

Miskolci Egyetem
Anyag- és Vegyészmérnöki Kar
Energia-, Kerámia- és Polimertechnológiai Intézet



SZAKDOLGOZAT

Kovács Dénes

Miskolc, 2023

Miskolci Egyetem
Anyag- és Vegyészmérnöki Kar
Energia-, Kerámia- és Polimertechnológiai Intézet

**Mezőgazdasági hulladékkal erősített, additív
gyártástechnológiával készült biokompozitok
hőkezelésének hatása**

SZAKDOLGOZAT

Készítette: Kovács Dénes

Egyetemi konzulens: Dr. Szabó Tamás József, Polimermérnöki Intézeti Tanszék

**Üzemi konzulens: Dr. Kovács Sándor, Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú
Nonprofit Kft.**

Miskolc, 2023

Igazolás

Alulírott Kovács Dénes (Neptun kód: BAYHTM, született: Kazincbarcika 2001.04.05.) igazolom, és büntetőjogi felelősségem tudatában kijelentem, hogy a leadott szakdolgozat a saját munkám.

Miskolc,

Kovács Dénes, hallgató

Az igazolást átvettem.

Miskolc,

Dr. Szabó Tamás József, egyetemi docens

Alulírott KOVÁCS DÉNES (Neptun kód: BAYHTM szül. hely: **Kazincbarcika** év: **2001** hónap: **április** nap: **5.**) ezúton nyilatkozom, hogy a dolgozat nem tartalmaz a tudományos etikát, valamint vállalatok és intézmények érdekeit sértő bizalmas információkat. Dolgozatom az Egyetemi Könyvtár részére mind elektronikus-, mind nyomtatott formában átadható, és annak tartalma a Szerző nevének és a Dolgozat címének feltüntetésével nyilvános tárhelyre feltölthető.

Miskolc,

Kovács Dénes, hallgató

Az igazolást átvettem.

Miskolc,

Dr. Szabó Tamás József, egyetemi docens

Tartalomjegyzék:

ABSZTRAKT	1
BEVEZETÉS	2
1. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS:	4
1.1 Politejsav elemzése	4
1.2 Természetes szálerősítés	6
1.3 Kender erősítő szál bemutatása	8
1.4 Kender-PLA biokompozitok bemutatása	8
1.4.1 Szakító szilárdság	9
1.4.2 Young modulus.....	10
1.4.3 Törési szívósság	12
1.4.4 DMA vizsgálatok	13
1.5 Szakirodalmi összefoglaló	14
2. KENDER-PLA BOKOMPOZIT GYÁRTÁSI FOLYAMATA:	15
2.1 Szitálási folyamatok.....	15
2.2 Kompaundálás	17
2.3 Filament gyártás.....	19
2.4 Próbatetek gyártása.....	21
3. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK	23
3.1 Felhasznált alapanyagok.....	23
3.1.1 Kenderrost.....	23
3.1.2 Politejsav	23
3.2 Felhasznált berendezések	24
3.2.1 3D nyomtatók	24
3.2.2 Szárítószekrény.....	25
3.2.3 Analitikai mérleg	26
3.2.4 Szakító gép	27
3.2.5 Charpy kalapács	28
3.2.6 DMA berendezés.....	29
4. KÍSÉRLETI RÉSZ ÉS EREDMÉNYEK BEMUTATÁSA	30
4.1 Hőkezelési kísérlet megtervezése és kivitelezése	30
4.2 Szakító vizsgálatok	33
4.3 Charpy féle ütővizsgálat.....	39
4.4 Vegyszerállósági vizsgálatok	40
4.4.1 Vízben történő vizsgálat.....	42

4.4.2 IPA-ban történő vizsgálat	43
4.4.3 Olajban történő vizsgálat.....	45
4.5 Geometriai vizsgálatok	46
4.6 DMA vizsgálatok.....	48
5. ÖSSZEFOGLALÁS.....	53
6. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	55
7. IRODALOMJEGYZÉK	56
8. MELLÉKLETEK.....	61
8.1 Szakító vizsgálatok eredményei	61
8.1.1 Diagrammok - hőkezelés előtt	61
8.1.2 Diagrammok - hőkezelés után.....	66
8.1.3 Összehasonlító táblázatok	69
8.2 Vegyszerállósági vizsgálatok eredményei	73
8.2.1 Összehasonlító diagrammok	73
8.2.2 Összehasonlító táblázatok.....	76
8.3 Ütővizsgálatok eredményei	77
8.3.1 Összehasonlító táblázat.....	77
8.3.2 Összehasonlító diagrammok	77
8.4 Nyomtatási beállítások.....	78
8.5 DMA vizsgálatok eredményei	79

ABSZTRAKT

A kutatásaim során a szálhúzásos 3D nyomtatás (FDM) technológiájával készült, különböző összetételű Kender-PLA biokompozit anyagok hőkezelését végeztem el, összesen 9 különböző anyagminőség és tiszta PLA esetén. Ennek során betekintést nyertem a felhasznált anyagok előkészítésének módjaiba valamint a gyártás és a különböző vizsgálatok folyamatába is. A használt anyagminőségek kapcsán összehasonlításra kerül a hőkezelt és hőkezeletlen kompozitok mechanikai viselkedése, valamint a vegyszerekkel szembeni ellenálló képességük is. Ezen eredmények kiértékelésével következtetéseket vonok le azzal kapcsolatban, hogy a hőkezelésnek alávetett darabok képesek-e jobb eredményeket hozni a szakító szilárdság, az ütőmunka, vagy akár az oldószereknek való ellenállás tekintetében. Továbbá azt is megvizsgálom, hogy a hőkezelés milyen hatást gyakorol fizikai tulajdonságok (olvadáspont, üvegesedési hőmérséklet), vetemedés tekintetében, illetve esztétikailag a vizsgált próbatestekre.

BEVEZETÉS

A világ műanyagipara az elmúlt évtizedekben jelentős változáson ment keresztül és mára az egyik legdinamikusabban fejlődő ágazattá vált. A műanyagok iránt fokozódó igények évről-évre növekednek, mely főleg a hagyományos szerkezeti anyagokkal szembeni kedvezőbb tulajdonságaikból fakadnak.

Előreláthatólag ez a növekedés a termelésben és a fogyasztásban is folytatódni fog, ez viszont már most is komoly problémákat eredményez. A keletkező műanyag hulladék lerakása, kezelése; a fokozódó alapanyag-, és energiaigény kielégítése; valamint a környezet terhelése, mind olyan problémakör, amely megoldásra vár. [1]

Az egyik ilyen törekvés a kőolajkészletek fogyása és a CO₂-emisszió csökkentése érdekében a megújuló erőforráson alapuló bioműanyagok és biokompozitok fejlesztése. A biopolimer egy általános kifejezés, amelyet minden olyan polimerre használnak, amely bio alapú és/vagy biológiailag lebomló. Emellett a biológiai lebonthatóság azt jelenti, hogy a mikroorganizmusok képesek az anyagot más anyagokra, például vízre, szén-dioxidra stb. lebontani.

Ezért különbséget kell tennünk a bioműanyagnak nevezett polimerek között a nyersanyag, illetve a lebonthatóság alapján:

- fosszilis alapú és biológiailag nem lebontható (hagyományos műanyagok),
- fosszilis alapú és biológiailag lebontható (I. szintű bioműanyag),
- bioalapú és biológiailag nem lebontható (I. szintű bioműanyag),
- bioalapú és biológiailag lebontható (II. szintű bioműanyag).

Az előbbi csoportosítást példákkal együtt az 1. ábra mutatja. Léteznek még III. szintű biopolimerek is, ide azok az anyagok tartoznak, amelyeket a természet kész polimerformában előállít nekünk (pl.: keményítő, cellulóz) [2].

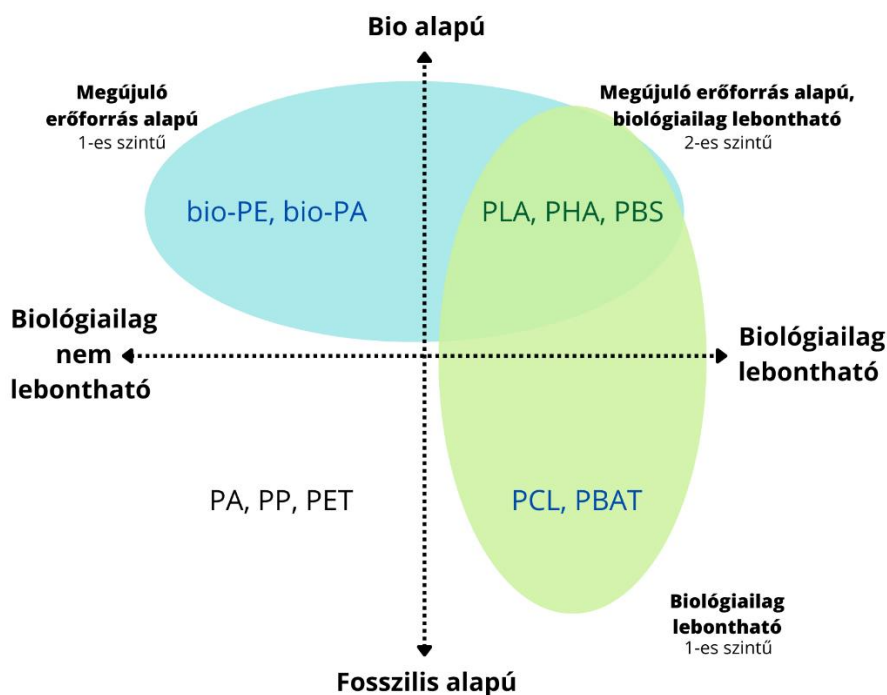
Napjaink egyik legígéretesebbnek számító biopolimerje a politejsav (PLA), mely mindamellett, hogy megújuló erőforrásból készül, még biológiai úton is lebontható. A PLA egy részben kristályos, termoplasztikus, alifás poliészter. A kedvező mechanikai tulajdonságainak, köszönhetően leginkább a csomagolástechnikában, az elektronikai iparban, illetve az additív gyártástechnológiákban (3D nyomtatás) is alkalmazzák. Ahhoz, hogy a PLA alkalmazásának körét szélesíteni tudjuk, növelni kell a hőállóságát és a szívósságát, valamint csökkenteni kell a költségeit is.

A műanyagok tulajdonságainak célszerű megváltoztatása érdekében rengeteg különböző adalékanyagot használnak és kutatnak napjainkban is. A fejlesztés azonban nem csak különböző adalékanyagok kiegészítésével történhet, hanem lágyítók és egyéb polimerek hozzáadásával; keverékek és kompozitok előállításával erősítőanyagok segítségével. [3]. Az utóbbi időkben a környezettudatosság jegyében egyre nagyobb az érdeklődés a fenntartható és környezetkímélő forrásból származó adalékok iránt. Tipikus ilyen töltőanyagok számít például a kender-őrlemény is, amely ezen dolgozat tárgyát is képezi.

Dolgozatom elsődleges célja egy olyan politejsav mátrixú, kender erősítésű biokompozit létrehozása, amely a PLA hátrányos tulajdonságait (például alacsony hőállóság) ellensúlyozza, ezáltal pedig elősegíti a széleskörű felhasználását nem csak a csomagolóiparban, hanem a műszaki alkalmazásokban is.

Másodlagos célom, hogy a létrehozott kompozit vegyszer ellenállóságát vizsgáljam különböző oldószerekben (desztillált víz, izopropil-alkohol, olaj).

A munkám során a vizsgálandó próbatesteket additív gyártástechnológia segítségével fogom létrehozni, majd ezeken mechanikai és termomechanikai vizsgálatokat fogok végezni. Továbbá vizsgálni fogom a különböző kenderrostok hosszának és töltöttségének hatását a gyártott próbatestek tulajdonságaira.



1. ábra A biopolimerek csoportosítása

1. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS:

1.1 Politejsav elemzése

A politejsav vagy más néven PLA egy biodegradábilis, hőre lágyuló, alifás poliészter mely rengeteg kedvező tulajdonsággal rendelkezik [4]. Megújuló erőforrásokból készül (kukorica, árpa, magas keményítő tartalmú növények [5]), emellett kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik és a hagyományos, sok helyen elterjedt technológiákkal is könnyedén feldolgozható.

A biopolimereket a fosszilis alapú műanyagokkal ellentétben nem kőolaj származékok, hanem szénhidrátok építik fel. Ezen okokból kifolyólag a PLA több szempontból jóval környezetkímélőbbnek tekinthető a hagyományos műanyagokhoz képest. A felhasználásával kapcsolatban azonban több kérdés is felmerül. A szakirodalomban megtalálhatók olyan törekvések, amelyekben, mint alternatív anyagként próbálják kiváltani az elterjedt hagyományos műanyagokat.[6]

Számos előnyös tulajdonsága ellenére azonban a politejsav nem egy széles körben elterjedt műanyag. Ez betudható néhány hátrányos jellemzőjének, mint például az alacsony hőállósága ($T_g = 52-60\text{ °C}$), rideg viselkedése ($\alpha_c = 2,4\text{ kJ/m}^2$) és a kiváltani kívánt tömeg műanyagokhoz képesti magasabb ára megakadályozták a széleskörű felhasználását. A politejsavat az ömledék állapotból lehűtve nagy valószínűséggel teljesen amorf terméket kapunk, amelyben T_g feletti hőmérsékleten intenzív hidegkristályosodás figyelhető meg, mivel feldolgozásra érzékeny és a kristályosodása lassú. Ezen tulajdonságokat a 1. táblázat mutatja be. [6][7][8]

1. táblázat A PLA előnyei és hátrányai

Előnyei	Hátrányai
Természetes alapanyagú	Viszonylag drága
Kiváló mechanikai tulajdonságú	Kicsi a hőállósága
Széles körben feldolgozható	Lassú a kristályosodás
Komposztálható	Gáz- és vízzáró képessége gyenge
Olaj- és zsírálló	Kristályosodása lassan történik

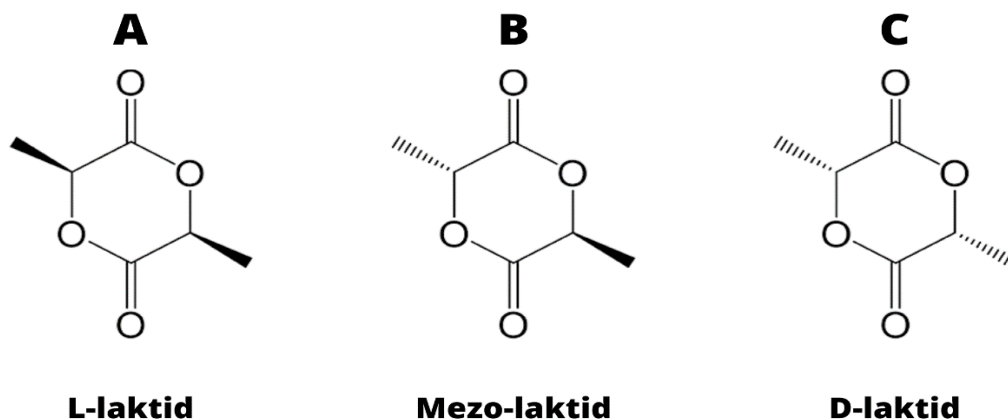
A politejsav előállításának többféle módja is van. A legelterjedtebb az iparban a gyűrű felnyitós polimerizáció. Ezen folyamat során a laktidokból nagy molekulatömegű PLA-t nyerünk. Az összes eljárás a glükóz tejsavas erjesztésével (fermentáció) kezdődik, és csak azután ágaznak el a különböző technológiák. A tejsav egy királis molekula, azaz a molekula és tükörképe egymással nem egyeznek meg, ezért megkülönböztetünk L, D és mezo-laktidokat. [6][9]

Attól függően, hogy milyen laktidból szintetizáljuk a PLA-t, megkülönböztethetünk:

- teljes mértékben L-laktidot tartalmazó PLLA-t,
- teljes mértékben D-laktidot tartalmazó PDLA-t,
- valamint L- és D-laktidot 50-50%-os arányban tartalmazó PDLLA-t.

