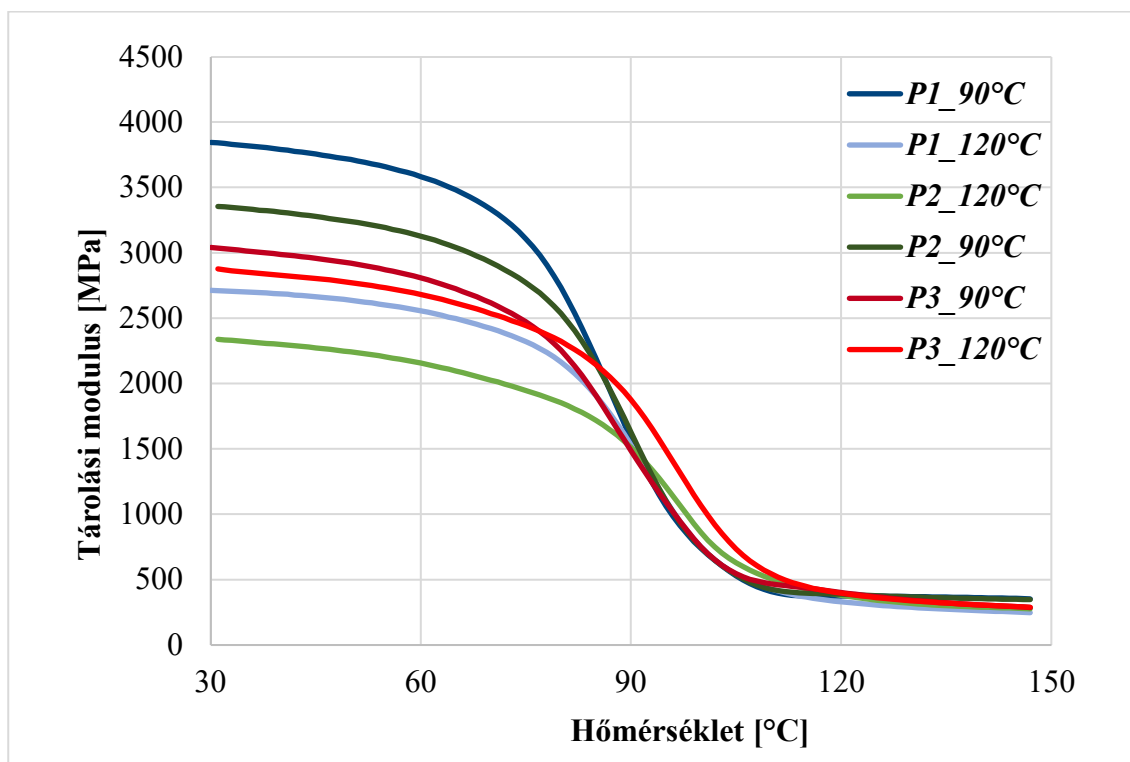
T_m a kristályolvadás csúcshőmérséklete, ΔH_m a kristály olvadási entalpia és X_c a kristályossági fok.

A palackok kristályossági fok értékei jelentősen megemelkedtek, több mint 2,5-szeresére az előformához képest, amelyből a fűvás megtörtént (16%) és még a kétszeresen hőkezelt előforma 36%-os kristályossági értékét is felülmúlja. A fűvás körülményeitől függetlenül 40% vagy az fölötti kristályossági érték mérhető, az egyébként látszatra amorf (3.ábra) falvastagság mentén, ami azt bizonyítja, hogy a magas deformációsebesség és az orientáció hatására bekövetkezik a kristályosodás (SIC), viszont ez a palack vizuális megjelenésén egyáltalán nem változtat. Valószínűleg a vékony falvastagságból és a létrejött kristályok méretéből adódóan nem törik meg a fény a kristályszerkezeten ezért teljesen amorf-nak tűnik a palack.

Emellett vizsgáltam a szerszámhőmérséklet hatását, érdekes módon az alacsonyabb, T_g közeli szerszámhőmérséklet mellett fűjt palackok kristályossági fok értékei a magasabbak 4-5%-kal és a többszöri fűvás, valamint az abból adódó megnövelt tartózkodási idő szinte egyáltalán nem befolyásolja az eredményeket. Valószínűleg nem elegendő az az idő, amit a megnövelt szerszámhőmérséklete tölt, így a későbbiekben mindenképp érdemes ezzel még kísérletezni.

3.4.2 DMA vizsgálat eredményei

DMA mérések segítségével is összehasonlítottam a palackokból vételezett mintákat a szerszámhőmérséklet és a fúvások számának függvényében, és a DSC vizsgálatokkal ellentétben jelentős eltérések vehetőek észre mind a tárolási és veszteségi modulus értékekben.



