



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR
POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

TERMÉSZETES SZÁLLAL ERŐSÍTETT POLITEJSAV (PLA) BIOKOMPOZITOK
FEJLESZTÉSE

TDK DOLGOZAT

HAJBA SÁNDOR

KONZULENSEK:
DR. TÁBI TAMÁS

2013

Tartalomjegyzék

A DOLGOZATBAN SZEREPLŐ JELÖLÉSEK	3
A DOLGOZATBAN SZEREPLŐ RÖVIDÍTÉSEK	3
1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITÚZÁS	5
2. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS	7
2.1. HAGYOMÁNYOS KOMPOZITOK	7
2.2. LEBOMLÓ POLIMEREK	9
2.2.1. Keményítő és termoplasztikus keményítő	10
2.2.2. Cellulóz	10
2.2.3. Polihidroxialkanoátok.....	10
2.2.4. Polikaprolakton	11
2.2.5. Poliészteramid	11
2.2.6. Politejsav (PLA).....	11
2.3. TERMÉSZETES ALAPÚ ERŐSÍTŐANYAGOK	15
2.4. TERMÉSZETES SZÁLERŐSÍTÉSŰ BIOKOMPOZITOK	19
2.4.1. Természetes szálerősítésű PLA mátrixú kompozitok	19
2.4.2. Cellulóz erősítésű Politejsav mátrixú kompozitok	22
3. FELHASZNÁLT GÉPEK BERENDEZÉSEK ÉS ANYAGOK	26
3.1. A VIZSGÁLATOKHOZ FELHASZNÁLT ALAPANYAGOK	26
3.2. A VIZSGÁLATOKHOZ FELHASZNÁLT GÉPEK	26
4. KÍSÉRLETI RÉSZ	29
4.1. AZ ALAPANYAGOK VIZSGÁLATA	29
4.1.1. A politejsav szárítási- és nedvesség felvételi vizsgálata.....	29
4.1.2. Az erősítőanyagok szárítási- és nedvesség felvételi vizsgálata	31
4.2. PRÓBATESTEK GYÁRTÁSA	39
4.3. AZ ELŐÁLLÍTOTT KOMPOZITOK MECHANIKAI VIZSGÁLATA	40
4.3.1. Szakítóvizsgálat.....	40
4.3.2. Hajlítóvizsgálat	42
4.3.3. Charpy vizsgálat	45
5. ÖSSZEFOGLALÁS	47
6. SUMMARY	48
7. TOVÁBBI MEGOLDÁSRA VÁRÓ FELADATOK.....	49
8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	50
9. IRODALOMJEGYZÉK.....	51

A DOLGOZATBAN SZEREPLŐ JELÖLÉSEK

σ_B	[MPa]	Húzószilárdság
σ_{BH}	[MPa]	Hajlítószilárdság
E_R	[MPa]	Húzó rugalmassági modulus
E_H	[MPa]	Hajlító rugalmassági modulus
α_{UN}	[kJ/m ²]	Charpy ütőmunka bemetszetlen próbatesten
T_b	[°C]	Bomlási hőmérséklet
T_g	[°C]	Üvegesedési hőmérséklet
σ_B	[MPa]	Szakítószilárdság
E'	[MPa]	Tárolási modulus
x_c	[%]	Kristályosság

A DOLGOZATBAN SZEREPLŐ RÖVIDÍTÉSEK

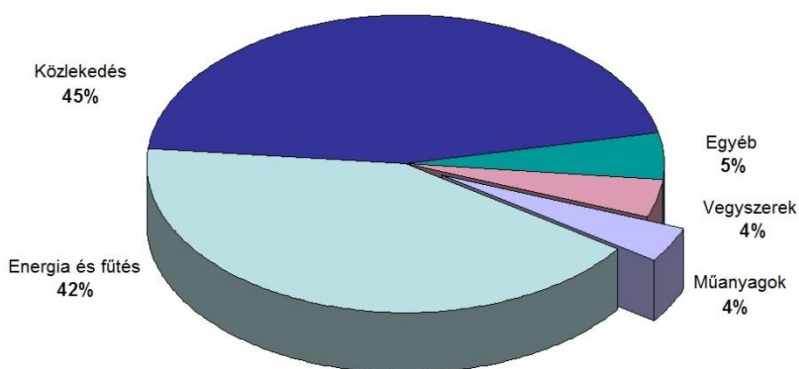
ABS	Akrilnitril-butadién-sztirol
COC	Cikloolefin kopolimer
FP	Fluor polimerek
HCN	Hidrogén-cianid
HI-PS	Ütésálló polisztirol
LCP	Folyadékkristályos polimer
MCC	Mikrokristályos cellulóz
MFC	Mikrofibrilláris cellulóz
PA	Poliamid
PA-4,6	Poliamid 4,6
PA-6	Poliamid 6
PA-6,6	Poliamid 6,6
PBAT	polibutilén-adipát-kotereftalát
PBSA	Polibutilén-szukcinát-adipát
PBT	Poli-butilén-tereftalát
PC	Polikarbonát
PCL	Polikaprolakton
PDLA	Poli-D-tejsav
PDLLA	Poli-D, L-tejsav
PE	Polietilén

PEA	Poliéter-amid
PEEK	Poliéter-éterketon
PE-HD	Nagy sűrűségű polietilén
PEI	Poliéter-imid
PEK	Poliéterketon
PE-LD	Kis sűrűségű polietilén
PES	Poliéter-szulfon
PET	Polietilén-tereftalát
PHA	Polihidroxialkanoát
PHB	Polihidroxibutirát
PHBV	Polihidroxibutirát kovalerát
PI	Poliimid
PLA	Politejsav
PLLA	Poli-L-tejsav
PMMA	Polimetil-metakrilát
POM	Polioximetilén
PP	Polipropilén
PPO	Polifenilén-oxid
PPS	Polifenilén-szulfid
PS	Polisztirol
PSU	Poliszulfon
PVC	Polivinilklorid
SAN	Sztirol-akrilnitril
SMA	Sztirol-maleinsav kopolimer
TPS	Termolpasztikus keményítő
UHMW-PE	Nagy molekulatömegű polietilén

1. Bevezetés és célkitűzés

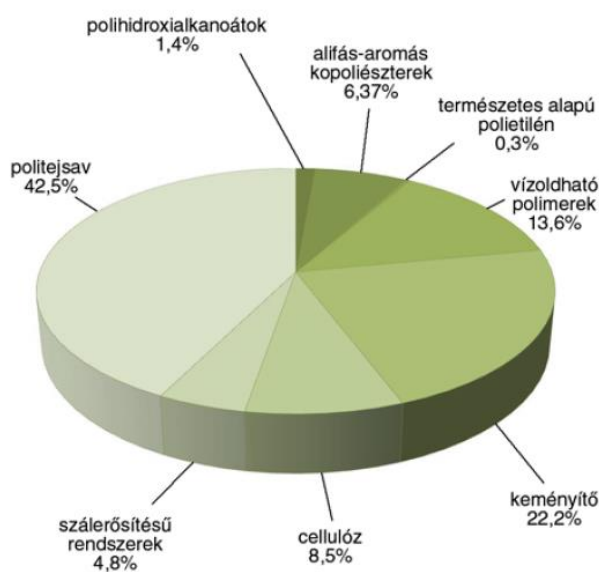
Az 1900-as évekig a műszaki alkalmazások meghatározó szerkezeti anyagai a fémek voltak, ugyanakkor 1930-tól a polimer anyagszerkezettan fejlődésével egyre több szintetikus polimer jelenik meg, mint például a polietilén (PE), a polivinilklorid (PVC) vagy a polisztirol (PS). A rohamos fejlődésnek köszönhetően az alapanyagok minősége és a feldolgozó berendezések technikai színvonala egyre jobb lett, ez tette lehetővé, hogy a polimerek egyes területekről kiszorították a hagyományos szerkezeti anyagokat, mivel a modern technológiák, mint például a számítástechnika, vagy a közlekedés által támasztott új követelményeknek is megfeleltek. A következő lépcső a polimer alapú szerkezeti anyagok terén a kompozitok, amelyek megfelelő szívóssággal és szilárdsággal rendelkeznek ahhoz, hogy nagy színvonalú (high tech) alkalmazások alapjait képezzék, emellett a tulajdonságaik az igénybevételeknek megfelelően tervezhetők [1].

Napjainkban a piacon kapható tömeg-, és műszaki műanyagok alapja a kőolaj. A legtöbben a sok műanyag terméket látva, azt gondolhatnák, hogy a műanyagipar rengeteg kőolajat használ fel, de ez nem így van, mivel csak a teljes felhasználás 4-7%-át teszi ki. A fennmaradó rész több mint 80%-a pedig a közvetlen energia előállításra fordítódik (1. ábra) [2, 3]. A szigorodó környezetvédelmi előírásoknak és a kőolaj készletek csökkenésének köszönhetően előtérbe kerültek a természetes alapanyagból előállítható, lebomló polimerek és ezek kompozitjainak a fejlesztése. Ez egyrészt megoldás lehet a környezetszennyezés és a hulladékkezelés problémájára is, mivel az ilyen biológiailag lebontható, komposztálható anyagokból készült termékek életciklusuk végén a komposztba kerülve nem okoznak terhelést a környezet számára. Másrészt jó alternatívát jelent arra az esetre, ha a kőolaj, mint a hagyományos műanyagok forrása elfogyna [2-4].



1. ábra Kőolaj felhasználás [3]

A műszaki életben a leggyakrabban előforduló és alkalmazott természetes polimerek a cellulóz, a keményítő, vagy a gabonanövényekben található szénhidrátból biotechnológiai úton előállított politejsav (2. ábra). Előnyeik, hogy nagy mennyiségben és megújuló formában rendelkezésünkre állnak, a hagyományos technológiákkal – fröccsöntés, extrúzió, préselés – feldolgozhatóak. Elterjedésüket jelenleg több tényező is korlátozza. Az egyik a tömegműanyagokhoz képest magasabb ár, a másik a feldolgozás technológiával kapcsolatos nehézségek. Természetes alapú polimerekről lévén szó, jelentős nedvességtartalommal rendelkeznek, amit a használat előtt el kell távolítani az anyagból, ami bonyolítja és drágítja a technológiát, illetve ügyelni kell a feldolgozási paraméterek, különösen a hőmérséklet beállítására, mert könnyen degradálódik az alapanyag, ezáltal rontva a termék minőségét. Nagy hátrányuk még ezeknek, anyagoknak, hogy mechanikai tulajdonságaik rosszabbak a hagyományos típusokkal összehasonlítva. A problémák kiküszöbölésére nyújthat lehetőséget, ha különböző természetes szálak felhasználásával természetes, úgynevezett biokompozitokat készítünk, amelyek megfelelő vetélytársaik lehetnek a piacon jelenleg kapható polimereknek és polimer kompozitoknak [2-4].



2. ábra A műanyagiparban használatos természetes alapanyagok [4]

Céлом a politejsav (PLA) és a cellulóz tulajdonságainak tanulmányozása, felhasználási és alkalmazási határainak megállapítása, illetve a két anyag kombinálásával olyan természetes alapú kompozitok előállítása, amely műszaki tulajdonságait tekintve megfelelő vetélytársa, alternatívája lehet a piacon jelenleg elérhető hagyományos szintetikus úton előállított kőolaj alapú társainak.

2. Szakirodalmi áttekintés

Ebben a fejezetben csoportosítom, majd összefoglalom a lebomló polimerek, a természetes erősítőanyagok és ezek kompozitjainak tulajdonságait és felhasználási lehetőségeiket. Külön, részletesen kitérek a diplomatervem során alkalmazott politejsav és cellulóz előállítására, jellemzőire, illetve a belőlük készített kompozitokra.

2.1. Hagyományos kompozitok

A polimer kompozitok összetett, több fázisú szerkezeti anyagok, amelyeket nagy szilárdságú és modulusú erősítőanyag, illetve szívós mátrix épít fel. A két vagy több komponens között a kiváló adhézió nagy igénybevételi szinteken is fennmarad [1].

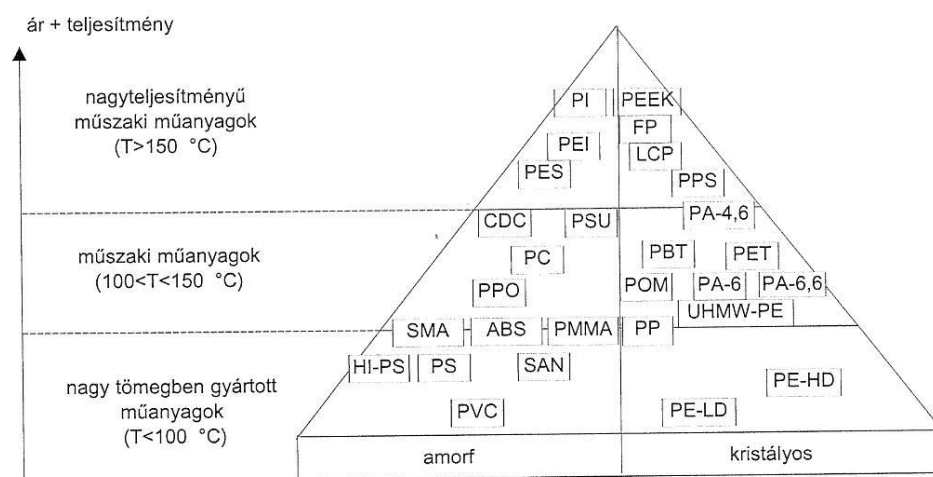
A kompozitok egyik alkotóeleme a mátrix, amely magába foglalja az erősítőanyagot és biztosítja a terhelésátadást. A klasszikus kompozitok esetében a mátrixanyagokat két nagy fő csoportra bonthatjuk. Ez a két csoport a hőre nem lágyuló és a hőre lágyuló anyagok családja.

A hőre nem lágyuló gyanták a kezdetektől fogva a kompozitipar meghatározó mátrixanyagai. A feldolgozás során végleges térhálós szerkezetüket kémiai reakció hatására nyerik el, amely során hő szabadul fel. Ez a térhálós szerkezet a továbbiakban már nem bontható fel, a gyanta nem állítható vissza eredeti állapotába. Így újrahasznosításuk nehezebb, ugyanakkor kiváló mechanikai tulajdonságaik, hő és vegyszerállóságuk indokolja használatukat a műszaki alkalmazások terén. A kompozit iparban három gyantatípus terjedt el széles körben. Ezek a telítetlen poliészter-, a vinilészter-, és az epoxigyanták [1, 5].

A telítetlen poliészter egy sokoldalú gyanta, amelynek tulajdonságai viszonylag széles határok között változtatható, könnyen felhasználható, mechanikai tulajdonságai és vegyszerállósága jó és társaihoz képest olcsó is. Ezen előnyeinek köszönhetően terjedhetett el széles körben a műszaki alkalmazások terén. Nagy hátránya, hogy jelentős a zsugorodása a térhálósodás során. A nagyobb műszaki követelményeket támaztó alkalmazások esetében kerül előtérbe az epoxigyanta, amely kiváló mechanikai, fizikai és vegyszerállósági tulajdonságokkal rendelkezik. Hátránya hogy a felhasználása nagyobb precizitást igényel, mint a poliészter, illetve az ára is jóval nagyobb. A két típus közt található a vinilészter gyanta, amely egyfajta kompromisszumot teremt a poliészter egyszerű feldolgozhatósága és az epoxi jobb mechanikai tulajdonságai között [1, 5].

A hőre keményedő gyanták mellett egyre több hőre lágyuló anyagot is alkalmaznak, mint mátrixanyag. Ebben az esetben a felhasználás során nem jön létre a térhálós szerkezet a

polimer láncokat csak másodlagos kötések tartják össze. Ennek köszönhetően az ilyen kompozitok újra ömledék állapotba hozhatóak és így ismét alkalmasak arra, hogy egy újabb terméket állítsunk elő belőlük. Alapanyagok tekintetében széles skálából válogathatunk, a tömegműanyagoktól (PE, PP), amelyek olcsóságuk miatt terjedtek el, egészen a nagyobb követelményeket kielégítő drágább műszaki műanyagokig (3. ábra), mint például a poliamid (PA), a poliéter-éterketon (PEEK), a poliéterketon (PEK), vagy a poli(fenilén-szulfid) (PPS) amelyek alkalmazását nagyobb hőállóságuk is indokolta [1, 6].



3. ábra A hőre lágyuló műanyagok piramisa [6]

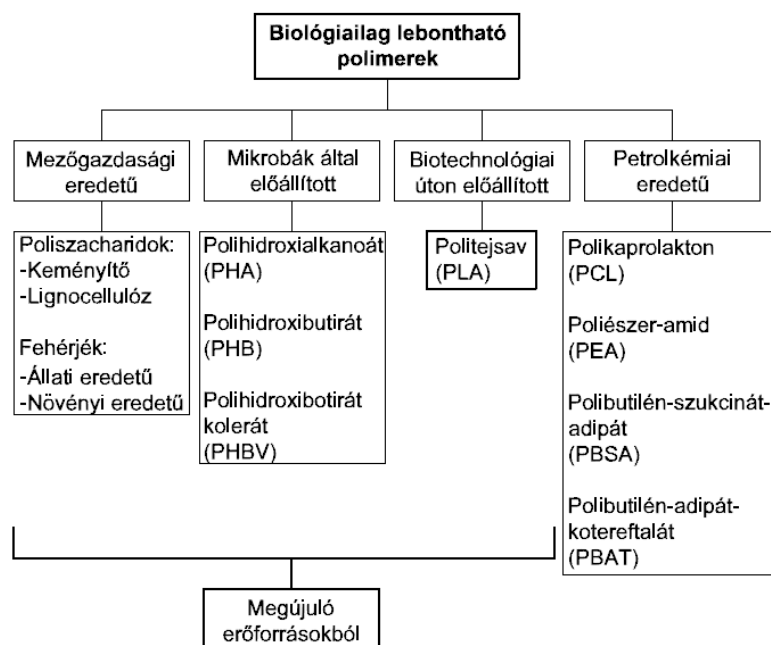
A kompozitok másik fő alkotóeleme az erősítőanyag, amely a hagyományos kompozitok esetében szálal erősítést jelent. A hőre keményedő gyantáknál a hosszúszálas, amíg a hőre lágyuló mátrixnál általában a rövidszálas erősítést szokták alkalmazni. A műszaki alkalmazások terén az üveg-, a szén, és az aramidszál terjedt el a legjobban. Ezen szálak közül leggyakrabban az üvegszálat alkalmazzák olcsósága és könnyű feldolgozhatósága miatt. Jobb minőségű termékek esetén alkalmazzák a szén és aramid szálakat, illetve ezek kombinációját. Mindkét szál kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik, mint például a nagy modulus és szakítószilárdság vagy az aramidszál kiváló ütésállósága.