Ezen laktidokat találhatók meg 2. ábra.

A szakirodalomban található általános „PLA” megnevezés a főképp L-laktidból előállított és kevesebb, mint 5% D-laktidot tartalmazó politejsavra vonatkozik. [10]



2. ábra A tejsav dimerjei. (a) L-laktid, (b) mezo-laktid és (c) D-laktid [10]

Bizonyos hátrányos tulajdonságok kiküszöbölésére több lehetőség is rendelkezésre áll. Ezek közül a legkézenfekvőbb az erősítőanyagok alkalmazása, vagyis politejsav alapú kompozitok gyártása. Az erősített PLA szerkezetek előállítása a hőre lágyuló mátrix miatt általában préseléses vagy extrúziós technológiákkal történhet.

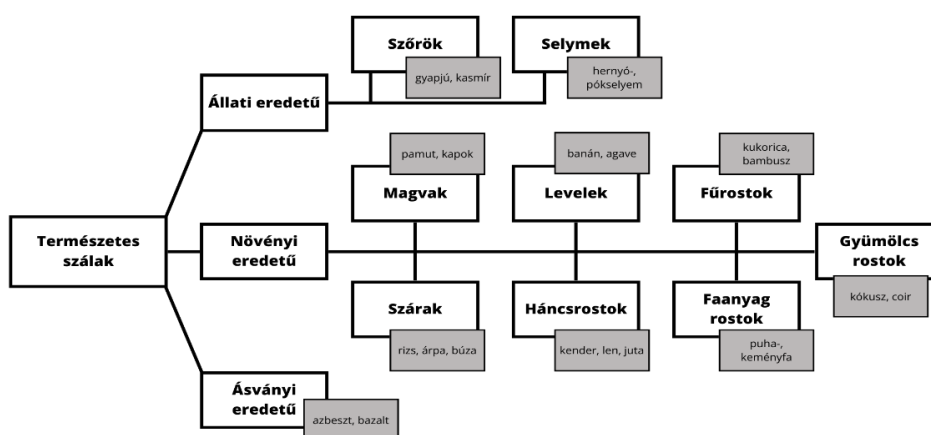
Az így készült kompozit anyagoknak köszönhetően a javított mechanikai tulajdonságokkal rendelkező PLA felhasználhatóságának spektruma nagyban kiszélesíthető egészen a műszaki alkalmazásokig. A politejsav erősítésére leggyakrabban mikro- vagy milliméteres tartományba eső természetes szálakat (pl.: kender, juta, kókusz, stb.) alkalmaznak. A természetes szálakkal elsősorban a szilárdsági és merevségi tulajdonságok növelhetőek, de akár hőállóságra és kristályosodási képességre is pozitív hatással lehet.[9, 11, 12].

1.2 Természetes szálerősítés

Természetes szálnak nevezzük azokat az anyagokat, amelyeket a természet kész szál formájában állít elő, bármilyen emberei intervenció nélkül, valamint fenntartható módon nyerhetők ki a környezetünkből. Ezek a szálak több előnnyel is rendelkeznek, a szintetikus szálakhoz képest, ilyen például a környezetbarát felhasználhatóságuk és kitermelésük, sokoldalúságuk, az alacsony költségük, sok helyen lokálisan is megoldható a termesztésük, valamint megújuló anyagoknak is számítanak [13]. Jelenleg a természetes szálak elsődleges felvevő piaca a textilipar, azonban egyre nagyobb jelentősége van a polimer kompozitokat előállító műanyagiparban is, mint erősítőanyag. [14] A természetes szálakat eredetük szerint három nagy csoportba oszthatjuk állati, növényi (szerves) és ásványi (szervetlen).

Az ásványi eredetű szálasanyagok közül az azbesztet egyre ritkábban alkalmazzák egészségkárosító hatásai miatt, míg a bazaltot kedvező tulajdonságainak köszönhetően egyre gyakrabban.

Az állati eredetű szálakat két csoportra bonthatjuk, selymek és szőrök. Ezek közül a legfontosabbak a gyapjú, valamint a pók- és hernyóselyem.[15] A szálak csoportosítását példákkal együtt a 3. ábra mutatja be.



3. ábra Természetes szálak csoportosítása

Ezen természetes szálak közül a dolgozat szempontjából legfontosabbak a növényi eredetű szálak anyagok csoportja. A növényi szálak anyagok három alapvető egységből állnak, a cellulózból, a hemicellulózból és a ligninből. Emellett tartalmaznak még kis mennyiségben ásványi anyagokat, pektint, viaszokat és különböző vízben oldódó komponenseket [16].

A növényi rostok fő alkotóeleme a cellulóz. Ez egy kristályos szerkezetű, óriás molekula, amely nagymértékben befolyásolja a növényi rostok főbb jellemzőit. A hemicellulóz és a lignin erősen elágazó láncokból épülnek fel, valamint képtelenek a kristályosodásra, azaz amorf szerkezetűek.

A cellulóz láncban található hidroxilcsoportok (OH) miatt a növényi szálak erősen hidrofil (nedvszívó) természetűek, ebből kifolyólag magas nedvességtartalommal rendelkeznek. A 2. táblázatban összefoglaltam néhány gyakoribb növényi szál kémiai összetételének százalékos megoszlását. [17, 18].

2. táblázat Növényi szálak kémiai összetétele

	Cellulóz [m%]	Hemicellulóz [m%]	Lignin [m%]	Pektin [m%]
Kender	57-77	14-22,4	3,7-13	0,9
Kókusz	32-43	0,15-0,25	40-45	3-4
Juta	44-71	13,7-22	12,1-26	0,2
Kenaf	45-57	21,5	8-13	3-5
Len	71	18,6-20,6	2,2	2,3

1.3 Kender erősítő szál bemutatása

A kender (a Cannabis Sativa L nemzetségbe tartozó faj) természetes, növényi szálak csoportján belül a háncsrostos növényekhez tartozik. Rengeteg pozitív tulajdonsággal rendelkezik, ezek közül az egyik az, hogy nagyon kis igényű növényről beszélünk, -bárhol megterem - ezért az előállítási költsége igen alacsony. A másik nagy előnye, hogy a kenderrost szálak erősítő tulajdonsággal bírnak, ezért egyre elterjedtebb a kender felhasználása az iparban. Jó választásnak tekinthető a polimer mátrixú kompozitok erősítésére, nagy merevsége és szilárdsága miatt [19]. Emellett rendkívül magas az egységnyi sűrűsége jutó szálhozam, valamint ellenáll a kártevőknek, ami alacsony környezetterhelésű termelési módszereket tesz lehetővé [20].

Az erősítő hatás mellett fontos a kenderből készült termékek tartóssága is. Mindemellett egy a környezetben lebomló anyagról van szó, valamint Magyarországon is megterem, így nem kell foglalkozni az importálásával, ami pedig nagy előnyt jelent a költséghatékonyság szempontjából.

1.4 Kender-PLA biokompozitok bemutatása

A kutatásom során több olyan szakirodalommal is találkoztam, amelyek a különböző polimer mátrixú, kenderrel erősített kompozitok mechanikai és termikus tulajdonságait vizsgálták.

Volt köztük néhány olyan tudományos cikk is, amelyik a kender-PLA rendszerekkel foglalkozott. A korlátozott mennyiségű adat és az eltérő vizsgálati eredmények miatt az e-kutatásokból származó adatok átlaga alapján fogok következtetni a leendő vizsgálataim eredményire.

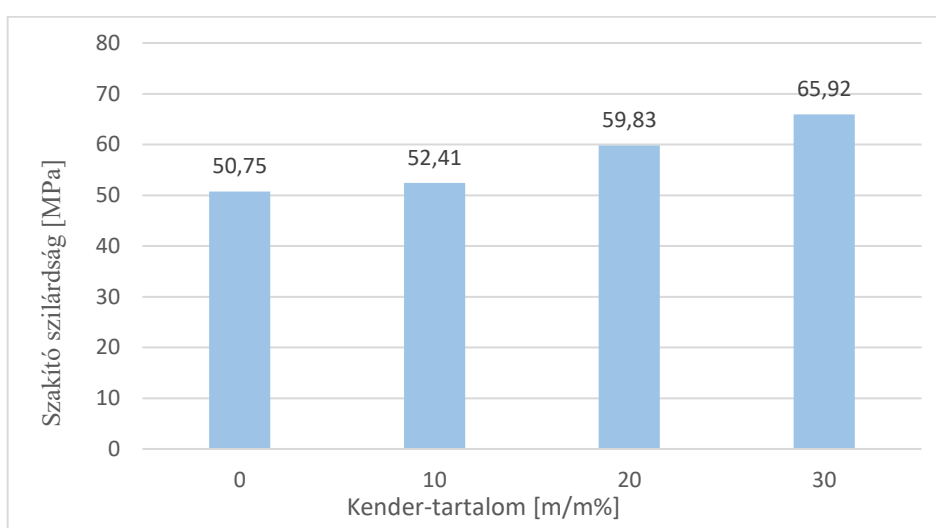
Általánosságban elmondható, hogy a kendert először mechanikus aprításnak vetik alá, majd az így kapott őrleményt frakciókra bontják, általában szitálással. A frakcionálást követően szárítják, majd eltérő módokon, például kompaundáló extruderrel a töltőanyagot és a polimermátrixot homogenizálják és granulálják [21,22,23]. Az alakadás ezután történhet fröccsöntéssel, öntéssel vagy szálhúzás után 3D nyomtatással is [24,25].

Az ily módon elkészült próbadarabokat ezután különböző vizsgálatoknak vetették alá, majd feljegyezték az anyag különböző tulajdonságainak alakulását a kender töltőanyag mennyiségének függvényében.

A rendelkezésemre álló kutatások adatai alapján rendszereztem a számomra fontos befolyásoló tényezőket, illetve ezek hatását a kompozitok mechanikai, termikus és szerkezeti tulajdonságaira.

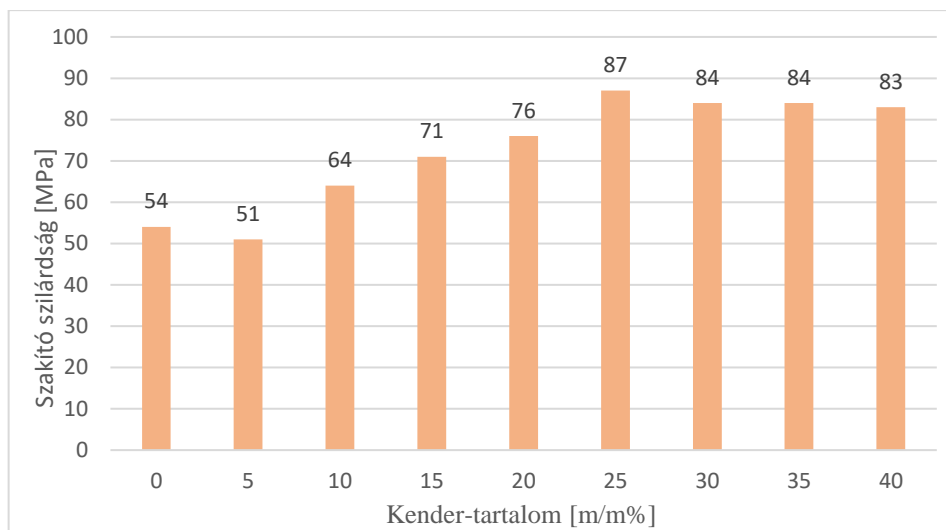
1.4.1 Szakító szilárdság

Sawpan, Pickering és Fernyhough [26] a kísérletük során különböző töltöttségű (0, 10, 20, 30 m/m %), kenderrosttal erősített PLA biokompozitokat vizsgáltak. A felhasznált alapanyagok: Nature Works által gyártott 1,25 g/cm³ sűrűségű és 90000-110000 g/mol molekulatömegű PLA granulátum és Hemcore által értékesített kenderrost.



4. ábra Szakító szilárdság változása a kender-tartalom függvényében a források alapján – I. típus [27]

Az eredmények azt mutatták, hogy a kompozitok szakítószilárdsága fokozatosan növekedett a száltartalom növelésével, vagyis megfelelő adhéziós és feszültségátadási hatékonyság alakult ki a kenderrostok és a PLA mátrix között. Ez a tendencia figyelhető meg a Pickering és Efendy által végzett tanulmány során is [27].

