



SZÉCHENYI ISTVÁN EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI, INFORMATIKAI ÉS
VILLAMOSMÉRNÖKI KAR

TDK dolgozat

Az erősítőanyag és a molekulaszerkezet hatásának vizsgálata PLA/cellulóz biokompozitok esetén

Bódi Virág Luca
F5A7ME
Gépészmérnöki MSc szak
Anyag- és gyártástechnológiák

Konzulensek:
Dr. Lendvai László
Jakab Sándor Kálmán

Győr, 2023

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	1
2. Szakirodalmi áttekintés	2
2.1. Biopolimerek.....	2
2.2. Politejsav (PLA).....	4
2.2.1. A PLA előállítása és lebonthatósága	4
2.2.2. A PLA tulajdonságai	5
2.3. Cellulóz	6
2.4. Polimer kompozitok	7
2.4.1. Természetes szálak	7
2.4.2. Cellulóz, mint erősítőanyag	8
2.5. Biokompozitok.....	10
2.5.1. PLA mátrixú növényi szállal vagy cellulózzal erősített kompozitok.....	11
2.6. Természetes szál/polimer kompozitok ipari alkalmazása	13
2.7. Szakirodalmi kritikai elemzése, célkitűzések.....	14
3. Kísérleti rész.....	16
3.1. Alapanyagok.....	16
3.2. Kompozit gyártás	17
3.3. Hőkezelés	19
3.4. Pásztázó elektronmikroszkópia	20
3.5. Differenciál pásztázó kalorimetria (DSC).....	20
3.6. Mechanikai vizsgálatok.....	21
3.7. Keménység	21
3.8. Nedvességfelvétel.....	22
4. Eredmények kiértékelése.....	23
4.1. Morfológiai vizsgálatok	23
4.2. DSC mérések eredményei	25
4.3. Szakítóvizsgálat.....	29
4.4. Hajlító vizsgálat.....	35
4.5. Ütve hajlító vizsgálat.....	38
4.6. Keménységmérés	39
4.7. Nedvességfelvétel.....	40
5. Összegzés és további célok	46

Köszönetnyilvánítás	47
Irodalomjegyzék	48

1. Bevezetés

Környezetvédelmi és fenntarthatósági szempontból évről évre egyre súlyosbodó problémát okoz a kőolaj alapú szintetikus polimerek széles skálájának előállítása, felhasználása és kezelése világszerte. A 2018-as évben 358 millió tonna mennyiséget állítottak elő, és ezeknek a polimerek a jelentős része háztartási/ipari hulladékként előbb-utóbb az ökoszisztémába kerül. Ennek, valamint a környezet megóvására szolgáló szigorodó jogszabályok bevezetésének hatására több területen is megindult a kutatás a kőolaj alapú polimerek felhasználásának csökkentésére, valamint kiváltására.

A kutatások – az újrahasznosítás mellett – nagy hangsúlyt fektetnek többek közt a természetes szálakkal erősített kompozitokra, valamint az olyan biokompozitokra, ahol a mátrixanyag és az erősítőanyag is természetes eredetű és biológiai úton lebontható. Ezen anyagok esetében a legnagyobb kihívást a különböző paraméterek feltárása jelenti, mivel a tulajdonságaikat számos változó befolyásolja. Ilyen többek között a mátrixanyag fajtája, az erősítőanyag típusa, annak méretei és az alkalmazott feldolgozási módszerek. Bár a biokompozitok ára még manapság is meghaladja a hagyományos műanyagok árát, egyre nagyobb mértékben megnőtt az érdeklődés iparban való alkalmazásuk iránt, így a kutatások terén egy új cél is megfogalmazódott: az árcsökkentés. Ezt legfőképp különböző töltőanyag alternatívákkal, valamint a kompozitokban ezek koncentrációjának növelésével próbálják elérni. Mivel a mátrixanyag ára akár tízszerese is lehet a természetes szálak árának, így ez ideális megoldásként szolgálhat erre a problémára, feltéve, hogy az anyagnak megmaradnak a szükséges fizikai és mechanikai tulajdonságai.

Dolgozatomban különböző biokompozitokat vizsgállok, amelynek alapját a legismertebb természetes és megújuló erőforrásból előállított polimer, a politejsav (PLA) képezi, amelyet különböző típusú és mennyiségű cellulóz mikroszálakkal társítottam, majd megvizsgáltam a gyártott darabok fizikai, termikus és mechanikai tulajdonságait. Kutatásom során elemeztem a cellulóz szálak hatását, mind amorf mind pedig részben kristályos molekulaszervezetű PLA esetében.

2. Szakirodalmi áttekintés

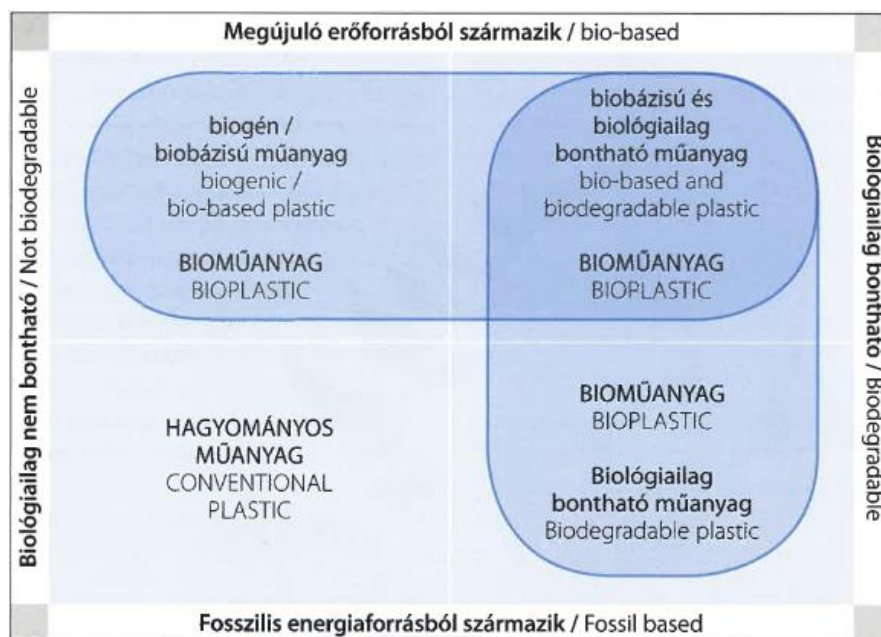
Dolgozatom irodalomkutatásában az elérhető szakirodalmak alapján bemutatom a biopolimerek tulajdonságait és csoportosításuk alapjait, ismertetem a munkám során alkalmazott két megújuló erőforrásból álló, biológiai úton lebontható polimert; a politejsavat és a cellulózt. Ezt követően kitérek a polimer kompozitokra, majd a természetes szálak tulajdonságaira és alkalmazhatóságára. Végül a szakirodalmak összevetését követően rátérek a biokompozitokra, ezen csoporton belül is a PLA/természetes szál és PLA/cellulóz biokompozitokra és ezek felhasználhatóságára, ipari alkalmazhatóságára.

2.1. Biopolimerek

Ha polimerekről beszélünk az egyik leggyakoribb csoportosításuk szerint két nagy kategóriába sorolhatóak: természetes és mesterséges polimerek. A természetes polimerek megtalálhatóak a természetben és a természet alkotja meg őket. A két legfontosabb természetes polimer a cellulóz és a keményítő, amelyek a biomassza meghatározó részét adják, így évente újratermelődnek. A mesterséges polimerek előállításához emberi beavatkozás szükséges, és előállításuk alapjául nem-megújuló, azaz fosszilis erőforrás szolgál, mert kőolajszármazékokból készülnek. A belőlük felhalmozódó műanyag hulladék káros lehet az élővilágra, mivel teljes körű újrahasznosításuk nem megoldott. Erre a problémára jelenthet egy feltételezhető megoldást a biopolimerek alkalmazása [1][2].

A bioműanyagok európai szövetségének (European Bioplastics Association) megfogalmazása szerint, minden olyan műanyag, amely bioalapú, vagy biológiai úton lebontható, vagy a két tulajdonság együttesen igaz rá, biopolimernek tekinthető. Ebben a definícióban a bioalapú jelentése az, hogy a polimer részben vagy teljes mértékben megújuló, növényi erőforrásból legyen előállítva. A biológiai úton való lebonthatóság alatt azt értjük, hogy komposztálva vagy biotikus környezetbe helyezve a polimert, gombák, baktériumok vagy algák bontóképességének segítségével, több hónap vagy pár év alatt nem látható természetes részekre bomlik, mint például: víz, szén-dioxid; így ezzel a környezetet nem károsítja és a komposztot nem szennyezi [2][3][4].

Eredetük és lebonthatóságuk alapján a polimerek – mint az 1. ábrán is látható – négy kategóriába sorolhatóak, amelyek közül három csoportról is elmondható, hogy – bár különböző mértékben – megfelel a biopolimerek feltételeinek.



1. ábra Polimerek csoportosítása előállításuk és lebonthatóságuk szerint [1]

Az I. szintű biopolimerek közé soroljuk azokat a polimereket, amelyek fosszilis – azaz nem megújuló – erőforrásból előállított, de biológiai úton lebontható biopolimerek. A hagyományos polimerekhez hasonló módon és alapanyagokból állítják elő őket, viszont lebonthatóak. Ezeket főliák vagy orvostechikai eszközök (például: felszívódó sebvarró cérna) gyártására használják. Ide sorolhatóak továbbá a megújuló erőforrásból előállított, de biológiai úton nem lebontható biopolimerek is, mint a bio-poli(etilén-tereftalát) (bioPET), bio-polipropilén (bioPP). Ezek a polimerek szerkezetileg és tulajdonságaikat tekintve is megegyeznek a kőolaj alapú társaikkal, de nem kőolajból állítják elő őket. Fontos kihangsúlyozni azonban, hogy ezek a műanyagok nem lebonthatóak [1].

A II. szintű biopolimerek azok, amelyek alapanyagaként megújuló erőforrás szolgál és biológiailag lebontható polimerek. A biopolimerek megnevezést leginkább erre a csoportra használjuk. A legismertebb és legígéretesebb biopolimer a politejsav (PLA), mivel alapanyaga lehet megújuló biomassza is, lebomlását követően pedig nem szennyezi a környezetet és nem növeli a légkör összes széndioxid tartalmát, mivel – kis túlzással – annyi széndioxid szabadul fel a bomlása során, amennyit a biopolimer előállítására felhasznált glükóz fotoszintézissel megkötött, ezért felhasználása beépíthető a természet körforgásába [1][2].

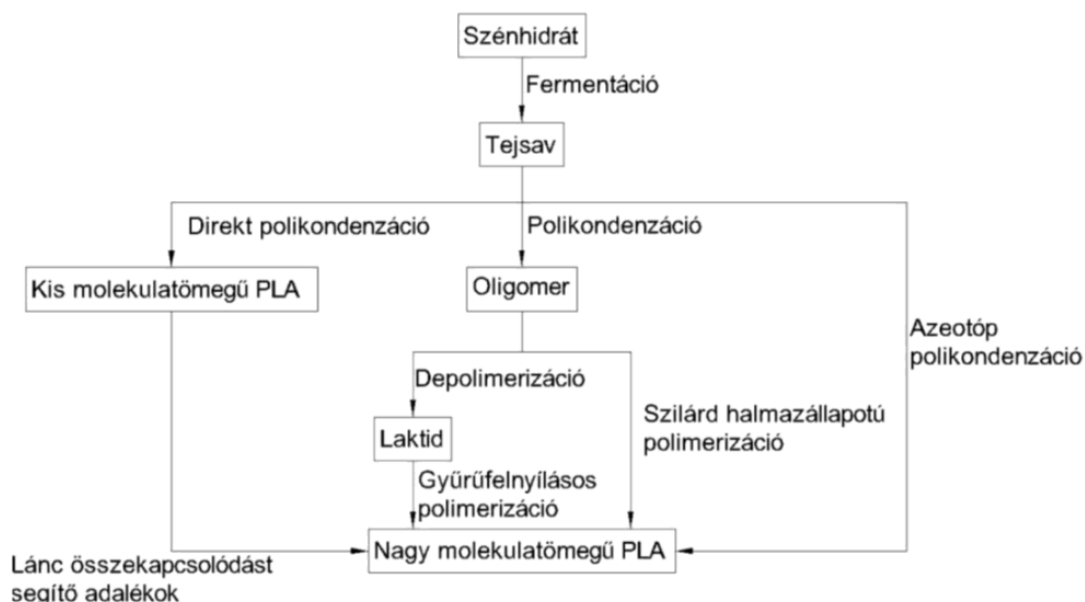
A III. szintű biopolimerek abban térnek el a II. szintű biopolimerektől, hogy míg utóbbi bár megújuló, természet alkotta erőforrásból származik, de előállításához emberi erőforrás és vegyipari berendezések szükségesek. Előbbinél viszont a polimerláncot is a természet alkotja meg, innen ered a természetes polimer elnevezés, amelyre a két legjelentősebb példa, a cellulóz és a keményítő már a fejezet elején említésre került [1].

2.2. Politejsav (PLA)

A politejsav alkalmazásának elterjedését az elmúlt években megsokszorozódó polimer felhasználás és az ebből keletkező hulladékkezelés megoldatlan problémájának köszönheti. Tulajdonságait tekintve számos előnnyel rendelkezik, de az egyik legfontosabb, hogy alapanyaga megújuló erőforrásból származik és biológiailag lebontható polimer.

2.2.1. A PLA előállítása és lebonthatósága

A PLA alapjául valamilyen nagy mennyiségű szénhidrátot tartalmazó, általában emberi fogyasztásra is alkalmas növény szolgál, például cukorrépa, búza, kukorica. A keményítőben gazdag alapanyagból kinyerik a szőlőcukrot és erjesztés segítségével tejsavat állítanak elő. Ezt követően több lehetőség áll rendelkezésre. Az egyik, ha kis- és közepes molekulatömegű PLA-t szeretnénk létrehozni. Ez polikondenzáció útján érhető el a politejsav monomerjéből. A másik lehetőség, hogy a tejsav dimerjéből a laktidból gyűrűfelnyitásos polimerizációval állítják elő, ebben az esetben a polimer nagy molekulatömegű lesz. A PLA előállításának különböző folyamatai a 2. ábrán láthatók. Mindkét folyamat jól szabályozható és nagy mennyiségű polimer előállításra alkalmas, ezért ipari szinten használják. Emellett vannak más előállítási lehetőségek is, azokat viszont csak csekélyebb mértékben alkalmazzák [4][5].



2. ábra A PLA előállításának folyamatai [5]

Egy polimer lebomlásában számos kémiai, fizikai és biológiai folyamat és így különböző lebontási mechanizmusok játszhatnak szerepet. Az olyan paraméterek, mint a páratartalom, a hőmérséklet, a kémhatás, az oxigén jelenléte vagy hiánya, valamint a különböző tápanyagellátás fontos hatással vannak a polimerek lebomlására, ezért a polimerek biológiai

lebonthatóságának vizsgálatakor ezeket a körülményeket figyelembe kell venni. A folyamat a polimer kémiai és fizikai jellemzőitől is függ [5][6].

Ami a PLA biológiai lebonthatóságát illeti, több kutatás is bizonyította, hogy a talajba vagy komposztba helyezve – bár viszonylag hosszú idő alatt – a mikroorganizmusok, gombák vagy baktériumok teljesen asszimilálhatják [5][6]. A PLA elsősorban hidrolízis útján bomlik le, miután több hónapig nedvességnek van kitéve. A PLA lebomlása két szakaszban történik. Először az észtercsoportok véletlenszerű, nem enzimátikus lánctördelődése a molekulatömeg csökkenéséhez vezet. A második szakaszban a molekulatömeg addig csökken, amíg a tejsav és az alacsony molekulatömegű oligomerek a mikroorganizmusok által természetes módon metabolizálódnak széndioxidot és vizet eredményezve. A polimer lebomlási sebességét elsősorban a polimer vízzel és katalizátorokkal való reakcióképessége határozza meg [7].

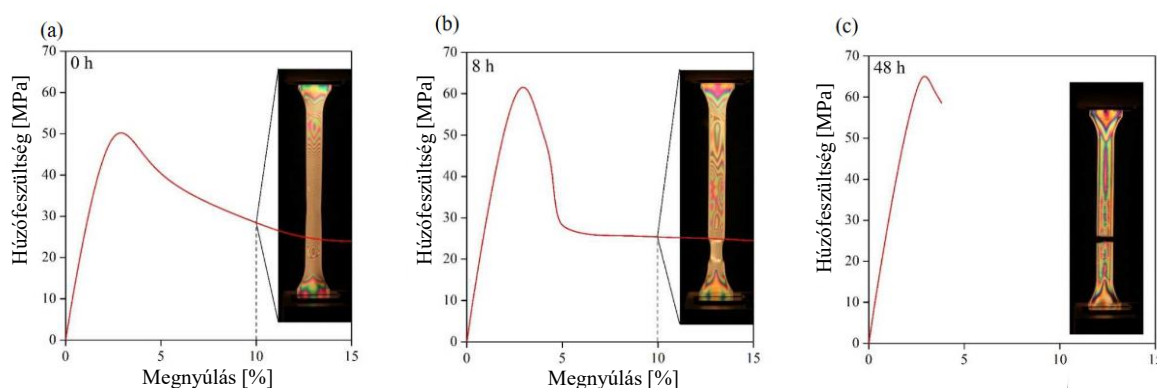
2.2.2. A PLA tulajdonságai

A PLA tulajdonságai az alkotó izomerektől, a feldolgozási hőmérséklettől, a lágyítástól és a molekulatömegtől függenek. A termikus előélet közvetlen hatással van a PLA kristályosságára és általában a tulajdonságaira is. A polimerek nagyon fontos tulajdonsága a kristályosodás mértéke, ahol a kristályosság a polimerben lévő kristályos szegmensek százalékos mennyiségét jelzi a kristályos és amorf szegmensek összegéhez viszonyítva. A kristályosság számos tulajdonságot befolyásol, beleértve a keménységet, szilárdságot, merevséget és olvadáspontot. Ebből kifolyólag a megfelelő tulajdonságú polimer alkalmazástól függő kiválasztásánál a kristályossága játssza az egyik legfontosabb szerepet [7].

A tejsav alapú polimerek mechanikai tulajdonságai a lágy és rugalmas műanyagtól a merev és nagyszilárdságú anyagokig széles skálán mozoghatnak. A részben kristályos PLA-t előnyben részesítik az amorffal szemben, ha magasabb mechanikai tulajdonságokat kívánnak elérni. A részben kristályos PLA-nak megközelítőleg 3 GPa húzó rugalmassági modulusa, 50-70 MPa szakítószilárdsága, 5 GPa hajlító rugalmassági modulusa, 100 MPa hajlítószilárdsága és kb. 4-6%-os szakadási nyúlása van [7].

Tulajdonság szempontjából fontos megemlíteni Cui és társai [8] kutatását is. A PLA esetében vizsgálták az anyag fizikai öregedésének hatását a tulajdonságokra. Kísérletük során PLA próbatesteket fröccsöntöttek, majd a gyártástól eltelt idő függvényében meghatározták a tulajdonságaikat. Eredményül azt kapták, hogy a próbatestek merevsége jelentősen megnő, míg a deformálhatóságuk drasztikusan csökken; szakadási nyúlásuk az ömledékes feldolgozást közvetlenül követő 250%-ról alig néhány százalékra esik vissza kevesebb, mint egynapnyi öregedés után. A 3. ábrán a PLA szakítógörbéi láthatóak a gyártástól számított különböző idők

elteltével. Az eredmények kiértékelésével azt a következtetést vonták le, hogy a tulajdonságok drasztikus változása nem csak az anyag nedvességtartalmától vagy kristályosságától függ, hanem a fizikai öregedés idejétől is, amely különböző felhasználási területek esetében akadályozhatja a PLA alkalmazhatóságát.