A két anyagcsalád kompozitjai feldolgozástechnológiai téren is eltérnek egymástól. Amíg a hőre keményedő mátrixú hosszúszálas kompozitokat főként laminálással, szórással, préssel vagy pultrudálással állítják elő, addig a hőre lágyuló rövidszálas kompozitok fő gyártástechnológiája a fröccsöntés vagy az extrúzió.

2.2. Lebomló polimerek

A lebomló, vagy biodegradálható polimerek azok az anyagok, amelyek a természetben, vagy a komposztban megfelelő körülmények és mikroorganizmusok jelenlétében széndioxiddá, vízzé, humusszá és egyéb a természetre nem káros kismolekulájú vegyületekké alakulnak át. Biológiai lebomló polimerek alapjai lehetnek természetes, megújuló, illetve fosszilis erőforrások is [4, 7], azonban fontos megemlíteni, hogy nem minden természetes alapanyagból készített polimer lebomló polimer. Erre példa a cukorból kinyert etanolból előállított polietilén vagy a ricinusolajban található szecapinsavból gyártott poliamid. Mindkét polimer természetes alapú, de biológiai úton mégsem lebonthatóak [7].

A lebomló polimereket Guilbert és Averous munkássága alapján két fő csoportra oszthatjuk. Az egyik nagy csoport a megújuló erőforrásokból származóak, a másik a petrokémiai alapúak. Az első nagy egység további három alcsoportra bontható tovább. Az első a mezőgazdasági nyersanyagokból, biomasszából előállított polimerek csoportja, mint például a keményítő vagy a cellulóz, a második a mikrobiológiai úton készített (pl.: polihidroxialkanoát (PHA), polihidroxibutirát (PHB)), míg a harmadik a biotechnológiával gyártott (pl.: PLA) alapanyagokat tartalmazza [8-9].



4. ábra Biológiailag lebontható polimerek csoportosítása [8,9]

A következőekben röviden bemutatom a rohamosan fejlődő biopolimerek főbb típusait. A politejsavval, amely napjainkban a kutatások középpontjában áll a későbbiekben, a 2.3. fejezetben részletesen foglalkozom.

2.2.1. Keményítő és termoplasztikus keményítő

A poliszacharidok családjába tartozik, és a növények legfőbb energiatárolója. Szerkezetét két makromolekula, az amilóz és az amilopektin építi fel. A természetben, nagy mennyiségben és megújuló formában megtalálható. Legfőbb forrásai a gabonafélék, mint például a rizs, kukorica, burgonya. Első lépésben ezekből a növényekből ki kell nyerni a keményítőt, amely általában nedves őrlési technológiával történik. Az így kapott fehér por formátumú szagtalan keményítő nem oldható alkoholban és hideg vízben sem. Feldolgozása a lágyítás után történik, amely során általában vizet és glicerint alkalmaznak, nagy hőmérsékleten és nyírás mellett. Ezen folyamat során jutunk el az úgynevezett termoplasztikus keményítőhöz (TPS). Tulajdonságai elmaradnak a szintetikus polimerek mellett, és jelentősen nedvességfüggőek is. A tulajdonságai javításának érdekében általában egyéb más bio-, vagy szintetikus polimerekkel keverik, illetve természetes erősítőszálakat alkalmaznak [8-12].

2.2.2. Cellulóz

A keményítő mellett a legnagyobb mennyiségben előforduló biopolimer. A növények vázanyagát alkotó cellulózt eredeti formájában, a hagyományos hőre lágyuló polimereknél alkalmazott technológiákkal nem lehet feldolgozni, mivel a molekulaláncok közötti rengeteg hidrogénkötésnek köszönhetően előbb bomlik el, mint hogy olvadék állapotba kerülne. Nehéz feldolgozhatósága mellett számos más hátrányos tulajdonsága, mint például a tulajdonságok nedvességtől, hőmérséklettől, illetve származástól függése is akadályozza, hogy mint természetes alapanyag számottevően elterjedjen. Ipari keretek között általában különböző kémiai úton előállított vegyi származékait használják fel, amelyeket még a feldolgozás előtt lágyítani is kell. Ezen származékok közül a legismertebb a cellulóz-acetát, amely már a hagyományos technológiákkal feldolgozható, viszont ezért cserébe a biodegradálhatósági foka kisebb [12-14].

2.2.3. Polihidroxialkanoátok

A mikrobiológiai úton előállított lebontható polimerek egyik legfőbb csoportját képviseli. A hidroxialkanoátot különböző baktériumok állítják elő és sejteikben tárolják. A polihidroxialkanoátok (PHA) előállítása fermentációval történik, amely során egy 60-80%-ban

kristályos hőre lágyuló polimert kapunk. Ezen anyagcsalád legismertebb típusa a polihidroxibutirát (PHB), amely kiemelt szerepét a polipropilénnel közel azonos mechanikai tulajdonságainak köszönheti. Hátrányai között említhetjük a rossz ütés-, és hőállóságot. Elterjedését jó mechanikai tulajdonságai ellenére a nagy ára (kb. 9 euro/kg) gátolja. Kereskedelemben homo-, és kopolimer formában is beszerezhető [12, 15-18].

2.2.4. Polikaprolakton

A polikaprolakton a petrolkémiai eredetű lebomló polimerek családjába tartozó lineáris poliészter, amit az ϵ -kaprolakton gyűrűfelnyílásos polimerizációjával állítanak elő. Szerkezetét tekintve részben kristályos hőre lágyuló műanyag, amely kis szakítószilárdsággal, ugyanakkor nagy szakadási nyúlással rendelkezik (700%). Hidrofób jellegű, szerves oldószerekben jól oldható, illetve kiváló kompatibilitással rendelkezik a legtöbb polimerrel szemben. Fő hátránya a kis olvadáspontja (59-64°C). Biokompatibilitásának köszönhetően az orvostechikai alkalmazások anyaga. Ezen a területen, mint hosszú távú gyógyszer/hatóanyag leadó rendszerek alapanyagaként folytatnak vele kutatásokat, illetve kompozitjai, mint csontpótló anyagok jelenhetnek meg a jövőben [19, 20].

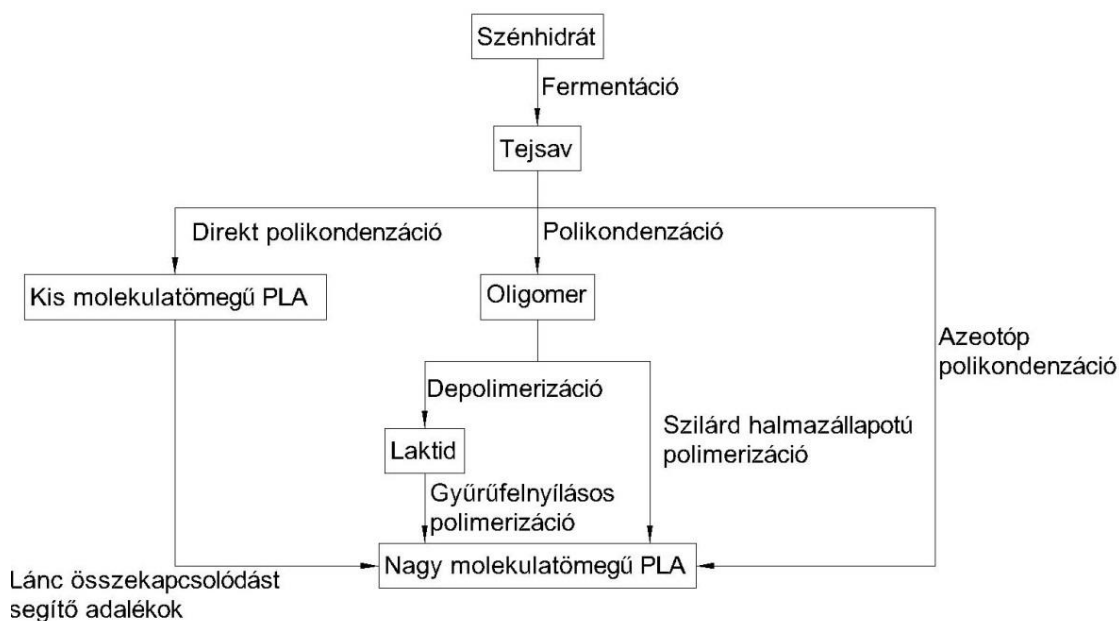
2.2.5. Poliészteramid

A poliészter-amid egy nem megújuló erőforrásból előállított lebontható kopolimer, amelyet iparilag poliamid (PA 6 vagy PA 6.6) és adipinsav statisztikus kopolimerizációjával állítanak elő egyesítve a poliészter és a poliamid jó tulajdonságait. Így egy jó mechanikai jellemzőkkel rendelkező biodegradálható polimert kapunk, amelynek egyetlen hátránya a nagy vízfelvétel (680 g/m²/nap) [12, 21, 22].

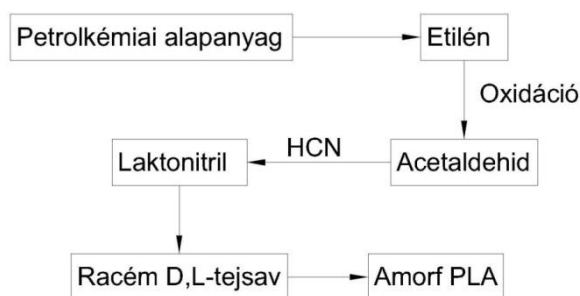
2.2.6. Politejsav (PLA)

A politejsav, a megújuló természeti erőforrásból előállított, biológiailag lebontható polimerek egyik legfőbb képviselője, amely számos kutatás középpontjában áll. Ez egy hőre lágyuló típusú polimer, amely az alifás poliészterek családjába tartozik [22]. Előállításának alapja a tejsav, amelyet a különböző szénhidrátforrásokból (pl.: kukorica, cukorrépa) kinyert cukorból baktériumok segítségével történő erjesztéssel kapnak. Ezt követően polikondenzációval állítják elő a politejsavat a monomerjéből. Elterjedt gyártási mód még a tejsav aromás dimerjéből, a laktidból gyűrűfelnyílásos polimerizációval készített politejsav is. A két módszer közötti fő különbség a végeredmény szempontjából fontos. Amíg a polikondenzációs folyamattal kis, közepes, addig a gyűrűfelnyílásos polimerizációval nagy

molekulatömegű politejsavat kapunk. Ezen két fő eljárás mellett számos más módszer is létezik, de ezek jelentősége jóval kisebb, ipari gyártás során nem alkalmazzák. Ilyen egyéb módszer például az azeotróp-, illetve az enzimatis polimerizáció, amelyek szintén a megújuló erőforrásokon alapulnak, vagy a petrokémiai szintetizáció, amely a politejsav fosszilis erőforrásokból történő előállítását jelenti. A folyamatok lépéseit az 5. és 6. ábra szemlélteti [22-26].



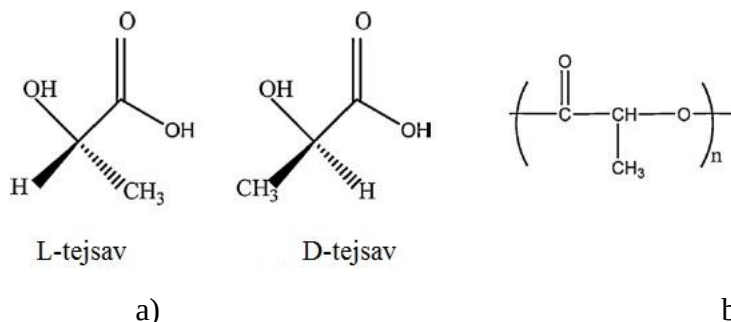
5. ábra PLA előállítása megújuló erőforrásokból [22-26 alapján]



6. ábra PLA előállítása fosszilis erőforrásból [25]

A tejsav, mint a politejsav monomerje két sztereoizomerrel rendelkezik, amelyek az L és a D elnevezést kapták (7. ábra). Ezáltal a polimerizációs folyamatok végére, attól függően, hogy melyik változattól indulunk ki eltérő térbeli szerkezettel rendelkező anyagokat kapunk, amelyek a poli-L-tejsav (PLLA), a poli-D-tejsav (PDLA) és a poli-D,L-tejsav (PDLLA). Mindegyik változat hőre lágyuló. Amíg a PLLA részben kristályos, addig a PDLA és a PDLLA

amorf. A PLLA nagyobb kristályos részarányának köszönhetően jobb mechanikai, illetve termikus tulajdonságokkal rendelkezik, viszont szintén ennek köszönhetően feldolgozási tartománya kisebb és a lebomlási ideje is hosszabb. A polimerizációs folyamatok során katalizátorok segítségével lehetőség van beállítani az L és D típusok arányát, így szabályozva a politejsav jellemzőit. A kereskedelmi forgalomban kapható PLA a L-, és D-tejsav kopolimerjeként kapható, amelyet körülbelül a 90% L-tejsavból 10% D-tejsavból szintetizálnak [22-24].



7. ábra A tejsav sztereoizomerjei a), a politejsav ismétlődő egysége b) [25]

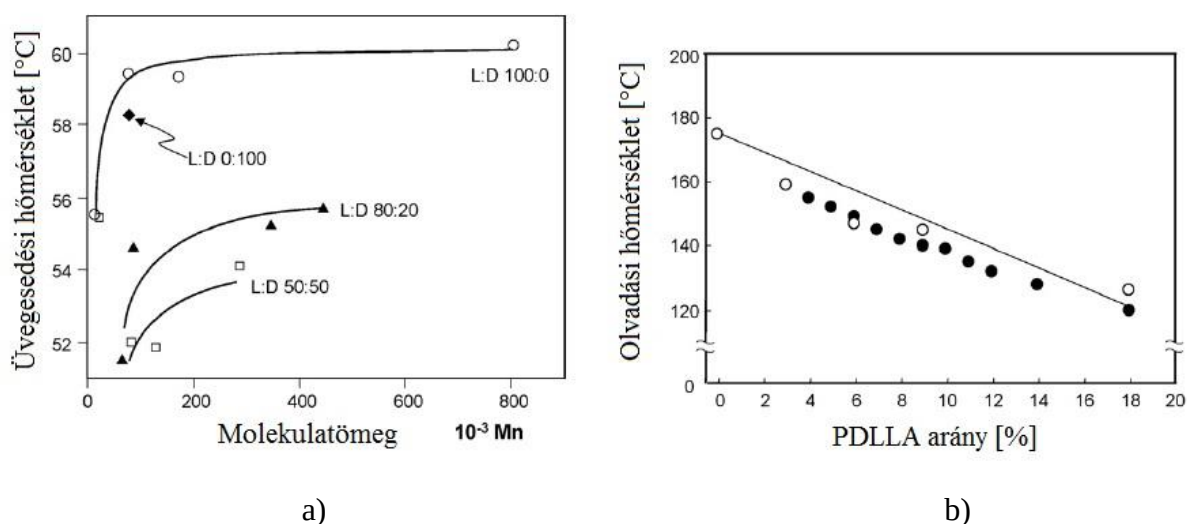
Tulajdonságait tekintve kiemelkedik a többi természetes alapú lebomló polimer közül. Jó optikai, fizikai és mechanikai jellemzőkkel rendelkezik, a szintetikus polimerek közül leginkább a polisztirolhoz (PS) és a polietilén-tereftaláthoz (PET) hasonlítható. Lim, Carrasco, illetve Rasal és kollégái számos kísérletet végeztek a PLA tekintetében, amelyek jó összehasonlítási alapot adnak [24, 26, 27].

Az orientálatlan PLA jó szilárdsággal és merevséggel rendelkezik, de hasonlóan rideg, mint a PS. Orientált változata jobb tulajdonságokat mutat, mint az orientált PS, leginkább a PET-hez hasonlítható. Szakító és hajlító modulusa összemérhető a PE-el a PP-vel és a PS-el, de ütésállósága és szakadási nyúlása rosszabb ezeknél a polimereknél (1. táblázat) [27].

Tulajdonságok	PLA	PS	PP	PET
Sűrűség [g/cm ³]	1,24	1,04-1,06	0,91	1,37
Optikai jellemző	átlátszó	átlátszó	áttetsző	átlátszó
Mechanikai tulajdonságok				
Szakítószilárdság [MPa]	48-110	34-46	21-37	47
Rugalmassági modulusz [GPa]	3,5-3,8	2,9-3,5	1,1-1,5	3,1
Szakadási nyúlás [%]	2,5-100	3-4	20-800	50-300
Ütésállóság [J/m] /bemetszett, Izod típus, 23°C/	13		72	79
Termikus tulajdonságok				
Üvegesedési hőmérséklet [°C]	60	95	0	75
Oladási hőmérséklet	153	240	163	250
Vicat hőmérséklet [°C]	55-60	84-106	80-140	74-200
HDT hőállóság [°C] /1,8 MPa/	50-55°C	80	55	65
Feldolgozási hőmérséklet [°C]	210	230	225	255

1. táblázat PLA összehasonlítása szintetikus polimerekkel [27]

Termikus tulajdonságai szintén függenek a PLA L és D változatának arányától, illetve a molekulatömegtől. Üvegesedési hőmérséklete 50-60°C közé tehető, amely a molekulatömeg és a PLLA arányának növekedésével nő (8. ábra). Az oladási hőmérséklet a tiszta PLLA és PDLA esetében 180°C körüli, amely a PDLLA arányának növelésével akár 50°C-al is csökkenthető (8. ábra). Fontos jellemző még a termikus stabilitás, amelyről mérések alapján megállapítható, hogy a PLA bomlása 325-330°C közötti tartományban kezdődik el [24, 27].