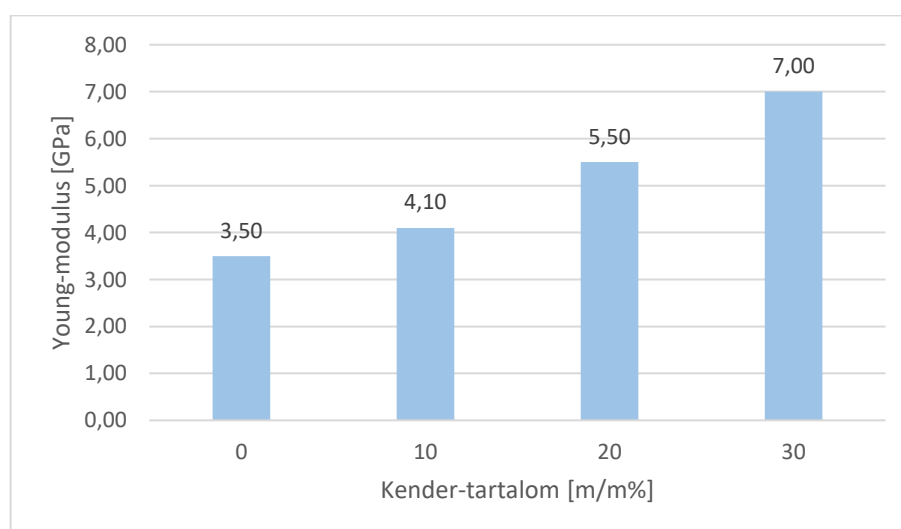


5. ábra Szakító szilárdság változása a kender-tartalom függvényében a források alapján – II. típus [27]

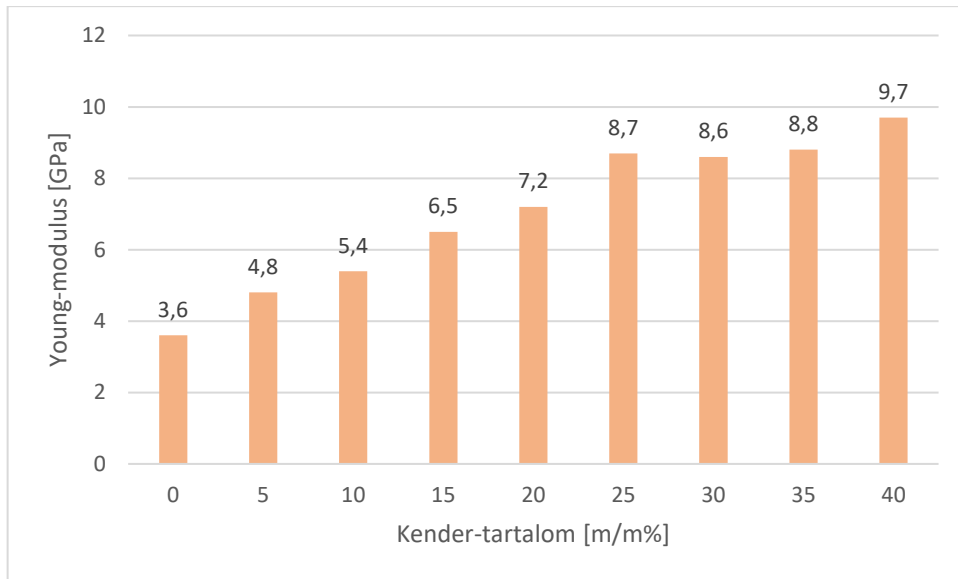
Ezen vizsgálat már szélesebb tartományban zajlott a kender töltöttségét illetően (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 és 40 m/m %), azonban az eredmények tekintetében nem mutathatók ki jelentős eltérések. A kender kompozitok maximális szakítószilárdsága 87,3 MPa volt, ami körülbelül 60%-kal magasabb, mint a PLA esetében (53,9 MPa). A vizsgálatok alapjául szolgáló töltetlen PLA eltérő értékei a különböző forrásból származó alapanyagokra vezethetőek vissza.

1.4.2 Young modulus

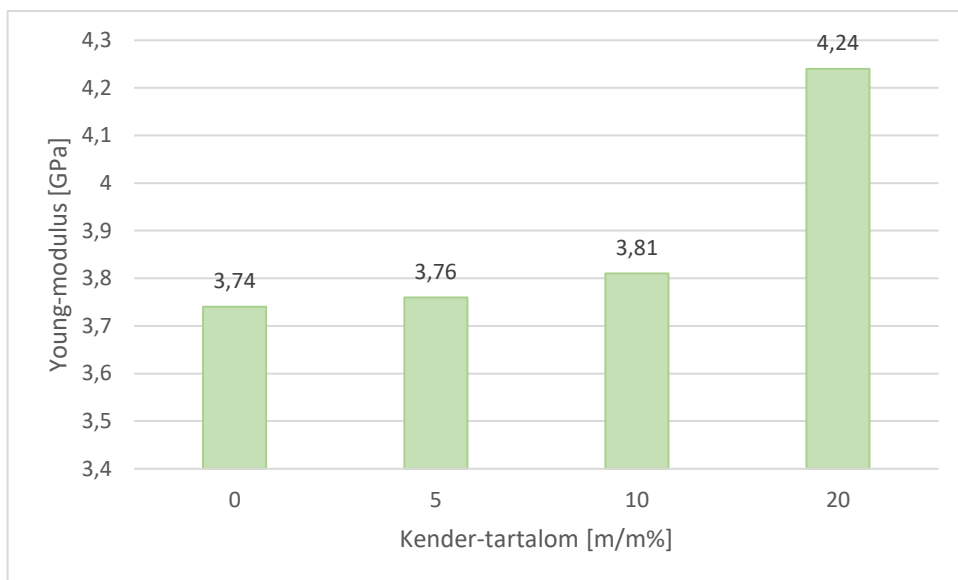
Az általam elemzett kutatások esetében minden kender-PLA kompozit Young-modulusa nagyobb volt, mint az alapmátrixé, ezek alapján kijelenthető, hogy a kender töltőanyag hozzáadása sikeresen növelni tudta az anyag merevségét.



6. ábra Young-modulus változása a kender-tartalom függvényében a források alapján – I. típus [26]



7. ábra Young-modulus változása a kender-tartalom függvényében a források alapján – II. típus [27]



8. ábra Young-modulus változása a kender-tartalom függvényében a források alapján – III. típus [28]

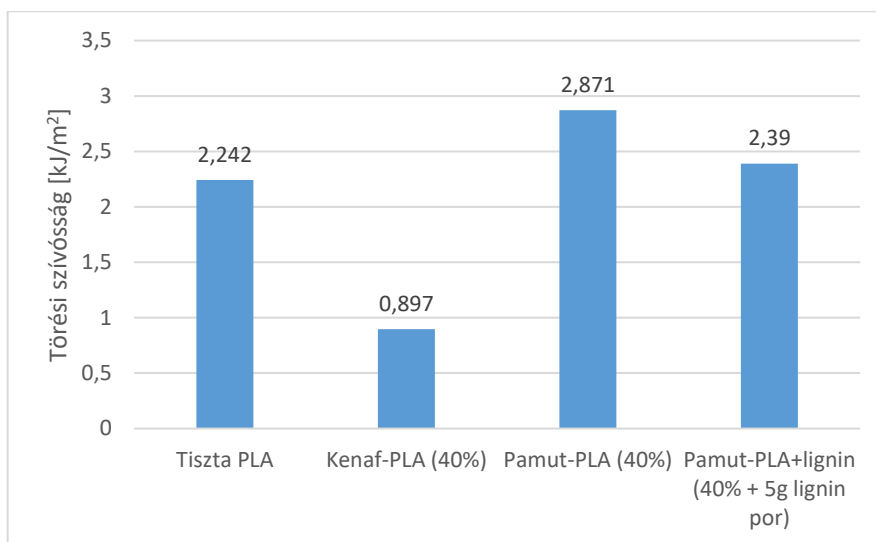
A Young-modulus monoton növekszik a töltőanyag-tartalom növekedésével, vagyis több kender hozzáadásával biztosan növekedni fog, vagy legalábbis nem romlik az anyag merevsége. A tanulmányok a növekedést minden esetben a kender nagy merevségének (~50 GPa) tudták be, valamint annak, hogy a polimerláncok mozgását a szemcsék megakadályozták így növelve a kompozit merevségét [29].

1.4.3 Törési szívósság

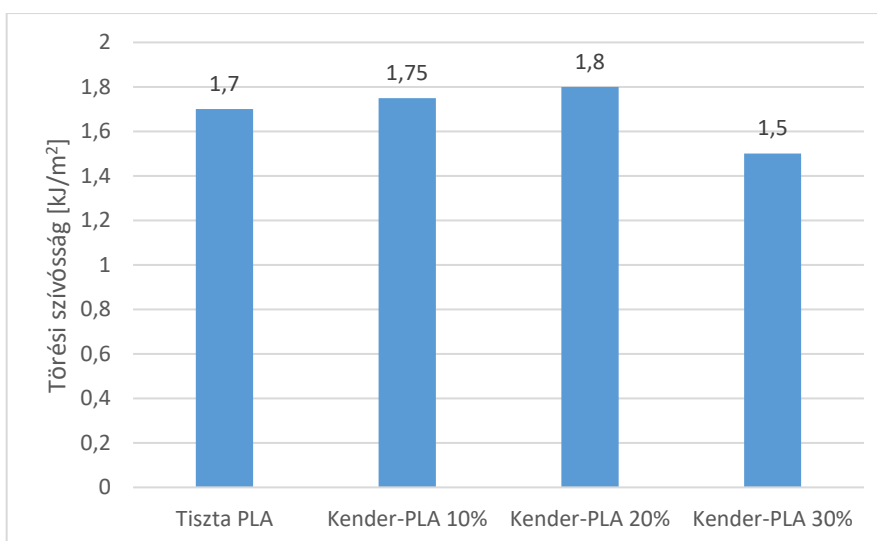
A törési szívósság tekintetében a kutatási eredmények igen széles skálán mozognak. A korábbi anyagjellemzőkkel ellentétben itt általánosan megfigyelhető trendek nem igazán állíthatók fel.

A kevés fellelhető adatból kifolyólag más PLA kompozitokat is felhasználtam a szemléltetéshez, például pamutot és kenafot is. Ezen anyagok tulajdonságai hasonlóak a kenderéhez, mint ahogy azt a 2. táblázat is szemléltette, így megfelelő alapot adtak a kutatáshoz. [30]

A rendelkezésre álló adatok alapján kijelenthető hogy a törési szívósság értéke a töltőanyag hozzáadásával nagymértékben romlik. Ez legszembevetőbben a kenafot illetve a kendert érinti.



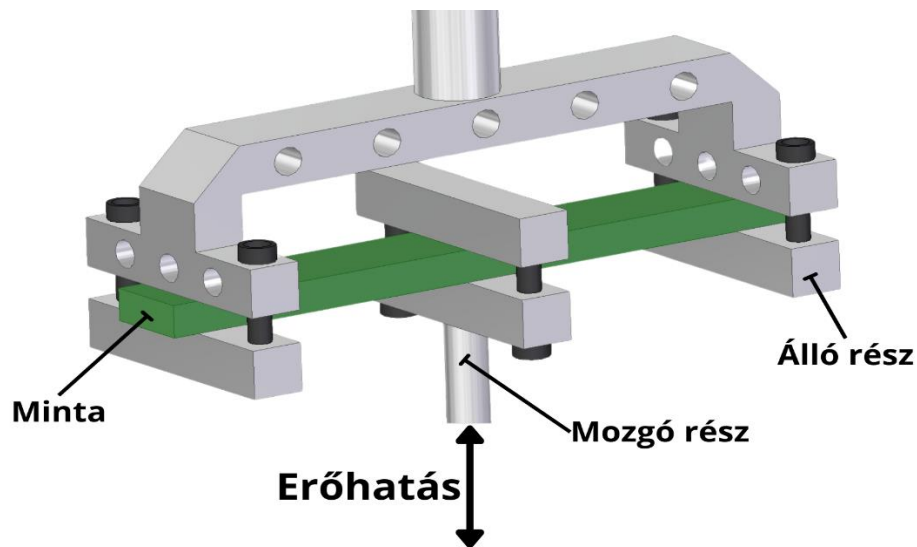
9. ábra Törési szívósság változása a kender-tartalom függvényében a források alapján – I. típus [30]



10. ábra Törési szívósság változása a kender-tartalom függvényében a források alapján – II. típus [30]

1.4.4 DMA vizsgálatok

A DMA (dinamikus mechanikai analízis) egy olyan eszköz, amelynek segítségével az anyagok, például hőre lágyuló műanyagok, hőre keményedő műanyagok vagy elasztomerek mechanikai és viszkoelasztikus jellemzői mérhetők. [31] A műszaki műanyagok tulajdonságait a dinamikus mechanikai analízise során, a szakirodalom, a teljesen rugalmas, és a folyékony állapot keverékeként határozza meg. [32]



11. ábra Dual Cantilever befogó sematikus ábrája

A DMA vizsgálatok általában a számomra legfontosabb tartományban az anyag üveges állapotában történnek, ahol fokozatosan emeljük a hőmérsékletet és folytatjuk a méréseket végünk egészen az anyag nagyrugalmas állapota végéig. Vagyis a vizsgálat során a mintára ható deformációt és annak frekvenciáját konstans értéken tartjuk a vizsgálat időtartama alatt. Amikor az átmenet bekövetkezik a terhelés/feszültség modulusa változik, és ez jelentős mértékben befolyásolja a kifaradási tulajdonságait. Ezekből a mérési eredményekből és a minta geometriai adatiból (a készülékállandók ismeretében) a polimer mechanikai jellemzői számíthatók. [31][33][34]

1.5 Szakirodalmi összefoglaló

Szakirodalmi áttekintésem során a politejsavat, a természetes szálakat, valamint a belőlük létrehozott biokompozitokat jártam körül részletesebben.

A kender, mint töltőanyag polimerekben történő felhasználásának legszámottevőbb előnyei a gazdasági és környezeti területeken mutatkoznak.

A mezőgazdasági hulladék újrahasznosításával csökkenthető lenne az ebből készülő kompozit előállításának költsége, valamint a kender hulladék kezelése egy költséghatékonyabb megoldás lenne.

Ha a kompozit egyéb más hasznos tulajdonságokkal nem is rendelkezne, már abban az esetben is elképzelhető lenne a jövőbeli felhasználása ezen előnyöknek köszönhetően.

Ahogy azonban az áttekintés során is egyértelművé vált, a politejsav tulajdonságai több szempontból is javulhatnak a töltőanyag hozzáadásával, tehát a Kender-PLA kompozit rendszernek a felhasználása nem csak a költségcsökkentés és környezetvédelem szempontból válhat elképzelhetővé.

Emellett viszont szükségesek még további kutatások, hogy megbízhatóan elő tudjunk állítani előnyös tulajdonságú kender kompozitokat, melyek segítségével költséghatékony, környezetbarát és széles körben is hasznosítható töltőanyaggá válhat a kender, amely nagy szerepet játszhatna a különböző polimerek tulajdonságainak javításában.

A kender ezek alapján egy különösen előnyös adalék lenne a politejsav mátrix számára. Mivel PLA leginkább környezetbarát mivolta, valamint a könnyű felhasználhatósága miatt terjed folyamatosan, ezért fontos lenne, hogy ezen előnyös tulajdonságait a különböző töltőanyagok hozzáadása után is meg tudja őrizni. A kender adalékolása ezt lehetővé is teszi, mivel biológiai eredetű és fenntartható forrású anyag, mely ezek mellett komposztálható, továbbá elbomlása során ártalmatlan anyagok keletkeznek.

Ugyanakkor vannak olyan területek, ahol a politejsav felhasználása nem kivitelezhető, például nagyobb terhelésnek kitett alkatrészek esetén. Ezen területek kiaknázása érdekében célszerű hőkezelné a kompozitot így jobb mechanikai tulajdonságokat kölcsönözve neki. Reményeink szerint ezáltal még több téren kínálhatna „zöld” alternatívát a hagyományos, kőolajalapú műanyagokkal szemben.

2. KENDER-PLA BIOKOMPOZIT GYÁRTÁSI FOLYAMATA:

Korábbi munkám során már részletesen leírtam a kender-PLA keverékből készült filamentek gyártásának folyamatát, így jelen dolgozatom ezen folyamatok rövid összefoglalását tartalmazza csak a könnyebb átláthatóság érdekében.