14. ábra: A palackokból vett mindák tárolási modulusának változása

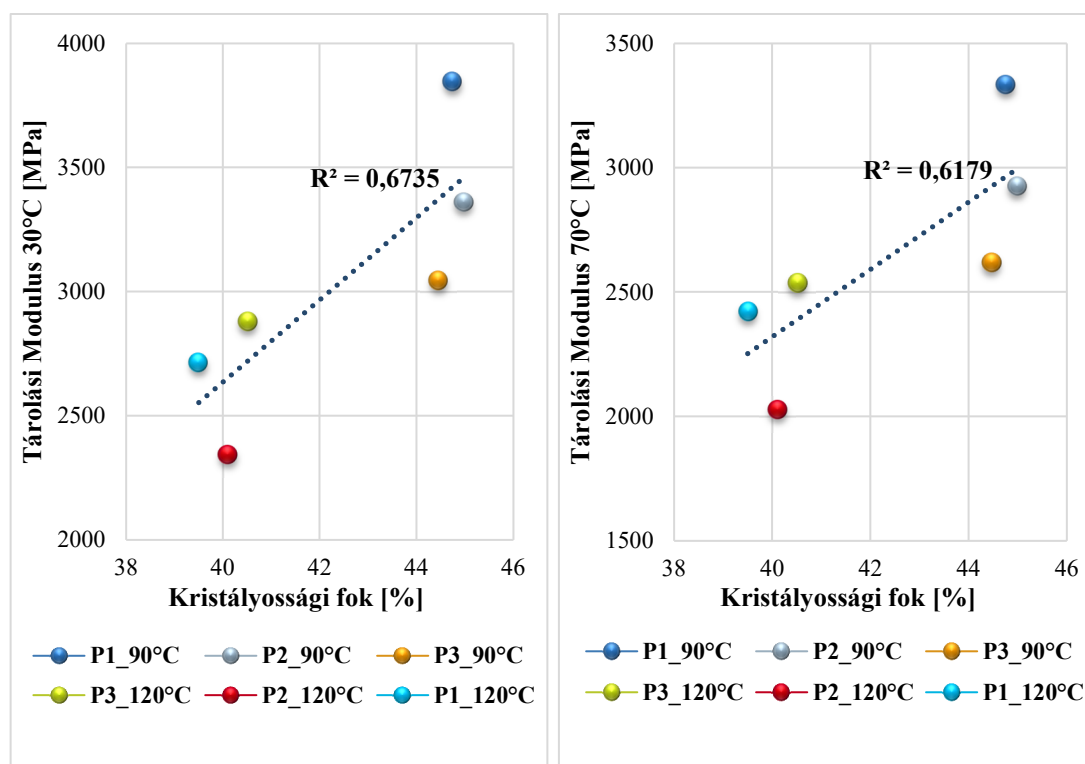
Megfigyelhető, hogy a 90°C-os szerszámba fűjt minták megnövekedett tárolási modulus értéket mutatnak, azok közül is legmagasabb az egyszeresen fűjt palack eredménye, ami összefüggésbe hozható a DSC eredményekkel, a magasabb kristályossági fokkal rendelkező minták megnövekedett tárolási modulusal rendelkeznek, amely eredmény összefügg az irodalomkutatásban feldolgozott eredményekkel is. A Tárolási modulus értékeit szobahőmérséklethez közeli 30°C-on, valamint a hidrogén tartályok töltése során jelentkező legmagasabb 70°C-on vizsgáltam [32].