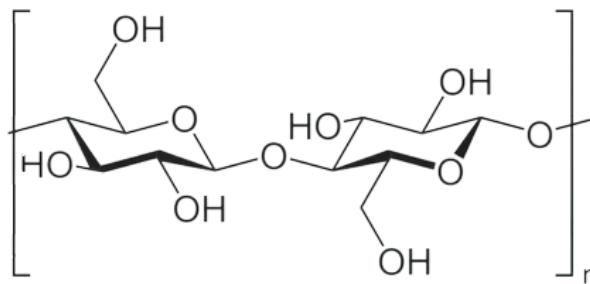


3. ábra A PLA szakítógörbéi a gyártástól számított a) 0 óra b) 8 óra c) 48 óra elteltével [8]

2.3. Cellulóz

Mivel az idő előrehaladtával a társadalom szereplőiben egyre inkább tudatosul, hogy a nem megújuló erőforrások szűkösebbé válnak, így folyamatosan nagyobb teret nyernek a megújuló erőforrások. Ezt az évszázadot a cellulóz évszázadának is nevezhetnénk, hiszen egyre több megújuló, természetes erőforrást fedeznek fel [9].

A természetes polimerek csoportját erősítik a poliszacharidok is, amelyeket több száz/ezer monoszacharid óriásmolekula alkot. A poliszacharidok két nagyobb csoportba oszthatók: a tartalék tápanyagok és a vázanyagok. Utóbbi csoportot erősíti a cellulóz. A cellulóz a Földön előforduló leggyakoribb szerves anyag, amely egy összetett szénhidrát, béta-D-glükózból származtatott poliszacharid. A cellulózt hosszú láncmolekulák alkotják, amelyek hidrogénkötéssel kapcsolódnak össze, így fonalszerűvé téve a rostokat. Ez a nem elágazó, lineáris D-glükóz molekulákból álló láncszerkezet olyan ellenálló tulajdonságot eredményez a cellulóz számára, hogy nem oldódik vízben, valamint enyhe savban és lúgban sem, ezért kiváló vázanyag. A tiszta cellulóz színe fehér és szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotú, hidrofil anyag. Kémiai szerkezete a 4. ábrán látható [5][10][11]. A cellulózt az elmúlt években egyre gyakrabban alkalmazzák polimer kompozitok erősítőanyagaként is.



4. ábra A cellulóz ismétlődő egysége

2.4. Polimer kompozitok

A polimer kompozitok az elmúlt évek során a műszaki piac jelentős területén alkalmazásra kerültek. Több szempontból is figyelemre méltóak a korszerű műszaki anyagok egymással vagy önmagukkal társított változatai. Felhasználásuk exponenciális jelleggel növekszik, ez köszönhető egyrészt az újabbnál újabb kompozit anyagoknak, amelyek különleges tulajdonságú mátrixszal és erősítőanyaggal rendelkeznek, másrészt a technológia fejlődésének. Elsődleges műszaki használatuk jelentős tömegcsökkenéssel jár, ami az ipar több területén környezeti szempontból nagyon kedvező [12][13].

Ha kompozitról beszélünk, akkor többfázisú, összetett anyagokra gondolunk, amelyek rendszerint nagy szilárdságú erősítőanyagból és kisebb szilárdságú, de szívós befoglaló anyagból állnak. A különböző anyagok között, olyan kölcsönhatás alakul ki, amely nagy igénybevételek mellett is tartósan fennáll, ezzel erősítve az anyag különböző tulajdonságait [12][13]. A tulajdonságok alakulása több tényező befolyásolásától is függ. Figyelembe kell vennünk a szálak és a mátrixanyagok jellemzőit, a szálak és a mátrix között kialakuló határfelületi adhéziót, a szálak orientációját és hosszát, emellett pedig a gyártási folyamatok, valamint a gyártási eljárás beállításai is jelentősen befolyásolják a kompozit tulajdonságait [14].

2.4.1. Természetes szálak

A természetes szállal erősített kompozitok már régóta elterjedtek a világban, az elmúlt években pedig egyre inkább erősödik irántuk az érdeklődés. Napjainkban is jelentős kutatások folynak a témában. Népszerűségüket előnyös tulajdonságaiknak köszönhetik, amelyek között az egyik legelőnyösebb, hogy környezetbarát anyagok, mivel megújuló erőforrásból származnak és előállításuk is környezetkímélőbb mesterséges társaiknál. Mindemellett fontos megemlíteni, hogy előállításuk sokkal kevésbé káros az egészségre is. Fontos tulajdonságuk közé sorolható, hogy a belőlük készült kompozitok életciklusának végén azok könnyebben megsemmisíthetők szintetikus szálakkal töltött társaiknál [15].

A növényi szálak esetében a cellulózban gazdag rostok és szálak felhasználása a polimer kompozitok esetében egyre növekvő tendenciát mutat mind gazdasági, mind környezeti előnyei miatt. Fontos szem előtt tartani a növényi szálak tulajdonságait, amelyek közül a nagy fajlagos szilárdsági tényezők és a kis sűrűség a legjellemzőbbek. Hátrányuk, hogy ezek az alapanyagok magas hőmérséklet mellett erősen degradálódnak, így a kompozit gyártása során ezt figyelembe kell venni. A degradáció elkerülhető az erősítőanyag esetében, ha mátrixanyagaként egy olyan polimert választunk, amelynek feldolgozása nem igényel 200 °C-nál magasabb hőmérsékletet [16].

A megfelelő tulajdonságokkal rendelkező kompozit szempontjából elengedhetetlen a szál-mátrix határfelületein kialakuló kapcsolat, mivel ez jelentősen befolyásolja a kompozit további tulajdonságait. A növényi szálaknak magas a cellulóztartalma, és mivel a cellulóz erősen poláros anyag, ezért a többnyire apoláros tulajdonságokkal rendelkező polimerekkel való kapcsolat kialakítása esetén gondot jelenthet a határfelületeken kialakuló gyenge kapcsolat. Ez a legfőbb hátránya a természetes szálak alkalmazásának. A megfelelő tapadás javítása és elérése érdekében, a szál-mátrix határfelületet lehet módosítani, viszont ez több téren is negatívan hat a természetes szálak alkalmazását illetően. Mivel a kapcsolatot javító adalékanyagok jelentős része vegyiparilag, mesterségesen előállított kémiai anyag, amely anyagok alkalmazása szemben áll a természetes szálak környezetbarát tulajdonságával. Továbbá plusz technológiai folyamatok és költségek kísérik. [15][16].

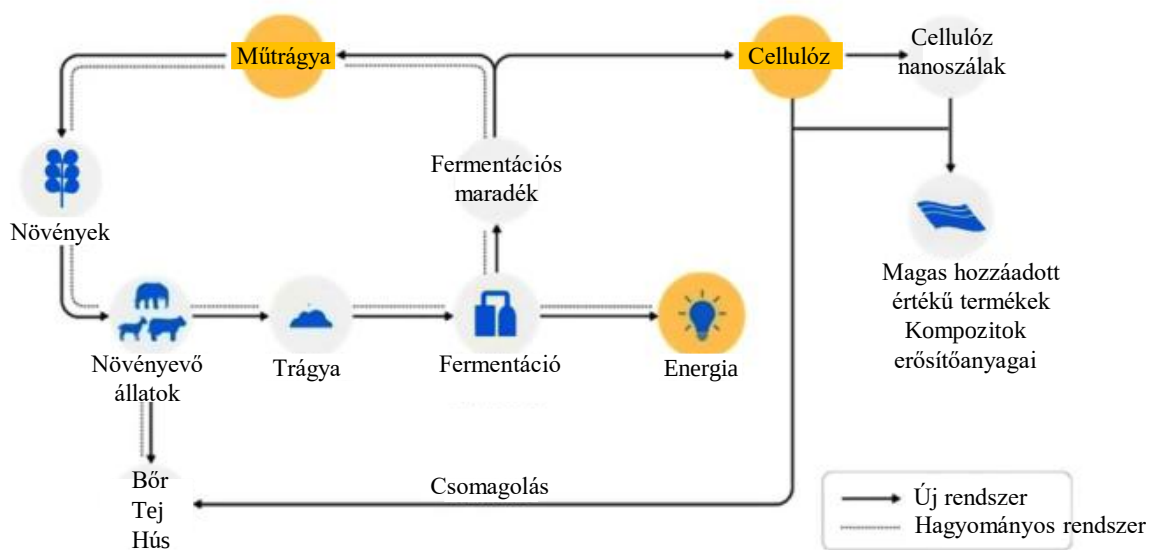
2.4.2. Cellulóz, mint erősítőanyag

A cellulóz a természetben a legnagyobb mennyiségben előforduló biomassa. Számos tanulmány és szakirodalom kapcsolódik a természetes szálakból kinyert különböző formájú cellulóz mikroszálak, mikrokristályos cellulóz, cellulóz nanorostok, cellulóz nanokristályok hasznosításához. Felhasználása a PLA erősítésére viszonylag új kutatási területnek számít és a téma egyre több figyelmet kap a kutatók körében [17].

Ipari felhasználása szempontjából egyik fő hátránya a cellulóz felületének erősen hidrofil jellege, amely befolyásolja a kompozit összetevői között kialakuló határfelületi kölcsönhatásokat, amely a mechanikai tulajdonságok csökkenéséhez vezet. Viszont lebonthatóság szempontjából ez a tulajdonság előnnyé is válhat számos kompozit esetében, mivel például a PLA víz vagy nedvesség és magas hőmérséklet mellett könnyebben lebomlik [17].

Szintén felkapott téma a cellulóz erősítőanyag előállítása különböző melléktermékekből, hulladékokból így például növényevő állatok trágyájának felhasználásából is. Souza és társai

[18] mezőgazdasági és ipari papírhulladékból állítottak elő különböző cellulózokat PLA alapú kompozitokban való felhasználáshoz, Weiland és kutatótársai [19] pedig egy különleges megoldásban látták meg a cellulóz kinyerésének lehetőségét. Utóbbi szerzők kutatásának alapja, hogy az elmúlt években jelentősen megnövekedett az állati termékek fogyasztása, amellyel együtt jár az ebből keletkező melléktermékek és a trágya mennyiségének növekedése is. A növényevő állatok trágyájában nagy mennyiségben találhatók olyan rostok, amelyek nincsenek kellőképpen kihasználva, így a szerzők kutatásának lényegét a növényevő állatok trágyájából kinyerhető nanocellulóz adta. Ezt a folyamatot elefánt trágya segítségével modellezték. Elképzelésüknek a körforgását az 5. ábra szemlélteti.



5. ábra Növényevő állatok trágyájának hagyományos és újragondolt felhasználásának módjai [19]

A növényevő állatok trágyájában található rostok látszólag változatlanul haladnak végig az állatok emésztőrendszerében, de morfológiájuk jelentős változáson megy keresztül, amely elősegíti a rostok nanoméretű cellulózzá való szétbomlását. A folyamat modellezéséhez azért választották az elefánt trágyát, mert az körülbelül 40 m% cellulózt, 23 m% lignint és 10 m% hemicellulózt tartalmaz. A trágyából kinyert lignocellulózból előállított papír tulajdonságai hasonlóak vagy meghaladták a hagyományos nyersanyagból készült papírokéét. Ezzel egy új kaput nyitottak a cellulóz ily módon történő előállítására, amely állításuk szerint nagyobb mennyiségben történő kinyerésével akár polimer kompozitok erősítőanyagaként is funkcionálhat [19].

2.5. Biokompozitok

A hagyományos kőolaj alapú műanyagok előállításának és ártalmatlanításának ökológiai szempontjai világszerte aggodalomra okot adó tényezők a polimerek esetében. Ennek a problémának a megoldásaként helyettesítő anyagként szolgálhatnak a biopolimerek. A korábbiakban már említésre kerültek ennek a polimer csoportnak az előnyei, amelynek kutatása és fejlesztése, valamint előállítása évek óta rohamos tempóban halad. A gyártók és a feldolgozók termelési kapacitása is jelentős mértékben megnőtt, viszont az iparban még mindig nem találták meg a helyüket. Ennek fő oka, hogy drágák, így nem tudják felvenni a versenyt kőolaj alapú társaikkal [20].

A biopolimerek piaci felhasználásának szélesítése érdekében az elmúlt években kiemelt hangsúlyt kaptak a biokompozitok. Biokompozitról akkor beszélünk, ha vagy a mátrix-, vagy az erősítőanyag természetes, megújuló erőforrásból származik. Az alapanyagokat figyelemmel kísérve több szempontból is előnyös, ha a mátrix és az erősítő anyag is természetes úton előállított biológiailag lebontható anyag, mivel így a biokompozitból készült termék egy-egy életciklusának eltelte után teljesen lebontható [21].

Az elmúlt évek kutatásaiból kiderült, hogy a növényi szemcsékkel vagy szálakkal adalékolt biokompozitok tulajdonságai és az ára is befolyásolható annak függvényében, hogy milyen fajtájú és mennyiségű töltőanyagot használunk a különböző polimerek erősítéséhez [20]. A PLA kielégítő fizikai tulajdonsággal rendelkezik az iparban való számos alkalmazásához, de legnagyobb előnye kétségtelenül a gazdasági, környezeti és fenntarthatósági előnyök egyedülálló kombinációja. Főként csomagolások, műanyag étkészletek gyártásához használják fel, viszont ridegsége és az alapanyag drágasága miatt nehezen terjeszkedik a piac többi részén. Eerre adhatnak megoldást a növényi szállal vagy cellulózzal társított PLA alapú kompozitok. Elsősorban a kompozit lebonthatósága miatt fontos a megújuló természetes szál alkalmazása, így továbbra is lebontható alapanyagként marad jelen, illetve a jelenlegi kutatásokkal is igyekeznek megoldást találni a kutatók a mechanikai tulajdonságok javítására. Másik szempontként jelentősen törekednek az alapanyag árának csökkentésére. Mivel a PLA árának tizedébe kerülnek a különböző fa- és cellulóz szálak, de vannak növényi szálak, amelyek ennél is olcsóbban beszerezhetőek, így ezeknek a szálaknak a nagyobb tömegszázalékú felhasználása csökkenti a biokompozit árát, így nagy mennyiségben értékesíthetőek a piac legkülönbözőbb területein [20][21].

2.5.1. PLA mátrixú növényi szállal vagy cellulózzal erősített kompozitok

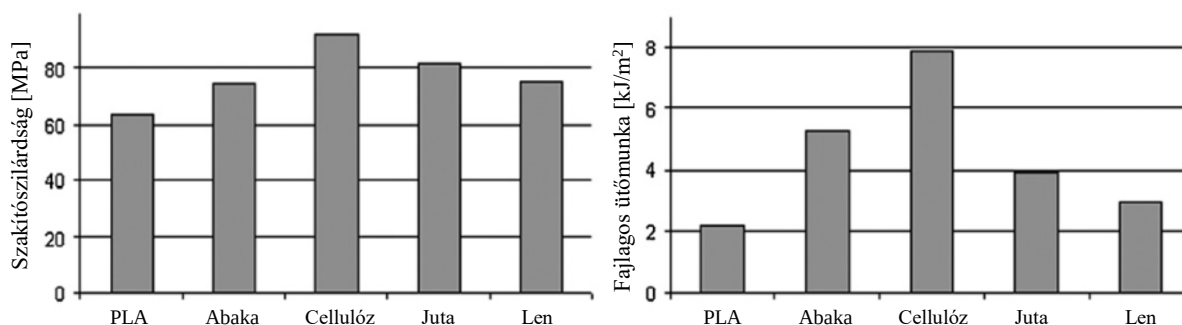
Mint azt az előző fejezetben említettem, több szempontból is fontos, hogy a PLA-t – amely természetes úton lebontható biopolimer – olyan természetes növényi szállal vagy szemcsével, vagy ezek fő összetevőjével – a cellulózzal – társítsuk, amely szintén lebomlik. A legelterjedtebb növényi szálak összetételét az 1. táblázat ismerteti. A táblázatban látható, hogy a különböző szálak jelentős tömegszázalékát a cellulóz adja.

Az elmúlt évek jelentős kutatásainak alapjául szolgál ez a téma, amelyekben eltér az erősítőszál fajtája, mérete, a felhasznált töltőanyag tömegszázaléka, valamint a gyártási eljárási módszerek.

Szál fajtája	Cellulóz m%	Hemicellulóz m%	Lignin m%	Viaszok m%
Bambusz	26-43	30	20-31	-
Len	71	18,6-20,6	2,2	1,5
Kenaf	72	20,3	9	-
Juta	61-71	14-20	12-13	0,5
Kender	68	15	10	0,8
Abaka	56-63	20-25	7-9	3

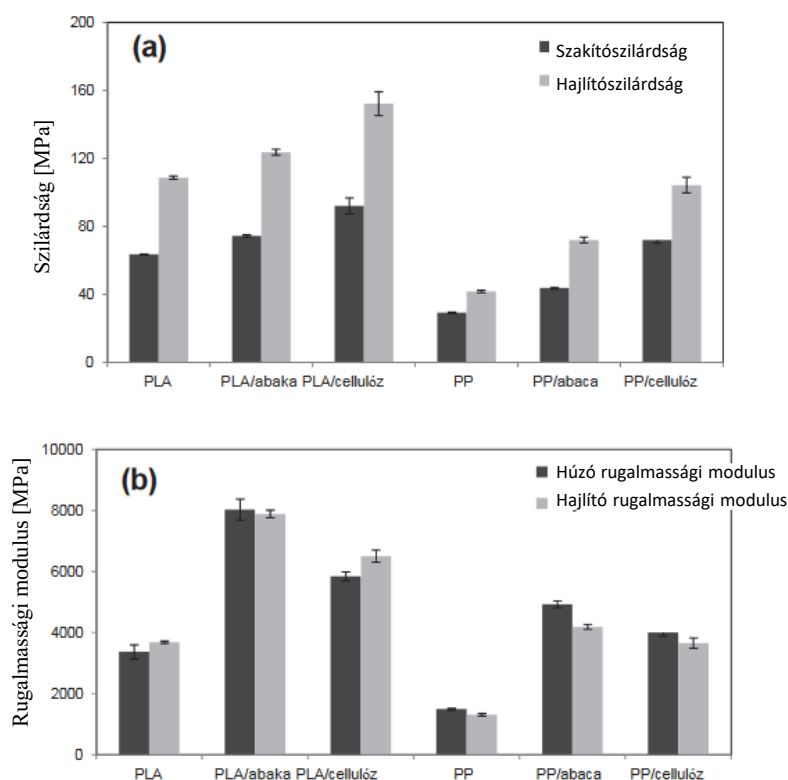
1. táblázat Növényi szálak kémiai összetétele [22]

A természetes szálak típusa erősen befolyásolja a kompozit tulajdonságait, számos típusuk létezik, amelyek kémiai szerkezetüket tekintve különböznek egymástól. A 6. ábra a különböző természetes szálak hatását hasonlítja össze PLA alapú biokompozitok mechanikai paramétereire. Általánosságban elmondható, hogy a kompozitok száltartalmának növelése jelentős mértékben növelheti a szilárdságot és az ütésállóságot, viszont ezzel együtt a nedvességfelvételre való hajlamuk is megnövekszik a töltőanyag fajtájának függvényében [22][23].