2.1 Szítási folyamatok

A dolgozatom alapjait képző anyagok a mezőgazdasági kender őrlemény és PLA volt. A beimportált kender mennyisége összesen 40 kilogramm volt, amely a szítást megelőzően egy elő őrlésen esett át. Ezt követően az ömlesztett kender őrleményt frakciókra kellett bontani. Az őrleményt ezután a kenderszálak méretei alapján 7 különböző frakcióba soroltam be, ahogy az 3. táblázatban is látható.

3. táblázat A kenderrost őrlemény százalékos szemcseeloszlása

Tartomány (μm)	<75	75 - 125	125 - 250	250 - 500	500 - 710	710 – 1000	>1000
Eloszlás (%)	4,5 ($\pm 0,4$)	8,1 ($\pm 0,3$)	27,2 ($\pm 1,2$)	38,7 ($\pm 4,3$)	11,9 ($\pm 1,2$)	2,3 ($\pm 0,4$)	7,2 ($\pm 3,4$)

Megfigyelhető, hogy a rost szálak mennyisége a 125 – 710 μm méretintervallumban a leggyakoribb. Az 1 mm feletti tartományban nem csak kenderrost szálak tartoztak, hanem különböző szennyező anyagok is.

A szítást körülbelül 6 hét alatt végeztem el.

Heti 4-5 napban dolgoztam rajta, összességében ez átlagosan heti 25 óra szítást eredményezett.



12. ábra Kender ömledék frakcionált állapotban

A szitálás során 40 kilogramm kender őrlemény került feldolgozásra. A felhasznált végtermékeket három csoportba soroltam: $<100\ \mu\text{m}$, $100 - 200\ \mu\text{m}$ és $200 - 300\ \mu\text{m}$ frakciókba. A célom az volt, hogy az egyes csoportokban keletkező anyag mennyisége elérje a hét kilogrammot, ezt sikerült teljesíteni. Az egyes frakciókban keletkezett anyag tömege:

- $<100\ \mu\text{m}$ alatt 8,5 kg mennyiség keletkezett
- $100 - 200\ \mu\text{m}$ közötti szemcseméretben 9,5 kg szitálódott le
- $200 - 300\ \mu\text{m}$ közötti frakcióban 7,1 kg szitált anyagot állítottam elő



13. ábra Alkalmazott szitálási folyamat

A számomra hasznos szitált anyagmennyiség összesen 25,1 kg lett. A fennmaradó anyagmennyiség hulladéknak tekinthető. Ez a $>300\ \mu\text{m}$ -tól nagyobb szemcseméretű anyagot, illetve a szitálás során keletkezett technológiai hulladékot jelenti.

A leszítált anyagmennyiség a továbbiakban felhasználásra került. A frakciók összes termékét elszállítottam a gyártáshoz szükséges berendezéseket biztosító partnerhez. A cég a folyamat elvégzése után a kompaundált anyagot és az extruderen átjártott tiszta PLA granulátumokat szolgáltatatta vissza a számomra.

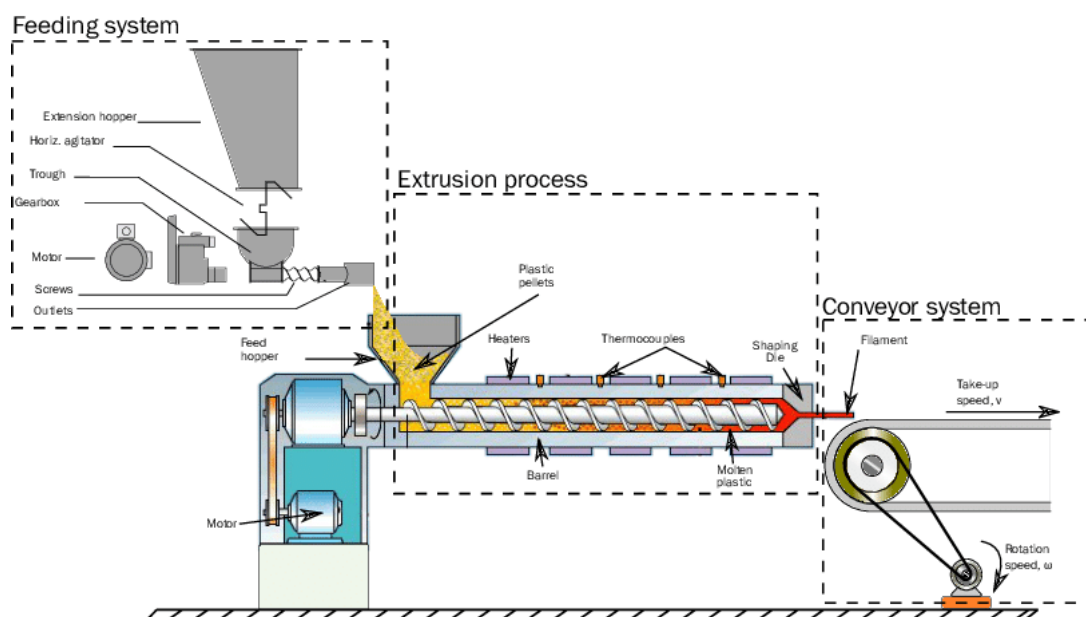
2.2 Kompaundálás

A kompaundálást az Inno-Comp Kft. végezte a számomra a Tiszaújvárosi telephelyén.

A folyamat során különböző anyagi fázisokat keverünk műanyag mátrixba képlékeny alakítás segítségével, amellyel egy homogén, többfázisú alapanyagot hozunk létre. Ennek folyamata során a nyers műanyag granulátumot különféle adalékanyagokkal (például lágyító szerekkel) testre szabják a szín-, tulajdonság- és teljesítmény követelmények elérése érdekében.

A gyártás során PLA-t használtam fel mátrixanyagként, melynek mennyisége 190 kg volt és eredetileg az Egyesült Államok Nebraska államának Blair településéről származott. A PLA-t a gyártás megkezdése előtt szárításnak vetették alá, ez nagyjából kétszer 4 órát vett igénybe.

A gyártás egy változó geometriás ikercsigás extruderrel valósult meg - amit a 14. ábra szemléltet - ez jobb keverési hatásfokkal rendelkezik, szemben az egycsigás extruderrel, ezzel biztosítva a megfelelő homogenizáció mértékét. A folyamatos üzemmódnak köszönhetően a berendezés gyorsan és nagy mennyiségben volt képes a kompaund előállítására.



14. ábra Kompaundáló extruder sematikus ábrája

A kompaundáló gép a kender gravitációs módszerrel adagolja egy garaton keresztül. Az adagolt mennyiséget egy kis extuder szabályozza. A kétcsigás extruder szegmensekből áll. Egy – egy szegmensen belül különböző hőmérséklet figyelhető meg és eltérő geometriával rendelkeznek a csiga szakaszok. Az eljárás során egy vékony szál készül, amit egy vízzel teli kádon vezetnek át, melyet végül a daraboló berendezés granulátummá aprít fel. A berendezés egy óra alatt 20 kilogramm granulátum előállítására volt képes.



15. ábra Kender őrlemény garatba adagolása (bal oldalt) és a kész granulátum (jobb oldalt)

Korábbi kender-PLA kompaundok gyártásánál jellemzően az adagoló garat falára feltapadt a kender őrlemény, amely duguláshoz vezetett. Ezáltal a töltöttségben hibák, hiányosságok keletkeztek.

Az alapanyag megfelelő előkészítésének, a többszörös szárításnak és szálhossz szerinti frakcionálásának eredményeképp a garat részénél nem jelentkeztek feltapadások, eldugulások, a fent említett probléma többé nem jelentkezett.

2.3 Filament gyártás

A filament elkészítését a Filamania Kft. végezte el a miskolci üzemükben.

Elsődleges céljaim szerint 20 m/m %-os kender tartalmú PLA kompozit szálat szerettem volna előállítani. Ennek ellenére a problémák léptek fel a magas töltöttségű filament gyártás során. Már a 13,3 % tömegszázalékos értéknél a gyártó berendezésben dugulás keletkezett az extruder fejben, amelynek következtében az anyag fennakadt. Ezáltal eltömődés keletkezett a rendszerben, így a gépet ki kellett tisztítani és a gyártás sikertelen volt. A problémát a kender anyagból lakkszerű kiválás okozta, ennek hatására nem lehetett a gyártást folytatni. A keletkező lakkréteg feltehetően a kenderrostok által tartalmazott illóanyagok növelt hőmérsékletű átalakulásából, reakciójából keletkezett. A gyártás során fokozatosan próbálták csökkenteni a kender töltöttségi szintjét a gyártás sikerességének érdekében.



16. ábra A filament gyártáshoz használt extruder

Végül a 6,6 % tömegszázalék volt a legmagasabb töltöttségű filament tekercs, amelynél a gyártás sikeres volt. Megfigyelhető volt, minél kisebb százalékban tartalmazott kender az alapanyag, a gyárthatóság annál jobb mutatókkal rendelkezett.

A filamentek elkészítéséhez az Inno-Comp Kft. által gyártott kender-PLA biokompozit granulátum lett felhasználva. A szálhúzást megelőzően a kompaund granulátum szárítását a Filamánia Kft. végezte el, melyet 4 órán keresztül 45 °C - on végeztek. Megfigyeléseik alapján az 50 °C feletti szárítás folyamán a kenderes granulátum összeállt, ezzel szemben a tiszta PLA szárítása 80 – 85 °C -on történik.

Az extruderből kiáramló képlékeny, meleg szálát hűtővízzel teli medencén húzzák át ezzel nyerve el a végső formáját. A folyamat végén folyamatosan vizsgálták a húzott szál átmérőjét.

A hűtőkádból kifutó szál még két feszítőgörgőn halad át, amelyet végül feltekercesznek. A filament gyártás során a legyártott szálakat a tekerceselést követően egy napig pihentették, ezzel beállítva a természetes nedvességtartalomtól adódó rugalmasságát.



17. ábra A filament húzás folyamata

Összehasonlítva egymással az elkészült filament tekerceseket nagyon szembetűnő volt az eltérő színük. A magasabb töltöttségű (6,6 %) filament sötétbarna, megközelítőleg fás szín jellemzi. Minél kevesebb tömegszázalékban tartalmaz kendert az adott alapanyag a színe annál inkább fakóbb. A 0,83% tömegszázalékos anyag már halvány világosbarna színt mutat. Megfigyelhető, hogy a kender eléggé színezi a felhasznált PLA granulátumunkat.

A szín mellett érzékelhető a kenderes filament különös szaga, amely jellegzetes esszenciát tartalmaz. Különleges, egyáltalán nem zavaró és emberre nem veszélyes illatot áraszt ki magából a kender-PLA kompozit.



18. ábra Elkészült kender-PLA filament tekercsek

Jelentős eltérések mutatkoznak a tekercsek rugalmasságát illetően. A tapasztalatok szerint minél kevesebb a kender töltöttsége az adott tekercsben, annál rugalmasabb az anyag.

A 6,6 %-os kender filament szál nagyon törékeny, akár kézzel is egy egyszerű mozdulattal eltörhető a szál. Ezzel szemben a 0,83% tömegszázalékos filament szál már képlékeny alakváltozást szenved ugyanakkora erőbehataásra, törés nélkül.

2.4 Próbatestek gyártása

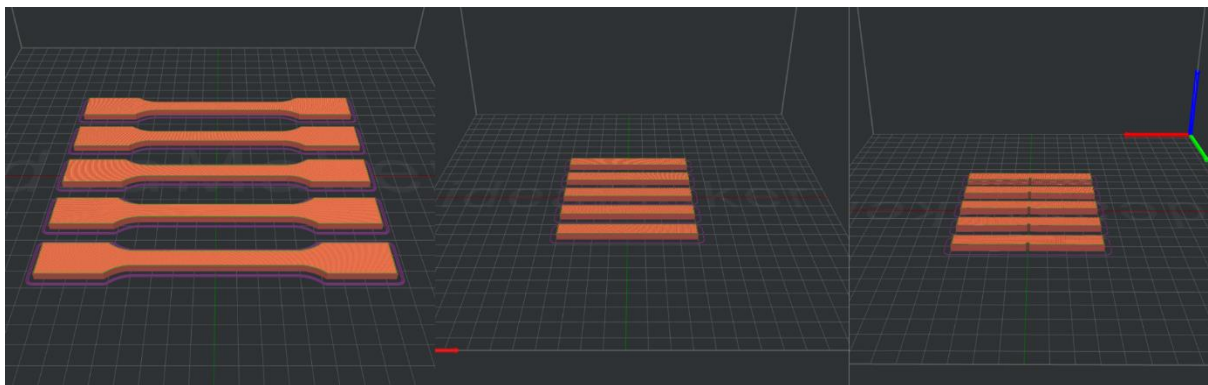
A nyomtatni kívánt modellt először egy szoftver segítségével rétegekre szükséges bontani. A fájlok előkészítéséhez az IdeaMakert, a Raise3D „slicer” vagyis szeletelő szoftverét használtam. A program segítségével a CAD programban megtervezett háromdimenziós modelleket STL fájlformátumban tudjuk beolvasni a szoftverben. A szeletelő programban testre tudjuk szabni a kívánt nyomtatásunkat széles körű beállításoknak köszönhetően.

A vizsgálataimhoz 4 különböző geometriával rendelkező próbatestet készítettem, ezen próbadarabokat 0,2 mm-es rétegvastagsággal, fekvő pozícióban nyomtattam, 210 °C-on, 60°C-ra fűtött nyomtató asztalon. A részletesebb nyomtatási beállítások a 8.4 *Nyomtatási beállítások* című mellékletben találhatóak meg.

A szoftver ezen paraméterek alapján generál egy „gcode” -ot, amit a 3D nyomtatók tudnak olvasni és ez alapján folytatják le a nyomtatási műveletet.

A fájlok felszeletelése után az említett kód közvetlenül a RaiseCloudba tölthető fel, ami a Raise3D saját platformja. Ezen felületen, nyomon követhetjük a nyomtatási folyamatot, illetve

módosíthatjuk is a beállításokat, mint például fűvókák vagy az asztal hőmérsékletét, valamint a nyomtatási sebességet.



19. ábra Néhány, a vizsgálathoz használt próbatest előnézeti képei az IdeaMaker szoftverben

3. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK

A következő fejezetben a dolgozatom során felhasznált anyagokat valamint az általam alkalmazott berendezéseket fogom részletesebben ismertetni.

3.1 Felhasznált alapanyagok

A munkám során különböző összetételű kenderrost erősítésű politejsav kompozitokat hoztam létre. Ehhez kétféle alapanyag került felhasználásra, kenderrost és PLA. A továbbiakban ezen anyagokat ismertetem.