4 táblázat: A tárolási modulus értékei 30 és 70°C hőmérsékleten

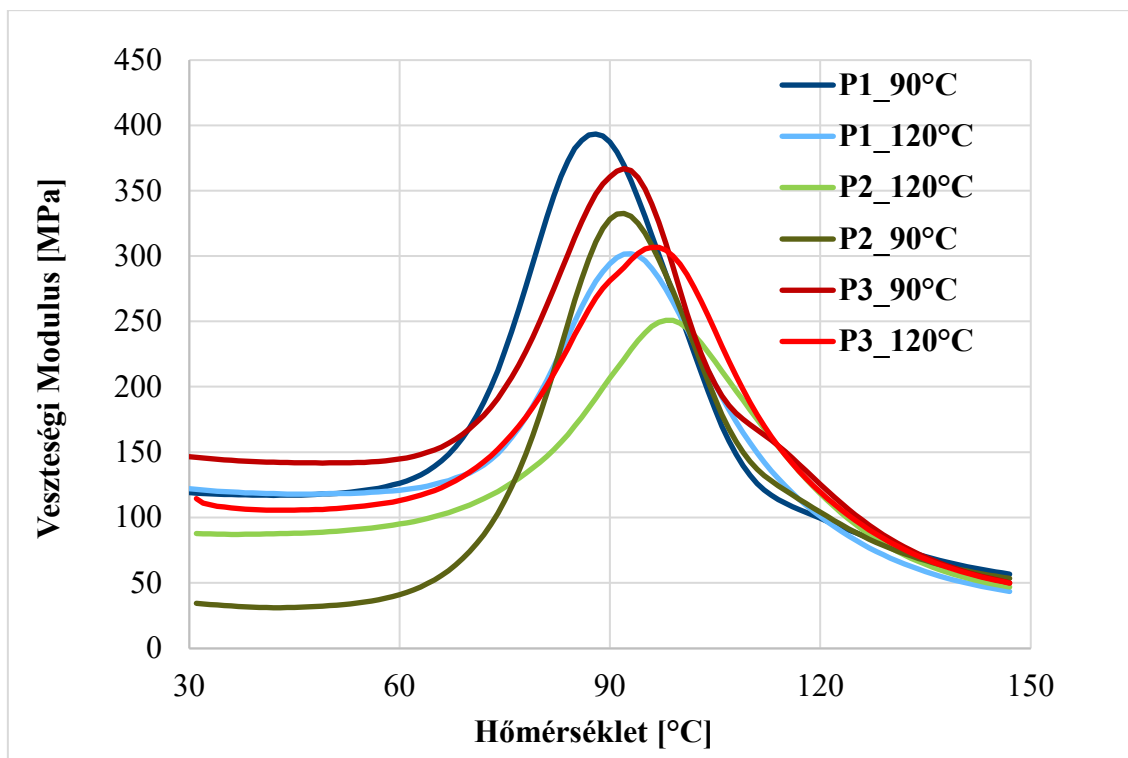
MINTA	Szerszámhő	Tárolási Modulus 30°C	Tárolási Modulus 70°C
		[MPa]	[MPa]
Egyszer fűjt (P1)	90°C	3845	3333

Egyszer fűjt (P1)	120°C	2713	2421
Kétszer fűjt (P2)	90°C	3360	2925
Kétszer fűjt (P2)	120°C	2342	2025
Háromszor fűjt (P3)	90°C	3042	2616
Háromszor fűjt (P3)	120°C	2879	2535

A tárolási modulus eredményeit jelentősen befolyásolja a kristályos részhányad: a 90°C-on temperált szerszámmal fűjt palackok a megnövelt kristályosság miatt mindkét vizsgált hőmérsékleten magasabb tárolási modulus értéket mutatnak. Ugyanakkor, 70°C-on, ami közelebb van a T_g -hez, a tárolási modulus értékek közelebb kerülnek egymáshoz.



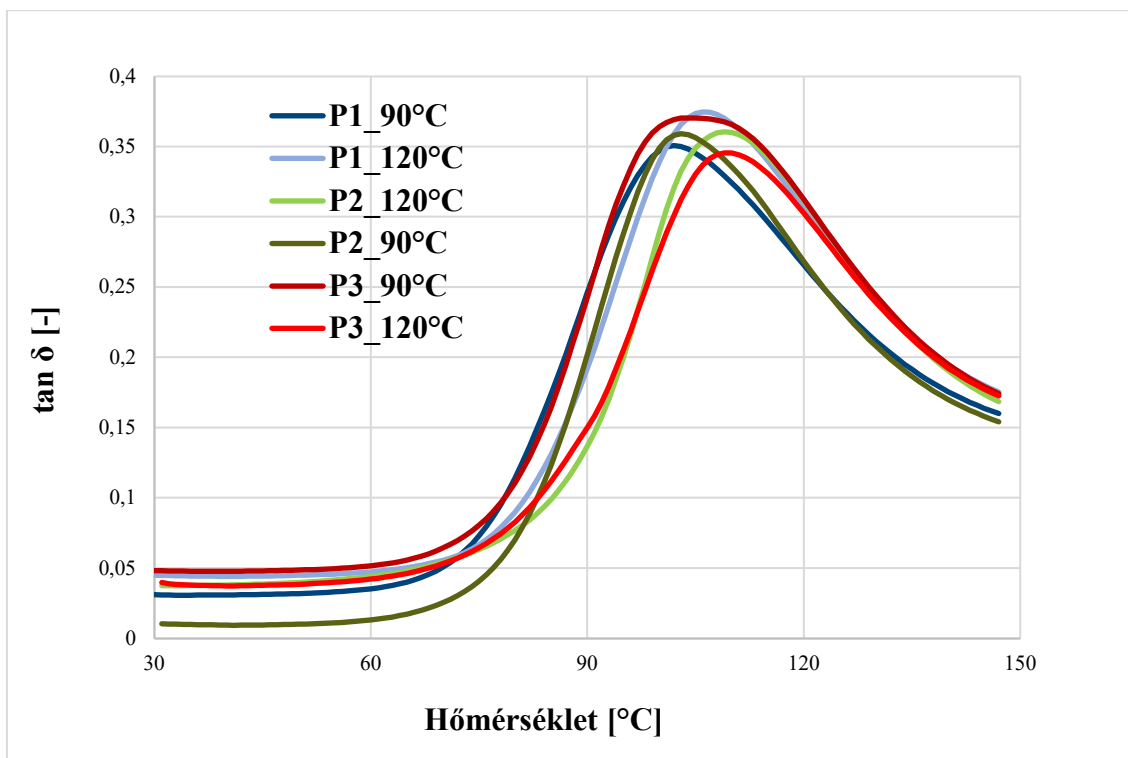
15. ábra: A tárolási modulus értékek a kristályosság függvényében