6. ábra Természetes szálak/PLA (30/70m%) kompozitok szakítószilárdsága és bemetszéssel végzett Charpy-ütőmunkája [22]

Bledzki és társai [24] PLA/abaka (70/30 m%) és PLA/mesterségesen előállított cellulóz (30/70 m%) kompozitok mechanikai tulajdonságait vizsgálták, majd az eredményeket összevetették a PP/abaka és a PP/cellulóz kompozitok mechanikai tulajdonságaival. A kompozitokat extrúzióval állították elő, majd az így létrehozott granulátumból próbatesteket fröccsöntöttek. A szakító-, hajlító-, és ütvehajlító vizsgálatok eredményeiből megállapították, hogy a kompozitok szakító- és ütőszilárdsága jelentős mértékben növekedett a tiszta PLA-hoz képest. Ezt igazolják a 7. ábrán bemutatott diagramok is. A két töltőanyag közül a cellulóz jobb erősítőanyagként szolgált az abakánál, viszont az abaka szálak nagyobb merevséget adnak a kompozitnak. Ez arra enged következtetni, hogy az abakában jelenlévő lignin és egyéb összetevők a szilárdságot negatívan, míg a merevséget pozitívan befolyásolják. A SEM felvételeken több száلكihúzódnás is látszott, de a kutatók megállapították, hogy az abaka szálak a mesterséges cellulózsálakkal ellentétben jobban kötődnek a mátrixhoz, ezt a szálak felületi érdességének tudták be.

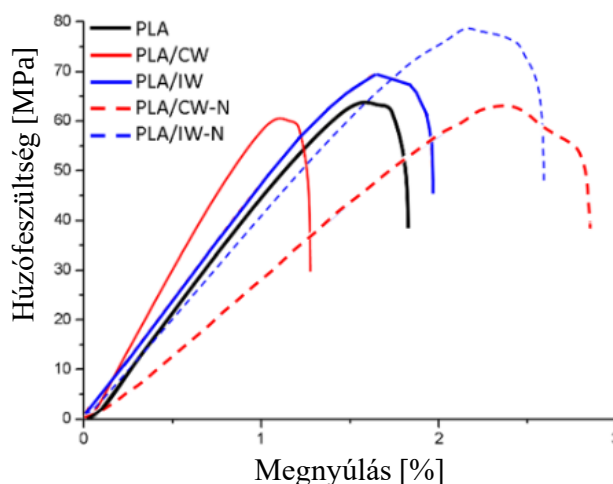


7. ábra Mechanikai tulajdonságok a különböző kompozitok esetében [22][24]

Haafiz és társai [25] olajpálma biomasszából kinyert mikrokristályos cellulózzal (MCC) erősített PLA/MCC kompozitok tulajdonságait vizsgálták 1, 3 és 5 m% erősítőanyag tartalom mellett. A biokompozit tulajdonságai a mikrokristályos cellulóz tartalom növekedésével a húzó rugalmassági modulus növekedését mutatták, a cellulóz merevség növelő hatásának

köszönhetően. Ezzel szemben a szakítószilárdság és a szakadási nyúlás is csökkent az MCC tartalom növekedésével, amit a PLA és az MCC között kialakuló nem megfelelő felületi adhéziós kötéseknek tudtak be. Ezt az elektronmikroszkópos felvételek is igazolták.

Az irodalomkutatásomban már korábban is említett téma, amely az elmúlt években felkeltette a kutatók érdeklődését a hulladékból kinyert cellulózok alkalmazása PLA kompozitokban. Souza és kutatótársai [18] négy különböző biokompozitot vizsgáltak, ahol a PLA-hoz pamut hulladékból kinyert cellulózt (CW), nanocellulózt (CW-N) és papírhulladékból előállított cellulózt (IW), valamint nanocellulózt (IW-N) társítottak PLA-val. A mechanikai tulajdonságokat tekintve a szakítóvizsgálat – amely diagramja a 8. ábrán látható – eredményei a nanocellulózzal társított PLA kompozitok esetében javuló tendenciát mutattak a maximális húzófeszültséget tekintve. A kutatók szerint a PLA és a nanocellulóz között jobb adhéziós kötés alakult ki, mint a nagyobb méretű cellulózok esetében, így a feszültség átadódott a szálakra is, ezzel javítva a szakítószilárdságot. Ezt a kutatók Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR) alkalmazása után azzal magyarázták, hogy a nanoméretű cellulóz nagyobb fajlagos felületnek köszönhető nagyszámú –OH csoportok és a PLA mátrix karboxil csoportjai közötti erősebb kölcsönhatás alakulhatott ki.



8. ábra Szakítódiaagram a négy különböző kompozit esetében [18]

2.6. Természetes szál/polimer kompozitok ipari alkalmazása

Az egyre szigorodó környezetvédelmi szabályok és előírások hatására az iparban is környezetbarát alternatívákat keresnek a hagyományos kőolaj alapú polimerek kiváltására. Az elmúlt években jelentősen elterjedt számos ipari területen a természetes szállal erősített

biokompozitok alkalmazása, amelyek megfelelnek a környezetvédelmi előírásoknak, valamint számos előnyös tulajdonsággal járulnak hozzá az ökológiai lábnyomunk csökkentéséhez. Figyelemre méltó eredményt értek el az ipar több területén a természetes szállal erősített polimer kompozitok, amelyeket előszeretettel alkalmaznak többek között az autógyártásban, építőiparban, csomagolóiparban, orvostechnikai eszközök gyártásához. Mivel a különböző területeken más-más követelményrendszer vonatkozik az anyagokra, így felhasználástól függően választják meg a kompozitok töltő és erősítőanyagát a megfelelő tulajdonságok elérése érdekében [26][27].

Az autógyártásban szigorú műszaki követelmények vonatkoznak a felhasználható anyagokra, de az elmúlt években a természetes szállal erősített kompozitok alkalmazása ezen a területen is növekedett. Számos alkatrész előállításához alkalmazzák a növényi adalékanyaggal társított polimer kompozitokat, például belső burkolati elemekhez, hő- és zajszigetelő panelekhez vagy karosszéria elemekhez. Ennek oka, hogy környezetbarát tulajdonságuk mellett nagy szilárdsággal és kis sűrűséggel rendelkeznek, amely az autógyártás számára azért jelentős, mert így csökken az autók össztermeke, ezzel együtt pedig csökken az üzemanyagfogyasztás és a károsanyag kibocsátás. A közelmúltban több autógyártó cég próbálkozott a PLA-val és különböző felhasználási mód segítségével az autógyártási elvárásoknak megfelelő anyagokat hoztak létre, valamint a len- és a kenderrostok felhasználásával újabb utakat nyitottak a biokompozitoknak az autógyártásban [27][28].

Jelenleg a természetes szállal erősített PLA alapú kompozitok előállítása drágább, mint más hagyományos kőolaj alapú polimer anyagoké, valamint a PLA alapú kompozitok érzékenyek lehetnek az időjárási körülményekre, például UV-sugárzásra és a nedves környezetre, így napjainkban az ipari fejlesztések ezen hátrányok megoldására koncentrálnak, hogy kibővítsék a biokompozitok alkalmazási lehetőségeit [26][28].

2.7. Szakirodalmi kritikai elemzése, célkitűzések

A politejsavat megújuló természeti erőforrásból előállítják elő, így felhasználása nem csak önmagában, de különböző természetes szálakkal társítva, biokompozitként is elterjedhet a piacon, mivel életciklusának végén biológiai úton lebontható. Népszerűségét manapság több természetvédelmi jogszabálynak is köszönheti, amelyek a környezet megóvása érdekében léptek életbe. Ebben nagy szerepet játszik a PLA, de fontos, hogy milyen erősítőanyaggal társítjuk és melyek azok a tulajdonságok, amelyeken változtatni vagy javítani szeretnénk. Az utóbbi évek kutatásai kimutatták, hogy a növényi szálak alkalmazása kompozitok erősítőanyagaként, mechanikai-, gazdasági-, környezetvédelmi- és egészségügyi szempontból

is kedvező hatással bír. Mivel a növényi szálak legfőbb összetevője a cellulóz, így dolgozatomban témájának alapját a politejsav alapú, cellulózzal erősített kompozit adja. A szakirodalomban nem találtam olyan tanulmányt, ami a különböző típusú és mennyiségű cellulóz hatását elemezte volna olyan módon, hogy a PLA molekuláris szerkezetét is figyelembe vették.

Kutatásomban kétkomponensű biokompozitokat vizsgálok, amely során PLA-t társítok különböző tömegszázalékú és fajtájú cellulózzal. Mivel a PLA egyik meghatározó jellemzője a kristályossága, amely nagymértékben befolyásolja a különböző tulajdonságait, így ez a kompozit előállítás szempontjából is meghatározó lehet. Ahhoz, hogy figyelemmel tudjam kísérni ezt az aspektust is, egyes amorf szerkezetű mintákból hőkezeléssel előállítok részben kristályos mintákat is, így lehetőségem lesz megvizsgálni az amorf és a részben kristályos PLA/cellulóz kompozitok mechanikai, termikus és nedvességfelvételi tulajdonságait, valamint összehasonlítani az esetlegesen felmerülő különbségeket.

3. Kísérleti rész

Ebben a fejezetben részletesen bemutatásra kerülnek azok az alapanyagok, amelyeket a kísérletek elvégzéséhez felhasználtam, valamint a különböző előkészítési-, gyártási-, és vizsgálati paraméterek és beállítások, amelyek a kutatás reprodukálhatósága szempontjából mérvadóak.

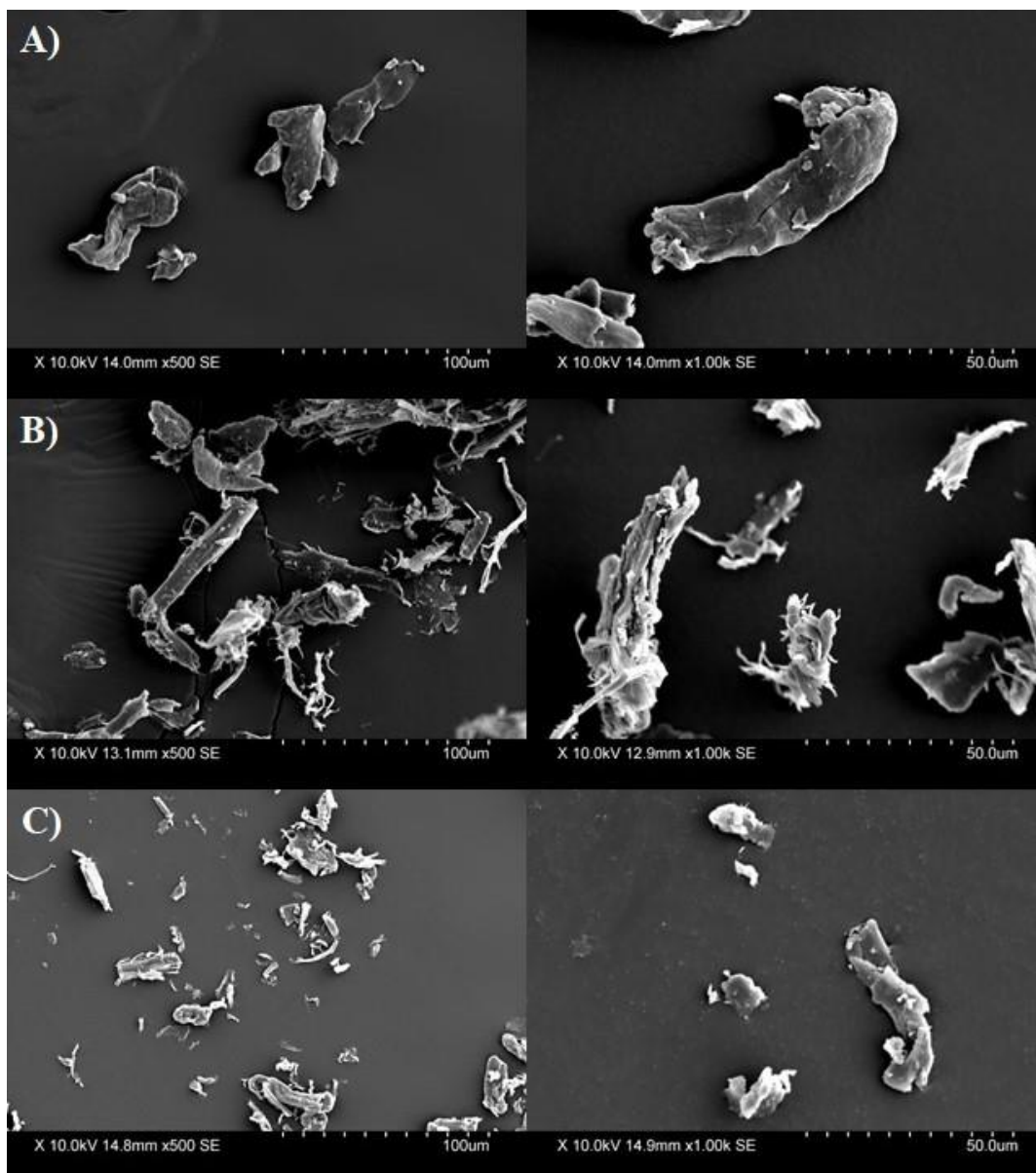
3.1. Alapanyagok

Az előállított kompozitok alapját a PLA adta, amelyhez a Natureworks által forgalmazott Ingeo 3052 D típusú változatot használtam fel, amelynek főbb tulajdonságai a 2. táblázatban láthatóak.

Tulajdonság	Érték	Egység
Sűrűség	1,24	g/cm ³
Oladási hőmérséklet	145-160	°C
Folyóképesség (2,16 kg, 210 °C)	14	g/10 perc
Tömegszerinti átlagos molekulatömeg	116000	g/mol
Polidiszperzitás index	1,79	-

2. táblázat Natureworks Ingeo 3052 D típusú PLA tulajdonságai [29]

A PLA alapú cellulózzal társított kompozitok gyártásához három különböző cellulózfajtát használtam. Az első a JRS GmbH által forgalmazott Arbocel B600 típusú cellulóz, amely egy mikrocellulóz por, átlagos szálhossza 60 µm, átmérője 20 µm. A második a szintén a JRS GmbH által forgalmazott Lignocel S150TR típusú cellulóz, mely egy bézs színű, szál szerkezetű, természetes puhafa termék, nevéből is kikövetkeztethetően kisebb tisztaságú az előzőhöz képest, nagyobb mennyiségű lignint is tartalmaz. Szálhossz tartománya 70-150 µm, adatlapján átmérőjéről nem adtak információt, viszont a mikroszkópos képek alapján a másik két cellulózhoz képest szálszerűbb töltőanyag (hossz/átmérő aránya nagyobb). Alkalmazzák szálerősítéshez, sűrítőszerként, hordozóanyagként vagy funkcionális töltőanyagként is. A harmadikféle cellulóz – amelyet szintén JRS GmbH értékesít – az Arbocel UFC100 átlagos szálhossza 8 µm, átmérője 2 µm, mikrokristályos, ultrafinom és nagy tisztaságú cellulóz por. Környezetbarát, megújuló alapanyagból nyerik, főként papírbevonatként használják, viszont kis részecskemérete kitűnő töltőanyaggá teszi. A 9. ábrán az elektronmikroszkópos felvételeken jól látszanak a háromféle cellulóz közti különbségek. Az ábrából jól láthatóak a méretbeli különbségek is.



9. ábra A) B600 B) S150TR C) UFC100 cellulózok 500-szoros (bal) 1000-szeres (jobb) nagyításban

3.2. Kompozit gyártás

Mielőtt a kompozitok gyártást megkezdtem, minden alapanyagot – mind a PLA-t, mind pedig a cellulóz porokat – 4 órán keresztül 80 °C-on szárítottam egy Faithful WGLL 125 BE típusú szárítószekrény segítségével. Ezt követően a megfelelő homogenitás és az ideális keverék elérése érdekében 40 grammos egységekben készítettem elő a PLA/cellulóz szárazkeverékeket, majd adott időközönként egy LabTech Scientific LTE 20-44 ikersigás extruderbe adagoltam és a paraméterek beállításával, levegőhűtéssel ellátott futószalagot alkalmazva szálát gyártottam, amelyet Labtech LZ120 granuláló segítségével aprítottam. Az

extruder és az extrudálási folyamat főbb paraméterei: 20 milliméteres csigaátmérő, hőmérsékleti zónák az adagolótól a szerszámgig 155-185 °C, az L/D viszonzszám 40 és a csigák fordulatszám 30 fordulat/perc voltak. A 3. táblázatban láthatóak azok a kétkomponensű, különböző tömegszázalékú PLA/cellulóz kompozitok, amelyeket előállítottam. A továbbiakban a minta nevét tartalmazó oszlopban található megnevezéssel fogok hivatkozni a különböző mintákra.

Minta	PLA [m%]	B600 [m%]	UFC100 [m%]	S150TR [m%]
PLA	100	0	0	0
2,5%B600	97,5	2,5	0	0
5%B600	95	5	0	0
10%B600	90	10	0	0
20%B600	80	20	0	0
2,5%UFC100	97,5	0	2,5	0
5%UFC100	95	0	5	0
10%UFC100	90	0	10	0
20%UFC100	80	0	20	0
2,5%S150TR	97,5	0	0	2,5
5%S150TR	95	0	0	5
10%S150TR	90	0	0	10
20%S150TR	80	0	0	20

3. táblázat Az előállított PLA cellulóz kompozitok

Fröccsöntés előtt a kompozit darálékokat szintén 4 órán keresztül 80 °C fokon szárítottam, majd egy Arburg Allrounder 420C típusú, 10. ábrán látható fröccsöntő géppel piskóta próbatesteket fröccsöntöttem. A fröccsöntés paramétereit a 4. táblázat mutatja.

Gyártási beállítás	Beállítás értéke	Egység
Csigaátmérő	35	mm
Olvadékhőmérséklet	195	°C
Befröccsöntési sebesség	40	cm ³ /s
Fröccsnyomás	1300	bar
Utónyomás	750-650-250	bar
Szerszámhőmérséklet	30	°C

4. táblázat Fröccsöntési paraméterek



10. ábra Arburg Allrounder 420C típusú fröccsöntő gép

3.3. Hőkezelés

A cellulózok típusa és azok tömegaránya mellett dolgozatom egyik fő kérdése, hogy milyen anyagtulajdonsági különbségek figyelhetők meg az amorf és a részben kristályos PLA/cellulóz kompozitok esetében. A fröccsöntés során előállított piskóta próbatestek a viszonylag gyors hűtési sebesség miatt amorf szerkezetűek, ezért hogy a kompozitok részben kristályos változatát is vizsgálni tudjam 1 órán keresztül 80 °C-on hőkezelttem az ACS DY110 (T) Compact kamra segítségével az alábbi mintákat: PLA, 10%B600, 10%S150TR, 10%UFC100.

A hőkezelés után, a próbatestekre a továbbiakban az 5. táblázatban látható módon fogok hivatkozni.

Korábbi megnevezés	Amorf minták neve	Részben kristályos minták neve
PLA	PLA A	PLA RK
10%B600	B600 A	B600 RK
10%UFC100	UFC100 A	UFC100 RK
10%S150TR	S150TR A	S150TR RK

5. táblázat Hőkezelt/hőkezeletlen minták megnevezései

További elemzést megelőzően minden mintát legalább két hétig tároltam. A tárolásra a fizikai öregedés hatásainak kiküszöbölése végett volt szükség.

3.4. Pásztázó elektronmikroszkópia

A cellulóz mikroszálak vizsgálatát, és a próbatestek töretfelületének morfológiai elemzését egy Hitachi S-3400 N típusú pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) végeztem 10 kV-os gyorsító feszültség mellett. Az elektronmikroszkóp lehetővé tette, hogy a különböző cellulózok esetében megvizsgáljam a szálak méretbeli különbségeit, valamint, hogy össze tudjam hasonlítani a különböző minták töretfelületeit és rálátást nyerjek a cellulóz szálak eloszlottságára, valamint a szál mátrix határfelületek kapcsolatára. Mivel sem a cellulóz porok, sem a polimer mátrix elektromosan nem vezetőképesek, így a vizsgálat előkészítése során egy Quorum SC7620 típusú berendezéssel vékony aranyréteget vittem fel a porok és a töretfelületek felszínére a töltődés elkerülése céljából.