3.1.1 Kenderrost

Kutatásom során nyugat-magyarországi kender farmgazdaságokból származó, a Vilhemp Kft. által értékesített vágott szálas kenderrost őrleményt használtam. A felhasznált ipari kenderrostot a hazai célú kendertermesztés melléktermékéből állítják elő. [35]

3.1.2 Politejsav

A gyártás során PLA-t használtam fel mátrixanyagként. A munkám során a NatureWorks LLC által előállított Ingeo™ 3D870 típusú PLA alapanyagot használtam fel. A 3D nyomtatott alkatrészek jobb hőállóságának és nagy ütésállóságának biztosítására kifejlesztett, az ABS-hez hasonló termikus és mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik, precíz nyomtatást tesz lehetővé, valamint jól tapad a nyomtatóasztalhoz, csökkenti vetemedés vagy görbülés esélyét.[36,37]

4. táblázat A 3D870 típusú PLA fizikai, mechanikai és termo-mechanikai tulajdonságai [36]

Ingeo™ 3D870	
Sűrűség [g/cm ³]	1,22
Húzószilárdság [MPa]	40
Ütőszilárdság (amorf) [KJ/m ²]	2,99
Ütőszilárdság (kristályos) [KJ/m ²]	4,37
Üvegesedési hőmérséklet [C°]	55-60

3.2 Felhasznált berendezések

3.2.1 3D nyomtatók

A kutatásom során elvégzett nyomtatási munkákat Raise3D cégcsoport által gyártott és forgalmazott Pro3, illetve Pro3 Plus berendezésekkel végeztem el. A Pro3 sorozatban helyett kaptak az alap PRO3-as illetve a PRO3 Plus típusjelzéssel ellátott nyomtatók, mindkét típus Dual extruderes rendszerrel működik, csak a munkatér méretében van eltérés a két berendezés között. A Pro3 esetében egy 300 x 300 x 300 mm-es munkatérrel beszélhetünk, ez kitűnően alkalmas kisebb próbatestek nyomtatására. Ebből a típusú nyomtatóból két egység állt a rendelkezésemre. A Pro3 Plus esetében már egy nagyobb nyomtató térrel bíró berendezés segítette a munkámat, ennek munkatere 300 x 300 x 600 mm-es. Ennek köszönhetően kétszer olyan magas munkadarabok előállítása is lehetséges. Ezen gépek nagy hatékonyságot és ipari gyártási lehetőséget biztosítanak, valamint a kisseriás sorozatgyártásban is használhatók. Anyagkompatibilitás szempontjából is nagy potenciállal rendelkeznek a gépek.

Képesek 300 °C-ig bármilyen filament nyomtatására, beleértve a PLA, ABS, PC, TPU, TPE, PETG, PP, PVA alapanyagokat is. [38,39]



20. ábra Raise3D PRO3 PLUS (bal oldalt) és PRO3 (jobb oldalt) nyomtatók

3.2.2 Szárítószekrény

A próbatetek hőkezelésének lebonyolításához egy Labor-Mix LP404 típusú vákuum szárítószekrényt használtam.

A szakirodalom alapján a 100 C°-os hőmérsékletet választottam a hőkezeléshez. A próbateteket 4 órán át hőkezelttem, majd a szárító szekrényben hagyva fokozatosan szobahőmérsékletre (25 °C) hűtöttem vissza.



21. ábra Labor-Mix LP404 típusú vákuum szárítószekrény

3.2.3 Analitikai mérleg

A vegyszerállósági vizsgálatok kivitelezéséhez, vagyis a próbatestek tömegének megméréshez egy Ohaus AV114CM Adventurer Pro típusú analitikai mérleget használtam. Ez az adott modell rendelkezik belső kalibrációval, illetve gyári első hitelesítéssel is, így biztosítva a mérések hitelességét. A mérleg paraméterei az 5. táblázatban találhatóak meg.

5. táblázat Ohaus AV114CM műszaki adatai [40]

Ohaus AV114CM Adventurer Pro	
Mérhető tömeg (min) [g]	0,001
Mérhető tömeg (max) [g]	110
Leolvashatóság [mg]	0,1
Munkakörnyezet hőmérséklete [C°]	10-30



22. ábra Ohaus AV114CM Adventurer Pro típusú analitikai mérleg

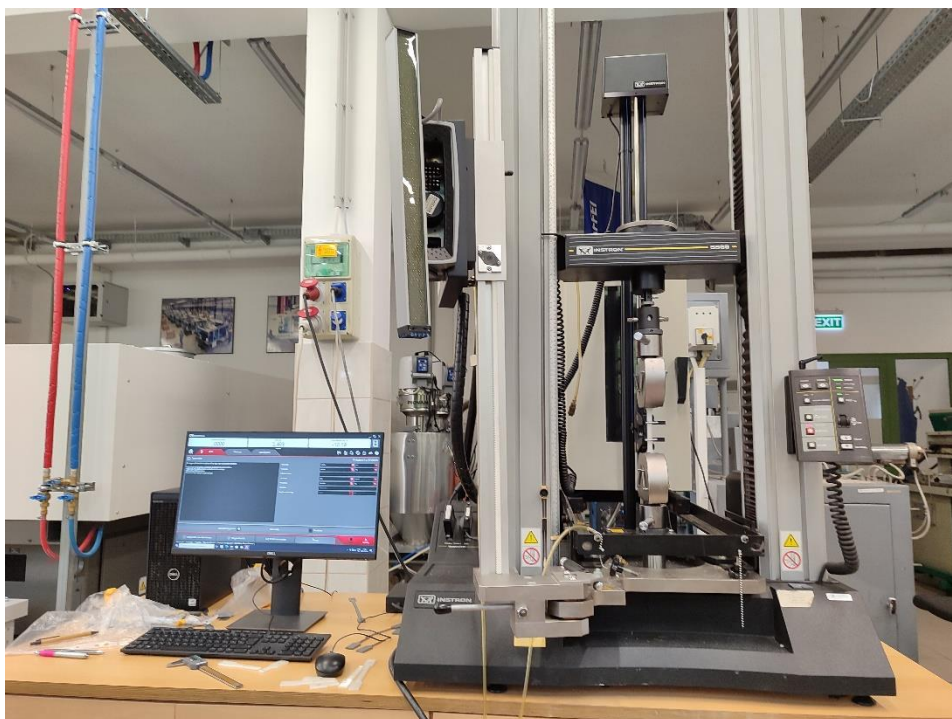
3.2.4 Szakítógép

A szakítóvizsgálat egy kvázi-statikusan, mechanikai vizsgálat, amelynek lebonyolítása során egytengelyű húzó igénybevétel mellett állandó sebességgel nyújtjuk a próbatest két végét, és közben detektáljuk a hosszváltozás függvényében fellépő húzóerőt.[41]

Ezen vizsgálatok kivitelezéséhez egy Instron® 5566 UTM szakító gépet használtam, melynek fontosabb jellemzői a 6 táblázatban találhatóak meg.

6. táblázat Instron® 5566 UTM műszaki adatai [41]

Instron® 5566 UTM	
Terhelhetőség [N]	2 - 10000
Húzósebesség [mm/perc]	0.05 - 500
Üzemeltetési hőmérséklet [C°]	-70 - 350



23. ábra Instron® 5566 UTM Univerzális szakítógépet

3.2.5 Charpy kalapács

Az ütévizsgálat egy dinamikus, mechanikai típusú vizsgálat, amely során szabványos geometriával rendelkező próbatesteket megfelelő körülmények között egy Charpy kalapáccsal centrálisan elütjük, közben pedig regisztráljuk az adott próbatest törésére fordított ütőmunkát.

A munkám során a törési szívósság megállapításához egy Instron® CEAST 9050 Motorized típusú ütőművet használtam. Az ehhez tartozó adatok 7. táblázatban találhatóak.

7. táblázat Instron CEAST 9050 Motorized műszaki adatai [42]

Instron® CEAST 9050 Motorized	
Kalapács Energia tartománya	0.5 – 50 [J]
Gép méretei	1035 x 510 x 1190 [mm]
Használt kalapács energiája	5 [J]



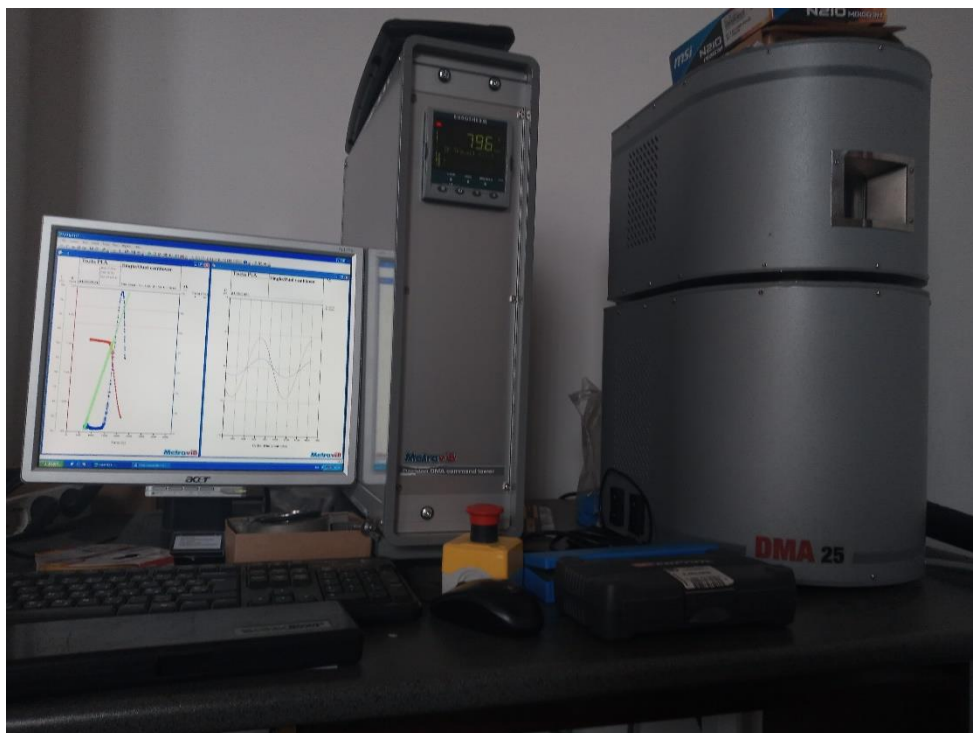
24. ábra Instron® CEAST 9050 Motorized Charpy ütőmű

3.2.6 DMA berendezés

Munkám során az üvegesedési hőmérséklet pontos megállapításához a Metravib DMA 25-ös mérőeszközt használtam. Ennek a főbb adatai a 8. táblázatban találhatóak. A méréshez Dual Cantilever típusú befogót és 4x10 mm keresztmetszetű, 80 mm hosszú 3D nyomtatott próbatesteket használtam.

8. táblázat Metravib DMA 25 műszaki adatai [43]

Metravib DMA 25	
Hőmérséklet tartomány	-150°C-tól 500°C-ig
Frekvencia tartomány	0.00001 Hz-től 200 Hz-ig
Kifejthető erőhatás	0.001 N-től +/- 25 N-ig
Maximális elmozdulás	-1µm-től 3mm-ig

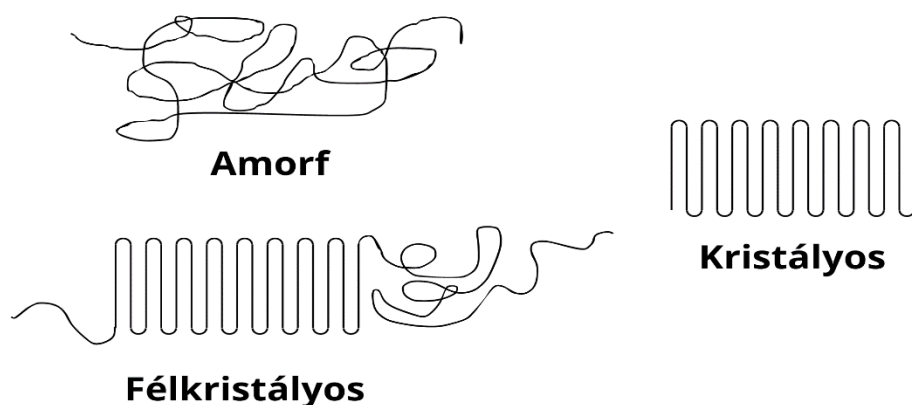


25. ábra Metravib DMA 25

4. KÍSÉRLETI RÉSZ ÉS EREDMÉNYEK BEMUTATÁSA

4.1 Hőkezelési kísérlet megtervezése és kivitelezése

A PLA az egyik legelterjedtebb filament, amelyet a 3D nyomtatás során használnak. Nyomtatás során a berendezés a félig olvadt szálakat rétegről rétegre nyomtatja a tárgyasztalra, és így megalkotva a kívánt alkatrészeket. A 3D nyomtatással készült darabok általában alacsonyabb mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a hagyományos gyártási eljárásokkal készült alkatrészek, például fröccsöntés esetén.



26. ábra A polimerláncok igazodásának sematikus ábrája

A viszonylag gyenge mechanikai tulajdonságok elsődleges oka a rétegek közötti gyenge kölcsönhatások valamint a 3D nyomtatás során a szálak közötti hőmérsékletkülönbség miatt fellépő maradó hőfeszültségek és a polimer mátrix kristályossága. Ez számos hőre lágyuló polimerben előfordul. A kristályosság jelensége során a polimerláncon belüli szegmensek strukturált módon kapcsolódnak egymáshoz vagy a szomszédos polimerláncok részeihez. Ezt sematikusán a 26. ábra szemlélteti. A nagyobb mértékben kristályosodott polimerek mechanikai tulajdonságai, például a szilárdság és ütésállóság is magasabb értékeket tudnak így produkálni. A kristályos szerkezet a polimerek hőstabilitását is képes növelni a polimerláncok közötti másodlagos kötések orientációja miatt, amely a kristályos tartományban történik. Ez ahhoz vezet, hogy a polimer nagyobb mennyiségű energiabefektetést igényel a polimer szerkezetében lévő keresztkötések felbontásához.[44]

Ez a hatás azonban csak úgy érhető el, ha a polimert az olvadási hőmérséklete felé melegítjük, majd azonos hőmérsékleten tartjuk és fokozatosan visszahűtjük. A kristályos szerkezet csak ebben az esetben képes megfelelően kialakulni. Minél gyorsabban hűl a polimer annál kisebb lesz a kristályosodás mértéke is. [45]

Ennek érdekében két lényeges paramétert szükséges meghatározni az egyik ilyen paraméter a hőkezelés időtartama. A N. Jayanth, K. Jaswanthraj, S. Sandeep, N. Harish Mallaya [46] által készített kutatás során, több hőmérsékleten is végeztek kísérletet hagyományos PLA hőkezelésével. Az eredményeik alapján a 4 órán át tartó hőkezelés hozta a legjobb eredményeket, így én is ennek alkalmazása mellett döntöttem.

A hőkezelés időtartama mellett a másik befolyásoló tényező a politejsav kristályosodási hőmérséklete, mivel a lágyítási hőmérsékletet egy bizonyos ideig e hőmérséklet körül kell tartani. A szakirodalom ezt a hőmérséklet a PLA esetében 90 °C-110 °C körülnek írja le.[47] Ez alapján a hőkezeléshez használt hőmérsékletet 100 °C-ra lőttem be.