8. ábra A PLA üvegesedési hőmérsékletének összetétel és molekulatömeg függése a), az oladási hőmérséklet összetétel függése b) [24]

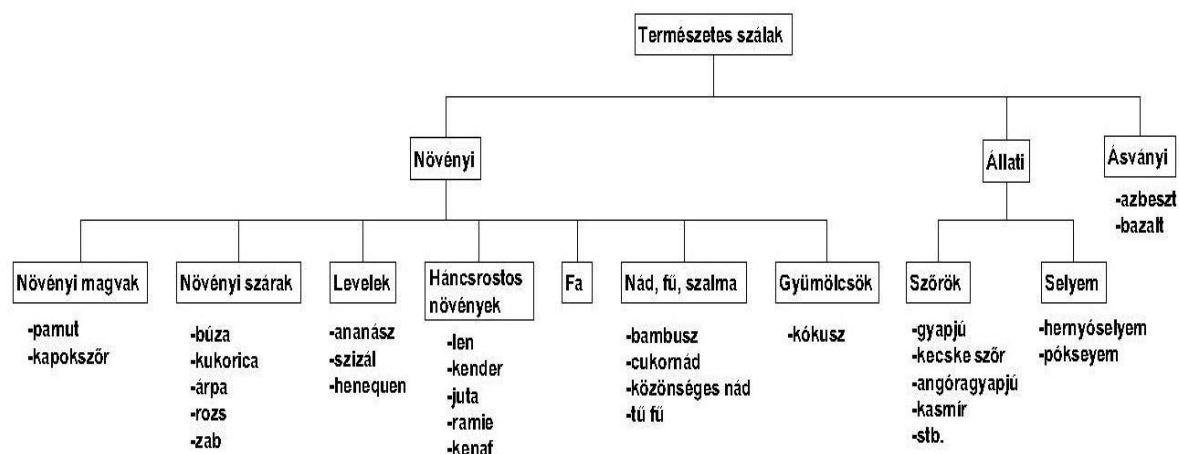
Higroszkópos tulajdonsága miatt a feldolgozás előtt mindenképpen szárítani kell az alapanyagot, mivel a feldolgozási hőmérsékleten (190-210°C), az anyagban maradt nedvesség hatására megindul a hidrolízis általi bomlás. A megfelelő feldolgozhatósághoz a PLA nedvességtartalmát legalább 250 ppm alá kell csökkenteni. Egyes esetekben, mikor hosszú a polimer tartózkodási ideje az adott berendezésben és emellett a hőmérséklet is nagy (>230°C), akkor ajánlott akár 50 ppm alá is lecsökkenteni a nedvességtartalmat. A gyártók ajánlásai és a kutatók munkásságai alapján a 80-100°C-os szárítási hőmérséklet ajánlott. Ennél sokkal nagyobbra nem érdemes emelni a szárítási hőmérsékletet, mert az az alapanyag degradálódásához vezethet. A megfelelő szárítás után a PLA már bármely hőre lágyuló technológiával feldolgozható és termék gyártható belőle [27]. Fontos technológiai lépés a feldolgozás során a PLA lágyítása is, ezáltal javul a feldolgozhatóság, illetve növelhető a kristályosság [28].

A politejsav egyik legfontosabb tulajdonsága – amely életciklusának végén válik jelentőssé –, hogy a természetben, a komposztban a környezetet nem szennyezve lebomlik. Megfelelő körülmények között a PLA hidrolízissel monomerjeire (tejsavra) esik szét, amelyet a természetben található baktériumok metabolizációs folyamatokkal tovább bontanak. Ezt a folyamatot befolyásolja a PLA kristályossági foka, mivel minél nagyobb a kristályosság, annál nehezebben megy végbe a bomlás [28].

2.3. Természetes alapú erősítőanyagok

A természetes erősítőanyagok már az őskorban megjelentek, amelyekből napjainkban is nagy mennyiségben használunk fel főként szál formában, a textiliparban. Fontosságuk a lebomló polimerek megjelenésével és fejlődésével párhuzamosan növekedik a műszaki területeken.

A természetes szálakat három nagy csoportra oszthatjuk, amelyek a növényi-, az állati- és az ásványi szálak (9. ábra). A növényi szálak az eredetük alapján további alcsoportokra tagolhatóak, amíg az állati eredetű szálakat két fő részre, a szőrökre és a selyemre bonthatjuk. A növényi erősítőanyagokat a cellulóz, a hemicellulóz és a lignin építi fel, amíg az állati szálak anyaga a fehérje, illetve az ásványi szálaké valamilyen kőzet [29, 30].



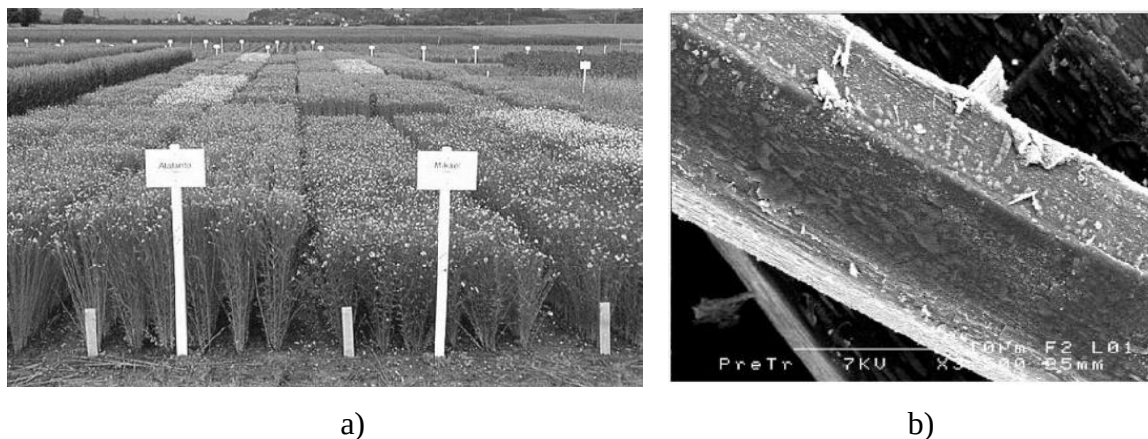
9. ábra Természetes szálak csoportosítása [29, 30 alapján]

A szálak egy része a természetben szál formában megtalálható (pl: háncsrostos növények, selyem), amíg egyéb esetben a természetben található anyagokból mesterséges úton készíthetünk szálakat (szénhidrát és fehérje alapú szálak). Tulajdonságaikat sok tényező befolyásolja, mint például az éghajlat, a termesztés módja, az aratás, illetve a feldolgozási folyamatok paraméterei [29, 30].

A természetes szálak nagy előnye, hogy megújuló erőforrásból származnak, így szinte korlátlanul a rendelkezésünkre állnak. Kis sűrűség és jó mechanikai tulajdonságok jellemzik őket, azonban hátrányaik között említhetjük a hidrofil jelleget és a kis bomlási hőmérsékletet, amely megnehezíti alkalmazásukat a műszaki kompozitokban [12, 29].

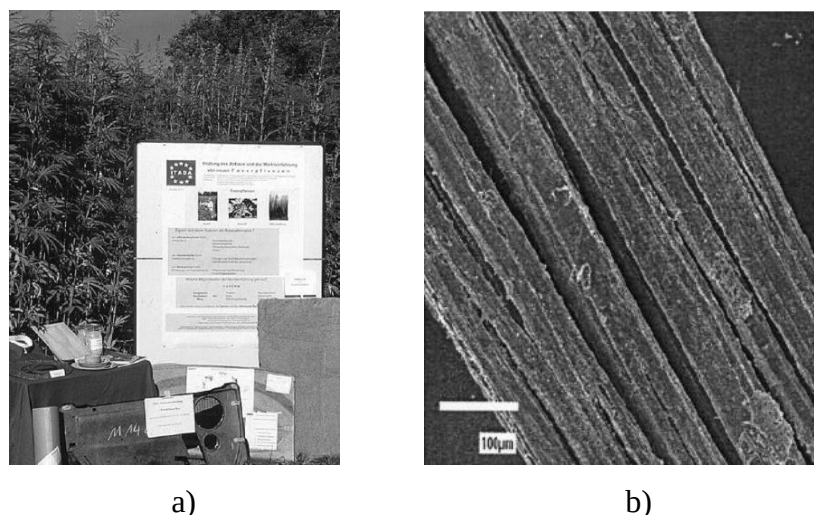
A textiliparban használt növényi szálak közül egyre többet próbálnak meg felhasználni különböző kompozitok formájában műszaki alkalmazásokhoz. Ilyen szál például a len, a kender, juta vagy a szizál. Ezek közül az első három a háncsrostos növények, amíg a szizál a növényi a leveléből kinyert szálak csoportjába tartozik.

A lent, mint a textilipar alapanyagát már közel tízezer éve termesztik főként a mérsékelt éghajlatú területeken, mint például Európa, Argentína, Kína, Oroszország. A növény körülbelül 80-150 cm nagyságúra nő meg (10. a ábra), amelynek szárrészből nyerik ki a lenrostokat, amelyek hossza 60-140 cm között változik. A rostok fehér, szürke színűek átmérőjük 40-80 μm (10. b ábra). A lenszálak közel 70%-ban tartalmaznak cellulózt. Mechanikai jellemzőit tekintve szilárd, szívós és hajlékony, de kis nyúlással rendelkezik. Ezen tulajdonságok hosszú ideig tartó UV sugárzás esetén romlanak. A szálak bomlási hőmérséklete 200°C. Kémiaiilag lúgoknak és híg, gyenge savaknak ellenáll. Napjainkban, széles körben kompozit anyagok erősítőanyagaként alkalmazzák [29, 32, 33].



10. ábra A len növény a) [29] és a lenszál b) [33]

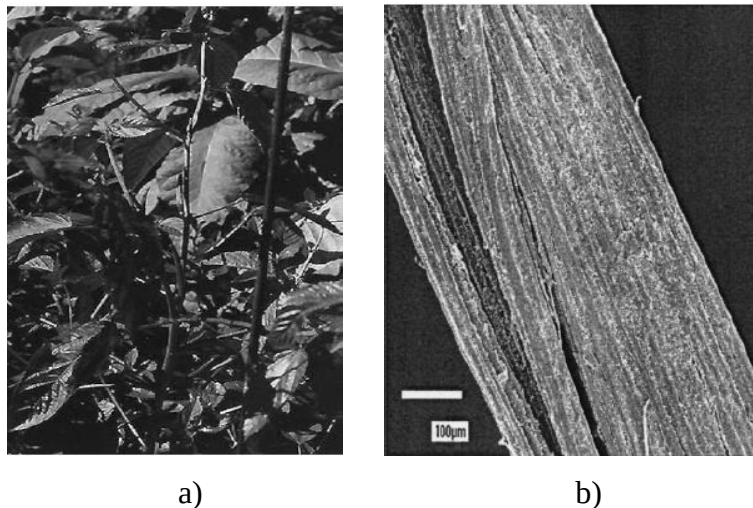
A len mellett szintén fontos kompozit erősítőanyag a kender, amelynek legnagyobb mértékű felhasználása szintén a textiliparban történik. A lenhez képest számos előnnyel rendelkezik. Termesztése minimális gondozás mellett lehetséges, nem igényel gyomirtót és növényvédő szereket sem, illetve a belőle kinyert szálak mechanikai tulajdonságai és vízálló képessége is jobb, mint a lenszálé. A kender akár 5 m nagyságúra is megnőhet (11 a ábra), szárának hasznos rosttartalma, amelyből szálát készíthetünk 28-46% között változik. A növényből kinyerhető rostok elérhetik akár az 1,8 m hosszúságot is. A rostokat felépítő poligonális keresztmetszetű elemi szálak hossza 13-25 mm (11. b ábra) [29, 32].



11. ábra A kender növény a) [29] és a kender szál b) [34]

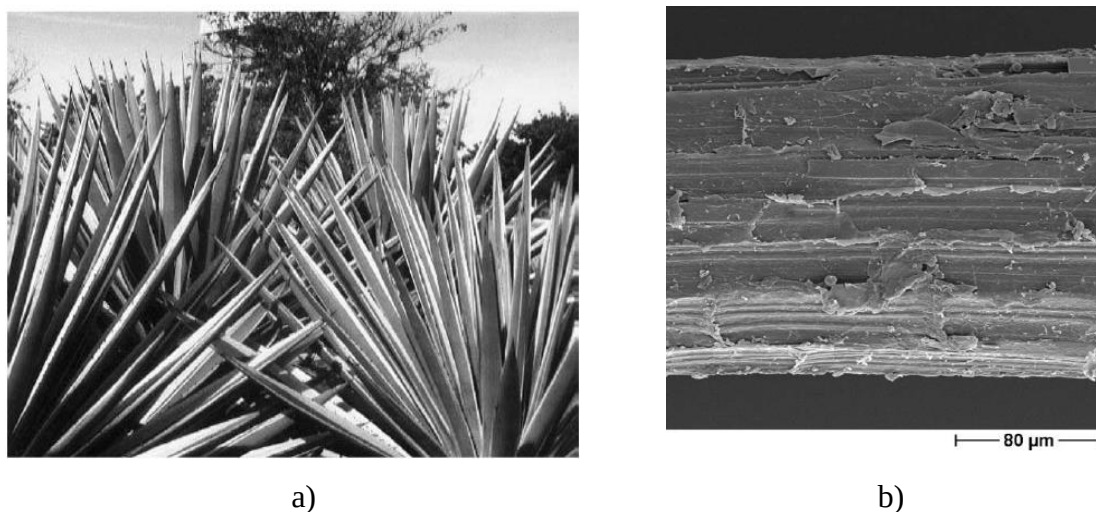
A hancsrostos növények közül a juta (12. a ábra) még, amelyet nagy mennyiségben felhasználnak kompozitokban természetes erősítőanyagként. Tulajdonságait tekintve mind a len és a kender mellett elmarad. Az egyik leginkább higroszkópos növényi szál, amely érzékeny

a kémiai és fotokémiai hatásokra is. Tartós napfény hatására mechanikai jellemzői romlanak, ugyanakkor jó hőállósággal rendelkeznek. A növényből kinyerhető szálak hossza 1,5-3 méter hosszúak és poligonális keresztmetszetűek (12. b ábra) [29, 31].



12. ábra A juta növény a) [29] és a juta szál b) [34]

A szizál (13. a ábra) a növényi levél eredetű szálak csoportjába tartozik. Közép-Amerikában őshonos, de más trópusi országokban is megtalálható. A szálakat a növény friss leveleiből nyerik ki, amely akár 2 m-re is nőhet és belőle 0,6-1,5 m hosszú szálakat kaphatunk, amelyek átmérője 100-300 μm (13. b ábra). A szálak simák, egyenesek és sárga színűek. Kémiai hatásokkal szembeni ellenállósága rossz, mivel már sós vízben is könnyen elbomlik [29, 31].



13. ábra A szizál növény a) és a szizál szál b) [29]

A növényeket felépítő cellulózt nem csak, mint mátrixanyagot használhatjuk fel (lásd 2.2.2. fejezet) hanem a növényi szálakból kinyerve más polimerekben erősítőanyagként is alkalmazhatjuk.

A természetes szálak mellett ásványi eredetű szálakat is alkalmaznak polimer kompozitokban, ezek közül kiemelkedik a vulkanikus eredetű kőzetekből gyártott bazaltszál felhasználása. Tulajdonságait és árát tekintve az üvegszál egyik fő alternatívája lehet. Jó hőállóság és kis nedvességfelvétel jellemzi, és tulajdonságait széles hőmérséklet-tartományban is megőrzi (-200-600°C). Kémiai összetétele az üvegszálhoz hasonlítható, és biológiai szempontból inert. A szálakat a megolvasztott kőzetből gyártják, amelyhez két fő gyártástechnológiát használnak. Az egyik az úgynevezett Junkers technológia a rövidszálas gyártáshoz, a másik pedig a folytonos szálgyártás. A gyártott szálak átlagos átmérője 13 µm [35, 36].

2.4. Természetes szálerősítésű biokompozitok

A természetes alapú polimerek fő hátránya a szintetikus társaival szemben, hogy rosszabb mechanikai és termikus jellemzőkkel rendelkeznek. Ahhoz, hogy műszaki alkalmazásoknál használni lehessen őket mind szilárdságukat, szívósságukat és hőállóságukat javítani kell. Erre az egyik legkézenfekvőbb megoldás, ha erősítőanyaggal társítva kompozitokat készítünk ezen anyagokból. Mesterséges szálak segítségével a mechanikai tulajdonságokban jelentős növekedést lehetne elérni, de az így kapott anyag már nem lenne 100%-ban biológiailag lebomló. Lehetséges megoldás a különböző természetes szálak (lásd 2.4. fejezet) alkalmazása. Ezáltal úgy javíthatjuk a természetes alapú polimerek tulajdonságait, hogy biológiailag teljesen lebomlóak maradnak.

Rengeteg kutatás folyik ezen a területen különböző természetes mátrix- és erősítőanyag kombinációjával. Ebben a fejezetben áttekintem ezen biokompozitokat, amíg a diplomatervem témáját adó PLA/cellulóz kompozitokat egy külön fejezetben részletesen összehasonlítom.

2.4.1. Természetes szálerősítésű PLA mátrixú kompozitok

Ebben a fejezetben a különböző természetes szálerősítésű politejsav mátrixú kompozitokat mutatom be, illetve hasonlítom össze az alapanyag, a feldolgozás-technológia és az elért eredmények alapján.

Graupner és Müssig [37] kenaf és lyocell szálerősítésű PLA kompozitokat hasonlított össze a mechanikai tulajdonságok szempontjából. Erősítőanyagként 30-40 mm hosszú kenaf és

60 mm hosszú lyocell szálakat használtak, illetve a PLA-t is szál formában használták fel. Kártolással az említett szálakból 30 m%-os lyocell/PLA és 40 m%-os kenaf/PLA paplanokat készítettek, amelyekből préseléssel kompozitot gyártottak. A kompozitok esetében jelentősen javultak a mechanikai jellemzők, a húzószilárdság 51,9 MPa-ról 88 MPa-ra nőtt a lyocell kompozit esetében és 82 MPa-ra a kenaf kompozit esetében, amíg ugyanezen kompozitok 147,5 MPa, illetve 126,3 MPa hajlítószilárdsággal rendelkeztek. Mind a szakító és rugalmassági modulus tekintetében több mint kétszeres növekedést sikerült elérni. Dinamikus tulajdonságok tekintetében a lyocell/PLA kompozitok háromszor jobban teljesítettek az alapanyagnál, amíg a kenaf/PLA kompozitok rosszabb Charpy ütőszilárdsággal rendelkeztek.

Graupner és társai [38] négy különböző cellulóz alapú szállal erősített PLA kompozitokat készítettek és hasonlítottak össze. Erősítőanyagként pamut, kender, kenaf és lyocell szálakat alkalmaztak. Mindegyik szálltípussal 40 m%-os kompozitot állítottak elő, illetve készítettek kender/kenaf és kender/lyocell hibridkompozitokat is, ahol szintén 40 m% volt a szálltartalom, amely egyenlő arányban oszlott meg a két szál között. Az erősítőanyagból és a szál formában beszerzett PLA-ból az előző esethez hasonlóan kártolással paplant készítettek, amelyekből préseléssel kompozitot gyártottak. Az előállított kompozitok közül a kender és kenaf erősítésűek rendelkeztek a legnagyobb modulusszal (7-8 GPa), amíg a szakítószilárdság (81,8 MPa) és a dinamikus tulajdonságok (37,9 kJ/m²) tekintetében a lyocell szállal erősített PLA emelkedett ki.