3.5. Differenciál pásztázó kalorimetria (DSC)

A kompozitok átalakulási hőmérsékleteinek és kristályosságának vizsgálatára differenciál pásztázó kalorimetriás (DSC) vizsgálatot végeztem az amorf és részben kristályos mintáknál egyaránt. Ezt egy Netzsch 200 F3 típusú géppel hajtottam végre nitrogén atmoszférában. A vizsgálatához szükséges mintákat a piskóta próbatestek ugyanazon részéről vágtam ki a különböző kompozitok esetében.

A mérés első lépésében a szobahőmérsékletű mintákat 200 °C-ra melegítettem fel 5 °C/perc hőmérsékletemelkedéssel. Ezt követően 5 °C/perc sebességgel 30 °C-ra lehűtöttem a mintákat. Ezután a második felfűtést is ugyanazokkal a paraméterekkel végeztem el, mint az első. Az első fűtésből kinyert adatok a gyártási folyamat révén létrejött tulajdonságokat reprezentálják, míg a második felfűtésből kinyertek a kompozitok egyensúlyi tulajdonságait. A mérés elvégzését követően az első és második felfűtés görbéit is kielemeztem, amelyből megállapíthatók az üvegesedési átmenet (T_g), a hidegkristályosodási hőmérséklet (T_{cc}), az ahhoz tartozó entalpia (ΔH_{cc}), a kristályolvadási hőmérséklet (T_m) és a hozzá tartozó entalpia (ΔH_m). A hűtési ciklus során nem tapasztaltam semmilyen átalakulási folyamatot, így azt külön nem elemeztem. A töltőanyag típusától és mennyiségétől, valamint a hőkezeléstől függően a kristályos részarány (X_c) is változik, amelyet az (1)-es összefüggéssel számoltam ki:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{mPLA}^\infty * \omega_{PLA}} \quad (1)$$

ahol, X_c kristályos részarány, ΔH_{mPLA}^∞ a 100%-osan kristályos PLA ideális olvadási entalpiája, amelyet 93 J/g-ban határoztak meg [30], ω_{PLA} pedig PLA részaránya a vizsgált kompozitban.

3.6. Mechanikai vizsgálatok

Mechanikai roncsolásos vizsgálatok közül az alábbiakat végeztem el mind a 17 különböző minta esetében: szakítóvizsgálat, hajlító vizsgálat és ütve hajlító vizsgálat.

A szakító- valamint a hajlító vizsgálatokat egy Instron 5582 univerzális vizsgálógéppel végeztem egy 10 kN-os erőmérőcella segítségével. A berendezés a 11. ábra bal oldalán látható. Az átszerelhető befogók lehetővé tették, hogy a hajlító vizsgálatot is elvégezzem. A szakítóvizsgálatot az ISO 527, a hajlító vizsgálatot pedig az ISO 178 szabvány szerint végeztem el. Szakítóvizsgálatok esetén a kezdeti befogási hossz 100 mm volt, a húzási sebesség pedig 5 mm/perc (kivéve a modulus meghatározásakor, a szabvány szerint). Hajlító vizsgálat esetén az alátámasztás 64 mm volt, a hajlítás sebessége pedig 5 mm/perc. Minden mintából 5-5 darabot vizsgáltam.

A próbatestek dinamikus igénybevétellel szembeni ellenállását egy Ceast 4565 típusú Charpy-kalapáccsal ellátott ingás ütőmű segítségével vizsgáltam, amely a 11. ábra jobb oldalán figyelhető meg. A méréseket az ISO 179 szabványnak megfelelően végeztem el, így a piskóta próbatesteket első lépésként át kellett alakítanom 80×10×4 mm-es darabokra, amit úgy oldottam meg, hogy fűrészgép segítségével levágtam a piskóta próbatest két végét. Minden mintából 5-5 darabot vizsgáltam.



11. ábra Bal oldalon: Instron univerzális mérőberendezés, jobb oldalon: Ceast ingás ütőmű

3.7. Keménységmérés

A keménységmérést egy Shore S1, D típusú tűvel ellátott kézi keménységmérővel végeztem el minden minta esetében. Mintánként 5-5 mérést végeztem.

3.8. Nedvességfelvétel

A nedvességfelvételt különböző módokon végeztem el. Az első esetben a fröccsöntött kompozit próbatesteket, valamint a háromféle cellulóz port Faithful WGLL 125 BE szárítószekrényben szárítottam 40 °C-on az egyensúlyi tömeg eléréséig. Ezután lemértem a próbatestek és a porok tömegét, majd egy ACS DY110 (T) Compact kondicionáló kamrába helyeztem 30 °C-on és 90%-os páratartalom mellett. Minden mintából három párhuzamos darabot vizsgáltam. A minták tömegét különböző időközök elteltével megmértem 21 napig, majd a (2)-es összefüggés segítségével kiszámoltam a felvett nedvesség százalékos értékét:

$$WA[\%] = \frac{W_n - W_d}{W_d} \times 100 \quad (2)$$

ahol WA vízfelvétel mértéke, W_n próbatest párasítás előtti tömege, W_d pedig a próbatest párasítás utáni tömege.

A második esetben a fröccsöntött próbatestekből, szalagfűrész segítségével 10 mm oldalhosszúságú és 4 mm vastag négyzet alapú hasáb próbatesteket vágtam, minden piskóta próbatestből 5-5 darabot. Ezután az előzőhöz hasonló módon szárítottam a mintákat, amelyre azért volt szükség, hogy állandósuljon a minták tömege. Ezt követően 20 mm mélységű desztillált vizes tartályba helyeztem a mintákat. Ebben az esetben is különböző idő elteltével megmértem a minták tömegét, majd az (2)-es összefüggés alapján kiszámítottam a nedvességfelvétel mértékét, ahol értelemszerűen a párasítás helyett a vízfelvétel előtti és utáni tömeggel számoltam.

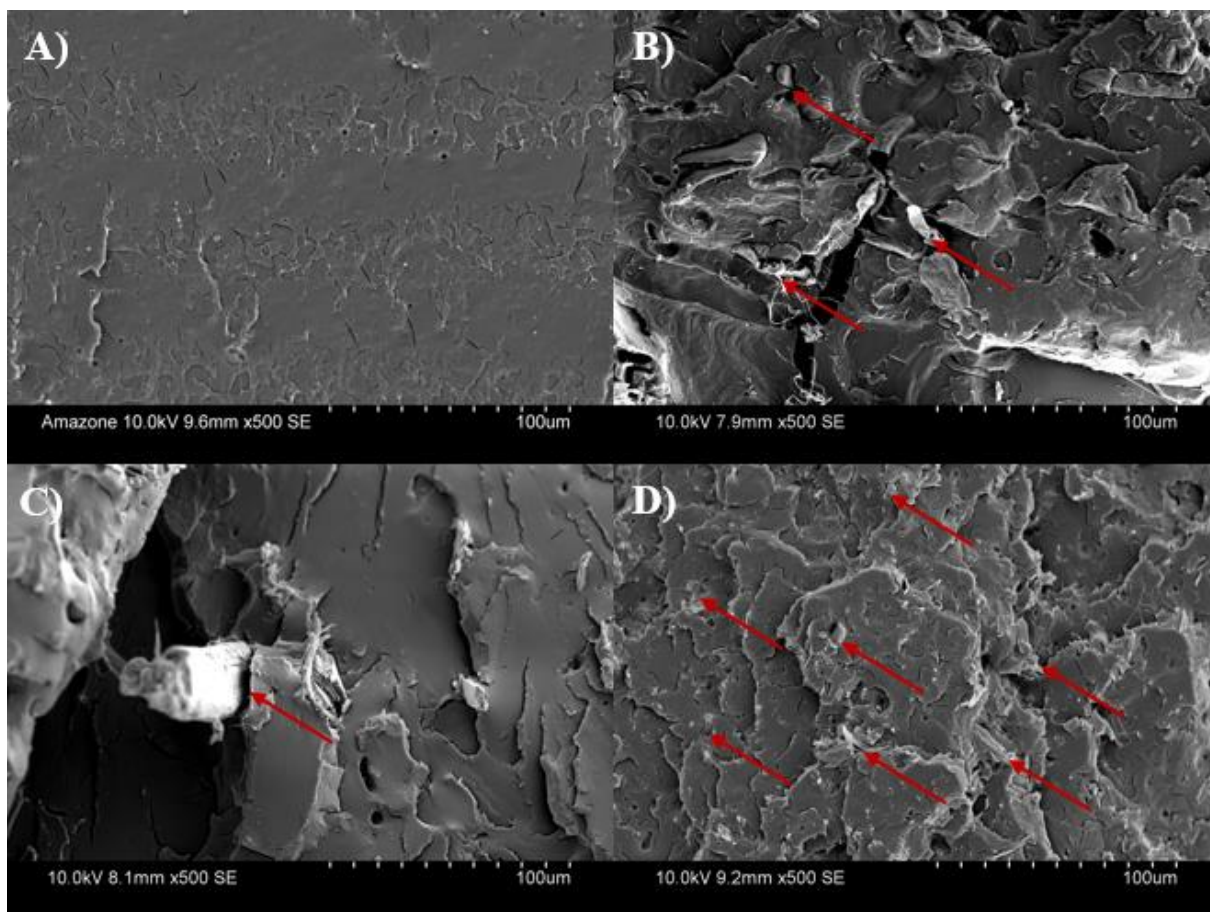
4. Eredmények kiértékelése

Ebben a részben az elvégzett kísérletek és vizsgálatok kiértékelése lesz az elsődleges cél. A kiértékelést két fő szempontot figyelembe véve végeztem el:

1. A különböző cellulóz típusokat különböző tömegszázalékban (m%) tartalmazó kompozit minták eredményeinek összehasonlítása, mind a cellulóz fajtája alapján, mind a töltőanyag százalékaránya alapján.
2. A részben kristályos kompozit minták eredményeinek összevetése az amorf megfelelőjük eredményeivel.

4.1. Morfológiai vizsgálatok

Az elektronmikroszkópos felvételeket annak érdekében végeztem el, hogy megvizsgálhassam a töretfelületek morfológiáját, és alátámasszam a vizsgálatokból levont következtetéseket. Az amorf PLA és különböző cellulóztípusokat tartalmazó 10 m%-os minták 500-szoros nagyítás mellett készített elektronmikroszkópos képeit a 12. ábra mutatja. A 12/A ábrán jól látszik az amorf PLA-nak a sima, egyenletes töretfelülete, ezzel szemben a kompozitoknál pórusok és üregek láthatóak a töltőanyag hozzáadása miatt. Ezek a hibák befolyásolják a kompozit mechanikai tulajdonságait. A különböző töltőanyagok (piros nyíllal jelölve) méreteit igazolják a töretfelületről készített képek, viszont ezen felül nem mutatnak különösebb eltérést.

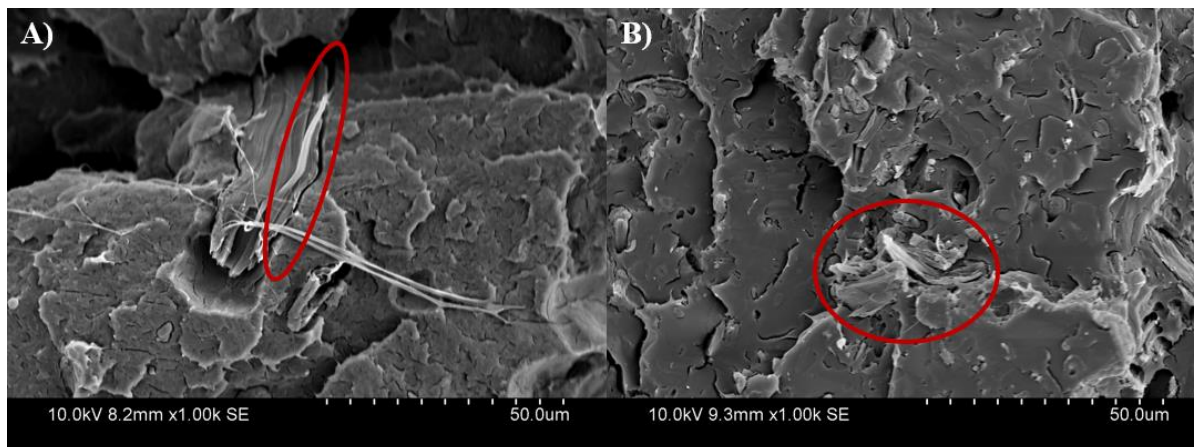


12. ábra A) PLA B) 10%B600 C) 10%S150TR D) 10%UFC100 minták töretfelületeinek SEM felvételei 500-szoros nagyítás mellett

A 13. ábrán két olyan mikroszkóp felvételt emeltem ki, ami hatással lehet a kompozitok mechanikai tulajdonságaira. A 13/A ábrán látható, hogy egy rés, üreg húzódik végig a szál és az erősítőanyag között (piros kerettel kiemelve), ami arra utal, hogy a töltő- és a mátrixanyag nem tudott megfelelő adhéziós kapcsolatot kialakítani, ami a mechanikai tulajdonságok romlásához vezethet. Ehhez hasonló jelenségek a 12. ábrán is megfigyelhetők a cellulózzal töltött minták felvételein (pl. 12/C ábra).

Az 13/B ábrán szintén pirossal bekarikáztam a hibahelyet. Az ábrán a 10%UFC100 kompozit látható. Az UFC100 cellulózzal már a korábbiakban is említésre került, hogy a három cellulóz közül messze a legkisebb szálméretekkel rendelkezik; szálhossza 8 µm, átmérője 2 µm. A 13/B ábrán viszont ennél jóval nagyobb, körülbelül 33-34 µm-os cellulóz figyelhető meg, amely arra utal, hogy több szál csoportosult, úgynevezett aggregátum képződött. Kompozitok esetében elmondható, hogy minél kisebb a szál vagy a szemcse mérete, annál hajlamosabb az aggregálódásra, ami ebben az esetben azt jelenti, hogy a szemcsék nem oszlanak el homogén módon a PLA-ban, hanem összetapadnak, egy kisebb csoportba összeállnak, ún. aggregátumot

képeznek, így lehetséges hibahelyeket hoznak létre a kompozitban, amely szintén befolyásolhatja a mechanikai tulajdonságok alakulását.



13. ábra A) S150TR RK B) 10%UFC100 kompozitok SEM felvételei 1000-szeres nagyítás mellett

Mivel az amorf és részben kristályos minták töretfelületei közt érdemi különbséget nem fedeztem fel, így azokról külön képet a dolgozatba nem helyeztem el.

4.2. DSC mérések eredményei

A DSC méréseket az amorf és részben kristályos PLA és a 10 m% cellulózt tartalmazó amorf és részben kristályos kompozitokon végeztem el. Az első és a második felfűtésből adódó értékeket elemeztem ki, amelynek az eredménye a 6. táblázatban látható, a DSC görbék pedig a 15. ábrán.

Az első felfűtést a polimerek, kompozitok termikus előéletének törlése érdekében szokták elvégezni, hacsak nem a feldolgozás során létrejövő szerkezet vizsgálata a cél. Mivel én részben kristályos mintákat is vizsgálok, amelyeket hőkezelés segítségével állítottam elő, ezért az első felfűtés eredményeit is külön megvizsgáltam.

Az első felfűtésnél az amorf és részben kristályos minták göbéit összevetve látható, hogy hasonlóan alakulnak, de bizonyos eltérések megfigyelhetők. Az amorf esetben jól elkülöníthetően megfigyelhető a három termikus átalakulás (T_g , T_{cc} , T_m), míg a részben kristályos mintáknál a hidegkristályosodási csúcs minimális, csak nagyon kis mértékben jelenik meg a görbén. Ennek oka, hogy a kristályosodás már előzetesen, a hőkezelés során végbement. Az üvegesedési átalakulás az amorf, vagy a részben kristályos polimerek amorf régióinak sajátossága. Ilyenkor a rideg, üvegszerű állapotból nagyrugalmas állapotba alakulnak a polimerek, ez a görbén egy alapvonal-eltolódást jelent, amely mind az amorf, mind a részben kristályos minták esetében megvan, csupán az üvegesedési hőmérséklet értékei változnak. Az

üvegesedési hőmérsékletet vizsgálva az amorf mintáknak kisebb volt az üvegesedési hőmérsékletük a részben kristályos mintákénál. Ennek valószínűsíthető oka, hogy részben kristályos szerkezet esetén a polimer amorf részeiben nagyobb a rideg amorf szegmensek (RAF) aránya a mobil amorf szegmensekéhez (MAF) képest, ami nagyobb fokú ridegséghez, ezzel együtt pedig növekvő T_g -hez vezet.

Amennyiben PLA esetén az olvadt állapotot követően viszonylag gyors hűtést alkalmazunk, annak hatására a molekulaláncok korán elvesztik mozgékonyágukat és nincs idejük rendezett kristályszerkezetet kialakítani, így a kristályosodás az újbóli felhevítés során (jelen esetben a DSC mérés közben) következik be, ami egy hidegkristályosodási csúcsot hoz létre a görbén. A részben kristályos (hőkezelt) minták görbéiről elmondható, hogy minimális mértékben láthatóak a görbéken a hidegkristályosodás jelei, ami ebben az esetben azért jó, mert elmondható, hogy a hőkezelések eredményesnek bizonyultak.

A kristályolvadás miatt kialakuló endoterm csúcsok vagy kettős csúcsok (T_{m1} , T_{m2}), megfigyelhetők az első felfűtéshez tartozó DSC görbéken. A részben kristályos esetben egy, míg az amorf esetben két csúcsot láthatunk. A két csúcs jelenléte azzal magyarázható, hogy a PLA-nak két különböző kristályos módosulata van, α és β . A két különböző módosulatnak eltérő az olvadáspontja, a kevésbé rendezett és kisebb kristályok alacsonyabb hőmérsékleten olvadnak, majd ezt követi magasabb hőmérsékleten a nagyobb, stabilabb kristályok olvadása [31]. Dolgozatom tapasztalata, hogy ha a PLA-ban a kristályosodás rövidebb idő alatt magas hőmérsékleten zajlik le (DSC mérés közben), akkor α és β kristályos módosulatok kombinációja alakul ki, ebben az esetben kettős csúcsot látunk a DSC görbén, esetünkben az amorf mintáknál. Ezzel szemben, amikor a kristályosodást mesterségesen befolyásoltam, azaz hosszabb idő intervallumon, alacsonyabb hőmérsékleten hőkezelttem a mintákat, akkor a hőkezelés hatására tisztán a magasabb olvadáspontú kristálmódosulat alakult, amely egy endoterm csúcsot hozott létre a görbén. A kialakuló kristályosság tehát biztosan függ a kristályosítás hőmérsékletétől és/vagy idejétől.

A csúcsok alatti területből kiszámoltam az átalakulások entalpiáját, valamint a kristályos részarányt, amely szintén látható a 6. táblázatban.