A dolgozatom során a tiszta PLA mellett 9 különböző szemcsemérettel és töltöttséggel rendelkező kender-PLA kompozit hőkezelésével foglalkoztam. A hőkezelés paramétereit tekintve, 100 °C-on történt 4 órán keresztül, majd az elkészült próbatesteket egyenletes sebességgel, szobahőmérsékletre hűtöttem vissza. A vizsgálatokhoz használt kompozitok összetételét a 9. táblázat mutatja be.

9. táblázat A felhasznált kompozitok típusai

100 µm szemcseátmérőjű 1,68 % tömegszázalékos kender-PLA biokompozit filament
200 µm szemcseátmérőjű 1,68 % tömegszázalékos kender-PLA biokompozit filament
300 µm szemcseátmérőjű 0,83 % tömegszázalékos kender-PLA biokompozit filament
100 µm szemcseátmérőjű 3,3 % tömegszázalékos kender-PLA biokompozit filament
200 µm szemcseátmérőjű 3,3 % tömegszázalékos kender-PLA biokompozit filament
300 µm szemcseátmérőjű 3,3 % tömegszázalékos kender-PLA biokompozit filament
100 µm szemcseátmérőjű 6,6 % tömegszázalékos kender-PLA biokompozit filament
200 µm szemcseátmérőjű 6,6 % tömegszázalékos kender-PLA biokompozit filament
300 µm szemcseátmérőjű 6,6 % tömegszázalékos kender-PLA biokompozit filament

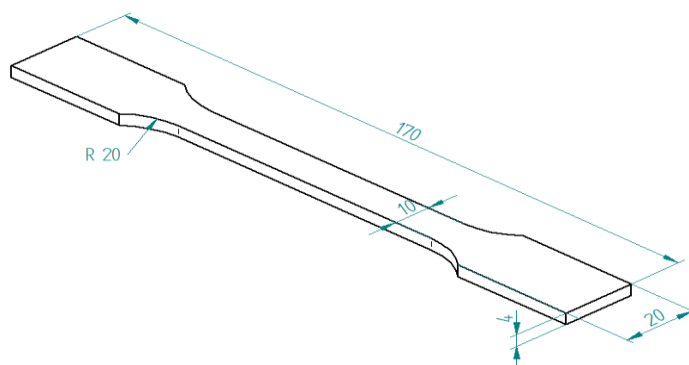
Elsődleges feladatomban volt, hogy az általam készített próbatesteket hőkezelésnek vessen alá. Ennek folyamata a 27. ábra látható.

A célom ezzel az volt, hogy a műanyagot olyan mértékben melegítsem, hogy a molekulák képesek legyenek átrendeződni, ezáltal a szerkezetük szilárdabbá, stabilabbá váljon. Mindemellett az additív gyártástechnológiával létrehozott alkatrészek hőkezelése jelentősen csökkentheti a nyomtatás során kialakuló belső feszültségeket, ami erősebb kötést eredményez a kinyomtatott rétegek között.



27. ábra 3D nyomtatott próbatestek hőkezelés előtt, közben és után (balról jobbra)

4.2 Szakító vizsgálatok



28. ábra Szakító próbatest dimenziói

A szakító próbatestek elemzése során mért adatok átlagos értékét táblázatba rendeztem. A mérések során meghatározott értékek segítségével készítettem erő – elmozdulás diagrammokat a pontosabb összehasonlítás érdekében. Az egyes anyag típusokat külön ábrázoltam, illetve a hőkezelésnek alávetett darabokat is külön diagrammra vittem fel.

A mért eredmények egy részével -a hőkezeletlen minták értékével- már egy korábban elvégzett mérésorozatról rendelkezem, így csak a kezelt minták vizsgálatát kellett a közelmúltban végeznem és összehasonlítani a már meglévő eredményekkel.

A könnyebb összehasonlíthatóság érdekében készítettem egy összehasonlító táblázatot. Ez tartalmazza a különböző szemcseméretű és töltöttségű kompozitok, valamint a tiszta PLA átlagos szakító szilárdságának eredményeit, hőkezelés előtti és utáni állapotban. Ezen értékek a 10. táblázatban találhatóak.

10. táblázat Szakító szilárdság értékei hőkezelés előtt és után

Szakító szilárdság	Tiszta PLA	100_1,68	100_3,3	100_6,6	200_1,68	200_3,3	200_6,6	300_0,83	300_3,3	300_6,6
Hőkezelés előtt	46,02	44,80	34,59	22,25	42,78	38,80	29,73	41,66	33,74	20,12
Hőkezelés után	44,70	40,12	37,53	25,02	42,25	38,13	29,16	39,63	35,71	22,52

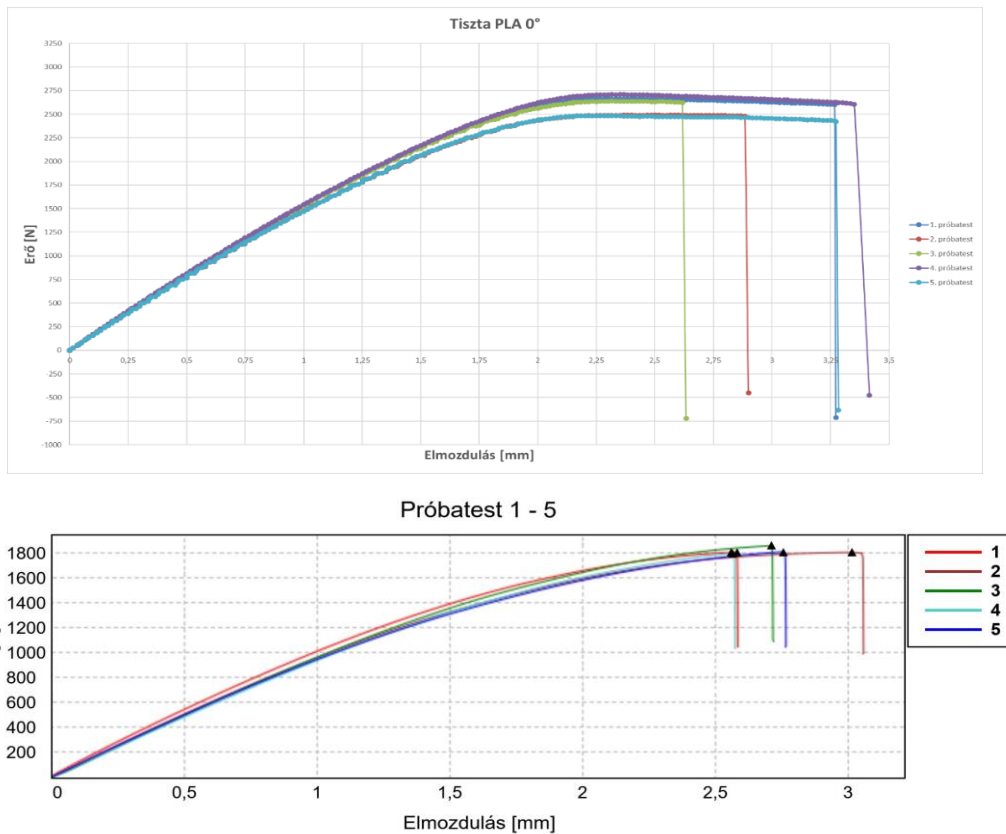
A szakirodalmi áttekintésben bemutatott szilárdsági értékekhez képest a mérési eredményeim jelentős eltérést mutatnak. Az én esetemben a töltőanyag tartalom növelésével csökkent a szakító szilárdság, az ismertetett szakirodalmakban viszont a szilárdság fokozatosan növekedett a száltartalom növelésével [26, 27].

Ugyanakkor megfigyelhető, hogy a bemutatott cikkekben a kiindulási PLA-k értékei jóval magasabbak voltak, mint az én esetemben. Ez a különbség a különböző forrásokból származó alapanyagokra vezethető vissza.

11. táblázat A tiszta PLA hőkezelés előtti és utáni szilárdságtani értékeinek összehasonlítás

Tiszta PLA					
Hőkezelés előtt			Hőkezelés után		
Próbatest száma	Rm (Mpa)	E (Gpa)	Próbatest száma	Rm (Mpa)	E (Gpa)
1	47,85	2,848	1	44,27	2,179
2	43,26	2,746	2	44,91	2,187
3	47,27	2,909	3	45,67	1,996
4	48,75	2,960	4	44,20	1,682
5	42,98	2,877	5	44,44	7,146
Átlag:	46,02	2,868	Átlag:	44,70	3,038

Elmondható, hogy az etalonnak számító tiszta PLA esetén a hőkezelés nem eredményezett a szakító szilárdsági értékekben növekedést, sőt minimálisan gyengébb teljesítményt nyújtott, mint az eredeti, hőkezeletlen minta. A hőkezelés előtti és utáni szilárdsági értékeket a 11. táblázat szemlélteti.



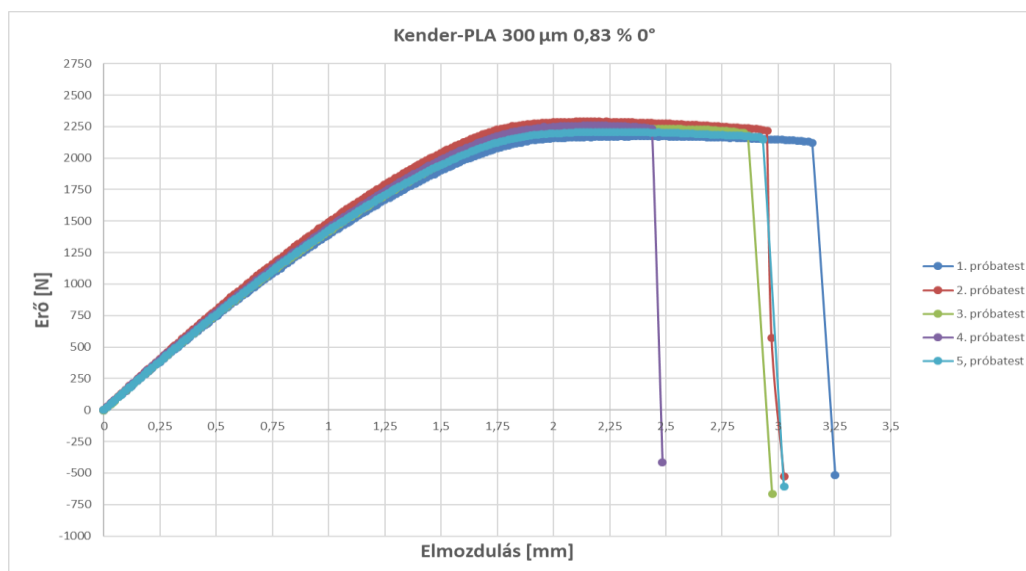
29. ábra Tiszta PLA Erő-Elmozdulás diagramjai (alul hőkezelés-után, felül-hőkezelés előtt)

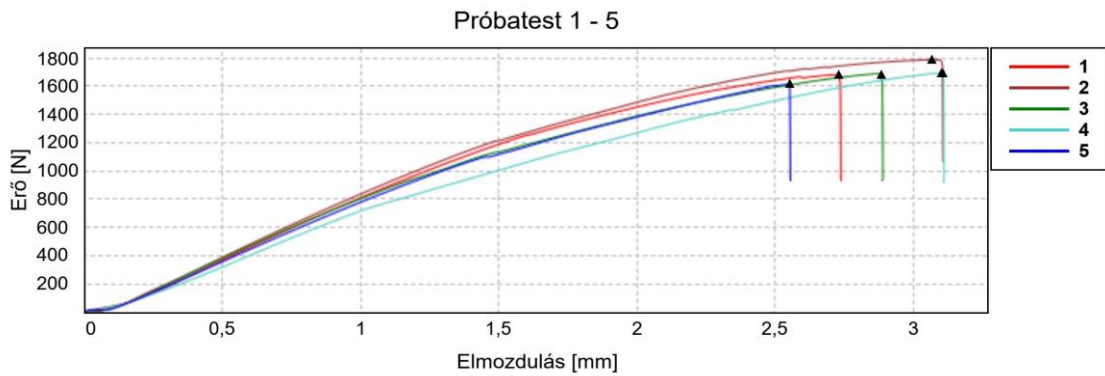
A tiszta PLA-hoz hasonlatosan a kevés kender – 0,83 m/m % és 1,68 m/m % -tartalmazó minták nagyon hasonló eredményeket hoztak. A hőkezelésen átesett darabok szilárdsági értékei minimálisan, de alacsonyabbak voltak, mint a hőkezeletlen minták esetén. Ez a jelenség szállhossztól függetlenül érintette az alacsony tömegszázalékban kender tartalmazó kompozitokat. Ennek prezentálása érdekében a 300 μ m szemcseméretű 0,83 m/m % tömegszázalékos anyagot hozom fel példának, amelynek értékei a 12. táblázatban szerepelnek.

12. táblázat 300 μ m szemcseátmérőjű, 0,83 m/m%-as kender-PLA hőkezelés előtti és utáni szilárdságtani értékeinek összehasonlítása

300_0,83

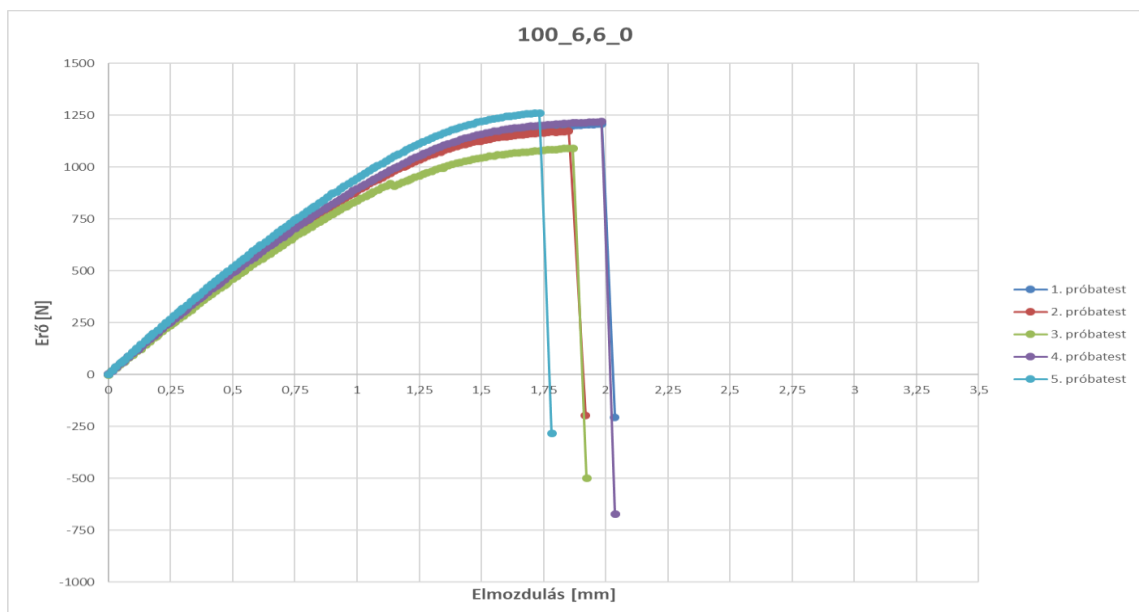
Hőkezelés előtt			Hőkezelés után		
Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)	Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)
1	40,79	2,846	1	39,60	5,000
2	42,68	2,573	2	41,59	7,637
3	41,94	2,924	3	39,30	3,112
4	42,07	3,101	4	40,08	2,964
5	40,83	2,684	5	37,61	2,452
Átlag:	41,66	2,826	Átlag:	39,63	4,233