PLA típusa	Erősítőanyag	Szártás	Gyártástechnológia	Kompozit tulajdonságai	Forrás
NatureWorks PLA 6202D, szál formában 98% L-laktid 2% D-laktid	40 m% kenaf szál, l=30-40 mm	2 óráig 105°C-on	szálakból kártolás paplan készítése, majd préselés 180°C-on 5 percig	$\sigma_B=82$ MPa, $\sigma_{BH}=126,3$ MPa $E_R=7,6$ GPa, $E_H=6,9$ GPa $\alpha_{UN}=14,2$ kJ/m ²	[37]
NatureWorks PLA 6202D, szál formában 98% L-laktid 2% D-laktid	30 m% lyocell szál, l=30-40 mm	2 óráig 105°C-on	szálakból kártolás paplan készítése, majd préselés 180°C-on 5 percig	$\sigma_B=89$ MPa, $\sigma_{BH}=147,5$ MPa $E_R=9,3$ GPa, $E_H=5,8$ GPa $\alpha_{UN}=51,9$ kJ/m ²	[37]
NatureWorks PLA 6202D, szál formában 98% L-laktid 2% D-laktid	40 m% pamut szál, l=20,8 mm	szál kondicionálása 24 óráig 20°C-on 50% relatív páratartalom mellett, majd a kártolt paplan szárítása 105°C-on 3 óráig	szálakból kártolás paplan készítése, majd préselés 180°C-on 20 percig	$\sigma_B=41,2$ MPa, $E_R=4242,3$ MPa $\alpha_{UN}=28,7$ kJ/m ²	[38]
NatureWorks PLA 6202D, szál formában 98% L-laktid 2% D-laktid	40 m% kender szál, l=72,6 mm	szál kondicionálása 24 óráig 20°C-on 50% relatív páratartalom mellett, majd a kártolt paplan szárítása 105°C-on 3 óráig	szálakból kártolás paplan készítése, majd préselés 180°C-on 20 percig	$\sigma_B=57,5$ MPa, $E_R=8064,2$ MPa $\alpha_{UN}=9,5$ kJ/m ²	[38]
NatureWorks PLA 6202D, szál formában 98% L-laktid 2% D-laktid	40 m% kenaf szál, l=30-40 mm	szál kondicionálása 24 óráig 20°C-on 50% relatív páratartalom mellett, majd a kártolt paplan szárítása 105°C-on 3 óráig	szálakból kártolás paplan készítése, majd préselés 180°C-on 20 percig	$\sigma_B=52,9$ MPa, $E_R=7138,6$ MPa $\alpha_{UN}=9$ kJ/m ²	[38]
NatureWorks PLA 6202D, szál formában 98% L-laktid 2% D-laktid	40 m% lyocell szál, l=20,8 mm	szál kondicionálása 24 óráig 20°C-on 50% relatív páratartalom mellett, majd a kártolt paplan szárítása 105°C-on 3 óráig	szálakból kártolás paplan készítése, majd préselés 180°C-on 20 percig	$\sigma_B=81,8$ MPa, $E_R=6783$ MPa $\alpha_{UN}=39,7$ kJ/m ²	[38]
NatureWorks PLA 6202D, szál formában 98% L-laktid 2% D-laktid	20 m% kender + 20 m% kenaf	szál kondicionálása 24 óráig 20°C-on 50% relatív páratartalom mellett, majd a kártolt paplan szárítása 105°C-on 3 óráig	szálakból kártolás paplan készítése, majd préselés 180°C-on 20 percig	$\sigma_B=61$ MPa, $E_R=7763,8$ MPa $\alpha_{UN}=11,8$ kJ/m ²	[38]
NatureWorks PLA 6202D, szál formában 98% L-laktid 2% D-laktid	20 m% kender + 20 m% lyocell	szál kondicionálása 24 óráig 20°C-on 50% relatív páratartalom mellett, majd a kártolt paplan szárítása 105°C-on 3 óráig	szálakból kártolás paplan készítése, majd préselés 180°C-on 20 percig	$\sigma_B=71,5$ MPa, $E_R=7034,9$ MPa $\alpha_{UN}=24,7$ kJ/m ²	[38]

2. táblázat Természetes szál erősítésű PLA Kompozitok

2.4.2. Cellulóz erősítésű Politejsav mátrixú kompozitok

Kowalczyk és társai [39] rövid- és nanoszálal erősített PLA kompozitok mechanikai és termikus tulajdonságait vizsgálták. A gyártás három fő lépésben történt. Először oldatos technológiával előállították a PLA cellulóz keverékeket, majd a belső keverőben történő homogenizálás után préseléssel állították elő a próbatesteket. A mechanikai tulajdonságokat 25, 45 és 55°C-on vizsgálták. Az alapanyaghoz képest kis hőmérsékleten nincs jelentős eltérés a kompozitok esetében, de nagyobb hőmérsékleten (55°C) már közel 50%-kal nőtt a folyáshatár a PLA-hoz képest a nanoszálal erősített esetben. Megállapították, hogy a kompozit anyagok 300°C-ig termikusak stabilak, de ez a PLA értéke alatt maradt 20°C-kal. Az izoterm kristályosodási vizsgálat kimutatta, hogy egyik szál sem volt jelentős hatással a PLA kristályosodására.

Suryanegara és kollégái [40] mikrofibrilláris cellulózzal (MFC) társított PLA kompozitokat vizsgáltak. A próbatestek gyártása ebben az esetben is oldatos keverékkészítéssel, majd préseléssel történt, azzal a különbséggel, hogy az amorf szerkezet megtartásához folyékony nitrogénnel végezték a hűtést. Előállítottak még kristályos próbatesteket is, amelyhez a présben hagyták a darabokat 1 órára 100°C-on. A 20 m%-os erősítőanyag tartalom hatására a szilárdság 58 MPa-ról 70 MPa-ra, a modulus pedig 3,3 GPa-ról 5,2 GPa-ra nőtt. A DSC és DMA vizsgálatok alapján a kristályosított PLA kompozitok jobb hőállósággal rendelkeznek, illetve a szálak gócképző hatásának köszönhetően a kristályosodás nagyobb hőmérsékleten (102,5°C) indul el a hűtés során. A kristályos részarány az alkalmazott cellulóz hatására 17,2%-ról 39,4%-ra nőtt.

Fortunati és munkatársai [41] mikrokristályos cellulózzal (MCC) és ezüst nanorészecskékkel erősített PLA kompozitokat fejlesztettek és vizsgáltak. Az erősítőanyag bekeverése és elosztatása kétcsigás extruderrel történt. A kompozitok termikus stabilitása a cellulóz jelenlétében jelentősen csökkent a 358°C-ról PLA/5MCC kompozit esetében 10°C-kal, amíg a PLA/5MCC/1Ag kompozit esetében 20°C-lal. A DSC vizsgálatok alapján a kristályosodási-, és üvegesedési hőmérsékletben jelentős eltérés nem volt tapasztalható, viszont a kristályos részarány 9,2%-ról 12-15%-ra nőtt. Mechanikai tulajdonságok szempontjából mindegyik kompozit jobb jellemzőkkel rendelkezett, mint a PLA, és ezek közül is kiemelkedett a csak 5 m% cellulózt tartalmazó, amelynek modulusa 2,4 GPa-ról 2,9 GPa-ra nőtt.

Jonoobi és kutatótársai [42] nanocellulózzal erősített PLA kompozitok extruderrel történő előállítását tűzték ki célul. Ehhez a kísérlethez kenafából előállított cellulóz nanoszálakat használtak. A nanokompozitok előállítása két lépcsőben történt. Először egy oldatos eljárással

elkészítették a mesterkeveréket, majd extrúzióval bekeverték a végleges összetételű kompozit anyagot és föccsöntéssel elkészítették a próbatesteket. A feldolgozás során több szárítási lépést is alkalmaztak. Az 5 m%-os erősítőanyag tartalom hatására a modulus 2,9 GPa-ról 3,6 GPa-ra, a szakítószilárdság 58,9 MPa-ról 71,2 MPa-ra nőtt, miközben a szakadási nyúlás csak 0,7%-al csökkent. A DMA vizsgálatok eredményeként megállapították, hogy a nanocellulóz hatására nőtt a tárolási modulusz értéke és a tangens delta csúcsa is pozitív irányba tolódott el, amely az üvegesedési hőmérséklet növekedésével van összefüggésben.

Szintén Jonoobi és kollégái [43] egy másik munkájuk során a felületkezelés hatását vizsgálták nanocellulózzal erősített PLA kompozitok esetén. A gyártás megegyezett az előző kutatásukban [42] említettel. Munkájuk eredményeként arra a megállapításra jutottak, hogy az erősítőanyag hatására javultak a mechanikai tulajdonságok, és a termikus stabilitás, de tulajdonságokban javulást nem sikerült elérni a felületkezeléssel a kezeletlen szálakhoz képest. Ezt annak tulajdonították, hogy a felületkezelő szer hatására a cellulóz szálak kristályossága csökkent, amellyel együtt a tulajdonságai is romlottak, így a felületkezelés helyett az erősítőanyag tartalmának növelését javasolják a mechanikai tulajdonságok további javításához.

PLA típusa	Erősítőanyag	Szártás	Gyártástechnológia	Kompozit tulajdonságai	Forrás
Hycail BV 94,75% L-laktid és 5,25% D-laktid	2 m% nanocellulóz, l=0,3 mm, d=200-300 nm	vákuumban 12 óráig 100°C-on	oldószeres technológia, belsőkeverős homogenizálás 170°C-on 10 percig, majd préselés 180°C-on 3 percig	$T_b > 300^\circ\text{C}$, $T_g = 59-60^\circ\text{C}$ $\sigma_B(25^\circ\text{C}) = 48,2 \text{ MPa}$ $\sigma_B(45^\circ\text{C}) = 28,7 \text{ MPa}$ $\sigma_B(55^\circ\text{C}) = 23,1 \text{ MPa}$	[39]
Hycail BV 94,75% L-laktid és 5,25% D-laktid	2 m% rövidszálás cellulóz, l=0,3 mm, d=200-300 nm	vákuumban 12 óráig 100°C-on	oldószeres technológia, belsőkeverős homogenizálás 170°C-on 10 percig, majd préselés 180°C-on 3 percig	$T_b > 300^\circ\text{C}$, $T_g = 59-60^\circ\text{C}$ $\sigma_B(25^\circ\text{C}) = 44,1 \text{ MPa}$	[39]
Hycail BV 94,75% L-laktid és 5,25% D-laktid	20 m% rövidszálás cellulóz, l=0,3 mm, d=200-300 nm	vákuumban 12 óráig 100°C-on	oldószeres technológia, belsőkeverős homogenizálás 170°C-on 10 percig, majd préselés 180°C-on 3 percig	$T_b > 300^\circ\text{C}$, $T_g = 59-60^\circ\text{C}$ $\sigma_B(25^\circ\text{C}) = 43,9 \text{ MPa}$	[39]
Mitsui Chemical Inc. Lacea H-100	20 m% Mikrofibrilláris cellulóz	vákuumban 8 óráig 50°C-on	Oldószeres technológia, hengerekkel homogenizálással, majd préselés 180°C-on 10 percig, illetve kristályosítás 1 óráig 100°C-on	Amorf: $\sigma_B = 70,2 \text{ MPa}$, $E_R = 5,2 \text{ GPa}$ $E'(20^\circ\text{C}) = 5223 \text{ MPa}$, $E'(80^\circ\text{C}) = 109 \text{ MPa}$ Kristályosított: $\sigma_H = 69,4 \text{ MPa}$, $E_R = 5,7 \text{ GPa}$ $E'(20^\circ\text{C}) = 5223 \text{ MPa}$, $E'(80^\circ\text{C}) = 1616 \text{ MPa}$ $x_c = 39,4\%$	[40]
NatureWorks PLA 3051D	5 m% mikrokristályos cellulóz	cellulóz: vákkumban 1 óráig 100°C-on PLA: vákkumban 5 óráig 98°C-on	extrúzió	$T_b = 348^\circ\text{C}$, $T_g = 58^\circ\text{C}$ $E_R = 2,9 \text{ GPa}$, $x_c = 15\%$	[41]
NatureWorks PLA 3051D	1 m% ezüst nanopor + 5 m% mikrokristályos cellulóz	cellulóz: vákkumban 1 óráig 100°C-on PLA: vákkumban 5 óráig 98°C-on ezüst: termikus kezelés 1 óráig 700°C-on	extrúzió	$T_b = 332^\circ\text{C}$, $T_g = 58^\circ\text{C}$ $E_R = 2,9 \text{ GPa}$, $x_c = 15\%$	[41]
Shenzhen Bright China Ind. Co. ESUN	5 m% nanocellulóz	mesterkeverék szárítása 8 óráig 55°C-on extrudálás után szárítás 6 óráig 55°C	oldószeres technológiával mesterkeverék készítés, majd extrúzió és fröccsöntés	$\sigma_B = 71,2 \text{ MPa}$, $E_R = 3,6 \text{ GPa}$ $E'(25^\circ\text{C}) = 4400 \text{ MPa}$, $E'(70^\circ\text{C}) = 2500 \text{ MPa}$	[42]

3. táblázat Cellulóz szál erősítésű PLA kompozitok I.

PLA típusa	Erősítőanyag	Szártás	Gyártástechnológia	Kompozit tulajdonságai	Forrás
Shenzhen Bright China Ind. Co. ESUN	5 m% nanocellulóz	mesterkeverék szárítása 8 óráig 55°C-on extrudálás után szárítás 6 óráig 55°C	oldószeres technológiával mesterkeverék készítés, majd extrúzió és fröccsöntés	$\sigma_B=71$ MPa, $E_R=3,6$ GPa $E'(25^\circ\text{C})=4400$ MPa, $E'(70^\circ\text{C})=2500$ MPa	[43]
Shenzhen Bright China Ind. Co. ESUN	5 m% felületkezelt nanocellulóz	felületkezelt nanoszálak szárítása 100°C-on "egy éjszakán át" mesterkeverék szárítása 8 óráig 55°C-on extrudálás után szárítás 6 óráig 55°C	oldószeres technológiával mesterkeverék készítés, majd extrúzió és fröccsöntés	$\sigma_B=69$ MPa, $E_R=3,5$ GPa $E'(25^\circ\text{C})=4700$ MPa, $E'(70^\circ\text{C})=2900$ MPa	[43]

4. táblázat Celulóz szál erősítésű PLA kompozitok II.

3. Felhasznált gépek berendezések és anyagok

Ebben a fejezetben bemutatom a munkám során felhasznált alapanyagokat, a gyártáshoz és a vizsgálatokhoz felhasznált berendezéseket.

3.1. A vizsgálatokhoz felhasznált alapanyagok

A vizsgálatokhoz előállított próbatestekhez mátrixanyagként a NatureWorks PLA 4032D (5. táblázat) típusú politejsavat használtam, amíg erősítőanyagként juta-, len-, illetve pamut szövetet alkalmaztam, amelyek főbb jellemzőit a 6. táblázat tartalmazza.

PLA 4032 D	
Sűrűség [g/cm ³]	1,24
Szakítószilárdság [MPa]	103,4
Húzó rugalmassági modulus [MPa]	3792
Szakadási nyúlás [%]	180
Olvadási hőmérséklet [°C]	155-170

5. táblázat NatureWorks PLA 4032D főbb tulajdonságai [47]

Szövetek főbb jellemzői		
Típus	szövés	felületi tömeg [g/m ²]
Juta	egyszerű sávoly	400
Len126	egyszerű sávoly	126
Len200	egyszerű sávoly	200
Pamut P695	egyszerű sávoly	120
Pamut 9/10	egyszerű sávoly	375
Pamut 350h/P	egyszerű sávoly	480

6. táblázat Az alkalmazott szövetek főbb jellemzői

3.2. A vizsgálatokhoz felhasznált gépek

Az alapanyagok, illetve az előállított kompozitok vizsgálatához a Polimertechnika Tanszéken található berendezéseket használtam. Az alapanyagok előkészítéséhez, a szárítási és nedvességfelvételi vizsgálatokhoz a Heraseus UT6 szárítószekrényt (14. ábra) és a Memmert HCP 153 (14. ábra) nedvesítő kamrát használtam. A szárítási és nedvességfelvételi

karakterisztika meghatározása súlyméréssel történt az Ohaus Explorer típusú analitikai mérleg (14. ábra) segítségével. A próbatestek film-stacking technológiával történő gyártásához a fóliát a Labtech Scientific síkfólia gyártó (15. ábra) berendezéssel állítottam elő, amíg a kompozitokat a Collin P 200 E típusú fűthető présel készítettem (15. ábra). A préselt lemezekből a próbatesteket szalagfűrészsel vágtam ki. A próbatesteken végzett szakító- és hajlító vizsgálatokhoz Zwick Z020 típusú univerzális szakítógépet (16. ábra), a Charpy vizsgálatokhoz pedig a Ceast Resil Impactor Junior ütőművet (16. ábra) használtam. A mikroszkópi felvételek a JEOL JSM 6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóppa (16. ábra) készültek.



a



b



c

14. ábra A szárítási és nedvességh felvételi mérésekhez használt berendezések: a) Heraeus UT6, b) Mettler HCP 153, c) Ohaus Explorer



a



b

15. ábra A próbatestek gyártásához használt berendezések a) Labtech fólia extruder sor, b) Collin P200E hidraulikus fűthető prés



a



b



c

16. ábra A vizsgálatokhoz felhasznált berendezések a) Zwick Z020 univerzális szakítógép, b) Ceast Resil Impactor Junior ütőmű, c) JEOL JSM 6380LA típusú pásztázó elektronmikroszkóp

4. Kísérleti rész

A dolgozatom e részében bemutatom a munkám során végzett kísérleteket, azok eredményeit és kiértékelésüket.

4.1. Az alapanyagok vizsgálata

A feldolgozás előtt fontos volt megismerni az alapanyagok nedvességfelvételét, mert jelentős mennyiségű nedvesség jelenlétében a PLA olvadási hőmérsékletén a víz hatására hidrolízis játszódhat le a politejsavban, amely hatására bomlani kezd. Ezért a próbatestek gyártása előtt, mind az alapanyag, mind az erősítőanyagok nedvesség felvételét megmértem.

A mérést elsőként a minták kondicionálásával kezdtem, hogy az eltérő hőmérsékletű szárítási vizsgálatok esetében mindig azonos legyen a kiindulási nedvességtartalom. A kondicionálás két napig 28°C és 50% relatív páratartalom mellett történt. Ezt követően 80, 100 és 120°C-on is elvégeztem a szárítási vizsgálatokat. A vizsgálat során az alapanyag esetében 0, 1, 2, 4, 24, 48 és 72 órás időpillanatokban mértem, ahol a 0 időpillanat a kétnapos kondicionálás utáni kiindulási állapot. Az erősítőanyag esetében egy 30 perces mérési pontot is beiktattam, mivel a természetes szálak esetében gyorsabb a száradási folyamat. A szárítást követően a mintákat a nedvesítő kamrába kerültek, ahol azt vizsgáltam, hogy a teljesen kiszáritott anyagok milyen gyorsan veszik fel újra a nedvességet, amely egy a feldolgozási folyamat számára fontos paraméter. A nedvesség felvételnél 0, 10, 30, 60, 120 és 1440 (24 óra) perces mérési pontokat vettem fel.