16. ábra: A palackból vett minták veszteségi modulus értékei

A tárolási modulus esetén tapasztalt tendencia figyelhető meg a veszteségi modulus értékein is, az alacsony szerszámhőmérsékleten fűjt palackok veszteségi modulus értékei a legmagasabbak ezek közül P1_90°C, amelynek veszteségi modulusa 393,5MPa, legalacsonyabb a P2_120°C minta, értéke 250,7 MPa. Az is megfigyelhető, hogy a veszteségi modulus csúcserkékei az x tengelyen eltolódnak, a megnövelt szerszámhőmérséklet hatására a veszteségi magasabb hőmérsékleten, éri el a maximumát, mint az alacsonyabb szerszámhőmérsékleten fűjt mintáké.

Hasonló jelenség figyelhető meg a $\tan \delta$ értékek csúcspontjaihoz tartozó hőmérsékleteknél (10.ábra), azaz a minták T_g értékeinél. A 120°C-os szerszámba fűjt palackok üvegesedési átmenet hőmérséklete 2-8 °C-al megemelkedik a 90°C-os szerszámba fűjt mintákhoz képest. A legmagasabb T_g értékkel a P3_120°C minta (109,94 °C), a legalacsonyabbal pedig a P3_90°C minta (101,9 °C) rendelkezik.