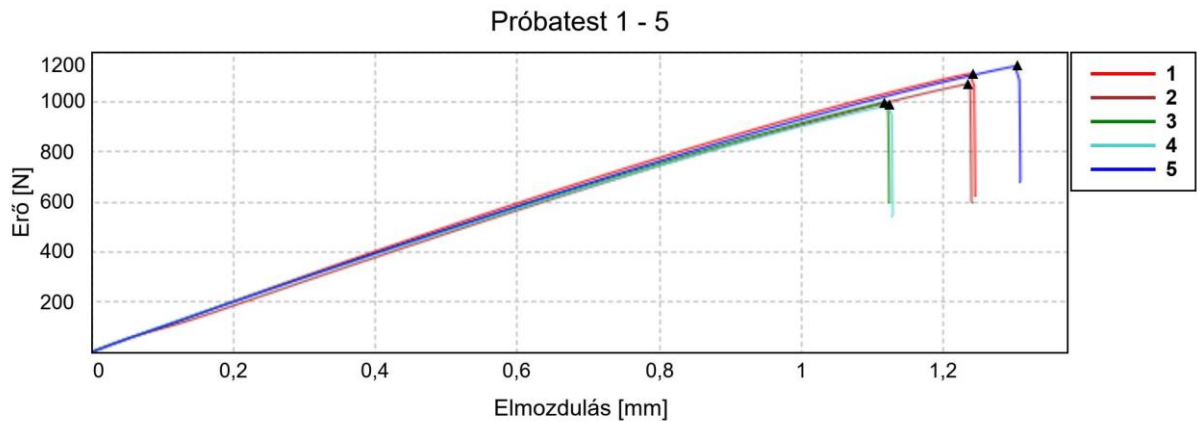




30. ábra 300 μm szemcseátmérőjű, 0,83 m/m%-as kender-PLA Erő-Elmozdulás diagrammjai (alul hőkezelés-után, felül-hőkezelés előtt)

A nagyobb -3,3 m/m % és 6,6 m/m %- töltőanyagtartalommal rendelkező minták esetén teljesen más eredményt kapunk, mint a kevesebb kendert tartalmazó darabok vizsgálata során. A hőkezelés hatására a minták szakítószilárdsága minden esetben közel azonos értéket vagy magasabbat produkált. A 100 μm és 300 μm -es minták szakító szilárdsága szignifikánsan nőtt, még a 200 μm átmérőjű szemcsékkel töltött kompozitok esetén a szilárdsági értékek között nagyon kicsi eltérés figyelhető meg. Ezek alapján a tendencia jelen helyzetben nem független a szálak méretétől, így e jelenség prezentálásához a 100 μm szemcseátmérőjű, 6,6 m/m%-os töltöttségű próbatest vizsgálati eredményeit használom, ugyanis ezen anyag szilárdsági értékeinél figyelhető meg legszembetűnőbben a hőkezelés előtti és utáni szilárdsági értékek pozitív irányú változása. Az alábbi minta szilárdság értékei a 13. táblázatban találhatóak meg.





31. ábra 100 µm szemcseátmérőjű, 6,6 m/m%-as kender-PLA Erő-Elmozdulás diagrammjai (alul hőkezelés-után, felül-hőkezelés előtt)

13. táblázat 100 µm szemcseátmérőjű, 6,6 m/m%-as kender-PLA hőkezelés előtti és utáni szilárdságtani értékeinek összehasonlítása

100_6,6

Hőkezelés előtt			Hőkezelés után		
Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)	Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)
1	22,64	1,88	1	26,23	3,762
2	21,83	1,757	2	24,93	1,559
3	20,35	1,709	3	23,49	2,473
4	22,92	1,875	4	23,29	4,344
5	23,5	2,058	5	27,14	3,669
Átlag:	22,25	1,856	Átlag:	25,02	3,161

Általánosságban elmondható, hogy az őrölt kenderrel való töltöttség növelése minden esetben csökkentette a szakítószilárdsági értéket, és a Young modulust is.

A hőkezeletlen kender – PLA kompozit próbatestek esetén a szemcseméret a szakítószilárdságra és a Young modulusra is maximális értéket mutat a 200 µm átlagszemcseméret esetén, 3,3%-as töltöttség felett. Kisebb töltöttségnél már a szilárdsági értékek szemcsemérettel való fordított arányossága jelentkezik. Ez a tendencia figyelhető meg a hőkezelt daraboknál is, bár azok általánosságban nagyobb szilárdsági mutatókkal rendelkeznek. A 14. táblázatban látható a hőkezelés hatására elért szakító szilárdság béli változások összesítése százalékos arányban.

14. táblázat Szakítószilárdság változása százalékos értékben hőkezelés után

Százalékos változás [%]	Tiszta PLA	100_1,68	100_3,3	100_6,6	200_1,68	200_3,3	200_6,6	300_0,83	300_3,3	300_6,6
Szakító szilárdság változása	-2,88	-10,45	8,49	12,45	-1,22	-1,72	-1,91	-4,87	5,85	11,92

Mint feljebb említettem a kisebb tömegszázalékban kender tartalmazó minták szakító szilárdsága negatív irányba változott a hőkezelés után, ez leginkább a 100 µm szemcseátmérőjű 1,68 m/m %-os anyagot érintette, ami esetében 10 %-al lett kisebb a szakító szilárdságának értéke a hőkezeletlen párjához képest.

A legnagyobb szilárdságbeli növekedést a 100 µm illetve 300 µm szemcseátmérőjű 6,6 m/m %-os próbatestek produkálták, amik megközelítőleg 12%-os javulást értek el a kezeltlen állapotukhoz képest.

Megállapítható, hogy akár a hőkezeletlen akár a hőkezelt darabok gyártását kívánjuk hasznosítani, mindig a kívánt felhasználásnak megfelelően kell a fent említett tulajdonságok figyelembevételével kell kiválasztani a szükséges kender – PLA kompozitot. Az applikáció szempontjából 3 nagy csoportot tudtam megnevezni:

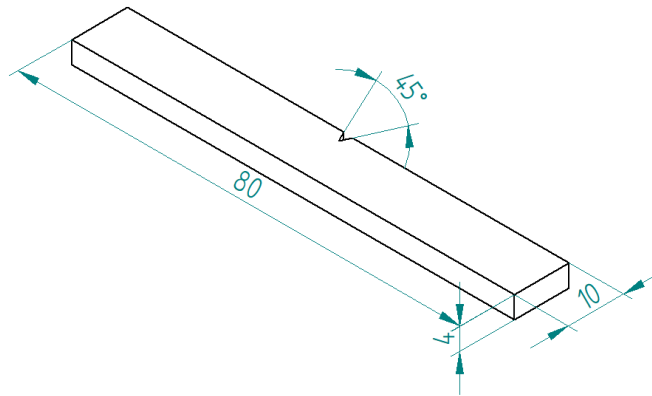
- Abban az esetben, ha szilárdsági tulajdonságok (szakítószilárdság és a Young modulus) megtartása a prioritás, akkor vagy a hőkezelést elhagyva, minimális szemcseméretre és töltöttségre kell törekedni vagy hőkezelés mellett 200 µm-es átlagos szemcseméretet és minimális töltöttséget kell alkalmazni.
- Az anyagár minimalizálásának szempontjából szükséges a töltöttség maximalizálása. Ekkor a legjobb szilárdsági tulajdonságok biztosításának érdekében, érdemes 300 µm átlagosszemcseméretű kenderőrleményt használni töltőanyagként.

A hőkezelés előtti minták vizsgálati eredményeiből készített diagramokat a 8.1.1

Diagrammok - hőkezelés előtt című melléklet, míg a hőkezelés utáni vizsgálat eredményeiből adódó diagrammokat a 8.1.2 Diagrammok - hőkezelés után című melléklet mutatja be.

A szakító vizsgálatok táblázatba foglalt értékeit pedig a 8.1.3 Összehasonlító táblázatok című melléklet tartalmazza.

4.3 Charpy féle ütővizsgálat



32. ábra Charpy próbatest dimenziói

A Charpy vizsgálatok során a 10 féle hőkezeletlen és 10 féle hőkezelt mintát vizsgáltam meg. Ezeknek a próbatesteknek a méretei 80 mm x 10 mm x 4 mm voltak egy 2 mm mélységű, 45°-os bemetszéssel. A kapcsolódó szakirodalmak alapján arra következtettem, hogy minél több töltőanyagot adunk hozzá a PLA alapmátrixhoz, annál jobban fog romlani az ütésállósága a próbatesteknek. A mérések végeztével ez a feltételezés beigazolódott. A hőkezeletlen minták esetén jól látszik, hogy minél több kendet tartalmaz a kompozit, annál kisebb a törési szívóssága. Ez a 15. táblázat segítségével követhető nyomon.

15. táblázat Törési szívósság összehasonlítása különböző szemcseméretű és töltöttségű anyag esetén

Törési szívósság [KJ/m ²]	Tiszta PLA	100_1,68	100_3,3	100_6,6	200_1,68	200_3,3	200_6,6	300_0,83	300_3,3	300_6,6
Hőkezelés előtt	3,10	2,90	3,25	2,45	3,11	2,54	2,03	2,90	2,84	2,40
Hőkezelés után	4,64	2,66	2,23	1,56	3,36	2,40	1,60	5,24	2,34	1,49

A hőkezelt minták esetén is megfigyelhető ez a tendencia, ugyanakkor az etalonnak számító tiszta PLA törési szívóssága nagymértékben javult a hőkezelés hatására. Ez feltehetően annak köszönhető, hogy a 3D nyomtatás technológiájából fakadóan a lefektetett rétegek nem tudnak teljes mértékben összeolvadni, köszönhetően annak, hogy a filament szálát éppen csak addig melegítik amíg ömledék állapotba kerül, valamint ventilátorokkal folyamatosan hűtik, hogy a rétegek minél hamarabb összetapadjanak. Ennek hatására viszont nem tudnak olyan tökéletesen egymáshoz tapadni ezek a rétegek, mint amikor hőkezelés során újra összeolvadnak, illetve kristályosodik az anyag.

A kender hozzáadagolásával szintén romlani kezdtek a hőkezelt minták értékei, kivéve a 300 µm szemcseátmérőjű, 0,83 m/m%-os töltöttségű próbatest esetén. Ennél a szemcseméretnél és összetételnél valamilyen okból kifolyólag a törési szívósság értéke magasabb volt, még a hőkezelt tiszta PLA-nál értékénél is. Ez azt mutatja, hogy 1%-nál kisebb kender töltöttséggel a törési szívósság javítható a tiszta PLA-hoz képest is. Ennek oka jelenleg nem ismert, így, bár jelen dolgozatom esetén már nem volt rá alkalmam, de mindenképpen szeretném megvizsgálni SEM segítségével a mintát, hogy kiderüljön milyen jelenség áll a háttérben.

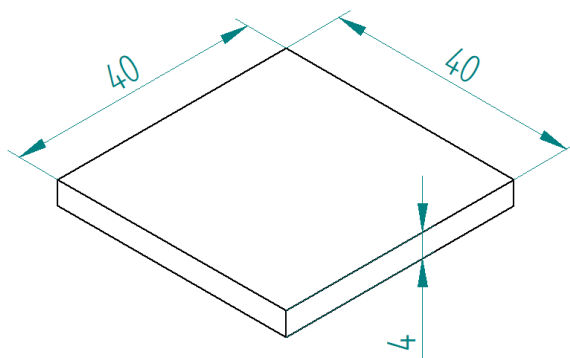
Az ütővizsgálat mérési eredményeiből készült összehasonlító diagrammok a 8.3.2 Összehasonlító diagrammok című mellékletben találhatóak.

4.4 Vegyszerállósági vizsgálatok

A polimerek viselkedése oldószerekben alapvetően eltérő más anyagokhoz képest, leginkább a makromolekuláris szerkezeteik miatt. Az oldószer molekuláknak be kell jutniuk a polimerláncok közé, mielőtt megkezdhetnék a tényleges oldási folyamatokat, ami egy időigényes folyamat, valamint tömeg- és térfogatonövekedéssel is jár. Ezt a folyamatot duzzadásnak nevezik.

Amennyiben a polimer oldhatatlannak bizonyul abban a vegyszerben, akkor a minimális duzzadáson kívül más lényeges változás nem következik, azonban ha oldhatónak bizonyul, akkor megfelelő mértékű duzzadás után megkezdődik a szolvatáció, vagyis az anyag feloldódása. Ennek mértékét nagyban meghatározza az oldószer és a vizsgált polimer polaritása és a kötéseiknek típusai. Minél hasonlóbbak ezek a tulajdonságok annál jobb lesz az oldhatóság is. Ezen tulajdonságok jellemzésére használatos az oldhatósági paraméter, amely a kohéziós energiasűrűségből származtatott mértékegység [48]. Bár a munkám során nem volt lehetőségem ezen a mérőszámok megállapítására, de jövőbeli terveim között szerepel ezek meghatározása, illetve a mintáim pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálata is hőkezelt és kezeletlen állapotukban is.

A kísérlet során különböző szemcseméretű és töltöttségű mintákat használtam. A tíz fajta anyagból két-két darabot (egy darab hőkezeletlent és egy darab hőkezeltet) helyeztem tisztítószerves vízbe, izopropil-alkoholba és SAE 10w40-es olajba.



33. ábra Vegyszerállósági vizsgálatkhoz használt próbatest dimenziói

A minták 40mm x 40mm x 4mm méretű próbatestek voltak, tömegüket analitikai mérlegen mértem le a vizsgálatok előtt. A vegyszerállósági vizsgálatokhoz felhasznált próbatestek közvetlenül az oldószerbe való behelyezésük előtt, a vizsgálat közben, majd a mérések befejeztével a láthatóak.

Ezt követően a mintákat elhelyeztem a tároló edényekben, majd egy héten keresztül több alkalommal mértem azok tömegét, míg be nem állt a tömegállandóság. A vizsgálatokat szobahőmérsékleten (25 °C) végeztem, 60% relatív páratartalom mellett, napfénytől távoli helyen. A próbadarabokat minden mérés előtt alaposan megtisztítottam, majd 5 perc szabad levegőn való szárítás után végeztem el a méréseket.



34. ábra Vegyszerállósági vizsgálatokhoz felhasznált próbatestek vizsgálat előtt, közben és után (balról jobbra)

Makroszkopikus szerkezetüket tekintve számottevő változás nem következett be, ez általánosan igaz mind a három oldószerben tárolt minták esetében.