4.1.1. A politejsav szárítási- és nedvesség felvételi vizsgálata

A PLA esetében a szárítási mérések és a vizsgált szárítási hőmérsékletek alapján a 100°C az optimális, mivel nagyobb hőmérsékleten a görbék monoton emelkedéséből arra lehet következtetni, hogy a kezdeti nedvességtartalom és a nagyobb szárítási hőmérséklet hatására az anyagban megindult a hidrolízis, amely a PLA bomláshoz vezet, ezt jelzi a folyamatos tömegcsökkenés is (17. ábra).

A 80°C-os szárítás esetében legalább 24 óráig kell szárítani a PLA-t, ekkor 0,34% nedvességet veszít (7. táblázat).

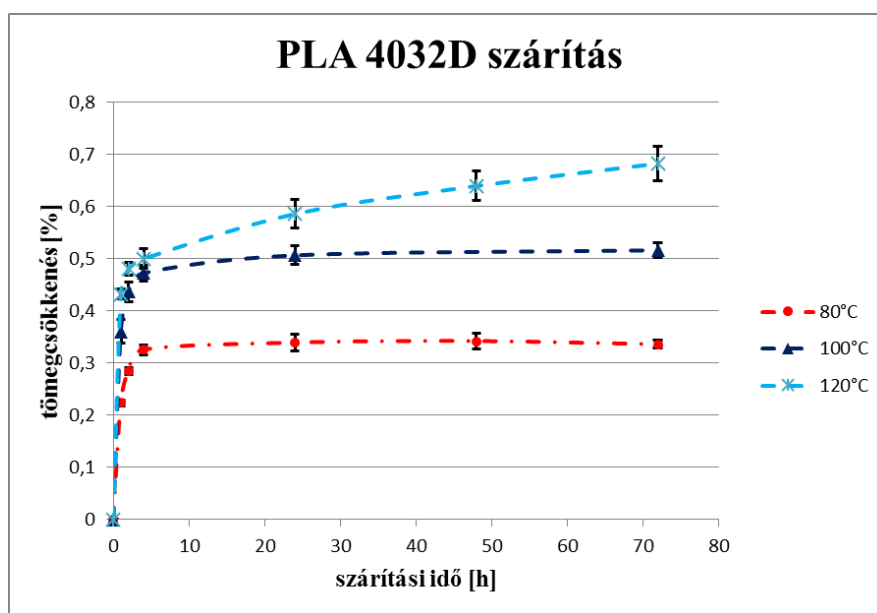
A mérés során leadott nedvességtartalmat az (1) összefüggés alapján számíthatjuk.

$$m_{le} = \frac{m_0 - m_{mért}}{m_0} \cdot 100 [\%] \quad (1)$$

ahol m_{le} [%] a leadott nedvességtartalom, m_0 [g] a szárítás előtt mért tömeg, $m_{mért}$ [g] az szárítás után mért új tömeg.

PLA 4032D szárítási vizsgálat			
Tömegcsökkenés [%]			
	80°C	100°C	120°C
0 [óra]	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,000	0,0000 ±0,000
1 [óra]	0,2239 ±0,0052	0,3606 ±0,0227	0,4326 ±0,0092
2 [óra]	0,2847 ±0,0072	0,4367 ±0,0195	0,4803 ±0,0122
4 [óra]	0,3258 ±0,0099	0,4727 ±0,0148	0,5004 ±0,0188
24 [óra]	0,3393 ±0,0166	0,5068 ±0,0179	0,5866 ±0,0275
48 [óra]	0,3422 ±0,0155	0,5150 ±0,0145	0,6403 ±0,0287
72 [óra]	0,3360 ±0,0073	0,5167 ±0,0148	0,6832 ±0,0330

7. táblázat PLA 4032D szárítási vizsgálat eredményei



17. ábra PLA 4032D szárítása

A nedvesség felvételi mérésből (18. ábra) megállapítható, hogy a PLA már a második órában felvette a leadott nedvesség mennyiségének egyharmadát, kb. 0,1 m% (8. táblázat), amelyek jelentős negatív hatása van. Így a feldolgozás során közvetlenül a szárítószekrényben elhelyezett alapanyagot kell feldolgozni a lehető leggyorsabban, hogy minél kevesebb nedvességet tudjanak az alapanyagok felvenni, ezáltal megakadályozva a hidrolízis bekövetkezését a feldolgozás során. Illetve megfigyelhető hogy nagyobb hőmérsékleten szárított PLA gyorsabban felveszi a nedvességét.

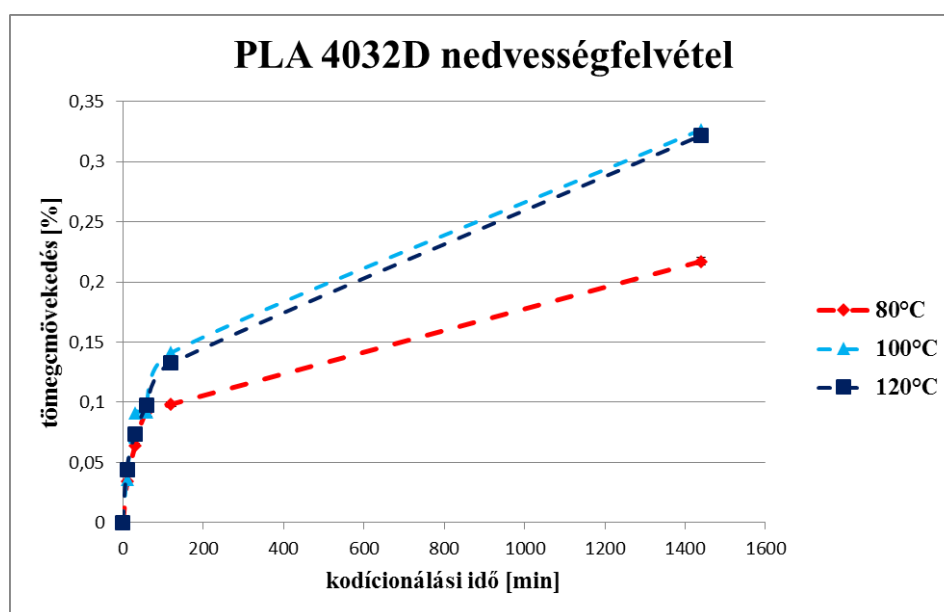
A mérés során felvett nedvességtartalmat az (2) összefüggés alapján számíthatjuk.

$$m_{fel} = \frac{m_{mért} - m_0}{m_{mért}} \cdot 100[\%] \quad (2)$$

ahol m_{fel} [%] a felvett nedvességtartalom, m_0 [g] a nedvességfelvétel előtt mért tömeg, $m_{mért}$ [g] a nedvességfelvétel után mért új tömeg.

PLA 4032D nedvességfelvételi vizsgálat			
Tömegnövekedés [%]			
	80°C	100°C	120°C
0 [perc]	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000
10 [perc]	0,0342 ±0,0017	0,0361 ±0,0030	0,0442 ±0,0027
30 [perc]	0,0642 ±0,0015	0,0911 ±0,0035	0,0732 ±0,0021
60 [perc]	0,0920 ±0,0035	0,0920 ±0,0072	0,0979 ±0,0011
120 [perc]	0,0982 ±0,0018	0,1413 ±0,0031	0,1325 ±0,0019
1440 [perc]	0,2170 ±0,0033	0,3266 ±0,0105	0,3222 ±0,0008

8. táblázat PLA 4032D nedvességfelvételi vizsgálat eredményei



18. ábra PLA 4032D nedvességfelvétele

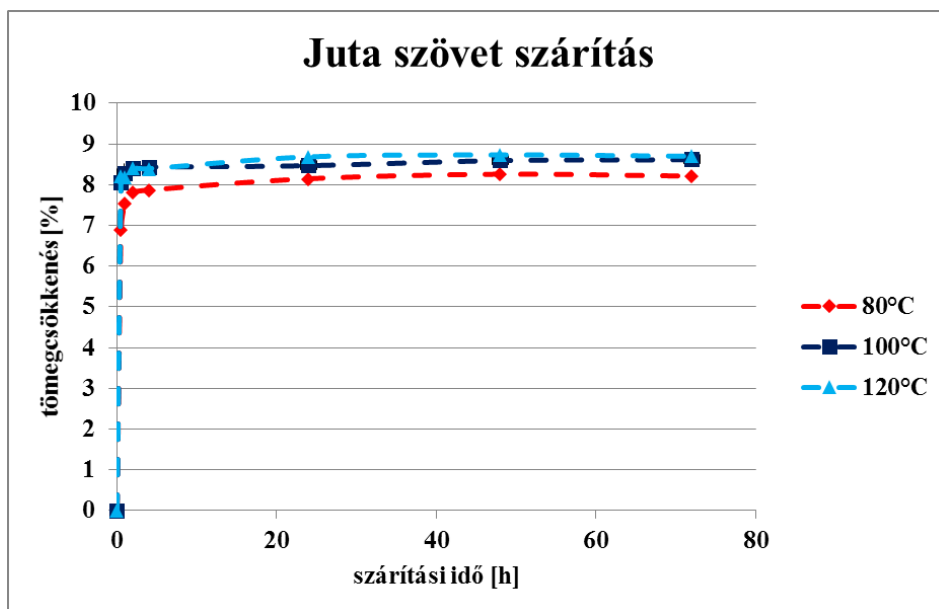
4.1.2. Az erősítőanyagok szárítási- és nedvesség felvételi vizsgálata

Az erősítőanyagok esetében a szárítási vizsgálatok alapján mindegyik szövetnél az optimális szárítási hőmérséklet 120°C-ra adódott a vizsgált hőmérsékletek közül. Ahogy a

mérési görbéken (19. ábra) látható, ezen a hőmérsékleti értéken adják le a természetes szálak a legtöbb nedvességet. A szövetek közül kitűnik a juta nedvesség leadása 8,7%-al (9. táblázat), amely jelentős mennyiségnek számít, amíg a többi szövet nedvességleadása 5,5% körül alakult (10. táblázat). Ilyen mértékű víztartalom, jelentősen befolyásolja a kompozitok minőségét, mivel PLA a szövettel bevitt víz és a nagy hőmérséklet hatására szintén hidrolízissel degradálódhat a feldolgozás során.

Juta szövet szárítási vizsgálat			
Tömegcsökkenés [%]			
	80°C	100°C	120°C
0 [óra]	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000
0,5 [óra]	6,8863 ±0,0148	8,0608 ±0,0315	8,1996 ±0,1101
1 [óra]	7,5426 ±0,0141	8,2764 ±0,0665	8,1735 ±0,1184
2 [óra]	7,8132 ±0,0050	8,4032 ±0,0728	8,4044 ±0,0683
4 [óra]	7,8683 ±0,0238	8,4438 ±0,0746	8,3912 ±0,0549
24 [óra]	8,1439 ±0,0090	8,4800 ±0,1457	8,6822 ±0,0709
48 [óra]	8,2544 ±0,0089	8,6051 ±0,1272	8,7282 ±0,0121
72 [óra]	8,2088 ±0,0098	8,6255 ±0,1327	8,6978 ±0,0058

9. táblázat Juta szövet szárítási vizsgálat eredményei



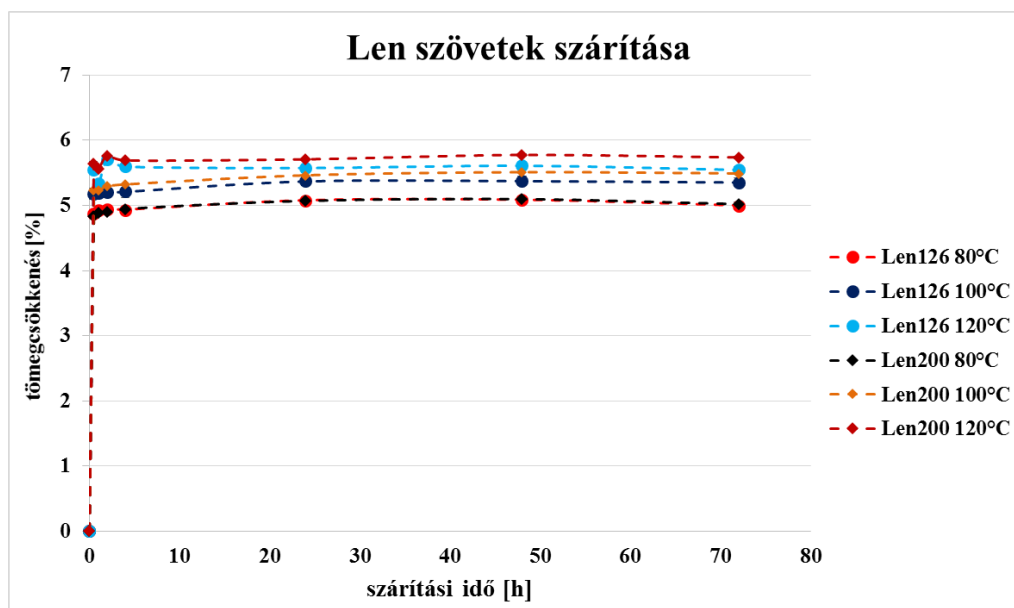
19. ábra Juta szövet szárítása

Len126 szövet szárítási vizsgálat			
Tömegcsökkenés [%]			
	80°C	100°C	120°C
0 [óra]	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000
0,5 [óra]	4,8722 ±0,0377	5,1793 ±0,0869	5,5492 ±0,0422
1 [óra]	4,9329 ±0,0532	5,1880 ±0,0831	5,3426 ±0,0315
2 [óra]	4,9470 ±0,0562	5,2026 ±0,0872	5,7015 ±0,0128
4 [óra]	4,9322 ±0,0409	5,2126 ±0,0977	5,5958 ±0,0190
24 [óra]	5,0744 ±0,0379	5,3727 ±0,0697	5,5745 ±0,0063
48 [óra]	5,0821 ±0,0505	5,3773 ±0,0740	5,6092 ±0,0223
72 [óra]	4,9960 ±0,0590	5,3556 ±0,0704	5,5459 ±0,0453

10. táblázat Len126 szövet szárítási vizsgálat eredményei

Len200 szövet szárítási vizsgálat			
Tömegcsökkenés [%]			
	80°C	100°C	120°C
0 [óra]	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000
0,5 [óra]	4,8392 ±0,0300	5,2321 ±0,0410	5,6465 ±0,0345
1 [óra]	4,8858 ±0,0420	5,2254 ±0,0379	5,5688 ±0,0213
2 [óra]	4,8968 ±0,0143	5,2913 ±0,0586	5,7617 ±0,0206
4 [óra]	4,9443 ±0,0282	5,3190 ±0,0579	5,6888 ±0,0103
24 [óra]	5,0668 ±0,0219	5,4573 ±0,0542	5,7075 ±0,0055
48 [óra]	5,0936 ±0,0340	5,5051 ±0,0530	5,7739 ±0,0160
72 [óra]	5,0173 ±0,0306	5,4859 ±0,0594	5,7356 ±0,0199

11. táblázat Len200 szövet szárítási vizsgálat eredményei



20. ábra len szövetek szárítása

Pamut P695 szövet szárítási vizsgálat			
Tömegcsökkenés [%]			
	80°C	100°C	120°C
0 [óra]	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000
0,5 [óra]	4,1531 ±0,1230	4,5805 ±0,0776	4,9004 ±0,0948
1 [óra]	4,2403 ±0,0791	4,4086 ±0,1407	4,9266 ±0,0126
2 [óra]	4,2592 ±0,0615	4,5991 ±0,0243	5,1444 ±0,0393
4 [óra]	4,3410 ±0,1180	4,6046 ±0,0268	5,1830 ±0,0360
24 [óra]	4,4617 ±0,1467	4,8196 ±0,0575	5,5375 ±0,0190
48 [óra]	4,4947 ±0,1257	4,8485 ±0,0495	5,5961 ±0,0230
72 [óra]	4,5058 ±0,1269	4,8633 ±0,0470	5,5170 ±0,0806

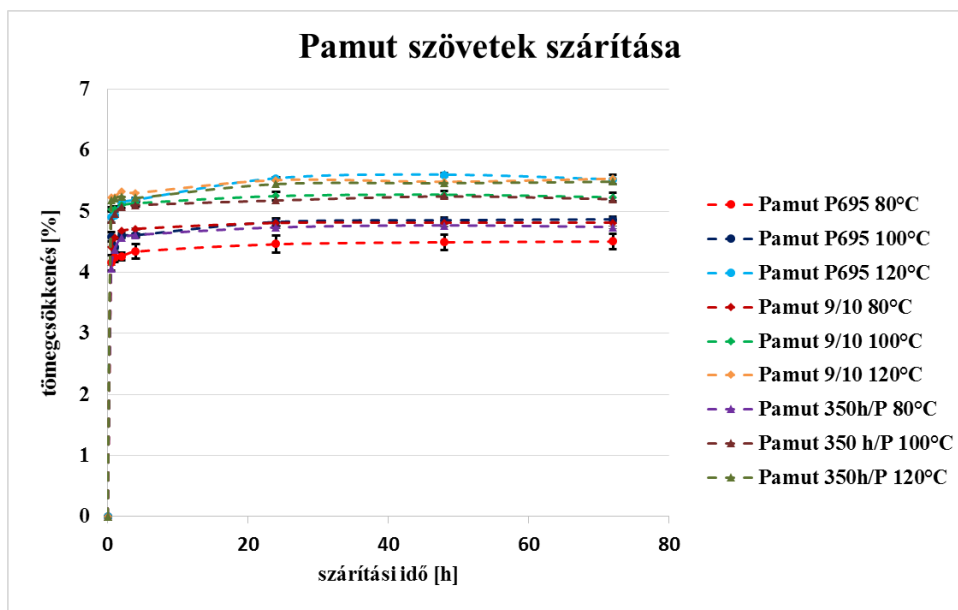
12. táblázat Pamut P695 szövet szárítási vizsgálat eredményei

Pamut 9/10 szövet szárítási vizsgálat			
Tömegcsökkenés [%]			
	80°C	100°C	120°C
0 [óra]	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000
0,5 [óra]	4,4137 ±0,0006	5,0356 ±0,0291	5,2270 ±0,0237
1 [óra]	4,5611 ±0,0065	5,0345 ±0,0373	5,2266 ±0,0406
2 [óra]	4,6719 ±0,0117	5,1039 ±0,0500	5,3196 ±0,0518
4 [óra]	4,7063 ±0,0187	5,1334 ±0,0478	5,2951 ±0,0518
24 [óra]	4,8029 ±0,0297	5,2514 ±0,0719	5,5041 ±0,0009
48 [óra]	4,8063 ±0,0444	5,2741 ±0,0549	5,4770 ±0,0030
72 [óra]	4,8083 ±0,0468	5,2314 ±0,0672	5,5276 ±0,0184