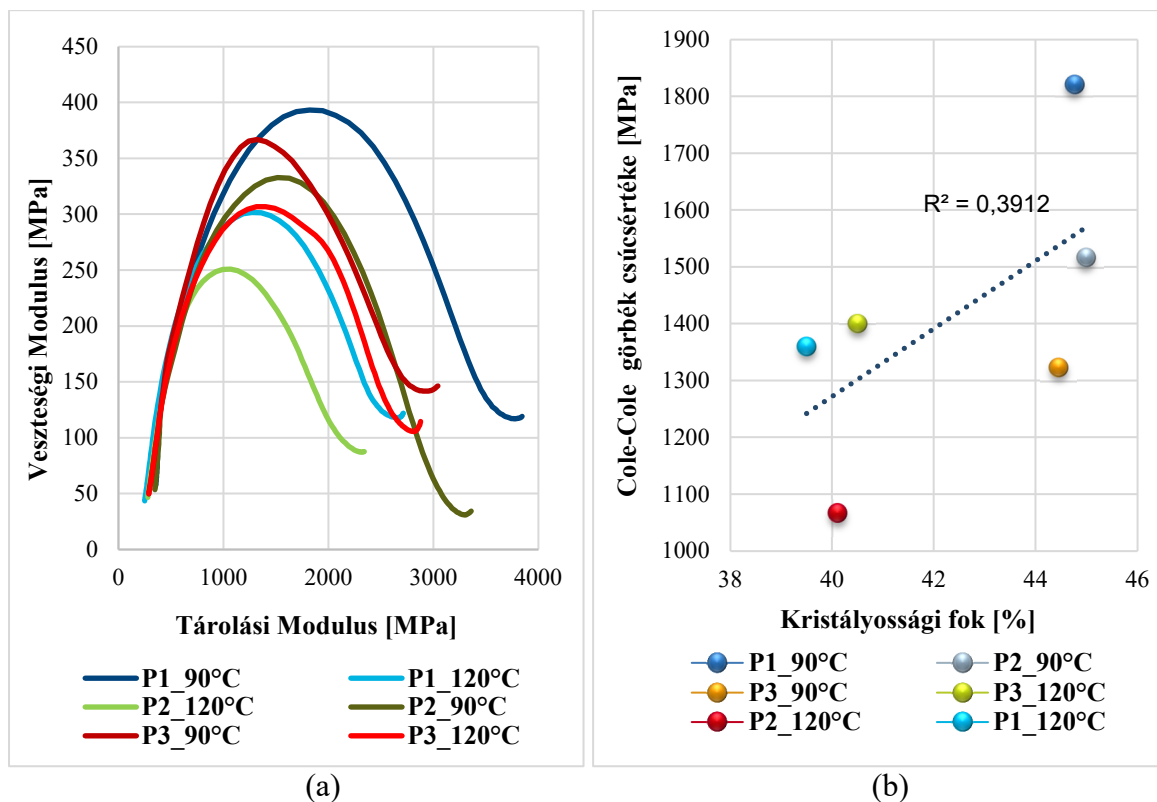


17. ábra: A palackból vett minták $\tan \delta$ értékei

Az összehasonlíthatóság érdekében a tárolási, valamint veszteségi modulus csúcserőértékeit, és a T_g hőmérsékletek a 3. táblázatban összegeztem. Elmondható, hogy a magasabb kristályossági fokkal rendelkező minták tárolási és veszteségi modulus értékei is megnöttek.

5 táblázat: A veszteségi modulus és a $\tan \delta$ eredmények összefoglalása.

MINTA	Szerszámhő [°C]	Veszteségi Modulus [MPa]	T_g [°C]
Egyszer fűjt (P1)	90	393	104,2
Egyszer fűjt (P1)	120	297	106,2
Kétszer fűjt (P2)	90	330	103,0
Kétszer fűjt (P2)	120	250	109,2
Háromszor fűjt (P3)	90	367	101,9
Háromszor fűjt (P3)	120	306	109,9



18. ábra: A vizsgált minták Cole-Cole görbéi (a), és a görbék csúcsainak tárolási modulus értékei a kristályossági fok függvényében (b)

A DMA vizsgálatok során kristályosodás és kristályolvadás nem figyelhető meg, a kristályos részhányad nem változott a mérés során. A 17. ábra „a” részén látható Cole-Cole görbék csúcsértékei eltolódnak, ennek x tengelyre vetített értékeit az ábra „b” része mutatja be. Az ábra kezdeti szakaszában a minták görbéi szinte egybe esnek, mivel itt az amorf rész nagyrugalmas állapotban van majd a csúcsértéken túl, jelentős eltérések figyelhetők meg amelyek az inkább az amorf rész orientációjából adódnak.

A Cole-Cole görbék csúcsértékeire hatással van a minták kristályos részhányada ahogyan azt a P1_120°C; P2_120°C és P1_90; P2_90 közötti eltérésekből megfigyelhető (17. ábra „b” része) viszont nem ez az egyetlen befolyásoló tényező, a kristályok orientációja és mérete is befolyásolhatja [13]. A minták kristályszerkezetét érdemes lenne egy későbbi munka során tanulmányozni röntgendiffrakciós vizsgálat segítségével.

4. Összefoglalás

Munkámban vizsgáltam a poli(etilén-tereftalát), PET előforma, valamint a fűvott termékek kristályosodási folyamatainak és ezek mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatását. Az első kísérletek alapján az előforma előmelegítésének ideje jelentősen befolyásolja annak kristályszerkezet és kristályossági fokát. A megnövelt előmelegítési idő hatására az előforma külső megjelenésre opálossá válik, a fröccsöntésből adódó orientáció relaxálódott valamint a kristályos részhányad megnőtt 36%-ra. Az iparban elterjedt egyszeres előmelegítésnek kitett előforma szintén relaxálódik, kristályossági fok értéke 16%.

Az egyszeresen előmelegítésen átesett előformákon két különböző szerszámhőmérsékleten (T_g -közeli és T_g feletti tartományban) valamint három eltérő tartózkodási idővel palackokat gyártottam majd vizsgáltam az orientáció, és a felsorolt paraméterek hatását, differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC) valamint dinamikus mechanikai analízissel (DMA). A vizsgálatokból kiderült, hogy a palackok amorfnak tűnő palástfelülete valójában rendkívül magas, még legnagyobb relaxációnak kitett előformánál is magasabb 40-45%-os kristályosodással rendelkezik, amit a szerszámhőmérséklettel befolyásolni tudtam. Az eredményekből kiderül, hogy az alacsonyabb szerszámhőmérséklet magasabb kristályosságot eredményez, valószínűleg a 120°C-os szerszámhőmérséklet nem megfelelően magas, avagy a tartózkodási idő nem elegendő ahhoz, hogy a palackok a lehető leg kristályosabb szerkezetet tudják kialakítani, ami további vizsgálatok elvégzését előlegezi meg.