1. felfűtés							
	T_g	T_{cc}	T_{m1}	T_{m2}	ΔH_{cc}	ΔH_m	X_c
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]	[J/g]	[%]
PLA A	55,2	102,2	149,8	156,6	25,98	25,87	27,82
PLA RK	58,2	81,5		155,7		23,56	25,33
B600 A	55,2	101	149	156,8	24,6	24,48	29,25
B600 RK	59,5	89,6		155,5		24,79	29,62
S150TR A	55,2	101,7	149,5	157	26,16	25,8	30,82
S150TR RK	57,9	70,9		157		28,15	33,63
UFC100 A	58,1	102,1	150,1	157,9	27,24	26,91	32,15
UFC100 RK	57,6	72,3		156,4		27,42	32,76
2. felfűtés							
	T_g	T_{cc}	T_{m1}	T_{m2}	ΔH_{cc}	ΔH_m	X_c
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]	[J/g]	[%]
PLA A	59,7	109,9	150,5	156,2	28,17	27,94	30,04
PLA RK	59,2	109,7	150	156	26,2	26,1	28,06
B600 A	59,2	108,3	149,8	156,6	26,93	26,68	31,88
B600 RK	58,5	108	149,6	156,5	27,16	26,89	32,13
S150TR A	59,6	105,5	149,2	156,4	28,34	28,3	33,81
S150TR RK	58,9	104,5	148,4	156,5	24,67	24,4	29,15
UFC100 A	58,9	105,8	148,9	156,5	29,47	29,17	34,85
UFC100 RK	59,2	105,6	148,7	156,3	29,37	29,37	35,09

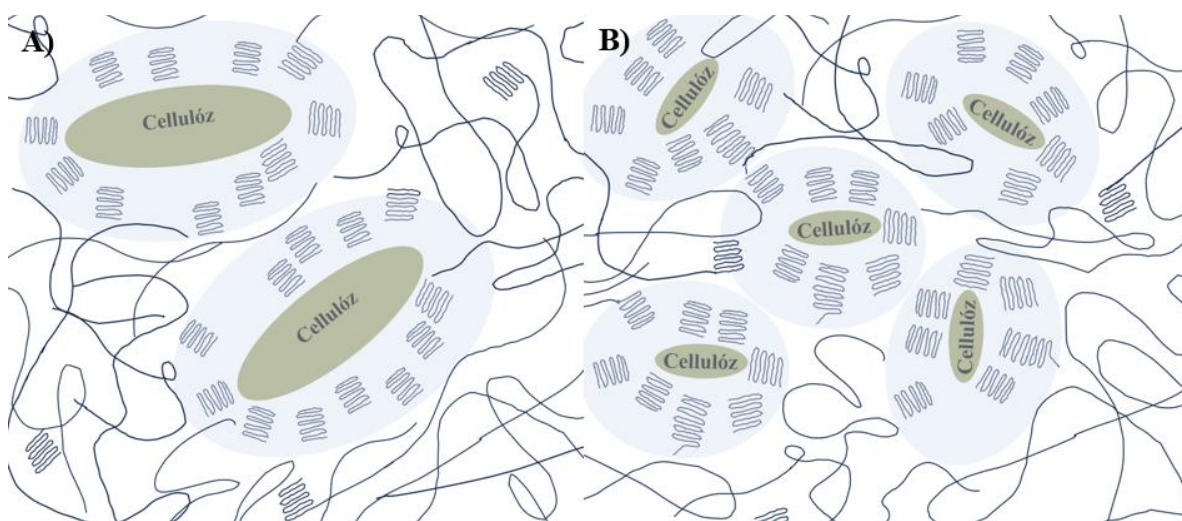
6. táblázat DSC eredményei 1. és 2. felfűtés

A második felfűtést követően a vizsgált anyagok görbéi már sokkal jobban hasonlítottak egymásra, itt az anyagoknak ugyanis már törlődött a termikus előélete. Minden görbén jól látható, hogy az anyag három termikus átalakuláson ment keresztül (T_g , T_{cc} , T_m). Az üvegesedési hőmérséklettel kapcsolatban megállapítható, hogy azt a cellulóz jelenléte nem, vagy csak alig befolyásolta, ami az összetevők közti gyenge kapcsolatra utal. Ez jó összhangban áll a SEM felvételeken tapasztaltakkal.

A hidegkristályosodási hőmérséklet a tiszta PLA-hoz képest a cellulózt is tartalmazó kompozitok esetében csökkent az amorf és a részben kristályos mintáknál egyaránt, ami a cellulóz szemcsék gócképző viselkedésére enged következtetni. A harmadik átalakulás a kristályolvadás, ami a második felfűtést követően minden minta esetében két endoterm csúcsként figyelhető meg a görbéken. A két eltérő olvadási pont, a korábbiakban már említett PLA-ban található α és β kristálmódosulat kristályszerkezeti és méretbeli különbségéből és ezek eltérő olvadáspontjából adódik. Az első endoterm csúcs hőmérsékletei (T_{m1}) az amorf PLA-hoz képest minden esetben csökkentek viszont a második csúcs hőmérsékletei (T_{m2}) csak minimálisan tizedekre térnek el a PLA-tól. A csúcsok alatti területből ebben az esetben is kiszámoltam az átalakulások entalpiáját, majd kiszámoltam a minták kristályosságát, amiből

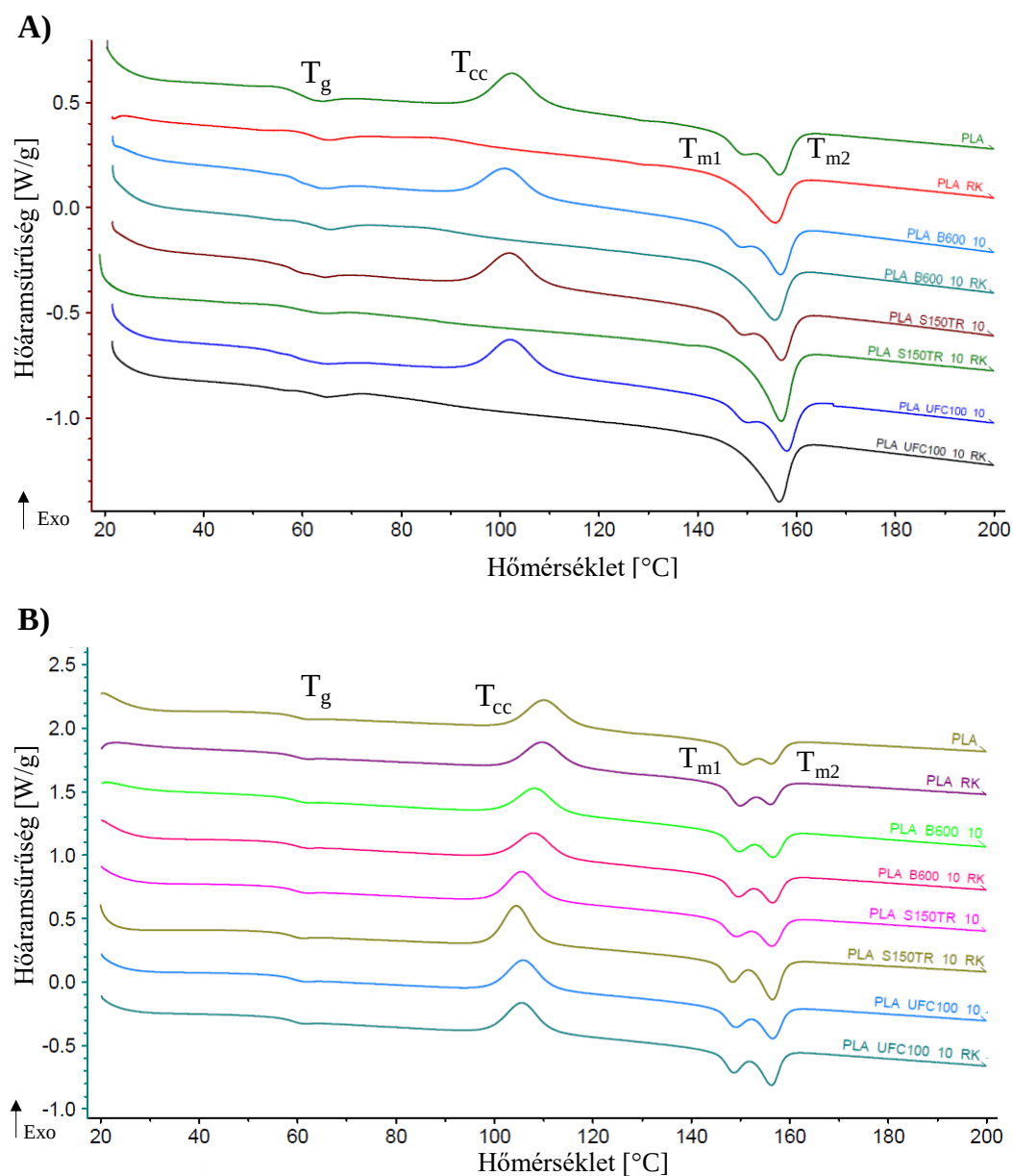
fontos következtetéseket tudtam levonni.

A kristályos részarány kiszámolása után megfigyelhető, hogy a tiszta PLA-hoz képest minden kompozit kristályos részaránya – igaz eltérő mértékben – de növekedést mutat. Ez azzal magyarázható, hogy a kristályosodás jellemzően egy a polimerben lévő inhomogenitás körül indul meg. Jelen esetben a kompozitokban a cellulóz is inhomogenitásként viselkedik, amely elősegíti a kristályosodást, azaz a töltőanyag esetünkben kristályos gócképzőként viselkedett, amit a korábban már bemutatott alacsonyabb T_{cc} értékek is alátámasztanak. Ez alapján a kristályosodás a cellulóz szálak körül is intenzíven megindul, a cellulózt feltételezhetően kristályos szegmensek veszik körül, így növekszik a kristályos részarány a PLA-hoz képest. A kristályos részarányt megfigyelve a különböző fajtájú cellulózok esetében szintén eltérést láthatunk. Minél kisebbek a cellulóz szál méretei, annál nagyobb a kristályos részarány (UFC100>B600>S150TR). Ennek könnyebb megértése érdekében készítettem egy sematikus rajtot, amely a 14. ábrán látható. A 10 m%-os cellulóz tartalom esetében a nagyobb szálméretű cellulózból szám szerint kevesebb, míg a kisebb méretűből nagyobb számú van a kompozitban, azaz több kristályos gócpont is lesz. Mivel a kristályosodás ezen szálak körül indul meg, a több kisebb szál körül nagyobb lesz a kristályos szegmensek részaránya (az ábrán halvány kékkel bejelölve a kristályos szegmensek), mint a kevesebb, nagyobb szálak körül kialakuló kristályos részé. Ezt igazolják a kristályos részarány kiszámolásából kapott eredmények is, mivel az legnagyobb szálmérettel rendelkező S150TR cellulózzal előállított kompozit kristályos részaránya a PLA-hoz képest arányaiban 4-5%-kal növekedett, addig a legkisebb szálméretekkal rendelkező UFC100 cellulóz/PLA kompozit kristályos részaránya a PLA-hoz képest arányaiban közel 20%-kal növekedett.



14. ábra Sematikus ábra azonos tömegarányú (10 m%) cellulóz/PLA kompozitokról A) nagyobb B) kisebb szálméretű cellulóz töltőanyag esetén

A nagyobb kristályosságú anyagokról elmondható, hogy azok jellemzően merevebbek, keményebbek, de egyre ridegebb tulajdonságok is jellemzik őket. Mivel a kristályos szegmensekben sokkal közelebb vannak egymáshoz a molekulaláncok, mint az amorf szegmensek esetében, így a másodlagos kötések is sokkal erősebben hatnak, amelynek a mechanikai tulajdonságok vizsgálatánál is jelentősége lehet.



15. ábra A PLA és kompozitjainak DSC görbái A) első B) második felfűtés

4.3. Szakítóvizsgálat

A szakítóvizsgálat eredményeinek értékelése során a tiszta PLA-hoz hasonlítottam a különböző cellulózt különböző mennyiségben tartalmazó kompozitokat, amelyek a 16. ábrán

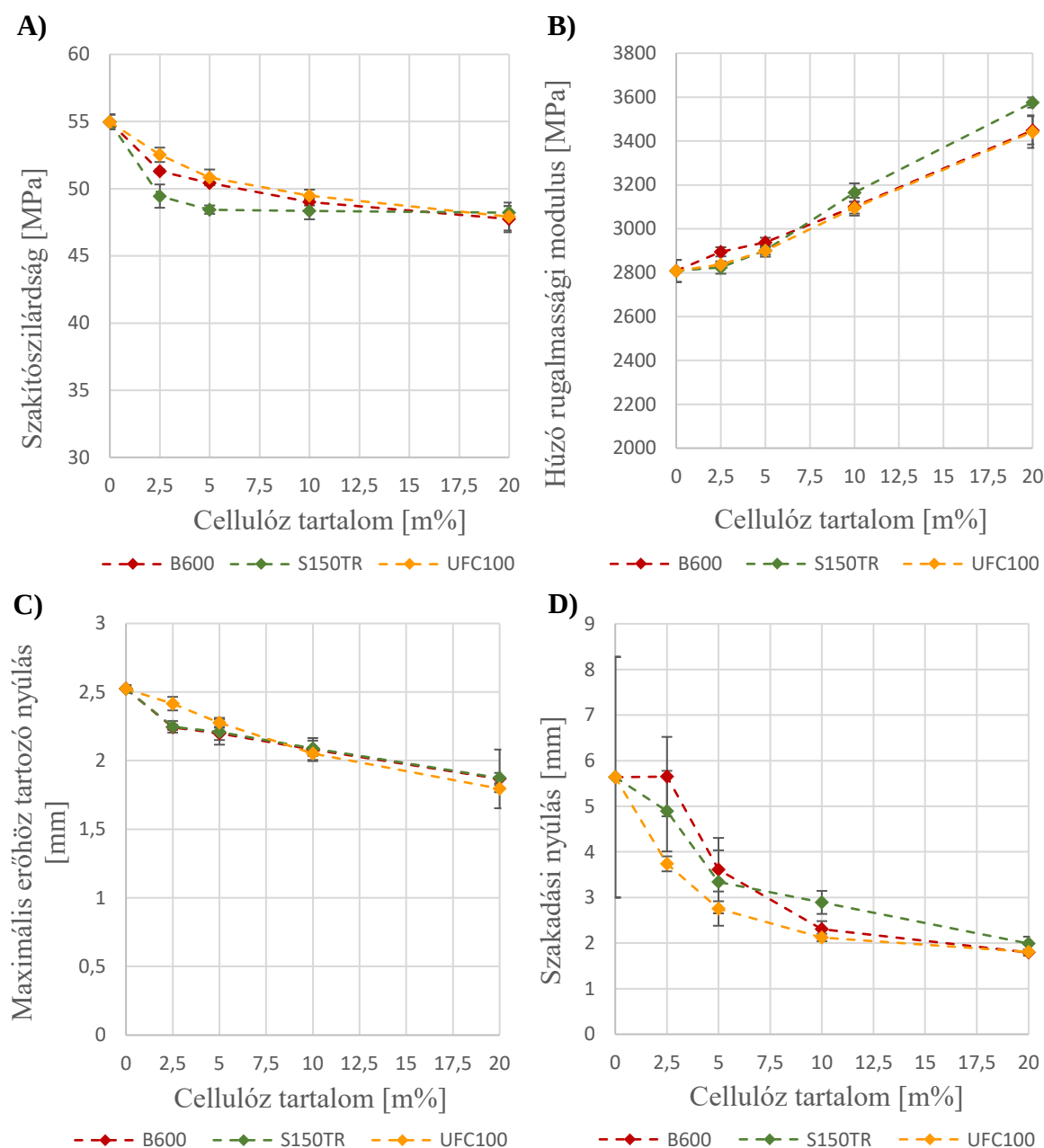
figyelhetőek meg.

A szakítószilárdság vizsgálatának eredményéből elmondható, hogy a mechanikai szilárdság a nagyobb koncentrációjú töltőanyaggal rendelkező minták esetében csökkenést mutat. Ez különböző mértékben mutatkozik meg a három különböző töltőanyagnál. A B600 és UFC100 típusú cellulózt tartalmazó mintáknál a szakítószilárdság értéke egyenletes csökkenést mutat a töltőanyag tömegarányának növekedésével. Az eredeti 55 MPa értékről 20 m% cellulóz jelenléte mellett 47,5 MPa-ra csökken. Ezzel szemben az S150TR cellulózzal erősített kompozitoknál már 5 m% töltőanyag mellett a minta szakítószilárdsága lecsökken 48,5 MPa-ra, majd ezt követően a töltőanyag növelésével stagnál az érték. A visszaeső szakítószilárdság a töltőanyag függvényében betudható a nem megfelelően kialakult adhézios kapcsolatnak a különböző cellulóztípusok és a PLA között, amelyet az elektronmikroszkópos felvételek is alátámasztanak. Emellett fontos szempont lehet a töltőanyag mérete is. A legnagyobb szálhosszal az S150TR cellulóz rendelkezik, ez pedig befolyásolhatja a megfelelő kapcsolat kialakulását az erősítő- és befoglaló anyag között. Gyenge kapcsolat esetén a nagyméretű szemcse akár hibahelyeket is kialakíthat, ami jól kitűnik a szilárdság kb. 5 MPa-os visszaeséséből már alacsony (2,5 m%) töltőanyagtartalom esetén is. Érdekes módon ezt követően a szilárdság állandósult, további töltőanyag hozzáadása már nem befolyásolta a húzószilárdságot az S150TR cellulózt tartalmazó mintáknál. A B600 és UFC100 töltőanyagú kompozitoknál a kezdeti szilárdságcsökkenés kevésbé volt jelentős, kisebb méretük révén valószínűleg kevésbé viselkedtek hibahelyként a rendszerben. A mennyiségük növelésével viszont egy folyamatosan csökkenő tendencia mutatkozott, ellentétben az S150TR-rel. A folyamatosan csökkenő szilárdságra egy másik probléma is magyarázattal szolgálhat a nem megfelelő adhézios kötések kialakulása mellett, ez pedig a mikroszkóp felvételeken is megmutatkozó aggregátum képződés, amely a szálak összetapadásával nagyobb hibahelyeket hoz létre, így csökkentve az anyag szakítószilárdságát nagy cellulóz koncentráció esetén.

A húzó rugalmassági modulus esetében elmondható, hogy a töltőanyag tömegszázalékának növelésével arányosan növekszik a modulus. Mivel a modulus számítását a szabványnak megfelelően a szakítóvizsgálat kezdeti szakaszában végeztem el, ahol a deformációk még minimálisak a vizsgált anyagban, így sokkal inkább az összetevők, komponensek saját tulajdonságai érvényesültek, mintsem a köztük lévő kapcsolat erőssége. Belátható, hogy a nagyobb tömegszázalékú, nagymerevségű cellulózt tartalmazó próbatesteknél kisebb erőhatás következtében lassabban következik be a megnyúlás, ami meredekebb görbét eredményezett. A modulus értéke nem mutat különösebb eltérést a B600 és az UFC100 cellulózok között, viszont a 10- és 20 m%-os S150TR cellulózzal erősített PLA kompozit esetében az előzőekhez

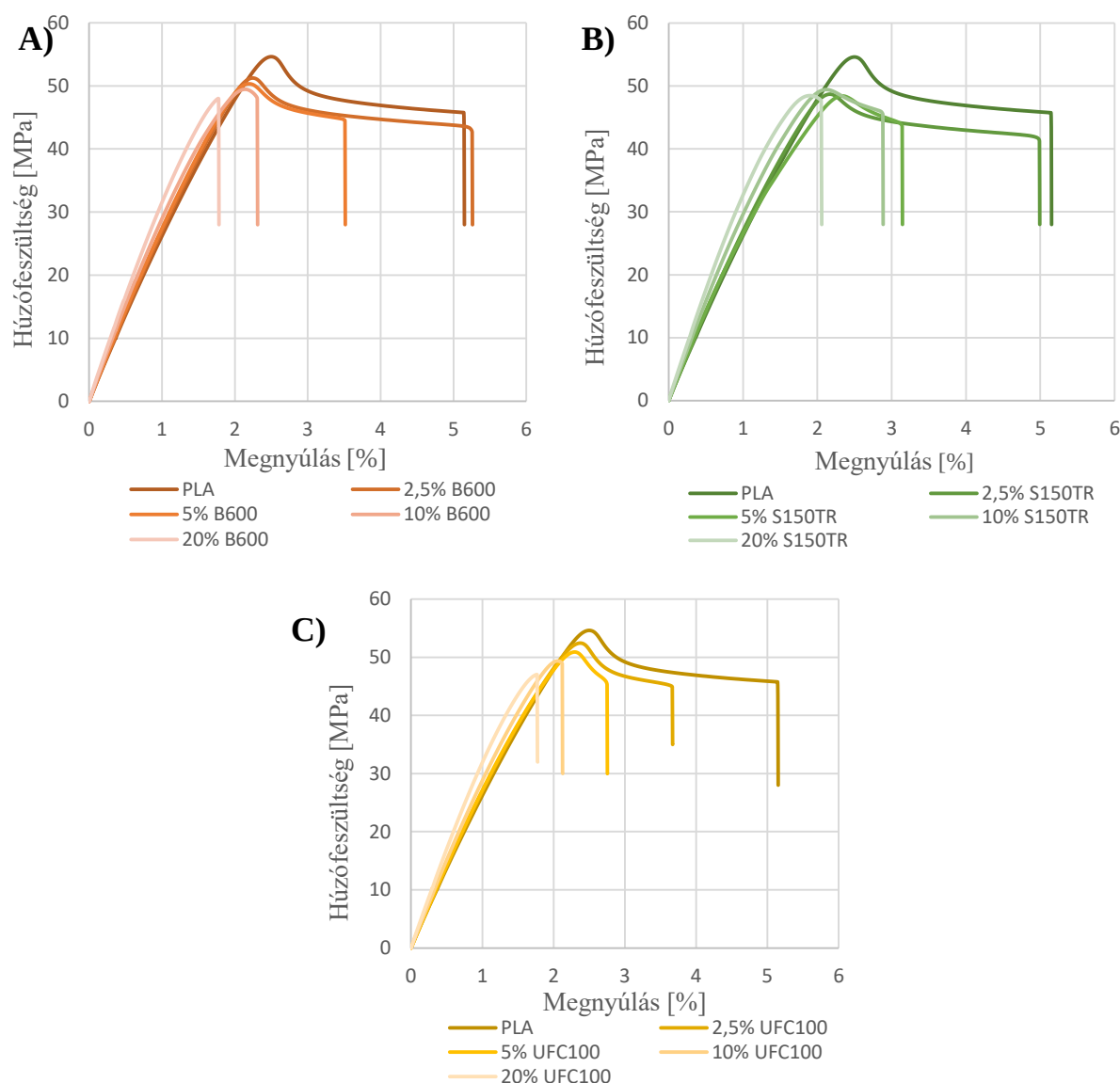
képest 100-150 MPa-os növekmény figyelhető meg, amelyet magyarázhat az S150TR cellulóz átmérő és hossz méretei, illetve annak nagyobb lignin tartalma.