13. táblázat Pamut 9/10 szövet szárítási vizsgálat eredményei

Pamut 350h/P szövet szárítási vizsgálat			
Tömegcsökkenés [%]			
	80°C	100°C	120°C
0 [óra]	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000
0,5 [óra]	4,0608 ±0,0440	4,8619 ±0,0163	5,1885 ±0,0401
1 [óra]	4,3656 ±0,0171	4,9643 ±0,0474	5,2158 ±0,0155
2 [óra]	4,5687 ±0,0245	5,0758 ±0,0428	5,2468 ±0,0299
4 [óra]	4,6073 ±0,0227	5,1044 ±0,0424	5,2199 ±0,0137
24 [óra]	4,7304 ±0,0173	5,1811 ±0,0471	5,4466 ±0,0191
48 [óra]	4,7644 ±0,0179	5,2479 ±0,0237	5,4607 ±0,0222
72 [óra]	4,7370 ±0,0248	5,2028 ±0,0390	5,4860 ±0,0477

14. táblázat Pamut 350h/P szövet szárítási vizsgálat eredményei



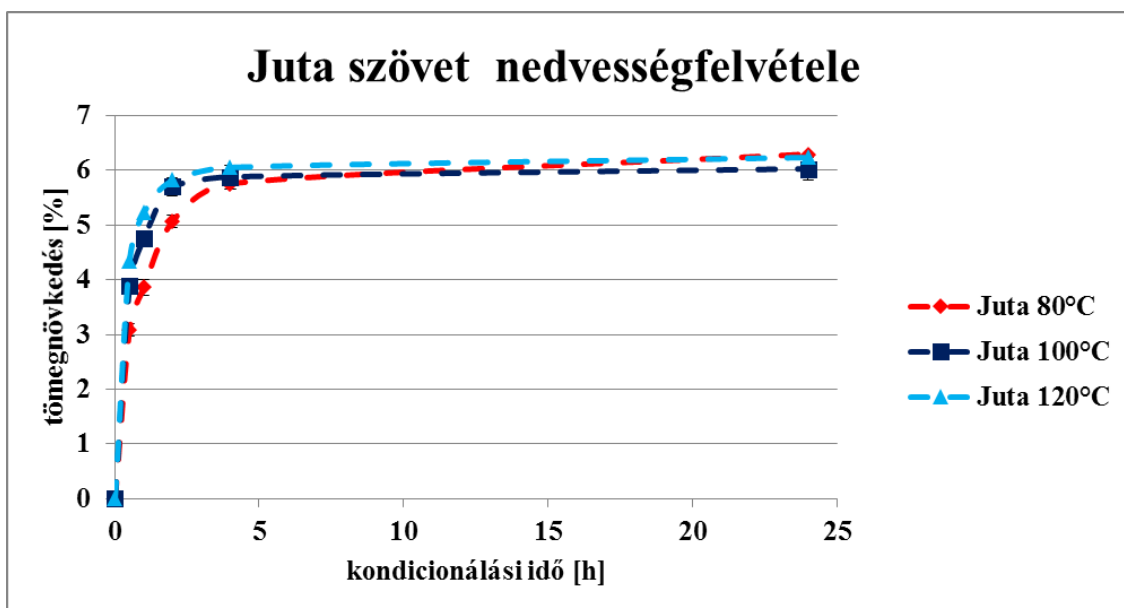
21. ábra Pamut szövetek szárítása

A szövetek megfelelő szárítási hőmérséklete és ideje mellett meghatároztam az egyes erősítőanyagok nedvesség felvételi karakterisztikáját is. Ez azért fontos, mert így megállapítható, hogy a szárítószekrényből kivett alapanyagot milyen gyorsan kell feldolgozni, még azelőtt, hogy jelentős nedvességet venne fel a környezetből, amely negatív hatással lenne az elkészített kompozitokra.

A 22-24. ábra ábrákon szereplő nedvesség felvételi diagramokon látható, hogy a görbék jelentős kezdeti meredekséggel indulnak és már a 30 perces első mérési pontban is jelentős 3-4%-os nedvességtartalommal rendelkeznek a szövetek, amely a feldolgozás során jelentős problémát okozhat. A mérési eredmények alapján a juta emelkedik ki az erősítőanyagok közül a szárítás utáni 6%-os nedvességfelvétellel (15. táblázat), amíg a len szövetek 5% (16. táblázat) és a pamut szövetek pedig 4,5% (18. táblázat) nedvességet vettek fel. A mérési diagramokról leolvasható hogy komponensek szárítószekrényből történő kivétele után maximum 5 perc áll rendelkezésre, hogy az elkészített struktúrát a présbe helyezzük, mielőtt túl nagy a PLA és a szövetek nedvességtartalma.

Juta szövet nedvességfelvételi vizsgálat			
Tömegnövekedés [%]			
	80°C	100°C	120°C
0 [óra]	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000
0,5 [óra]	3,0782 ±0,1141	3,8799 ±0,1120	4,3507 ±0,0577
1 [óra]	3,8582 ±0,1436	4,7485 ±0,1335	5,2350 ±0,0278
2 [óra]	5,0627 ±0,1138	5,6939 ±0,1710	5,8205 ±0,0105
4 [óra]	5,7470 ±0,0418	5,8731 ±0,2134	6,0568 ±0,0078
24 [óra]	6,2834 ±0,0322	6,0205 ±0,2113	6,2382 ±0,0027

15. táblázat Juta szövet nedvességfelvételi vizsgálat eredményei



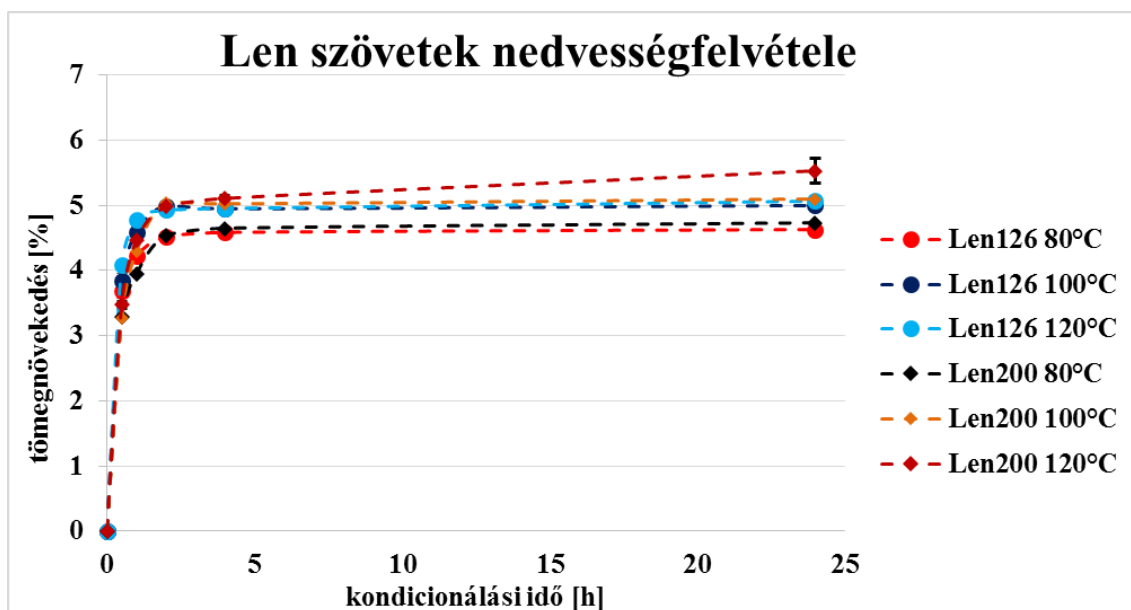
22. ábra Juta szövet nedvességfelvétele

Len126 szövet nedvességfelvételi vizsgálat			
Tömegnövekedés [%]			
	80°C	100°C	120°C
0 [óra]	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000
0,5 [óra]	3,6850 ±0,1128	3,8386 ±0,1237	4,0886 ±0,0635
1 [óra]	4,2167 ±0,0707	4,5925 ±0,0818	4,7830 ±0,0460
2 [óra]	4,5171 ±0,0545	4,9934 ±0,0549	4,9262 ±0,0401
4 [óra]	4,5809 ±0,0592	4,9467 ±0,0542	4,9536 ±0,0428
24 [óra]	4,6257 ±0,0397	4,9972 ±0,0428	5,0640 ±0,0175

16. táblázat Len126 szövet nedvességfelvételi vizsgálat eredményei

Len200 szövet nedvességfelvételi vizsgálat			
Tömegnövekedés [%]			
	80°C	100°C	120°C
0 [óra]	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000
0,5 [óra]	3,2799 ±0,0247	3,2722 ±0,0077	3,4766 ±0,0513
1 [óra]	3,9447 ±0,0068	4,2929 ±0,0379	4,4676 ±0,0187
2 [óra]	4,5312 ±0,0248	5,0340 ±0,0435	4,9768 ±0,0258
4 [óra]	4,6419 ±0,0520	5,0199 ±0,0467	5,1073 ±0,0401
24 [óra]	4,7271 ±0,0445	5,0927 ±0,0373	5,5310 ±0,1988

17. táblázat Len200 szövet nedvességfelvételi vizsgálat eredményei



23. ábra Len szövetek nedvességfelvétele

Pamut P695 szövet nedvességfelvételi vizsgálat			
Tömegnövekedés [%]			
	80°C	100°C	120°C
0 [óra]	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000
0,5 [óra]	3,0237 ±0,0513	3,1105 ±0,0247	3,8105 ±0,0727
1 [óra]	3,4264 ±0,0547	3,7328 ±0,0150	4,2508 ±0,0617
2 [óra]	3,7835 ±0,0636	4,1963 ±0,0213	4,4492 ±0,0952
4 [óra]	3,8319 ±0,0811	4,1215 ±0,0463	4,5432 ±0,1056
24 [óra]	3,9468 ±0,0428	4,1996 ±0,0350	4,6239 ±0,1042

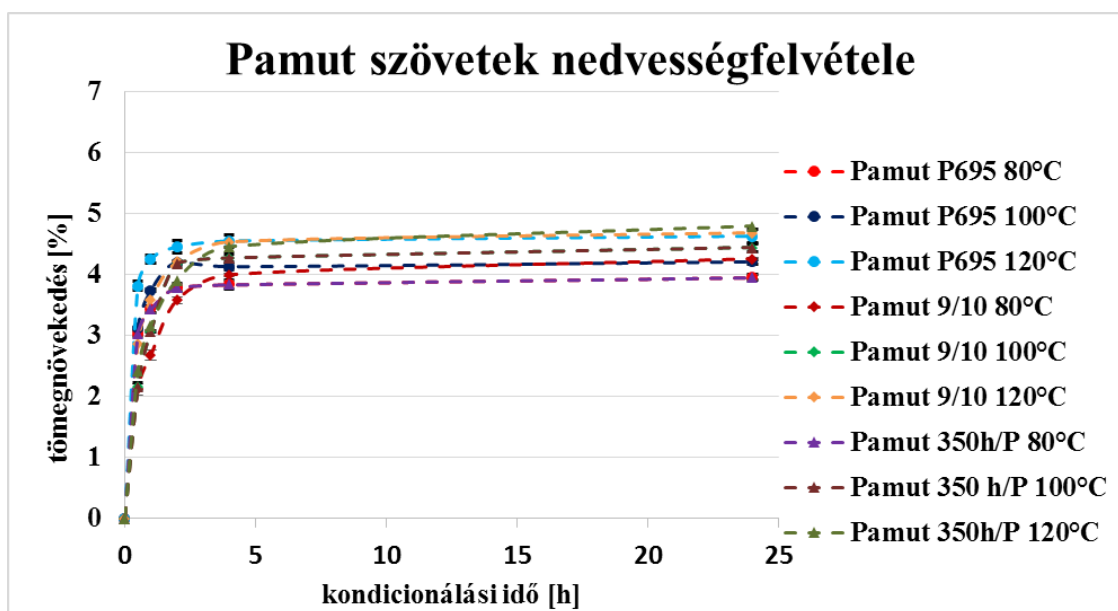
18. táblázat Pamut P659 szövet nedvességfelvételi vizsgálat eredményei

Pamut 9/10 szövet nedvességfelvételi vizsgálat			
Tömegnövekedés [%]			
	80°C	100°C	120°C
0 [óra]	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000
0,5 [óra]	2,1111 ±0,0910	2,1588 ±0,0568	2,8579 ±0,0266
1 [óra]	2,6766 ±0,0896	3,0646 ±0,0128	3,5867 ±0,0453
2 [óra]	3,5745 ±0,0536	4,1644 ±0,0429	4,2021 ±0,0359
4 [óra]	3,9882 ±0,0330	4,2604 ±0,0612	4,5286 ±0,0261
24 [óra]	4,2493 ±0,0254	4,4320 ±0,0672	4,6777 ±0,0155

19. táblázat Pamut 9/10 szövet nedvességfelvételi vizsgálat eredményei

Pamut 350h/P szövet nedvességfelvételi vizsgálat			
Tömegnövekedés [%]			
	80°C	100°C	120°C
0 [óra]	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000	0,0000 ±0,0000
0,5 [óra]	3,0237 ±0,0513	2,1588 ±0,0568	2,4178 ±0,0775
1 [óra]	3,4264 ±0,0547	3,0646 ±0,0128	3,1633 ±0,0634
2 [óra]	3,7835 ±0,0636	4,1644 ±0,0429	3,8939 ±0,0561
4 [óra]	3,8319 ±0,0811	4,2604 ±0,0612	4,4454 ±0,0406
24 [óra]	3,9468 ±0,0428	4,4320 ±0,0672	4,7831 ±0,0857

20. táblázat Pamut 350h/P szövet nedvességfelvételi vizsgálat eredményei



24. ábra Pamut szövetek nedvességfelvétele

4.2. Próbatestek gyártása

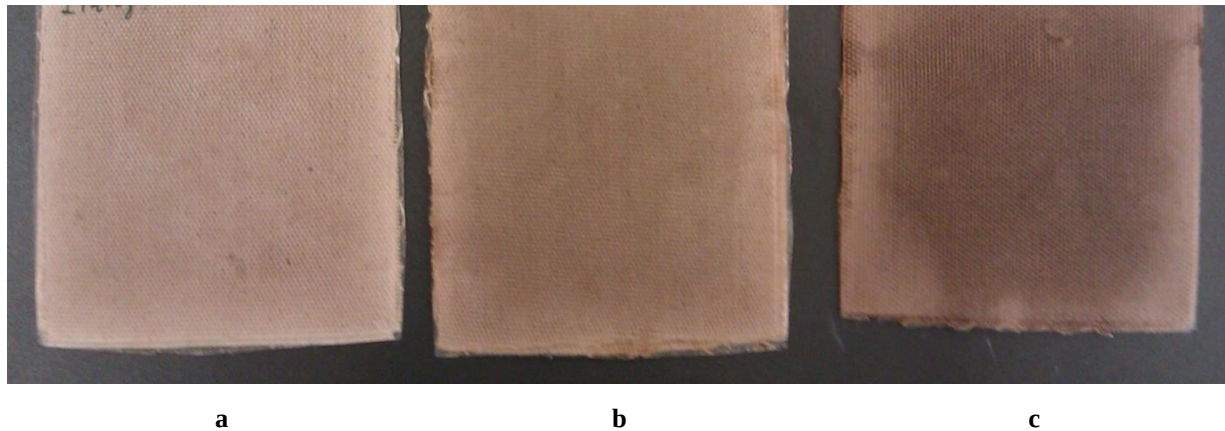
A próbatesteket film-stacking technológiával készítettem 30 m%-os erősítőanyag tartalommal. A lapok 4 réteg szövetet és az ehhez szükséges mennyiségű PLA fóliát tartalmazták, amelyet a síkfólia extruderrel (15. ábra) állítottam elő. A fóliagyártás paramétereit a 21. táblázat tartalmazza. A végleges gyártás előtt 190, 210, és 230°C-on is előkísérleteket végeztem, hogy meghatározzam az optimális feldolgozási hőmérsékletet. Az előzetesen elkészített próbatesteket szakító és hajlító vizsgálatnak vettem alá. Ezen mérési eredmények alapján látható, hogy a hőmérséklet emelésével mind a szilárdsági mind a modulus értékek csökkennek. A 230°C-on préselt próbatestek esetében már 50%-os a csökkenés mértéke.

A PLA extrúzió paramétere	
Csigasebesség [ford/perc]	15
extruder 1. zóna [°C]	240
extruder 2. zóna [°C]	235
extruder 3. zóna [°C]	230
extruder 4. zóna [°C]	225
extruder 5. zóna [°C]	220
szerszám jobb oldal [°C]	240
szerszám középső rész [°C]	235
szerszám bal oldal [°C]	240
lehúzó görgő sebesség [ford/perc]	1,2
elhúzó görgő sebesség [ford/perc]	2
tekerceselő görgő sebesség [ford/perc]	8
lehúzó görgő hőmérséklet [°C]	55
fólia szélessége [mm]	150
fólia vastagsága [mm]	0,1

21. táblázat A PLA extrúzió paramétere

Megnézve az előállított lemezeket (25. ábra), a 210 és a 230°C-on préselt lemezeken elszíneződés látható, amely egyértelműen degradációra utal, amely azonban nem az alapanyagban, hanem az erősítőanyagban ment végbe. Mivel a természetes szálakban található cellulóz hemicellulóz és lignin 200°C felett már bomlásnak indul, ezért tapasztalható az, hogy a 210 illetve 230°C-on préselt kompozitok mechanikai jellemzői rosszabbak a 190°C-on préselnél, annak ellenére, hogy a nagyobb hőmérsékleteken (230°C) nem degradálódik még, illetve viszkozitása is alacsonyabb, amely könnyebb impregnálást biztosít. Így a mechanikai jellemzők figyelembe véve a végleges gyártási hőmérsékletnek a 190°C-ot választottam. Kisebb hőmérsékleten pedig a PLA nagyobb viszkozitása, ezáltal a rosszabb impregnálhatóság

miatt nem érdemes préselni. A vizsgált kompozit próbatestek préselése 190°C-on történt 5 percig, 20 bar nyomáson, majd ezt követte a hűtés szintén nyomás alatt.



25. ábra Próbakísérlet a) 190°C-os, b) 210°C-os, c) 230°C-os préselési hőmérséklet

4.3. Az előállított kompozitok mechanikai vizsgálata

Az előzőekben meghatározott paraméterekkel előállított kompozitokat mechanikai vizsgálatoknak vettem alá, hogy kimutassam a nedvességtartalom szilárdsági jellemzőkre gyakorolt hatását. Ehhez szakító-, hajlító- és charpy vizsgálatokat végeztem. Így ténylegesen meghatározható hogy az alkalmazott szárítási hőmérsékletek közül melyik a legmegfelelőbb.