A DMA vizsgálatok eredménye összefüggésbe hozhatóak a DSC vizsgálatok azon belül, a kristályossági fok eredményeivel (15.ábra). A megnövelt kristályossági fok hatására 30 és 70°C-on is magasabb a minták tárolási modulusa, valamint a veszteségi modulus csúcserőke viszont a T_g hőmérsékletet lecsökkent 3-9°C-al.

A Cole-Cole vizsgálatok eredményei alapján megfigyelhető, hogy a T_g feletti tartományban a modulus alacsonyabb értékeket mutat, ahol az amorf rész nagyrugalmas állapotban van, míg a kristályos fázis merevít. A T_g alatti, jobb oldali tartományban az amorf rész üveges állapotban található, így a merevséget valószínűleg az amorf rész orientációja befolyásolja. A görbék csúcspontjait külön értékeltem a kristályossági fok függvényében. Megfigyelhető, hogy a kristályossági fok befolyásolja a Cole-Cole görbék lefutását, de egyéb tényezők (kristály orientáció, kristály méret) is befolyásolják amelyek teljes megismerése további vizsgálatokat igényel.

A vizsgálatok eredményei alapján érdemes lenne magasabb (130-140°C) szerszámhőmérsékleten, valamint hosszabb tartózkodási idő mellett is megismételni a gyártási és mérési folyamatokat, vizsgálni ezen paraméterek hatását a minták kristályossági fokára. A későbbiekben szeretném a fűvott palackokon vizsgálni kristályos szerkezet hatását robbanásellenállásra, valamint a gázáteresztő képességre. Ennek érdekében ismét palackokat szeretnék gyártani legalább négy (az üvegesedési hőmérséklet alatti, ahhoz közeli, feletti, valamint jelentősen megnövelt 140°C) hőmérsékleten eltérő szerszám zavartatási idővel. Az így elkészült mintákon nyomásteresztet, permabilitás vizsgálatokat elvégezni, valamint a dolgozatban már szereplő DSC és DMA vizsgálatokat megismételni, utóbbit szélesebb, a hidrogén tartályok töltésére jellemző hőmérséklet tartományban. Továbbá szeretném a Cole-Cole vizsgálatokat befolyásoló kristályszerkezetet röntgendiffrakciós vizsgálatokkal tanulmányozni.

- [1] S. Yao, D. Hu, Z. Xi, T. Liu, Z. Xu, and L. Zhao, "Effect of crystallization on tensile mechanical properties of PET foam: Experiment and model prediction," *Polym Test*, vol. 90, p. 106649, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106649.
- [2] M. Jiang *et al.*, "Chemical catalytic upgrading of polyethylene terephthalate plastic waste into value-added materials, fuels and chemicals," *Science of The Total Environment*, vol. 912, p. 169342, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.169342.
- [3] N. Petchwattana, J. Sanetuntikul, P. Naknaen, W. Jakrabutr, and B. Narupai, "Modification of poly(lactic acid) by blending with poly(methyl methacrylate-co-ethyl acrylate) for extrusion blow molding application," 2017. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/320865414>
- [4] E. Sevigné-Itoiz, C. M. Gasol, J. Rieradevall, and X. Gabarrell, "Contribution of plastic waste recovery to greenhouse gas (GHG) savings in Spain," *Waste Management*, vol. 46, pp. 557–567, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.wasman.2015.08.007.
- [5] A. A. Gaonkar, V. V. Murudkar, and V. D. Deshpande, "Comparison of crystallization kinetics of polyethylene terephthalate (PET) and reorganized PET," *Thermochim Acta*, vol. 683, p. 178472, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.tca.2019.178472.
- [6] J. Hobbs, R. Androsch, W. Hu, M. L. Di Lorenzo, and C. Schick, "Polymer Crystallization Kinetics," in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley, 2019. doi: 10.1002/0471440264.pst089.pub2.
- [7] A. A. Natu, E. A. Lofgren, and S. A. Jabarin, "Effect of morphology on barrier properties of poly(ethylene terephthalate)," *Polym Eng Sci*, vol. 45, no. 3, pp. 400–409, Mar. 2005, doi: 10.1002/pen.20288.
- [8] D. Heidrich and M. Gehde, "The 3-Phase Structure of Polyesters (PBT, PET) after Isothermal and Non-Isothermal Crystallization," *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 4, p. 793, Feb. 2022, doi: 10.3390/polym14040793.
- [9] Leo. Mandelkern, *Crystallization of polymers*. Cambridge University Press, 2004.
- [10] B. Goderis, H. Reynaers, and M. H. J. Koch, "Primary and Secondary Crystallization in a Homogeneous Ethylene-1-Octene Copolymer: Crystallinity Heterogeneity Studied by SAXS," *Macromolecules*, vol. 35, no. 15, pp. 5840–5853, Jul. 2002, doi: 10.1021/ma011749c.
- [11] M. L. Di Lorenzo and M. C. Righetti, "Crystallization-induced formation of rigid amorphous fraction," *Polymer Crystallization*, vol. 1, no. 2, p. e10023, Aug. 2018, doi: 10.1002/pcr2.10023.
- [12] "https://analyzing-testing.netzsch.com/en/application-literature/influence-of-the-cooling-rate-on-the-thermal-behavior-of-pet."
- [13] R. Androsch, M. L. Di Lorenzo, and C. Schick, "Optical Microscopy to Study Crystal Nucleation in Polymers Using a Fast Scanning Chip Calorimeter for Precise