A maximális erőhöz tartozó megnyúlás és a szakadási nyúlás értékeit összevetve a szakítószilárdság és modulus értékeivel megállapítható, hogy a töltőanyag mennyiségének növekedésével egyre ridegebbé válnak a kompozitok. A szakadási nyúlás a 20 m%-os kompozitok esetében cellulóz fajtától függetlenül, közel a felére csökkentek.



16. ábra A) Szakítószilárdság, B) húzó rugalmassági modulus, C) maximális erőhöz tartozó nyúlás és D) szakadási nyúlás a különböző cellulózfajták tömegszázalék arányának megfelelően

A 17. ábrán a szakítóvizsgálat során rögzített reprezentatív szakítógörbék láthatóak. Az ábra diagramjairól elmondható, hogy 5 m% cellulóztartalomig – cellulóz típustól függetlenül – a próbatestek folyási feszültséget mutattak, viszont pár százalékos megnyúlást követően elszakadtak. A 10 m%-os minták a folyási feszültség elérését követően szinte azonnal elszakadtak, míg a 20 m%-os próbatestek görbéi inkább egy rideg anyag szakítógörbéihez hasonlíthatóak, 2% megnyúlás közelében szakadtak.



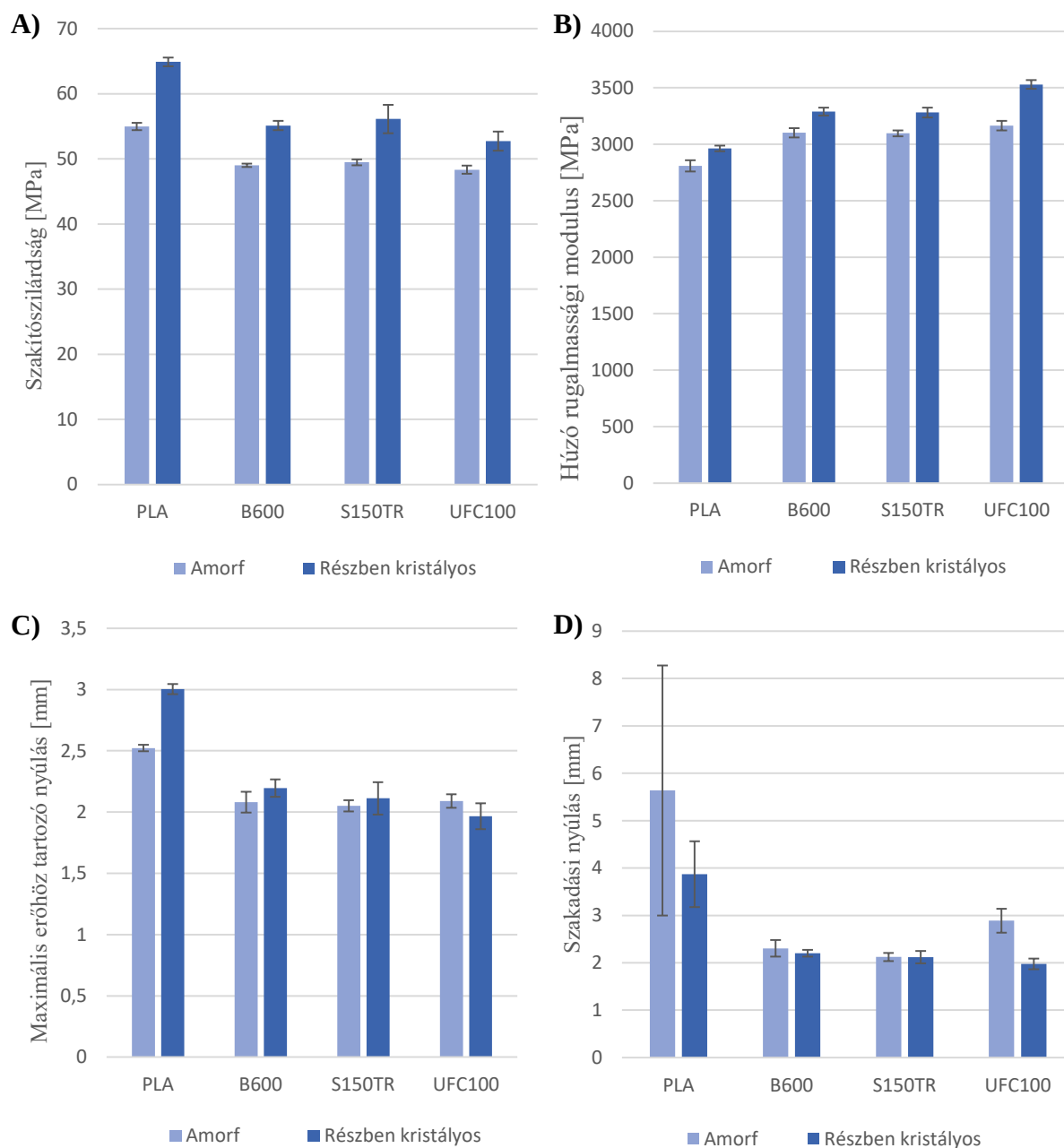
17. ábra A) B600-, B) S150TR-, C) UFC100 cellulózfajtákat különböző koncentrációban tartalmazó kompozitok szakítógörbéi

Az amorf és a részben kristályos kompozit összehasonlítását célzó szakítóvizsgálat eredményeit a 18. és 19. ábrák ismertetik. A szakítószilárdságot és a szakítógörbét kiértékelve megállapítottam, hogy a részben kristályos minták 5-10 MPa-lal nagyobb szakítószilárdságot értek el, viszont a szakítógörbét figyelembe véve egyben ridegebb viselkedés is jellemzi őket.

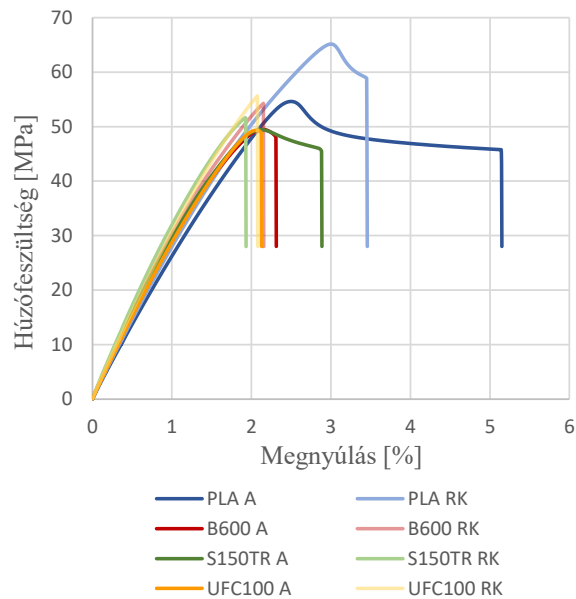
A szakítószilárdság eredményei alapján egyértelmű tendencia figyelhető meg az amorf és részben kristályos minták között, miszerint utóbbiak szilárdsága jelentősen meghaladja előbbiekéét. Kijelenthető, hogy a különbségek a PLA amorf és részben kristályos szerkezetbeli különbségéből adódnak, mivel az amorf polimereknél a molekulaláncok között nagyobb szabad térfogat van, így a láncok között ható erők gyengébbek, mint a részben kristályos mintáknál. A kristályos részeknél a tömörebb molekuláris szerkezet révén a molekulaláncok közti erőhatás erősebb, így ebből következik a nagyobb szakítószilárdság és merevség, amelyet a modulus is igazol. Cellulóz szálak jelenlétében a részben kristályos minták szilárdsága hasonló mértékben volt nagyobb az amorf mintákénál, így kijelenthető, hogy az összetevők közti kapcsolatot a PLA molekuláris szerkezete nem befolyásolta.

A húzó rugalmassági modulus tekintetében az amorf és a részben kristályos minták esetében elmondható, hogy a részben kristályos mintáknak minden esetben nagyobb volt a húzó rugalmassági modulusa, mint az amorf mintáké, amely szintén a kristályos szerkezetnek tudható be.

A nyúlásértékeket és a szakítógörbéket vizsgálva elmondható, hogy közel azonos szakadási nyúlás értéket értek el, mint az amorf társaik, egy mintát kivéve. A UFC RK minta szakadási nyúlása nem csak az amorf párjánál ért el kisebb megnyúlást a vizsgálat során, de az összes minta közül is. Ez a rideg viselkedés DSC elemzésnél már említett, a többihez képesti jóval nagyobb kristályos részaránynak tudható be. Mivel az UFC100 cellulóz rendelkezik a legkisebb szálméretekkel, így itt a legnagyobb a kristályos részarány.



18. ábra A) Szakítószilárdság-, B) húzó rugalmassági modulus-, C) maximális erőhöz tartozó megnyúlás-, D) szakadási nyúlás PLA és a különböző fajtájú 10 m% cellulózt tartalmazó PLA alapú kompozitok amorf és a részben kristályos változatainál



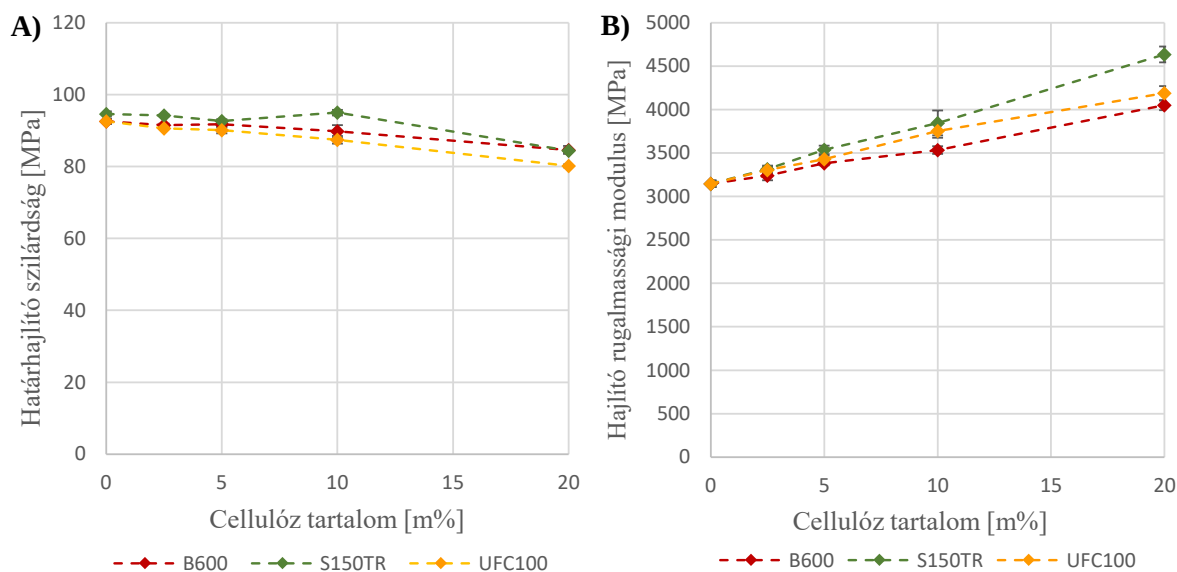
19. ábra Az amorf és részben kristályos minták szakítógörbéi

4.4. Hajlító vizsgálat

A hárompontos hajlító vizsgálatot minden minta esetében elvégeztem és kiszámoltam a határhajlítószilárdságot, valamint a hajlító rugalmassági moduluszt. A hajlító vizsgálat eredményei a cellulóz tartalom függvényében a 20. ábrán láthatók. A határhajlítószilárdságnál – a szakítószilárdsághoz hasonlóan – a cellulóztartalom növelésével csökken a szilárdság értéke, bár ezúttal a csökkenés kevésbé jelentős. A B600 és az UFC100 cellulóz/PLA minták egyaránt egyenletes csökkenést mutatnak, viszont utóbbiak esetében nagyobb a csökkenés. Mivel az UFC100 cellulóz rendelkezik a legkisebb szálhosszal és átmérővel, így az agglomerálódással magyarázható a csökkenés. Az S150TR cellulózzal töltött kompozit 10 m% tartalomig stagnáló értéket mutat, majd a többi mintához hasonlóan némileg csökken a hajlítószilárdsága.

A hajlító rugalmassági modulus értékei a töltőanyag tömegszázalékának növekedésével egyenletesen növekszenek mindhárom kompozit esetében. A nagyobb töltőanyag tartalom, nagyobb merevséget ad a kompozitok számára. A tiszta PLA esetében ez átlagosan 3150 MPa. Mindhárom cellulóz tartalom növelése egyenletesnek mondható modulus növekedést eredményez a koncentráció függvényében. A 20 m%-os minták arányaiban már 28-47%-kal nagyobb értéket adtak a cellulóz fajtájától függően. A 47%-os hajlító rugalmassági modulus növekmény értéket a 20% S150TR minta érte el, itt szintén figyelembe kell vennünk, hogy ez a cellulóz rendelkezik a legnagyobb szálméretekkel és legnagyobb lignin tartalommal, amely hozzásegítheti a kompozitot a nagyobb merevség eléréséhez. A hajlító rugalmassági modulusról

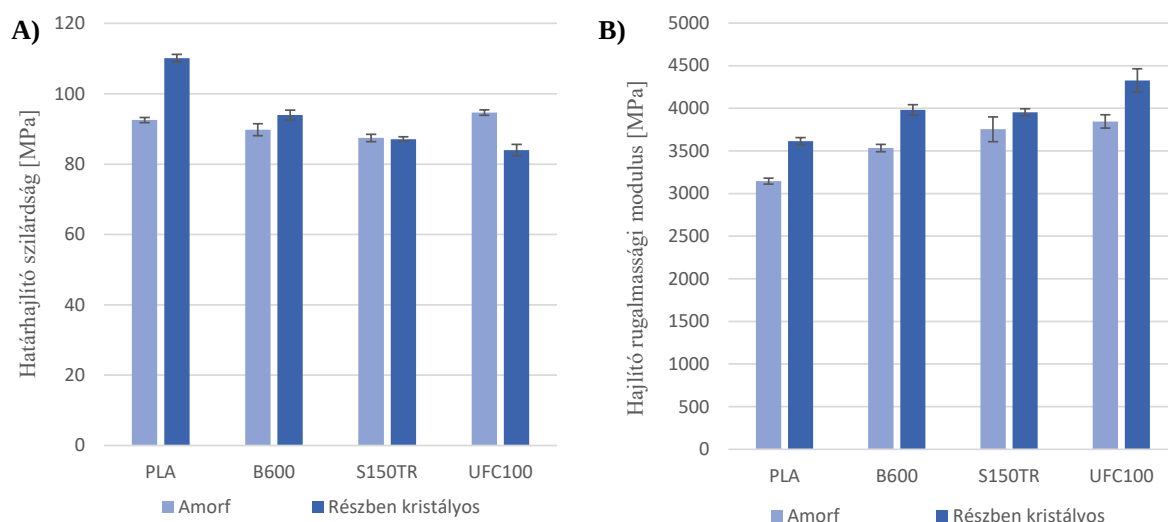
általánosságban elmondható, hogy az 1,1-1,2-szerese a húzó rugalmassági modulusnak a polimerek és kompozitok esetében, ami láthatóan az én méréseim esetén is teljesült.