4.3.1. Szakítóvizsgálat

A szakítóvizsgálatot a laborban található Zwick Z020-as univerzális szakítógépen (16. ábra) hajtottam végre. Az vizsgálatokhoz 150 mm hosszú 15 mm széles és 2 mm vastag próbatesteket használtam. A befogási hossz 115 mm a vizsgálati sebesség 5 mm/min volt. A mérés során rögzítettem az erő elmozdulás értékeket, majd a (3) és (4) összefüggések segítségével meghatároztam a szilárdsági és modulus értékeket.

$$\sigma_{sz} = \frac{F}{A} \quad (3)$$

ahol σ_B [MPa] a húzószilárdság, F [N] a maximális erő, A [mm²] a próbatest keresztmetszete

$$E_R = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (4)$$

ahol E_R [MPa] a húzó rugalmassági modulus, σ_1 [MPa] az $\varepsilon_1=0,0005$ [-] nyúlásértékhez tartozó feszültség, σ_2 [MPa] az $\varepsilon_2=0,0025$ [-] nyúlásértékhez tartozó feszültség.

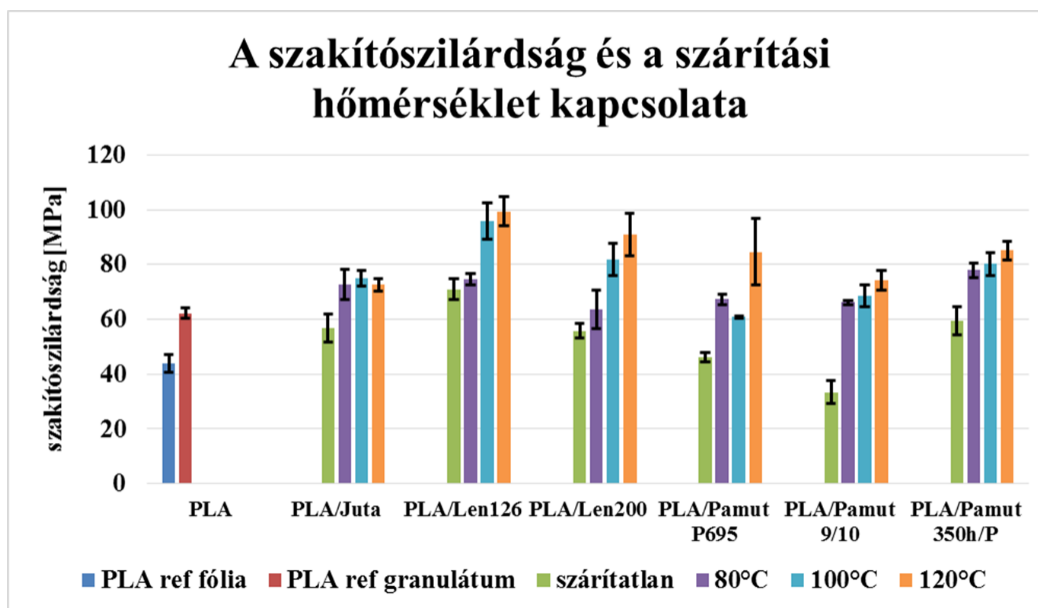
A mérés alapján látható, hogy a szárítatlan szövet esetében a húzószilárdság megegyezik vagy alatta marad az erősítetlen PLA szakítószilárdságának, amíg szárított esetben jelentősen meghaladja azt. A legjobb értékeket mindegyik esetben a 120°C-os szárítással sikerült elérni (22. táblázat). Ebből arra lehet következtetni, hogy a szárítatlan erősítőanyagok nagy nedvességtartalma a nagy feldolgozási hőmérsékleten megindítja a hidrolízist a PLA-ban, amelynek így romlanak a tulajdonságai. Másrészt lehetséges az is, hogy a bevitt nedvesség a szál-mátrix határfelületén rontja az adhéziót. Ez utóbbi igazolásához mikroszkópi vizsgálatok szükségesek. A szárítás hatására mind a szakítószilárdság, mind a modulus értéke közel 1,5-2-szeresére nőtt. A legjobb eredményt a Len126 szövettel értem el, amely a 120°C-os szárítás esetében a granulátumból préselt referencia PLA szakítószilárdságát 62,27 MPa-ról 99,39 MPa-ra (26. ábra), modulusát 2690,97 MPa-ról 5760,21 MPa-ra (27. ábra) sikerült javítani. Megfigyelhető emellett az is hogy a juta esetében a 100°C-os szárításnál adódtak az optimális értékek. Amelyből arra lehet következtetni, hogy a szövetet 120°C-on már annyira kiszáritottam, hogy ridegebben viselkedett, mint az optimális esetben, ezért csökkentek a mechanikai jellemzői a 120°C-os szárításhoz képest.

Kompozitok szakítószilárdsága [MPa]				
	szárítatlan	80°C	100°C	120°C
PLA/Juta	56,93 ±5,15	72,83 ±5,58	75,00 ±2,99	72,62 ±2,33
PLA/Len126	71,01 ±3,73	74,58 ±2,22	95,81 ±6,60	99,39 ±5,27
PLA/Len200	55,76 ±2,67	63,62 ±7,10	81,73 ±5,84	90,98 ±7,88
PLA/Pamut P695	46,14 ±1,65	67,33 ±1,92	60,95 ±0,36	84,68 ±12,11
PLA/Pamut 9/10	33,46 ±4,21	66,13 ±0,87	68,42 ±4,00	74,15 ±3,64
PLA/Pamut 350h/P	59,32 ±5,07	77,88 ±2,59	80,26 ±4,19	85,12 ±3,36

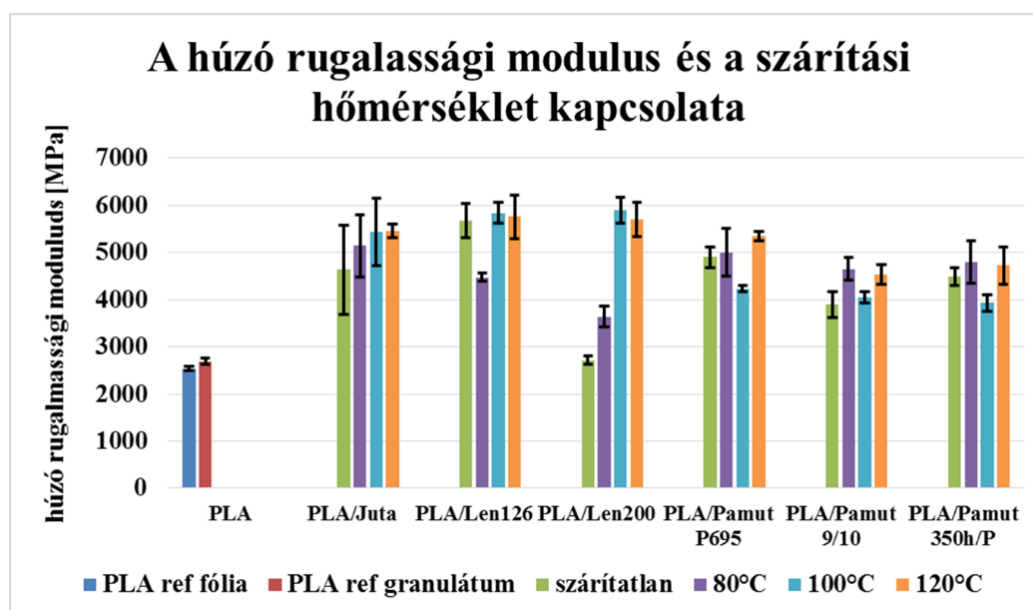
22. táblázat A kompozitok szakítószilárdsági eredményei

Kompozitok húzó rugalmassági modulusa [MPa]				
	szárítatlan	80°C	100°C	120°C
PLA/Juta	4636,72 ±948,49	5438,83 ±663,80	5438,83 ±716,22	5454,46 ±139,26
PLA/Len126	5685,10 ±365,80	5837,34 ±94,99	5837,34 ±220,87	5760,21 ±461,30
PLA/Len200	2710,89 ±87,89	5901,03 ±226,94	5901,03 ±280,00	5700,29 ±355,07
PLA/Pamut P695	4896,73 ±222,41	4231,84 ±507,44	4231,84 ±61,85	5349,88 ±105,01
PLA/Pamut 9/10	3891,54 ±282,61	4055,61 ±247,20	4055,61 ±119,03	4525,68 ±212,70
PLA/Pamut 350h/P	4483,59 ±192,19	3934,31 ±457,72	3934,31 ±176,27	4728,03 ±393,53

23. táblázat A kompozitok húzó rugalmassági modulus eredményei



26. ábra A kompozitok szakítószilárdságának összehasonlítása



27. ábra A kompozitok húzó rugalassági modulusainak összehasonlítása

4.3.2. Hajlítóvizsgálat

A szakítási jellemzők mellett a hajlítószilárdságot és modulust is vizsgáltam a szárítási hőmérséklet függvényében. A vizsgálatokat szintén a laborban található Zwick Z020-as univerzális szakítógépen (16. ábra) végeztem el. A mérésekhez 100 mm hosszú, 15 mm széles és 2 mm vastag próbatesteket használtam. Az alátámasztási távolság 80 mm, a vizsgálati sebesség 5 mm/min volt. A mérés során regisztráltam az erő és elmozdulás értékeket, majd a (5)-(8) összefüggés segítségével meghatároztam a hajlítószilárdságot és a modulust.

$$\sigma_H = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (5)$$

ahol σ_H [MPa] a hajlítószilárdság, F [N] a maximális erő, L [mm] az alátámasztási távolság, b [mm] a próbatest szélessége, h [mm] a próbatest vastagsága.

$$s_1 = \frac{\varepsilon_1 \cdot L^2}{6 \cdot h} \quad (6)$$

ahol s_1 [mm] a próbatest lehajlása, $\varepsilon_1=0,0005$ [-] deformáció érték, L [mm] az alátámasztási távolság, h [mm] a próbatest vastagsága

$$s_2 = \frac{\varepsilon_2 \cdot L^2}{6 \cdot h} \quad (7)$$

ahol s_2 [mm] a próbatest lehajlása, $\varepsilon_2=0,0025$ [-] deformáció érték, L [mm] az alátámasztási távolság, h [mm] a próbatest vastagsága.

$$E_H = \frac{L^3}{4 \cdot b \cdot h^2} \cdot \left(\frac{F_2 - F_1}{s_2 - s_1} \right) \quad (8)$$

ahol E_H [MPa] a hajlító rugalmassági modulus, L [mm] az alátámasztási távolság, b [mm] a próbatest szélessége, h [mm] a próbatest vastagsága, F_1 [N] az s_1 lehajláshoz tartozó erő, F_2 [N] az s_2 lehajláshoz tartozó erő, s_1 [mm] a (6)-ból számított lehajlás, s_2 [mm] a (7)-ből számított lehajlás.

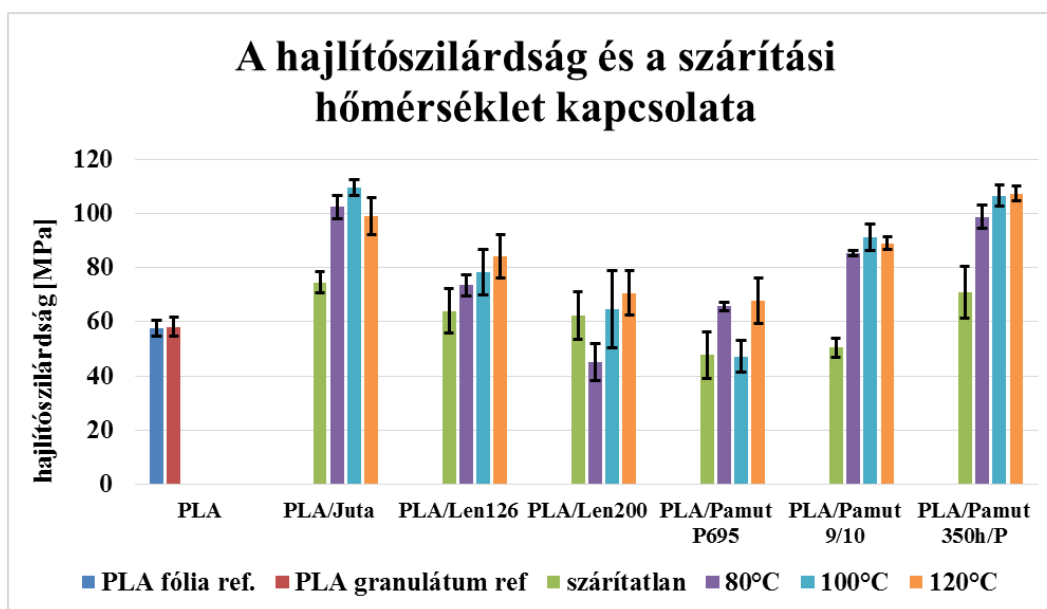
A hárompontos hajlító vizsgálat is ugyanazt a tényt erősíti meg, miszerint a szakítószilárdság és a modulus a szárított erősítőanyagok esetében nagyobb. E vizsgálat alapján is a juta kivételével a 120°C-os szárítási hőmérséklet adódott az optimálisnak, amíg a juta szövet esetében a 100°C, ami ismételten a túlszáritásra utal a 120°C esetében. A hajlítószilárdság esetében 1,5-2-szeres, amíg modulus tekintetében 2-2,3-szoros javulást sikerült elérni. A granulátumból préselt PLA 58,04 MPa-os hajlítószilárdsági értékét sikerült a juta erősítéssel 109,68 MPa-ra (24. táblázat), a modulus értékét pedig 3408,39 MPa-ról 8028,37 MPa-ra javítani (25. táblázat). Egyes esetekben megfigyelhető a nagyobb hőmérsékleten szárított szövetekkel készített kompozitok jellemzői alatta maradnak a kisebb hőmérsékleten szárítottal készütekének. Ez amiatt lehetséges, hogy a nagyobb hőmérsékleten történt szárítás után a szövet gyorsabban több nedvességet vehetett fel a présbe helyezés előtt.

Kompozitok hajlítószilárdsága [MPa]				
	szárítatlan	80°C	100°C	120°C
PLA/Juta	74,60 ±4,08	102,42 ±4,31	109,68 ±2,84	99,03 ±6,88
PLA/Len126	63,92 ±8,27	73,46 ±3,85	78,18 ±8,43	84,24 ±7,95
PLA/Len200	62,28 ±8,69	45,08 ±6,99	64,61 ±14,31	70,69 ±8,08
PLA/Pamut P695	47,69 ±8,68	65,67 ±1,52	47,09 ±5,83	67,96 ±8,41
PLA/Pamut 9/10	50,38 ±3,44	85,37 ±0,97	91,20 ±4,75	89,00 ±2,29
PLA/Pamut 350h/P	70,97 ±9,47	98,80 ±4,28	106,63 ±3,85	107,34 ±2,72

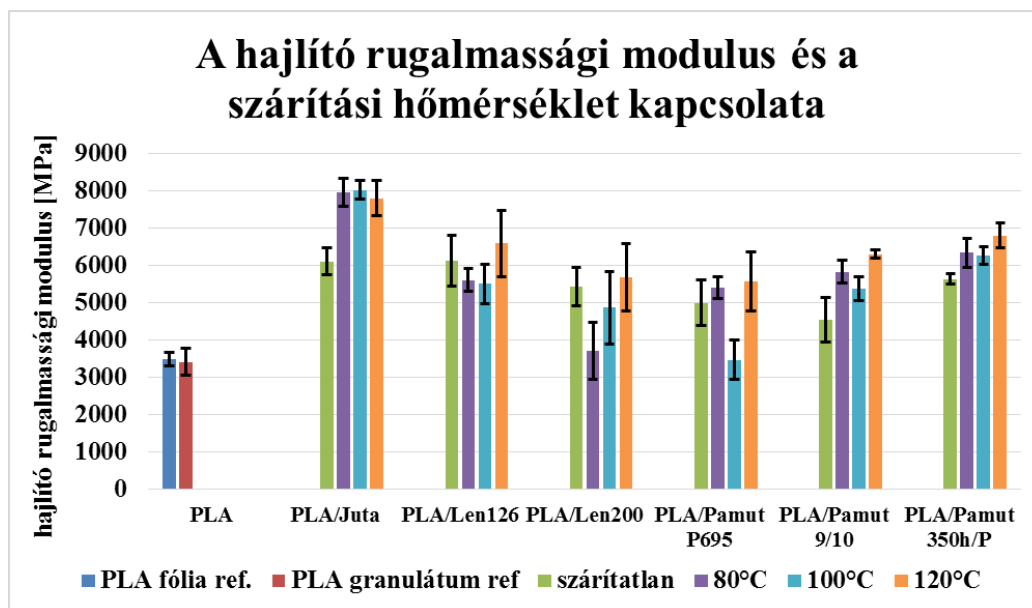
24. táblázat A kompozitok hajlítószilárdsági eredményei

Kompozitok hajlító rugalmassági modulusa [MPa]				
	szárítatlan	80°C	100°C	120°C
PLA/Juta	6113,28 ±351,36	7959,53 ±383,03	8028,37 ±239,98	7798,97 ±475,98
PLA/Len126	6129,11 ±680,98	5612,54 ±295,87	5509,44 ±526,42	6599,77 ±889,84
PLA/Len200	5437,51 ±506,60	3722,70 ±764,29	4865,85 ±967,97	5685,83 ±895,65
PLA/Pamut P695	4999,77 ±607,45	5411,19 ±286,04	3474,76 ±537,21	5578,22 ±783,52
PLA/Pamut 9/10	4539,15 ±592,68	5829,31 ±302,12	5365,47 ±319,40	6304,06 ±114,76
PLA/Pamut 350h/P	5635,27 ±136,26	6338,81 ±386,67	6256,95 ±237,13	6807,56 ±342,68

25. táblázat A kompozitok hajlító rugalmassági modulus eredményei



28. ábra A kompozitok hajlítószilárdságának összehasonlítása



29. ábra A kompozitok hajlító rugalmassági modulusának összehasonlítása

4.3.3. Charpy vizsgálat

Az elkészült kompozitok dinamikus tulajdonságait Charpy ütőszilárdsággal jellemeztem. A mérésekhez 100 mm hosszú 15 mm széles és 2 mm vastag bemetszetlen próbatesteket használtam. A vizsgálat során 62 mm-es támaszközt alkalmaztam, illetve a 15 J-os kalapács 65°-os kitérített helyzetből indult, ami alapján a kalapács energiája 6,21 J volt a vizsgálat során. A vizsgálatokhoz a Ceast Resil Impactor Junior ütőművet (16 b ábra) használtam a hozzá tartozó számítógépes adatgyűjtővel. A mérés során a próbatest tönkremeneteléhez szükséges energiát rögzítettem. Az ütőszilárdságot a (9)-es összefüggés alapján számoltam.

$$\alpha_{UN} = \frac{E}{A} \quad (9)$$

ahol α_{UN} [kJ/m²] a bemetszetlen próbatest ütőszilárdsága, E [kJ] a próbatest tönkremeneteléhez szükséges energia, A [m²] a próbatest keresztmetszete.