- Control of the Nucleation Pathway,” *Macromol Chem Phys*, vol. 219, no. 3, Feb. 2018, doi: 10.1002/macp.201700479.
- [14] Q. Zia, D. Mileva, and R. Androsch, “Rigid Amorphous Fraction in Isotactic Polypropylene,” *Macromolecules*, vol. 41, no. 21, pp. 8095–8102, Nov. 2008, doi: 10.1021/ma801455m.
 - [15] J. Lin, S. Shenogin, and S. Nazarenko, “Oxygen solubility and specific volume of rigid amorphous fraction in semicrystalline poly(ethylene terephthalate),” *Polymer (Guildf)*, vol. 43, no. 17, pp. 4733–4743, Aug. 2002, doi: 10.1016/S0032-3861(02)00278-1.
 - [16] Y. Chen, S. Yao, Y. Ling, W. Zhong, D. Hu, and L. Zhao, “Microcellular PETs with High Expansion Ratio Produced by Supercritical CO₂ Molding Compression Foaming Process and Their Mechanical Properties,” *Adv Eng Mater*, vol. 24, no. 3, Mar. 2022, doi: 10.1002/adem.202101124.
 - [17] H. Chen and P. Cebe, “Vitrification and Devitrification of Rigid Amorphous Fraction of PET during Quasi-Isothermal Cooling and Heating,” *Macromolecules*, vol. 42, no. 1, pp. 288–292, Jan. 2009, doi: 10.1021/ma802104a.
 - [18] D. R. Salem, “Development of crystalline order during hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) film: influence of strain rate,” *Polymer (Guildf)*, vol. 33, no. 15, pp. 3182–3188, Jan. 1992, doi: 10.1016/0032-3861(92)90232-L.
 - [19] E. Forestier, C. Combeaud, N. Guigo, N. Sbirrazzuoli, and N. Billon, “Understanding of strain-induced crystallization developments scenarios for polyesters: Comparison of poly(ethylene furanoate), PEF, and poly(ethylene terephthalate), PET,” *Polymer (Guildf)*, vol. 203, p. 122755, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.polymer.2020.122755.
 - [20] E. Gorlier, J. M. Haudin, and N. Billon, “Strain-induced crystallisation in bulk amorphous PET under uni-axial loading,” *Polymer (Guildf)*, vol. 42, no. 23, pp. 9541–9549, Nov. 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(01)00497-9.
 - [21] M. Kattan, E. Dargent, J. Ledru, and J. Grenet, “Strain-induced crystallization in uniaxially drawn PETG plates,” *J Appl Polym Sci*, vol. 81, no. 14, pp. 3405–3412, Sep. 2001, doi: 10.1002/app.1797.
 - [22] D. A. Şerban, G. Weber, L. Marşavina, V. V. Silberschmidt, and W. Hufenbach, “Tensile properties of semi-crystalline thermoplastic polymers: Effects of temperature and strain rates,” *Polym Test*, vol. 32, no. 2, pp. 413–425, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.polymertesting.2012.12.002.
 - [23] C. F. Araujo *et al.*, “Inside PEF: Chain Conformation and Dynamics in Crystalline and Amorphous Domains,” *Macromolecules*, vol. 51, no. 9, pp. 3515–3526, May 2018, doi: 10.1021/acs.macromol.8b00192.
 - [24] E. Forestier, N. Guigo, C. Combeaud, N. Billon, and N. Sbirrazzuoli, “Conformational Change Analysis of Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) and Poly(ethylene terephthalate) under Uniaxial Stretching,” *Macromolecules*, vol. 53, no. 19, pp. 8693–8703, Oct. 2020, doi: 10.1021/acs.macromol.0c00691.