20. ábra A) Határhajlítószilárdság és B) hajlító rugalmassági modulus a különböző cellulózfajták tömegszázalék arányának megfelelően

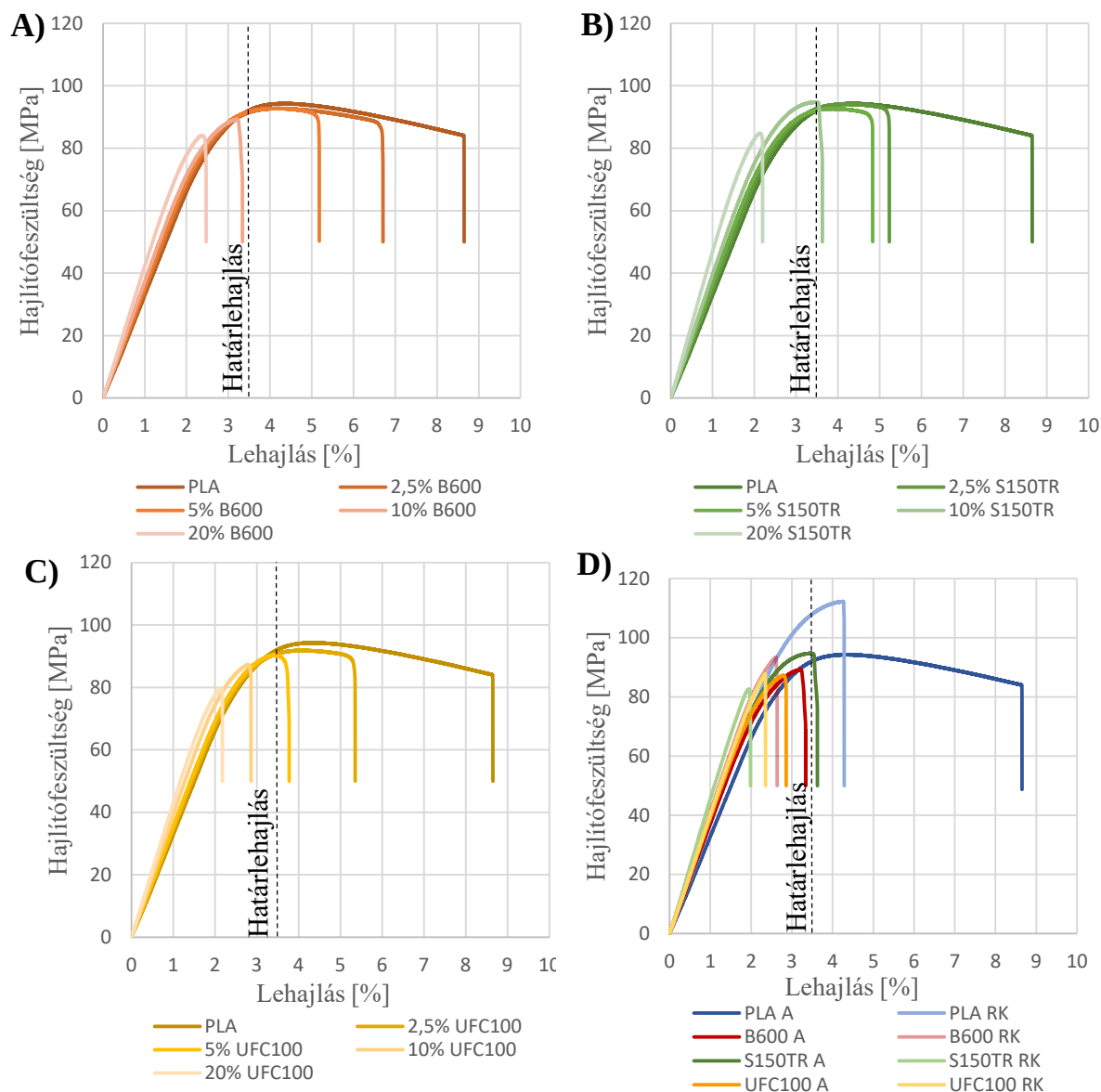
Az amorf és a részben kristályos mintákat összevetve – amelynek eredményeit a 21. ábra szemlélteti – a határhajlítószilárdság szempontjából nem állapítható meg egyértelmű tendencia. A referenciaként vett PLA esetében a hajlítószilárdság értéke nagyobb lett a részben kristályos minták esetén, viszont a kompozitok esetében a B600 és S150TR cellulózoknál nincs jelentős eltérés. ezzel szemben az UFC100 RK 10 MPa-os visszaesést mutat a hajlítószilárdság esetében. Elmondható, hogy ennél a kompozitnál kisebb a szilárdság és a legnagyobb a merevség, ami magyarázható azzal, hogy az UFC100 töltőanyag hatására ez a kompozit lett a legkristályosabb, így ezt a DSC vizsgálata is előre vetítette, hiszen minél nagyobb az anyag kristályossága, annál merevebb és ridegebb. Vélhetően ezért esett vissza nagy mértékben a szilárdsága és nőtt meg a modulus értéke az UFC100 RK kompozit esetében a többi cellulóztípushoz képest.

A hajlító rugalmassági modulus értékek egyértelműbb eredményt mutattak. A részben kristályos PLA és a kompozitok is nagyobb merevséget mutattak amorf társaiknál. Hasonló, 15%-os modulus növekedés állapítható meg minden részben kristályos anyag esetben.



21. ábra A) Határhajlítószilárdság és B) hajlító rugalmassági modulus PLA és a különböző fajtájú 10m%-os cellulóz tartalmú PLA kompozitok amorf és a részben kristályos változatainál

A hajlítóvizsgálat elvégzése során felvett feszültség-lehajlás görbéket a 22. ábra mutatja. A görbéken hasonló viselkedés figyelhető meg, mint a szakítógörbéken. Minden cellulózfajta esetében a töltőanyag tömegarányának növekedésével a kompozitok egyre kisebb lehajlást képesek elviselni, egyre ridegebb viselkedést produkálnak. Az amorf és részben kristályos mintáknál szintén elmondható, hogy – a szakítógörbéhez hasonlóan – a részben kristályos minták korábban törtek el amorf társaiknál, kisebb deformációt voltak képesek elviselni.



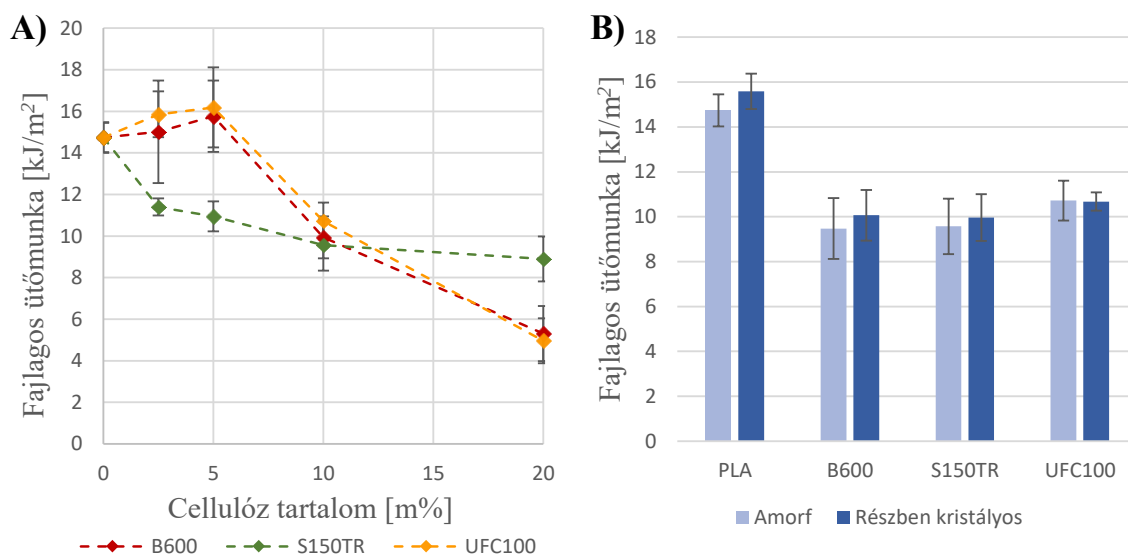
22. ábra A) B600, B) S150TR, C) UFC100 cellulózfajtákat különböző tömegszázalékban tartalmazó kompozitok hajlítófeszültség-lehajlás görbéi D) amorf és részben kristályos minták hajlítófeszültség-lehajlás görbéi, *határlehajlás ~3,5%

4.5. Ütve hajlító vizsgálat

A Charpy-féle ütve hajlító vizsgálat eredményeit a 23. ábra szemlélteti. A három különböző töltőanyag esetében a kompozitok fajlagos ütőmunkái tiszta PLA-val szemben eltérően alakultak. A B600 és az UFC100 töltőanyagoknál a 2,5 m%-os és az 5 m%-os mintáknál növekedett a kompozit dinamikus igénybevételre szembeni ellenállása. Ez a két cellulóz fajta jóval kisebb szálhosszal rendelkezik az S150TR fajtájúnál, így kis tömegszázalékban megfelelő töltőanyag lehet a PLA alapú kompozitok előállításánál, ha az anyag dinamikai igénybevételre

szembeni ellenállását kívánjuk növelni. Viszont a 10%B600 és 10%UFC100 minták már jelentős csökkenést mutatnak a tiszta PLA-hoz képest az ütőmunka szempontjából, vélhetően a szemcsék aggregálódás miatt. Az S150TR cellulózzal erősített PLA minden tömegszázalék arányban jelentős romlást mutat a fajlagos ütőmunka terén. Ez a nagyobb méretű szálhosszaknak és a szemcsék lignin tartalmának tudható be. Nagyobb mennyiség esetén viszont kevésbé esik vissza az ütőmunka, mivel a szálak nagyobb méretük révén kevésbé aggregálódnak.

Az amorf és részben kristályos minták ütőmunka értékeit figyelembe véve a részben kristályos PLA és a B600 és S150TR cellulózt tartalmazó kompozitok közel azonos ellenállást mutattak, mint az amorf minták, hasonló mennyiségű energia kellett ahhoz, hogy eltörjünk őket. Viszont az UFC100 részben kristályos minta esetében kismértékű visszaesés látható, mert a hőkezelés hatására a korábbiakban már említett körülmények miatt kristályosabb lett a kompozit, ami azt jelenti, hogy ridegebb is, így kisebb energia is elegendő volt ahhoz, hogy eltörjön.



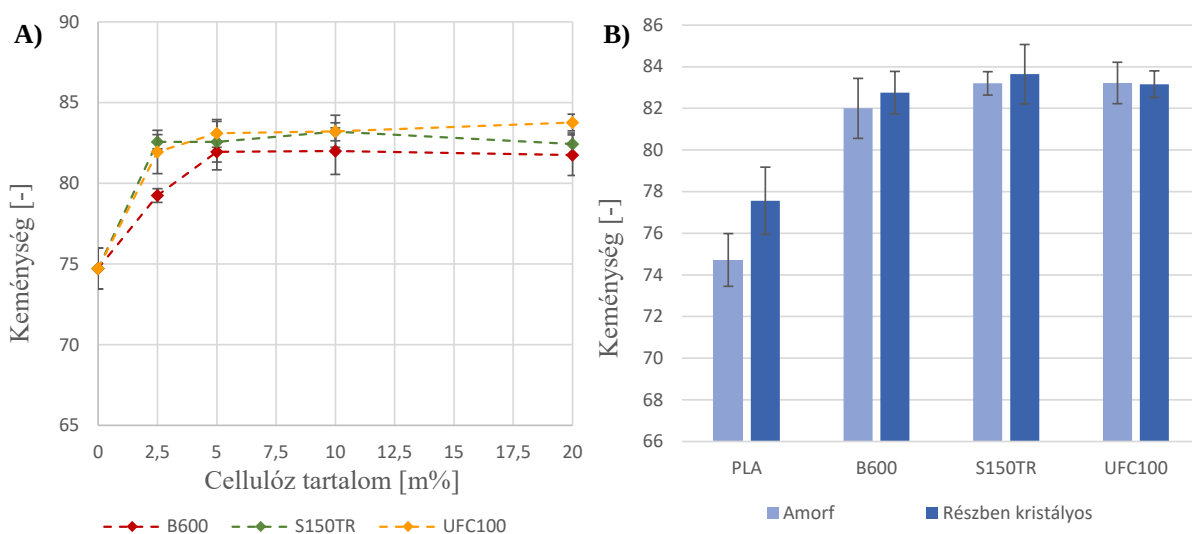
23. ábra A) Fajlagos ütőmunka alakulása és különböző cellulózfajták tömegszázalék arányának megfelelően. B) Amorf és részben kristályos PLA/cellulóz kompozitok fajlagos ütőmunkája

4.6. Keménységmérés

A keménységmérés kiértékelésének eredményei a 24. ábrán láthatóak. A kompozitok keménységéről elmondható, hogy mindhárom cellulóz alkalmazása esetén már a 2,5 m%-os mintáknál növekszik a kompozitok keménysége. Az S150TR és az UFC100 cellulózok esetében 2,5 m%-nál arányaiban közel 10%-kal növekszik a keménység, a B600 cellulóz esetében ez

valamivel kevesebb. Az 5 m%-os mintáknál az S150TR és az UFC100 cellulózzal erősített mintáknak a 2,5 m%-hoz képest minimális mértékben nőtt a keménységük 5 m%-os töltőanyag tartalomnál. A B600 cellulózzal töltött kompozit 5 m%-nál megközelítette a másik két kompozit keménységét, de kis mértékben még itt mindig elmarad tőlük. A 24/A ábrán található diagramon látható, hogy a kompozitok az 5 m%-os töltőanyag tartalom után elérnek egy határértéket, amely az erősítőanyag koncentrációjának növelésével nem növekszik tovább, stagnál.

Az amorf és részben kristályos mintáknál nem figyelhető meg jelentős változás a hőkezelés hatására. Míg a tiszta PLA esetében a részben kristályos minta keménysége növekedett, addig a kompozitok esetében ez nem mondható el, mivel közel azonos értékeket kaptam.



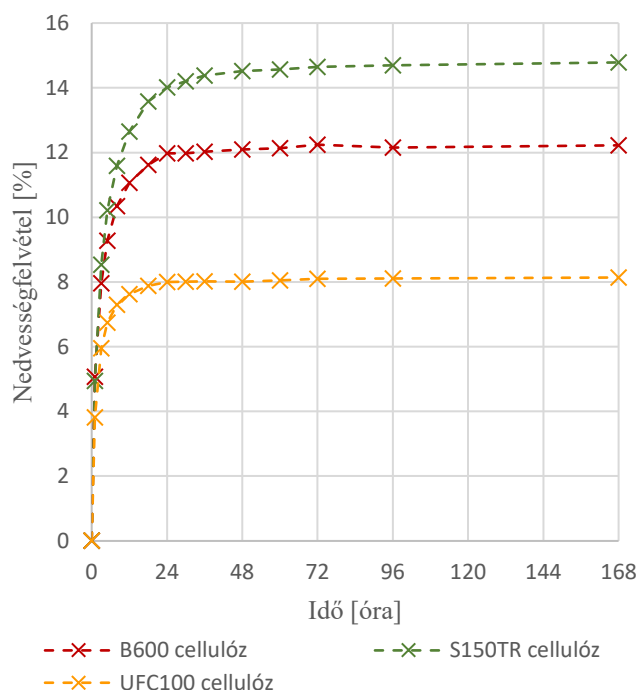
24. ábra Keménységi értékek alakulása A) különböző cellulózfajták tömegszázalék arányának megfelelően B) Amorf és részben kristályos PLA/cellulóz kompozitoknál

4.7. Nedvességfelvétel

A nedvességfelvételt, mint azt a 3.8 fejezetben ismertettem, több módon vizsgáltam. Elsősorban a kompozitok 30 °C-on és 90%-os páratartalom melletti körülmények között felvett nedvességet értékeltem ki. Ennek a vizsgálatnak azért volt nagyobb jelentősége, mert itt a cellulózporok nedvességfelvételét külön is meg tudtam vizsgálni, szemben a vízbe merítéses módszerrel.

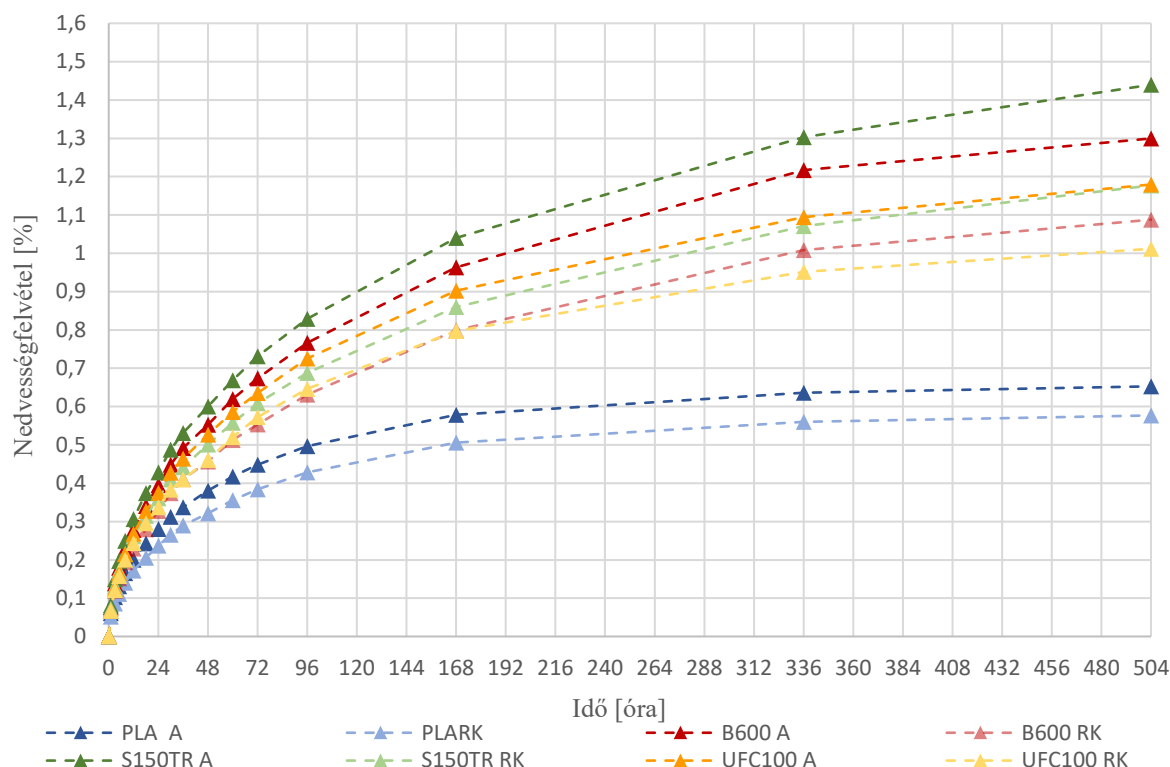
A cellulózporoknál – amelyek nedvességfelvételi görbéje a 25. ábrán látható – elmondható, hogy a nedvesség legnagyobb részét az első 24 órában vették fel, és a második napra szinte telítődtek is. A cellulózok között jelentős nedvességfelvételbeli különbségek vannak, a legkevesebb nedvességet az UFC100 cellulózfajta vette fel. Ennek a nedvességmennyiségnek közel kétszeresét vette fel az S150TR cellulózfajta, amelyben annak

nagyobb lignintartalma és a szálak méretében való jelentős eltérés is közrejátszhatott. Nedvességfelvétel szempontjából a kettő között, de az S150TR-hez közelebb helyezkedik el a B600-as cellulózpor.



25. ábra A cellulózporok nedvességfelvételi görbéi

A kompozitokon elvégzett hasonló nedvességfelvételi mérést az amorf és a részben kristályos kompozitok összehasonlítása miatt végeztem el. A minták nedvességfelvételei a 26. ábra láthatók. Az ábráról megfigyelhető, hogy a legkevesebb nedvességet a részben kristályos PLA vette fel, majd ezt követte az amorf PLA, bizonyítva ezzel hidrofób tulajdonságát. Előbbi nedvességfelvétele alacsonyabb volt, ami a tömörebb molekulaszervezetben található kisebb szabadterefogat révén, a vízmolekulák csak lassabban/korlátozottabban voltak képesek bediffundálni.