A mérés eredményeiből (30. ábra) az látható, hogy a legtöbb szövet esetében a 120°C-os szárítási hőmérséklet esetén csökkent az ütőszilárdság, kivétel a Pamut 350h/P. Ez azzal magyarázható, hogy a 120°C-on a szövetek több nedvességet adnak le, ezért ridegebben is viselkednek, mint a kisebb hőmérsékleten szárított szövetek. Ez okozhatja azt, hogy a 100°C-on szárított szövetekkel értem el az optimumot. Az szárítatlan illetve a 80°C-on szárított szövetek esetében, pedig a szövetek nagyobb nedvességtartalma okozott problémát. Az ütőszilárdságot a legsűrűbben szőtt és a legnagyobb felületi tömegű Pamut 350h/P szövettel

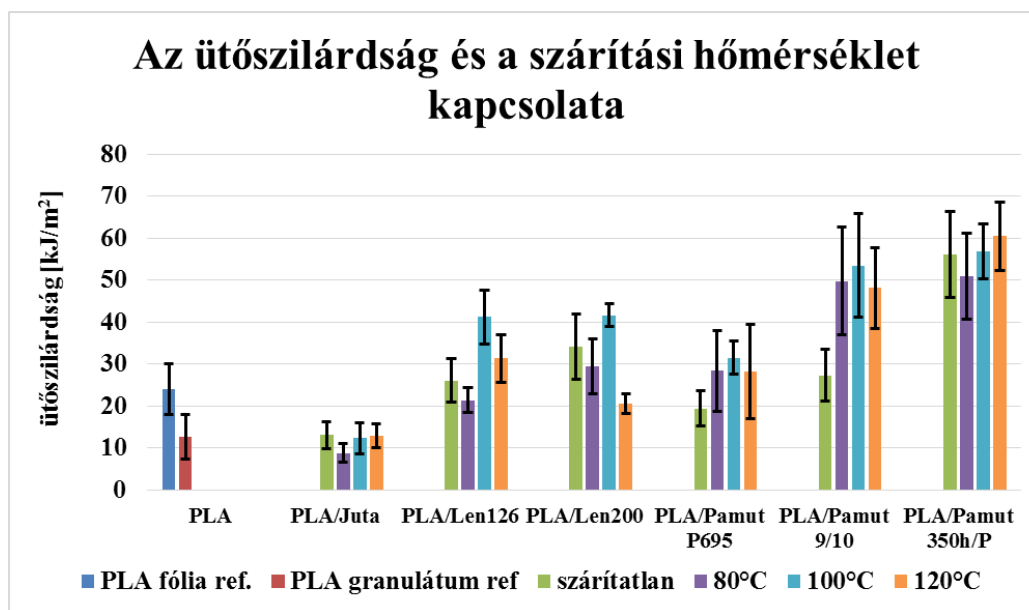
sikerült a legnagyobb mértékben javítani, amely a referencia PLA 24,1 kJ/m² (26. táblázat) értékéről 60,5 kJ/m²-re (27. táblázat) nőtt.

PLA ütőszilárdság [kJ/m ²]	
ref. fólia	ref. granulátum
24,10 ±6,00	12,68 ±5,23

26. táblázat PLA 4032 D ütőszilárdsági eredményei

Kompozitok ütőszilárdsága [kJ/m ²]				
	szárítatlan	80°C	100°C	120°C
PLA/Juta	13,13 ±3,27	8,82 ±2,23	12,36 ±3,74	12,93 ±2,84
PLA/Len126	26,07 ±5,20	21,38 ±3,00	41,28 ±6,41	31,37 ±5,61
PLA/Len200	34,19 ±7,83	29,56 ±6,57	41,64 ±2,72	20,56 ±2,31
PLA/Pamut P695	19,42 ±4,23	28,45 ±9,65	31,50 ±3,93	28,28 ±11,26
PLA/Pamut 9/10	27,39 ±6,16	49,80 ±12,81	53,57 ±12,26	48,14 ±9,67
PLA/Pamut 350h/P	56,24 ±10,25	50,99 ±10,17	56,89 ±6,54	60,51 ±8,18

27. táblázat kompozitok ütőszilárdsági eredményei



30. ábra Az ütőszilárdsági értékek összehasonlítása

5. Összefoglalás

A természetes erőforrásokból előállítható biológiai úton lebontható polimerek és kompozitok a műanyagipar egyik fejlődő ágát jelentik, a szakirodalomban rengetek kutatás kapcsolódik ehhez a területhez.

A leggyakrabban alkalmazott biodegradálható polimer a PLA, amely mechanikai tulajdonságainak köszönhetően kiemelkedik a többi hasonló biopolimer közül, de még e mechanikai jellemzők sem elegendőek ahhoz, hogy műszaki alkalmazások alapja legyen. Így érdemes belőle kompozitokat készíteni, mindezt természetes szálak alkalmazásával, hogy 100%-ban biológiai úton lebontható legyen.

Munkám során a PLA mátrixhoz különféle alapanyagú és felületi sűrűségű len, pamut és juta szálakat társítottam. Első lépésben kimértem a feldolgozás előtt az anyagok szárítási és nedvességfelvételi karakterisztikáját, amely alapján az alkalmazott hőmérsékletek közül az optimális szárítás PLA esetében 100°C, a szövetek esetében a 120°C-ra adódott. Ez követően előkísérleteket végeztem az optimális préselési hőmérséklethez, amely 190°C-ra adódott.

Az előkísérleteket követően a meghatározott szárítási és gyártási paraméterek segítségével film-staking technológiával kompozit lemezeket készítettem, amelyeket mechanikai vizsgálatoknak vetettem alá. A mechanikai vizsgálatok igazolták, hogy a nedvességtartalom jelentősen befolyásolja az elkészített kompozitok minőségét, mivel a 190°C-os préselés során nedvesség jelenlétében a PLA-ban megindul a hidrolízis és bomlani kezd, így romlik az előállított kompozit minősége.

A munkám során jelentős javulást sikerült elérni a kompozitokkal. Mind a húzó-és hajlítószilárdság illetve modulus tekintetében közel kétszeres javulást sikerült elérni. A húzószilárdság és modulus esetében legjobb eredményt a Len126 szövettel értem el, amely a 120°C-os szárítással a granulátumból préselt referencia PLA szakítószilárdságát 62 MPa-ról 99 MPa-ra, modulusát 2691 MPa-ról 5760 MPa-ra sikerült javítani, amíg a hajlítási jellemzők tekintetében a granulátumból préselt PLA 58 MPa-os hajlítószilárdsági értékét sikerült a juta erősítéssel 110 MPa-ra a modulus értékét pedig 3408 MPa-ról 8028 MPa-ra javítani. Az ütőszilárdság tekintetében is sikerült javulást elérni ahol a legsűrűbb Pamut 350h/P szövettel erősített PLA kompozit bizonyult a legjobbnak 60 kJ/m²-es ütőszilárdsággal.

Ezen kompozitok egyik lehetséges alkalmazási területe az autóipar, azon belül is az autó borítóelemeinek a kiváltása.

6. Summary

The renewable resource based biodegradable polymers and composites are the one of the most important research field of the polymer engineering industry.

The most used biodegradable polymer is the Poly(lactic acid) (PLA) which stands out of the others due to it's mechanical properties, but these properties are not enough for „high-tech” applications. To improve the mechanical properties the best way is the usage of natural fibres to make 100% biodegradable composites.

In my work I used PLA as matrix and flax, cotton and jute fibres as reinforcements. In the first step I measured the drying and the moisture uptake characteristics of these materials. According to the tests the optimum drying emperatures are 100°C for the PLA and 120°C for the fibres, respectively. After that I made some pre-processing tests to specify the optimum pressing temperature, which is 190°C.

Following the pre-tests, I made composites with film-stacking technology according to the optimum drying an processing parameters. I analysed the effect of drying on the mechanical properties of the biocomposites. The mechanical tests showed that the water content greatly affects the quality of the prepared composites, because the presence of water and high temperature (190°C) cause hydrolysis, and the PLA begins to decompose, which results in a lower quality product.

During my work I achived significant improvements with the natural fibres reinforcements. Both the tensile- and flexural strenght and modulus have been increased nearly by twice. I got the best tensile results with the 120°C dried Flax126 fibres. Compared to the reference PLA the tensile strength has increased from 62 MPa to 99 MPa and the tensile modulus has increased from 2691 MPa to 5670 MPa. The jute reinforced composites have the best flexural properties. The flexural strength is 110 MPa and the modulus is 8028 MPa, while the reference strength of PLA is 58 MPa and the modulus is 3408 MPa. The impact tests show that the PLA/Cotton 350h/P composites have th ebest impact strength with 60 kJ/m².

One possible area of application of these compostes is the automotive industry, especially the cover parts of the car.

7. További megoldásra váró feladatok

A további feladatok közül az egyik legfontosabb az elektronmikroszkópos vizsgálat, amely segítségével meg tudjuk állapítani, hogy az alkalmazott feldolgozás technológia segítségével mennyire sikerült impregnálni a szöveteket, és ha szükséges nagyobb prést kell alkalmazni, illetve módosítani kell a gyártás paramétereit. Másrészt a SEM vizsgálatokkal megállapítható hogy a nedvességtartalom mennyire befolyásolja a határfelületi adhéziót.

8. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani konzulenseimnek, Dr. Tábi Tamásnak és Dr. Czigány Tibornak az irodalomkutatásban és a gyakorlati feladatokban történt segítségnyújtásukért, munkám folyamatos támogatásáért.

Továbbá szeretném megköszönni a BME Polimertechnika Tanszék valamennyi dolgozójának, a laborban található berendezések használatához nyújtott segítségét és a munkámhoz kapcsolódó hasznos tanácsokat.

Köszönetemet fejezem ki az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA K105257) anyagi támogatásáért.

A munka szakmai tartalma kapcsolódik a "Minőségorientált, összehangolt oktatási és K+F+I stratégia, valamint működési modell kidolgozása a Műegyetemen" c. projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását az Új Széchenyi Terv TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 programja támogatja.

A munka szakmai tartalma kapcsolódik a "Új tehetséggondozó programok és kutatások a Műegyetem tudományos műhelyeiben" c. projekt szakmai célkitűzéseinek megvalósításához. A projekt megvalósítását a TÁMOP - 4.2.2.B-10/1--2010-0009 program támogatja.

9. Irodalomjegyzék

- [1] Czvikovszky T., Nagy P., Gaál J.: A polimerteknika alapjai. Műegyetemi Kiadó, Budapest (2006).
- [2] Czvikovszky T.: Lehet-e „zöld a műanyag? Műanyag és Gumi, 43, 24-31 (2006).
- [3] Ollár P.: A magyar műanyagipar számokban. in 'REPLAST 2010. Balatonfüred, Magyarország' (2010).
- [4] Pataki P., Imre B., Földes E., Pukánszky B.: Természetes anyagok a műanyagiparban – alapanyagok és adalékok. Műanyag és Gumi, 49, 12-18 (2012).
- [5] Ray D., Rout J.: Thermoset Biocomposites. in 'Natural Fibers, Biopolymers and Biocomposites' (eds.: K. Mohanty A., Misra M., T. Drzal L.) Taylor and Francis Group, BocaRaton (2005).
- [6] Dunai A., Macskási L.: Műanyagok fröccsöntése. Lexica Kft., Budapest (2003).
- [7] Orbán S., Pásztor M.: Bioműanyagok a környezetvédelem és a klímavédelem szolgálatában. Műanyag és Gumi, 46, 15-18 (2009).
- [8] Vilpoux O., Averous L.: Starch-based plastic. in 'Technology, use and potentialities of Latin American starch tubers' (eds.: Cereda M. P., Vilpoux O.) NGO Raízers and Cargill Foundation, Sao Paulo (2004).
- [9] Averous L.: Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. Journal of Macromolecular Science, 44, 231-274, (2004).
- [10] Stepto R. F. T.: Thermoplastic starch. Macromolecular Symposia, 152, 73-82 (2000).
- [11] Stepto R. F. T.: The Processing of Starch as a thermoplastic. Macromolecular Symposia, 201, 203-212 (2003).
- [12] Mohanty A. K., Misra M., Hinrichsen G.: Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. Macromolecular Materials Engineering, 275/277, 1-24 (2000)

- [13] Klébert Sz., Pukánszky B.: Cellulóz-acetát külső és belső lágyítása ε -kaprolaktonnal – szerkezet és tulajdonság összefüggések. *Műanyag és Gumi*, 44, 52-56 (2007).
- [14] Kiss E. Z., Imre B., Pukánszky B.: Cellulóz-acetát reaktív lágyítása ε -kaprolaktonnal – a katalizátor-tartalom hatása az ojtási reakciókra. *Műanyag és Gumi*, 47, 156-159 (2010).
- [15] Braunegg G., Lefebvre G., Genser K. F.: Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable resources: Physiological and engineering aspects. *Journal of Biotechnology*, 65, 127-161 (1998).
- [16] Khanna S., Srivastava A. K.: Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates. *Process Biochemistry*, 40, 607-619 (2005).
- [17] Castilho L. R., Mitchell D. A., Freire D. M. G.: Production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) from waste materials and by-products by submerged and solid-state fermentation. *Bioresource Technology*, 100, 5996-6009 (2009).
- [18] Mumatz T., Yahaya N. A., Abd-Aziz S., Rahman N. A., Yee P. L., Shirai Y., Hassan M. A.: Turning waste to wealth-biodegradable plastics polyhydroxyalkanoates from palm oil mill effluent – a Malaysian perspective. *Journal of Cleaner Production*, 18, 1393-1402 (2010).
- [19] Woodruff M. A., Hutmacher D. W.: The return of a forgotten polymer – Polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science*, 35, 1217-1256 (2010).
- [20] Nair L. S., Laurencin C. T.: Biodegradable polymers as biomaterials. *Progress in Polymer Science*, 32, 762-798 (2007).
- [21] Bordes P., Pollet E., Avérous L.: Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*, 34, 125-155 (2009).
- [22] Garlotta D.: A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9, 63-84 (2001).

-
- [23] Södergard A., Stolt M: Industrial production of high molecular weight poly(lactic acid) in 'Poly(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and applications' (eds.: Auras R., Lim L-T., Selke S. E. M., Tsuji H.), John Wiley & Sons Inc. Hoboken, New Jersey (2010).
- [24] Lim L-T., Auras R., Rubino M.: Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33, 820-852 (2008).
- [25] Gupta B., Revagade N., Hilborn J.: Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Progress in Polymer Science*, 32, 455-482 (2007).
- [26] Rasal R. M., Janorkar A. V., Hirt D. E.: Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*, 35, 338-356 (2010).
- [27] Carrasco F., Pages P. Gámez-Pérez J., Santana O. O., Maspoch M. L.: Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability*, 96, 116-125 (2010).
- [28] Caliba B. P., Tokiwa Y., Ugwu C. U. Aiba S.: Biodegradation in 'Poly(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and applications' (eds.: Auras R., Lim L-T., Selke S. E. M., Tsuji H.), John Wiley & Sons Inc. Hoboken, New Jersey (2010).
- [29] Bismarck A., Mishra S., Lampke T.: Plant Fibers as Reinforcement for green composites in 'Natural fibers, biopolymers, and biocomposites' (eds.: Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T.), Taylor and Francis Group Boca Raton (2005).
- [30] Ho M., Wang H., Lee J. H., Ho C., Lau K., Leng J., Hui D.: Critical factors on manufacturing process of natural fiber composites. *Composites: Part B*, 43, 3549-3562 (2012).
- [31] John M. J., Thomas S.: Biofibers and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 71, 343-364 (2008).
- [32] Faruk O., Bledzki A. K., Fink H. P., Sain M.: Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. *Progress in Polymer Science*, 37, 1552-1596 (2012).
- [33] Baley C.: Analysis of the flax fibers tensile behavior and analysis of the tensile stiffness increase, *Composites: Part A*, 33, 939-948 (2002).
-

- [34] Mwakambo L. Y., Ansell M. P.: Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 2222-2234 (2002).
- [35] Deák T.: Bazaltszál – az üvegszál vetálytársa. *Műanyagipari Szemle*, 3 (2008).
- [36] Tábi T., Tamás P. Kovács J. G.: Chopped basalt fibers: A new perspective in reinforcing poly(lactic acid) to produce injection moulded engineering composites from renewable and natural resources. *Express Polymer Letters*, 7, 107-119 (2013).
- [37] Graupner N., Müssig J.: A comparison of mechanical characteristic of kenaf and lyocell fibre reinforced poly(lactic acid) (PLA) and poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) composites. *Composites: Part A*, 42, 2010-2019 (2011).
- [38] Graupner N., Herrmann A. S., Müssig J.: Natural man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristic and application areas. *Composites: Part A*, 40, 810-821 (2009).
- [39] Kowalczyk M., Piorkowska E., Kulpinski P., Pracella M.: Mechanical and thermal properties of PLA composites with cellulose nanofibers and standard size fibers. *Composites: Part A*, 42, 1509-1514 (2011).
- [40] Suryanegara L., Nakagaito A. N., Yano H.: The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. *Composites Science and Technology*, 69, 1187-1192 (2009).
- [41] Fortunati E., Armentano I., Iannoni A., Kenny J. M.: Development and thermal behavior of ternary PLA matrix composites. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 2200-2206 (2010).
- [42] Jonoobi M., Harun J., Mathew A. P., Oksman K.: Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Composites Science and Technology*, 70, 1742-1747 (2010).
- [43] Jonoobi M., Mathew A. P., Abdi M. M., Makinejad M. D., Oksman K.: A Comparison of modified and unmodified cellulose nanofiber reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Journal of the Polymers and the Environment*, 20, 991-997 (2012).

- [44] Kannan T. G., Wu C. M., Cheng K. B.: Effect of different knitted structure on the mechanical properties and damage behavior of Flax/PLA (Poly Lactic Acid) double covered uncommingled yarn composites. *Composites: Part B*, 43, 2836-2842 (2012).
- [45] Porras A., Maranon A.: Development and characterization of a laminate composite material polylactic acid (PLA) and woven bamboo fabric. *Composites: Part B*, 43, 2782-2788 (2012).
- [46] Huda M. S., Drzal L.T., Mohanty A. K., Misra M.: Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers. *Composites Science and technology*, 68, 424-432 (2008).
- [47] PLA 4032D Technical Datasheet. NatureWorks, <http://www.natureworksllc.com> (2013.10.07.)