- [25] Y. Mao, D. G. Bucknall, and R. M. Kriegel, "Synchrotron X-ray scattering study on amorphous poly(ethylene furanoate) under uniaxial deformation," *Polymer (Guildf)*, vol. 139, pp. 60–67, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.polymer.2018.01.062.
- [26] S.-C. Chen, W.-H. Liao, and R.-D. Chien, "Structure and mechanical properties of polystyrene foams made through microcellular injection molding via control mechanisms of gas counter pressure and mold temperature," *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 39, no. 8, pp. 1125–1131, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2012.06.015.
- [27] S. Wong, J. W. S. Lee, H. E. Naguib, and C. B. Park, "Effect of Processing Parameters on the Mechanical Properties of Injection Molded Thermoplastic Polyolefin (TPO) Cellular Foams," *Macromol Mater Eng*, vol. 293, no. 7, pp. 605–613, Jul. 2008, doi: 10.1002/mame.200700362.
- [28] J. Li, Z. Zhu, T. Li, X. Peng, S. Jiang, and L. Turng, "Quantification of the Young's modulus for polypropylene: Influence of initial crystallinity and service temperature," *J Appl Polym Sci*, vol. 137, no. 16, Apr. 2020, doi: 10.1002/app.48581.
- [29] K. Li, B. Xiong, and Y. Cao, "Influence of temperature on the microstructure and mechanical properties of stretched polypropylene," *J Appl Polym Sci*, vol. 132, no. 40, Oct. 2015, doi: 10.1002/app.42622.
- [30] S. Humbert, O. Lame, R. Séguéla, and G. Vigier, "A re-examination of the elastic modulus dependence on crystallinity in semi-crystalline polymers," *Polymer (Guildf)*, vol. 52, no. 21, pp. 4899–4909, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2011.07.060.
- [31] M. Bordival, F. M. Schmidt, Y. Le Maoult, and V. Velay, "Optimization of preform temperature distribution for the stretch-blow molding of PET bottles: Infrared heating and blowing modeling," *Polym Eng Sci*, vol. 49, no. 4, pp. 783–793, Apr. 2009, doi: 10.1002/pen.21296.
- [32] S. M. Cho, K. S. Kim, W. Kim, and S. J. Choi, "Application of PET as a non-metallic liner for the 6.8 L type-4 cylinder based on the hydrogen cycling test," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 10, pp. 6965–6973, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.12.061.
- [33] H. Barthelemy, M. Weber, and F. Barbier, "Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 11, pp. 7254–7262, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.178.
- [34] Y. Sun, H. Lv, W. Zhou, and C. Zhang, "Research on hydrogen permeability of polyamide 6 as the liner material for type IV hydrogen storage tank," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 46, pp. 24980–24990, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.174.
- [35] Y.-M. Luo, L. Chevalier, and T. T. Nguyen, "Procedure for optimal infrared heating of PET preform via a simplified 3D Modelling with ventilation," *International*

Journal of Material Forming, vol. 17, no. 4, p. 43, Jul. 2024, doi: 10.1007/s12289-024-01843-x.

- [36] B. Demirel and F. Daver, “Experimental study of preform reheat temperature in two-stage injection stretch blow molding,” *Polym Eng Sci*, vol. 53, no. 4, pp. 868–873, Apr. 2013, doi: 10.1002/pen.23333.
- [37] W. P. Haessly and M. E. Ryan, “Experimental study and finite element analysis of the injection blow molding process,” *Polym Eng Sci*, vol. 33, no. 19, pp. 1279–1287, Oct. 1993, doi: 10.1002/pen.760331908.
- [38] X. -T. Pham, F. Thibault, and L. Lim, “Modeling and simulation of stretch blow molding of polyethylene terephthalate,” *Polym Eng Sci*, vol. 44, no. 8, pp. 1460–1472, Aug. 2004, doi: 10.1002/pen.20142.
- [39] Y. Guo, D. Zhang, X. Zhang, and Y. Wu, “Thermal properties and mechanical behavior of functionalized carbon nanotube-filled polypropylene composites using molecular dynamics simulation,” *Mater Today Commun*, vol. 37, p. 107510, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.mtcomm.2023.107510.
- [40] Z. J. Yang, E. Harkin-Jones, G. H. Menary, and C. G. Armstrong, “Coupled temperature–displacement modelling of injection stretch-blow moulding of PET bottles using Buckley model,” *J Mater Process Technol*, vol. 153–154, pp. 20–27, Nov. 2004, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2004.04.203.