26. ábra Az amorf és a részben kristályos PLA-k és kompozitjaik nedvességfelvételi görbéi

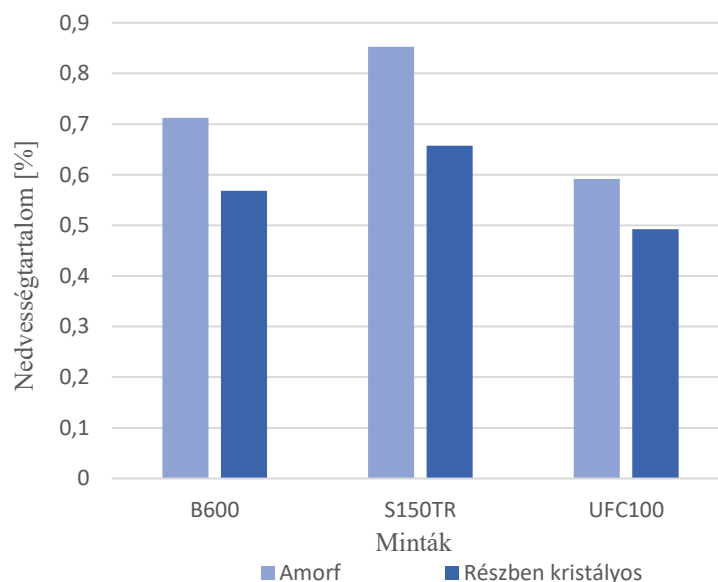
Az irodalomkutatásom során már kitértem a természetes szálak, valamint a cellulóz hidrofil jellegére, amelynek hatását a nedvességfelvételi vizsgálat eredményei is alátámasztják. A cellulózt is tartalmazó kompozitokról elmondható, hogy – cellulóztípustól függetlenül – az amorf minták minden esetben több nedvességet vettek fel a részben kristályos párjaiknál a már korábban említett – a molekuláris szerkezet tömörségéből adódó – különbségek miatt. Megfigyeltük azonban, hogy cellulózzal töltött minták esetén a nedvességtartalom a molekuláris szerkezet révén indokolt különbségnél jelentősebb, ebből következően a cellulóztartalom és a molekuláris szerkezet tehát valamilyen kölcsönhatásban áll a nedvességfelvétel szempontjából. Ennek jobb átláthatósága érdekében készítettem egy diagramot, amely a 27. ábrán látható, ami megmutatja, hogy az adott kompozitokban a benne található 10 m% cellulóz mennyi nedvességet tudott felvenni attól függően, hogy azt amorf, vagy részben kristályos PLA veszi körül. Az ábrán látható értékeket a (3)-as összefüggéssel számoltam ki:

$$WA_{\text{cellulóz}} = WA_{\text{kompozit}} - 0,9 * WA_{\text{PLA}} \quad (3)$$

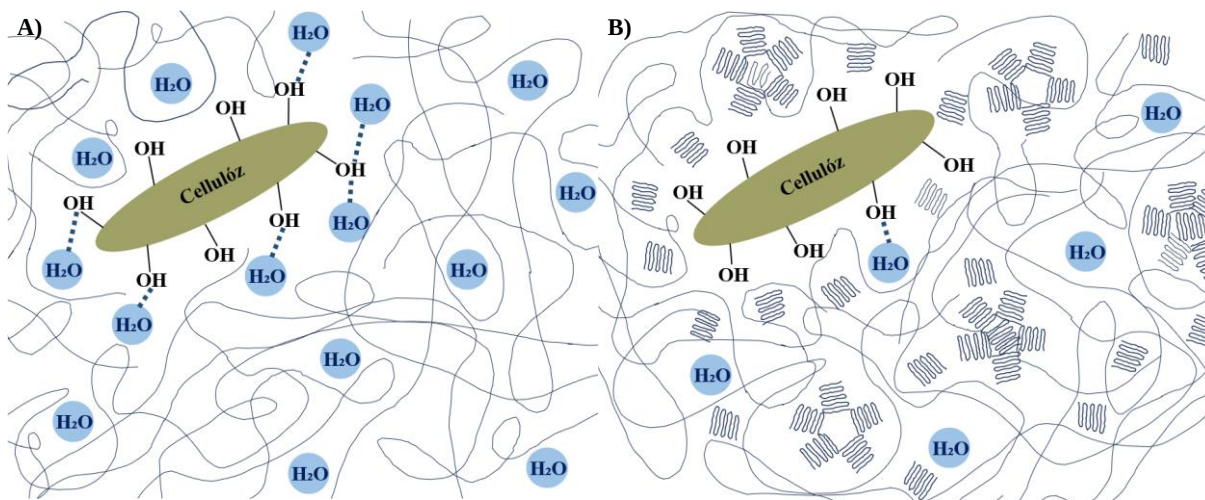
ahol, $WA_{\text{cellulóz}}$ a kompozitban található cellulóz által felvett nedvesség, WA_{kompozit} a kompozitok által felvett nedvesség, WA_{PLA} pedig az azonos molekuláris szerkezetű (amorf/részben kristályos), töltetlen PLA által felvett nedvesség.

Így megkaptam a kompozitokba beágyazott különböző típusú cellulózok

nedvességtartalmát. Megállapítható, hogy az amorf minták esetében mindhárom cellulóz több nedvességet vett fel, mint a részben kristályos mintáknál. Ez azzal magyarázható, hogy a cellulóz hidrofil tulajdonsága miatt a környezetében lévő vízmolekulákkal próbál kapcsolatot létesíteni, a vízmolekulák hidrogénhidas kötéssel kapcsolódnak a cellulóz szálak –OH oldalcsoportjaihoz. Az amorf kompozitok esetében a PLA molekulaláncai rendezetlen, szabálytalan módon veszik körbe a cellulóz szálakat, köztük nagyobb szabadterefogat van. Mivel ez a szerkezet jobban lehetővé teszi a nedvességfelvételt és a víz molekulák egyszerűbb diffúzióját, így a PLA által felvett víz könnyebben eljut a cellulóz szálakhoz. A részben kristályos esetben a PLA-t már nem csak szabálytalan láncszerkezet alkotja, hanem megjelennek a rendezett kristályos szegmensek is, amelyekben a láncok szabályosan összehajtogatódnak, egymáshoz közelebb rendezett módon. Így, ha ezek a szegmensek körbeveszik a cellulóz szálakat, a vízmolekulák nehezebben vagy egyáltalán nem jutnak el a cellulózhoz, ezért az kevesebb nedvességet tud felvenni, amit a 27. ábra is alátámaszt. A legkevesebb nedvességet az UFC100 RK kompozitban található cellulóz vette fel, ami egyrészt magyarázható a már korábbiakban említett nagyobb kristályos részaránnyal, amit, illetve azzal is, hogy ez a cellulóz veszi fel a legkevesebb nedvességet a három cellulózfajta közül, amit a 25. ábra is igazolt. Az itt leírtak könnyebb megértésére készítettem egy sematikus modellt, amelyet a 28. ábra szemléltet.



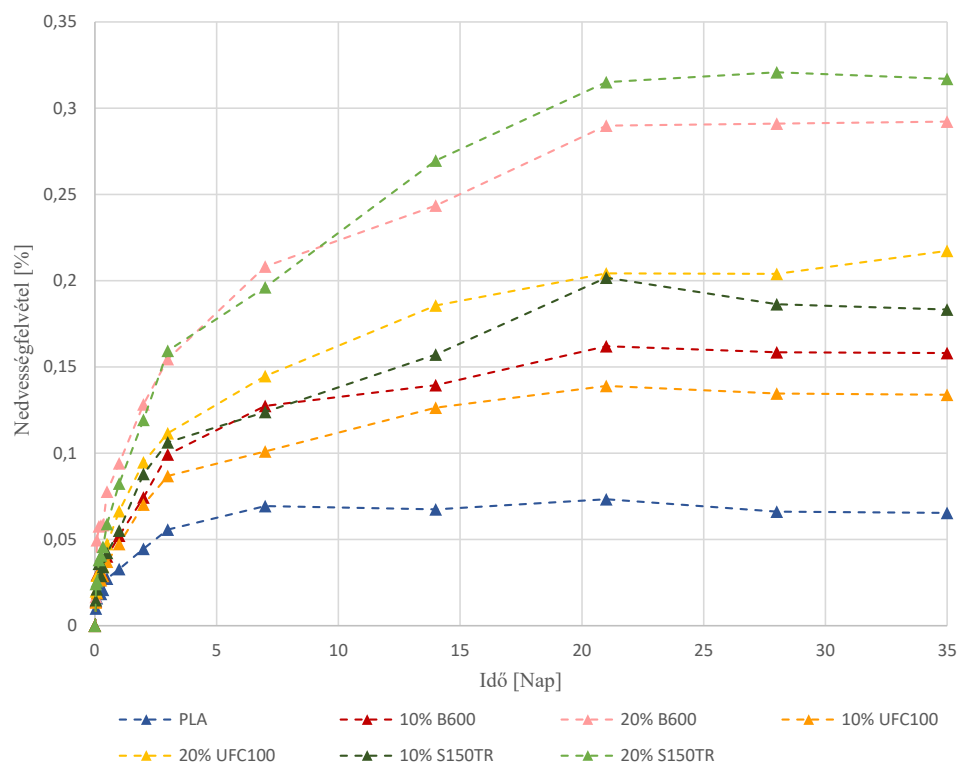
27. ábra A cellulózporok nedvességfelvétele az amorf és a részben kristályos mintákban



28. ábra Az amorf és részben kristályos kompozitok molekulaszervezeti különbségének hatása a nedvességfelvételre

A nedvességfelvétel vizsgálatának másik módja a minták vízbe merítése volt. Itt elsősorban a különböző tömegszázalékú cellulózt tartalmazó minták nedvességfelvételének összehasonlítása volt a cél, viszonyítási alapként a PLA nedvességfelvételét is feltüntettem a diagramon, amely a 29. ábrán látható. A diagramon megfigyelhető, hogy a nedvességfelvételi görbék kevésbé egyenletesek, mint a kondicionáló kamrában vizsgált nedvességfelvétel görbéi, a mérés zaja nagyobb. Ez azzal magyarázható, hogy ebben az esetben a mintákat minden mérés előtt szárazra kellett törölnöm, viszont egyes esetekben lehettek a mintákban felületi egyenetlenségek, ahonnan esetlegesen nem tudtam megfelelően kitörölni a vizet, illetve a szárogatás miatt a mérés több időt vett igénybe, így a mérések alatt a darabok akár száradhattak is (nedvességet veszthettek).

A vizsgálat alapján szintén elmondható az irodalomkutatásban is felmerült tény, miszerint minél nagyobb tömegszázalékban tartalmaz a kompozit növényi szálakat – jelen esetben cellulózt –, annál hajlamosabb a nedvességfelvételre. Elmondható, hogy a 20. napra a kompozitok annyi nedvességet vettek fel, hogy a 10 m%-os és ennél kevesebb mennyiségű cellulózt tartalmazó kompozitok szaturálódtak, azok nedvességfelvétele stagnált. A 20 m%-os kompozitoké még ekkor is minimális növekedést mutatott. A 10 és 20 m%-os mintákat összevetve a tiszta PLA-val elmondható, hogy a B600 cellulóz esetében a 10 m%-os minta közel 2,5-szer, a 20 m%-os minta 4,5-szer annyi nedvességet vesz fel, mint a PLA. Ez az eredmény a másik két cellulóz esetében is hasonlóan alakult: S150TR 10 m% 2,8-szor, 20 m% 4,8-szor, az UFC100 cellulózt tartalmazó mintáknál a 10 m% 2-ször, a 20 m% 3,3-szor annyi nedvességet vett fel, mint a tiszta PLA.



29. ábra Különböző fajtájú és tömegszázalékú cellulóz/PLA kompozitok nedvességfelvétel görbéi

5. Összegzés és további célok

A dolgozatomban PLA/cellulóz biokompozitok tulajdonságait vizsgáltam. Elsődlegesen a különböző tömegszázalékú és fajtájú cellulózzal társított PLA kompozitok tulajdonságainak változását vizsgáltam a töltőanyag függvényében. Az elektronmikroszkópos felvételek rámutattak arra, hogy a töltő- és mátrixanyag között nem alakult ki megfelelő adhéziós kapcsolat, valamint a legkisebb szálméretű cellulóz esetében aggregátumok képződtek, amelyek hibahelyeket hoztak létre a kompozitokban. Ezt a mechanikai tulajdonságok is igazolták, hiszen a töltőanyag tömegszázalékának növekedésével a kompozitok egyre ridegebb viselkedést mutattak. Kimutattam, hogy a nedvességtartalom tekintetében a töltőanyag növelésével, nőtt a kompozitok nedvességtartalma.

Másodsorban a hőkezeléssel előállított 10 m%-os cellulóz/PLA kompozitok tulajdonságait hasonlítottam össze amorf párjaikkal. A DSC görbék elemzése után már látható volt, hogy a kristályos részarány eltérően alakult a különböző fajtájú cellulóz/PLA kompozitoknál, a kristályosság nőtt a PLA-hoz képest. A legnagyobb kristályosságot az UFC100 cellulózzal társított kompozit érte el a legkisebb szálmérete miatt, amely így a leghatékonyabb kristályos gócképzőként viselkedett. Ennek hatása megmutatkozott mind a mechanikai mind a nedvességfelvételi vizsgálatok elvégzése után. A mechanikai tulajdonságokat tekintve a részben kristályos minták merevebben és ridegebben viselkedtek, mint az amorf társaik, legfőként az UFC100 RK, amely annak nagyobb kristályosságával magyarázható. A nedvességfelvételt erősen befolyásolta a kompozit molekula szerkezete, a részben kristályos minták kevesebb nedvességet tudtak felvenni, mint az amorf kompozitok, ami többek közt annak is köszönhető, hogy a cellulóz szálak kristályos gócképzőként viselkedtek, így az azokat körülvevő kristályos szegmensek jelenlétében a víz nehezebben tudott eljutni az egyébként hidrofíl töltőanyaghoz.

További céljaim közé tartozik a kompozitok mechanikai vizsgálata miután a nedvességfelvételi görbéik telítődtek, így rálátást nyernék arra, hogy milyen módon befolyásolják a mechanikai tulajdonságokat a nedves környezeti hatások a cellulózzal töltött amorf/részben kristályos PLA alapú kompozitok esetében. Emellett lebomlás vizsgálatot végeznék a különböző cellulóz típusokat különböző tömegszázalékban tartalmazó kompozitoknál, illetve ezt a vizsgálatot elvégezném az amorf és részben kristályos mintáknál is, hogy rálátást nyerjek milyen módon befolyásolja az erősítőanyag tartalom, illetve a molekula szerkezet a PLA/cellulóz kompozitok lebomlását.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni konzulenseimnek Dr. Lendvai Lászlónak és Jakab Sándor Kálmánnak az elmúlt hónapokban nyújtott szakmai segítségét és támogatását, mind a labormunkák, mind a dolgozatom szakmai felügyelete terén.

Szeretnék köszönetet mondani a JRS Rettenmaier & Söhne GmbH-nak aki a kutatáshoz felhasznált különböző cellulóz szálakat biztosította és az Anyagtudományi és Technológiai Tanszéknek és dolgozóinak, akik biztosították számomra a labormunkák elvégzéséhez szükséges anyagok és berendezések használatát.

Irodalomjegyzék

- [1] Tábi T.: *Tények és tévhitek a biopolimerekkel kapcsolatban I. rész*, Biohulladék, vol. 13, is. 2, 2020, pp. 21-26
- [2] Tábi T.: *Tények és tévhitek a biopolimerekkel kapcsolatban II. rész*, Biohulladék, vol. 14, is. 1, 2021, pp. 21-26
- [3] European Bioplastics Association, What are bioplastics? <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>, 2023. 04. 25.
- [4] Lendvai L.: *Biopolimerek*, Polimer Technológiák, előadásanyag, Széchenyi István Egyetem, Anyagtudományi és Technológiai Tanszék, Győr, 2023.04.25.
- [5] Tábi T.: *Keményítőből és politejsavból előállított fröccsöntött lebomló polimerek feldolgozásának és felhasználhatóságának elemzése*, PhD értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar, Polimertechnika Tanszék, 2010
- [6] Nampoothiri K. M., Nair N. R., John R. P.: *An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research*, Bioresource Technology, vol. 101, is. 22, 2010, pp. 8493-9501
- [7] Farah S., Anderson D. G., Langer R.: *Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review*, Advanced Drug Delivery Reviews, vol 107, 2016, pp. 367 – 392
- [8] Cui L., Imre B., Tátraaljai D., Pukánszky B.: *Physical ageing of Poly(Lactic acid): Factors and consequences for practice*, Polymer, vol. 189, 2020
- [9] Omar F., Andrzej K. B., Hans-Peter F., Mohini S.: *Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010*, Progress in Polymer Science, vol. 37, is. 22, 2012, pp. 1552-1596
- [10] Oláh J., Palkó Gy., Rása G.: *Cellulóztartalmú hulladékok és energianövények rothasztása*, Magyar energetika, 2012/3, pp. 38 – 43
- [11] Luc A.: *Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review*, Polymer Reviews, vol. 44, is. 3, 2004, pp. 231 – 274
- [12] Czigány T., Izer A., Tábi T.: *Polimer kompozitok – áttekintés*, Műanyag és Gumi, vol. 44, is. 5, 2007, pp. 185 – 191
- [13] Czvikovszky T., Nagy P. Gaál J.: *A polimertechnika alapjai*, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2000, 474
- [14] Graupner N., Ziegmann G., Wilde F., Backmann F.: *Procedural influences on compression and injection moulded cellulose fibre-reinforced polylactide (PLA) composites: Influence of fibre loading, fibre length, fibre orientation and voids*,

Composites Part A Applied Science and Manufacturing, vol. 81, 2015, pp. 158 – 171

- [15] Mezey Z.: *Természetesszál-erősítésű polimer kompozitok fejlesztése*, PhD értekezés, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest, 2009
- [16] Zsoldos I.: *Szálerősített műanyag-kompozitok*, Korszerű szerkezeti és funkcionális anyagok, Előadásanyag, Széchenyi István Egyetem, Anyagtudományi és Technológiai Tanszék, Győr, 2023.08.05.
- [17] Murariu M., Dubois P.: *PLA composites: From production to properties*, Advanced Drug Delivery Reviews, vol. 107, 2016, pp. 17 – 46
- [18] Souza A. G., Barbosa R. F. S., Rosa D. S.: Nanocellulose from Industrial and Agricultural Waste for Further Use in PLA Composites, Journal of Polymers and the Environment, vol. 24, is. 4, 2020, pp. 1851 – 1868
- [19] Weiland K., Wlcek B., Krexner T., Kral I., Kontturi E., Mautner A., Bauer A., Bismarck A.: *Excellence in Excrements: Upcycling of Herbivore Manure into Nanocellulose and Biogas*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, vol. 9, is. 46, 2021, pp. 15357 – 15693
- [20] Bledzki K. A., Jaszkievicz A., Scherzer D.: *Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres*, Composites, vol. 40, is. 4, 2009, pp. 404 – 412
- [21] Braun B., Dorgan J. R., Knauss D. M.: *Reactively Compatibilized Cellulosic Polylactide Microcomposites*, Journal of Polymers and the Environment, vol. 14, 2006, pp. 49 – 58
- [22] Faruk O., Bledzki K. A., Fink H., Sain M.: *Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010*, Progress in Polymer Science, vol. 37, is. 11, 2012, pp. 1552 – 1596
- [23] Bachchan A. A., Das P. P., Chaudhary V.: *Effect of moisture absorption on the properties of natural fiber reinforced polymer composites: A review*, Materials Today: Proceedings, vol. 49, 2022, pp. 3403 – 3408
- [24] Bledzki K. A., Jaszkievicz A., Scherzer D.: *Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 40, is. 4, 2009, pp. 404 – 412
- [25] Haafiz M., Hassan A., Zakaria Z., Inuwa M. I., Islam A. M., Jawaaid M., *Properties of polylactic acid composites reinforced with oil palm biomass microcrystalline cellulose*, Carbohydrate Polymers, vol. 98, is. 1, 2013, pp. 139 – 145
- [26] Abdollahiparsa H., Shahmirzaloo A., Tueffel P., Block R.: *A review of recent developments in structural applications of natural fiber-Reinforced composites (NFRCS)*, Composites and Advanced Materials, vol. 32, 2023

- [27] Akampumuza O., Wambua P. M., Ahmed A., Li W., Qin X.: Review of the Applications of Biocomposites in the Automotive Industry, *Polymer composites*, vol. 38, is. 11, 2017, pp. 2553 – 2569
- [28] Bouzouita A., Notta-Cuvier D., Raquez J., Lauro F.: Poly(lactic acid)-Based Materials for Automotive Applications, *Advances in Polymer Science*, 2017, pp. 1 – 43
- [29] Bocz K., Tábi T., Vadas D., Sauceau M., Fages J., Marosi Gy.: *Characterisation of natural fibre reinforced PLA foams prepared by supercritical CO₂ assisted extrusion*, *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 10, 2016, pp. 771 – 779
- [30] Lendvai L., Singh T., Fekete G., Patnaik A., Dogossy G.: *Utilization of Waste Marble Dust in Poly(Lactic Acid)-Based Biocomposites: Mechanical, Thermal and Wear Properties*, *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 29, 2021, pp. 2952–2963
- [31] Ambrosio-Martín J., Fabra M. J., López-Rubio A., Lagaron J. M.: *An effect of lactic acid oligomers on the barrier properties of polylactide*, *Journal of Materials Science*, vol. 49, 2014, pp. 2975 – 2986