4.4.1 Vízben történő vizsgálat

A tiszta PLA hőkezelés előtt a mosószeres vízben 6%-os tömegnövekedést ért el, ez feltételezhetően a 3D nyomtatás miatt alakult így ki, ugyanis a nyomtatás során a rétegek közt apró lyukak maradnak, amikbe a víz bejutva látványos tömegnövekedést idéz elő, annak ellenére is, hogy a PLA Hildebrandt-féle oldhatósági paramétere 20 és 20,7 MPa^{1/2} míg a vízé nagyjából 48 MPa^{1/2}. [49]. Hőkezelt minták esetén a duzzadás mértéke csak 3%-al volt nagyobb a kiindulási tömeghez képest.

A kenderrel töltött próbatestek esetén megfigyelhető, hogy egyes daraboknál nagymértékben emelkedett az anyag vízfelvevő képessége, a legnagyobb kiugrást a 300 µm szemcseátmérőjű, 3,3 m/m%-s töltöttségű próbatest produkálta, ahol 11,4%-al nőtt a darab tömege a kiindulásihoz képest. Ez egy várható eredmény volt annak fényében, hogy a kender szemcsék a vízhez hasonlóan erősen poláros, hidrofil jellegűek. Emiatt feltételezhető, hogy a nagyobb kémiai hasonlóság miatt az adalékolását követően nő a polimermátrix vízben való duzzadásának mértéke. Másrészt a nyomtatás során a kender szemcsés mivolta miatt megjelenhetnek kisebb-nagyobb rések a fázisok illeszkedésénél. Ezen esetek mind megkönnyíthetik a víz fizikai bejutását az anyagba, így növelve a duzzadás mértékét.

Azonban voltak olyan töltöttségű minták is, amelyek ezen tulajdonságoknak éppen az ellenkezőjét mutatták. A 200 µm szemcseátmérőjű, 1,68 m/m%-os töltöttségű anyag esetén a vízfelvétel csak 2,2 %-os értéket ért el.

A hőkezelt, kenderrel erősített próbatestek hasonló módon viselkednek, mint ahogy az a tiszta, hőkezelt PLA esetén megfigyelhető volt. Ezek a darabok lényegesen kisebb mértékben szenvedtek el tömegnövekedést a hőkezeletlen párjaikhoz képest. Ugyanakkor a 300 µm szemcseátmérőjű, 6,6 m/m%-os kender a hőkezelés után bár nem sokkal, de több vizet vett fel a vizsgálat végén, mint hőkezeletlen állapotban.

Kijelenthető, hogy a szemcseméret vagy a töltöttség függvényében egyértelmű trend nem jelent meg a vizsgálat során. A 16. táblázatban részletesen megtalálható a vízben történő vizsgálat során fellépő duzzadás százalékos eltérése az alap tömeghez képest, különböző szemcseméretű és töltöttségű anyagok esetén, valamint hőkezelés előtt és után.

16. táblázat Vegyszerállósági vizsgálat során fellépő duzzadás értékei- vízben

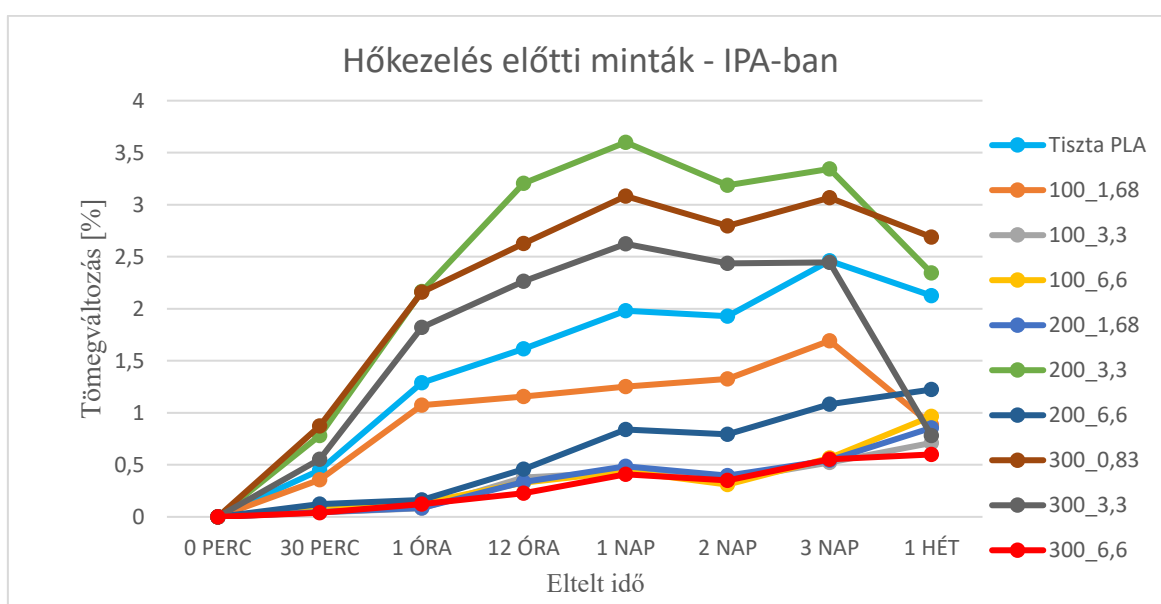
Víz	Tiszta PLA	100_1,68	100_3,3	100_6,6	200_1,68	200_3,3	200_6,6	300_0,83	300_3,3	300_6,6
Hőkezelés előtt	6,2139	6,2399	2,7859	5,0616	2,2168	11,2337	5,1845	7,5572	11,4058	3,6853
Hőkezelés után	2,9665	4,4854	1,6561	3,3223	2,3675	9,5570	4,7927	6,8433	8,9432	4,1278

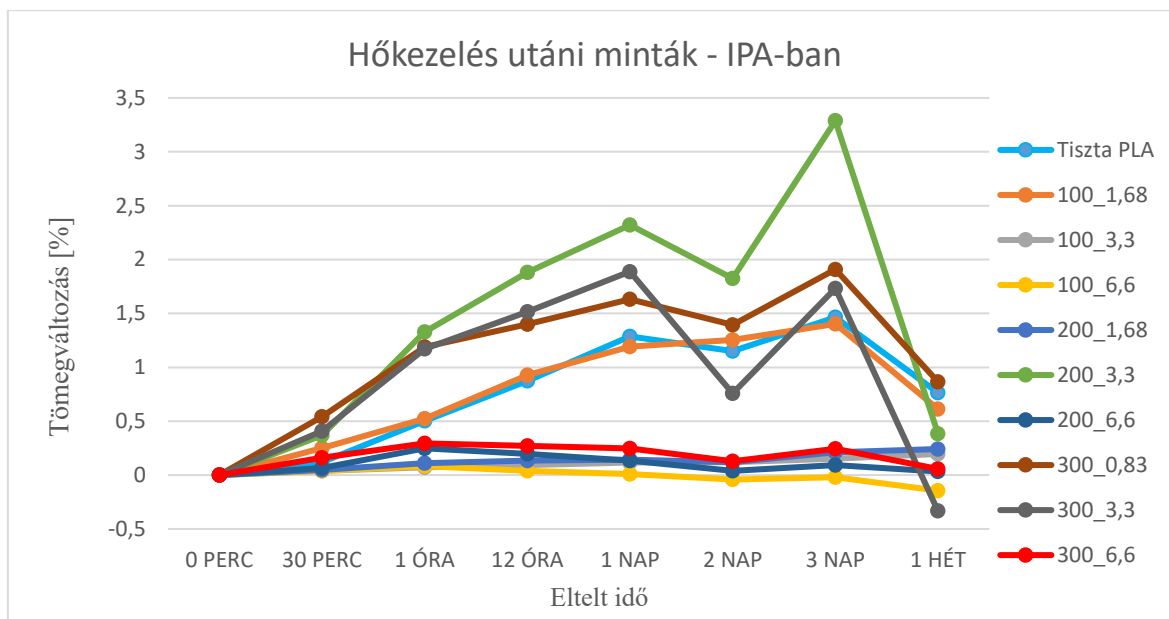
4.4.2 IPA-ban történő vizsgálat

A tiszta, hőkezeletlen PLA izopropil-alkoholban való duzzadásának mértéke viszonylag alacsony volt vízhez viszonyítva, alig átlag 2,1 %. A kender kompozitok esetében ez az érték még kisebb lett, például a 300 µm szemcseátmérőjű, 6,6 m/m%-os töltöttségű minta esetén a tömegnövekedés a vizsgálat végére csak 0,6%-os volt.

Hőkezelt minták esetén még nagyobb visszaesést tapasztalunk a duzzadás mértékét tekintve, az átlag tömegváltozás alig 0,27 %-ra tehető. Egyes esetekben, a vizsgálat végén a hőkezelt anyag tömege kevesebb volt, mint kiinduláskor. Ilyen a 300 µm szemcseátmérőjű, 3,3 m/m%-os kender-PLA is, aminek a kiindulási tömege 7,2233 gramm volt, míg a mérések befejeztével ez az érték már csak 7,1992 gramm volt, ez 0,33 %-os tömegvesztést jelent. Ennek feltételezhető oka lehet az IPA illékonyága, valamint az is közre játszhat, hogy a kender egy részét az oldószer kioldhatta a kompozitból.

Az alábbi, 35. ábra láthatóak a hőkezeletlen és hőkezelt minták százalékos tömegváltozásai az idő függvényében.





35. ábra Százalékos tömegváltozás diagram az idő függvényében, különböző összetételű kompozitok esetén hőkezelés előtt és után

Látható, hogy azok a minták, amik nem estek át a hőkezelési folyamaton egy viszonylag folytonos görbét mutatnak. A hőkezelt minták esetén megfigyelhető, hogy több anyag típus is duzzadni kezd, majd zsugorodik, amit ez után újabb tömegnövekedés és zsugorodás követ. A vizsgálat legvégére ezen anyagok már csak minimális növekedést mutattak, vagy mint ahogy azt fentebb említettem veszítettek is tömegükből a kiindulási értékekhez képest.

Az eredményeim alapján sem a töltőanyag-mennyiség, sem a szemcseméret függvényében nem egyértelmű a duzzadás konkrét alakulása, ami az oldhatósági paramétereket alapul véve egy érdekes eredmény, mivel az IPA oldhatósági paramétere $16,4 \text{ MPa}^{1/2}$ ami lényegesen közelebb áll a politejsavéhoz. [50] A 17. táblázatban részletesen megtalálható az izopropil-alkoholban történő vizsgálat során fellépő duzzadás százalékos eltérése az alap tömeghez képest, különböző szemcseméretű és töltöttségű anyagok esetén, valamint hőkezelés előtt és után.

17. táblázat Vegyszerállósági vizsgálat során fellépő duzzadás értékei- izopropil-alkoholban

IPA	Tiszta PLA	100_1,68	100_3,3	100_6,6	200_1,68	200_3,3	200_6,6	300_0,83	300_3,3	300_6,6
Hőkezelés előtt	2,1267	0,8857	0,7111	0,9662	0,8559	2,3443	1,2237	2,6892	0,7818	0,6001
Hőkezelés után	0,7650	0,6136	0,1958	-0,1440	0,2417	0,3849	0,0335	0,8637	-0,3336	0,0577

4.4.3 Olajban történő vizsgálat

Az oldószer hajlamos volt hozzátapadni a műanyagminták felületéhez, ezért mérés előtti megtisztításuk különös odafigyelést igénylő feladat. Ennek ellenére a mosószeres vízhez és az izopropil-alkoholhoz képest sem mutatnak nagymértékű ingadozást az olajban vizsgálat próbatestek. Ez azt jelenti, hogy sikerült megfelelő körültekintéssel elvégezni a vizsgálatokat.

18. táblázat Vegyszerállósági vizsgálat során fellépő duzzadás értékei- olajban

Olaj	Tiszta PLA	100_1,68	100_3,3	100_6,6	200_1,68	200_3,3	200_6,6	300_0,83	300_3,3	300_6,6
Hőkezelés előtt	4,4951	4,5744	1,4518	1,4393	1,0736	8,6743	2,2325	4,9402	9,8465	1,8753
Hőkezelés után	5,5191	3,2094	0,8088	1,3075	0,8731	6,4019	1,5648	4,0819	8,4483	1,4000

Összességében kijelenthető, hogy az IPA-nál nagyobb mértékű duzzadást szenvedtek az olajban vizsgált próbatestek, viszont kisebbet, mint a víz esetén. Általában 4-5 %-al növekedett a darabok tömege a kiindulási értékhez képest, azonban e méréseknél is voltak kiugró esetek. A 300 µm szemcseátmérőjű, 3,3 m/m%-os esetén ez az érték 9,84 % százalék volt. A 18. táblázat részletesen megtalálható az olajban történő vizsgálat során fellépő duzzadás százalékos eltérése az alap tömeghez képest, különböző szemcseméretű és töltöttségű anyagok esetén, valamint hőkezelés előtt és után.

4.5 Geometriai vizsgálatok

A geometria vizsgálatok célja az volt, hogy a kapott eredmények segítségével meghatározhassam, hogy milyen irányban és mekkora méretnövelés szükséges, hogy a hőkezelés után a nyomtatott próbadarab méretei megegyezzenek a kívánt méretekkel.

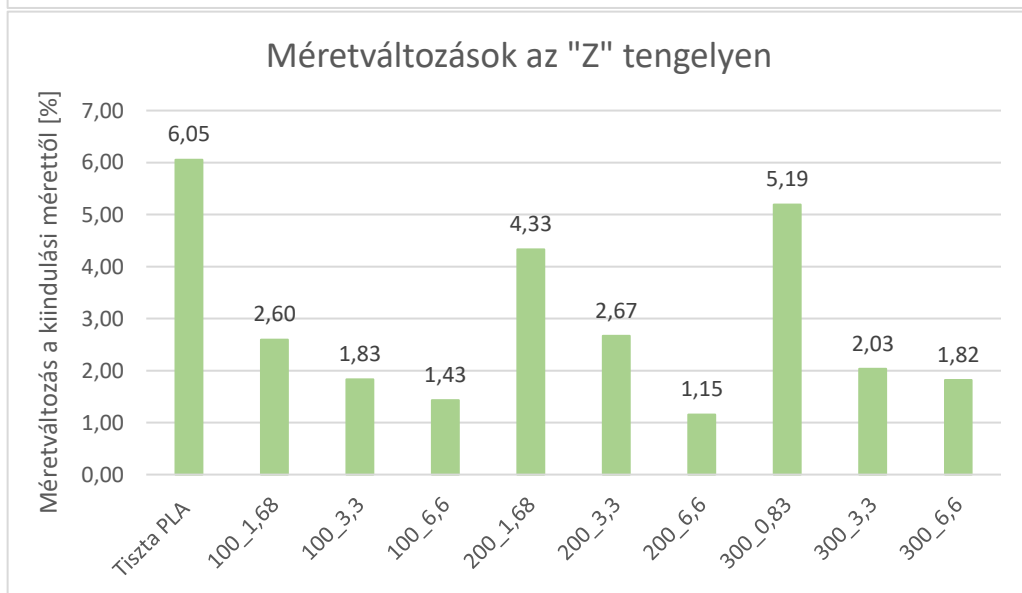
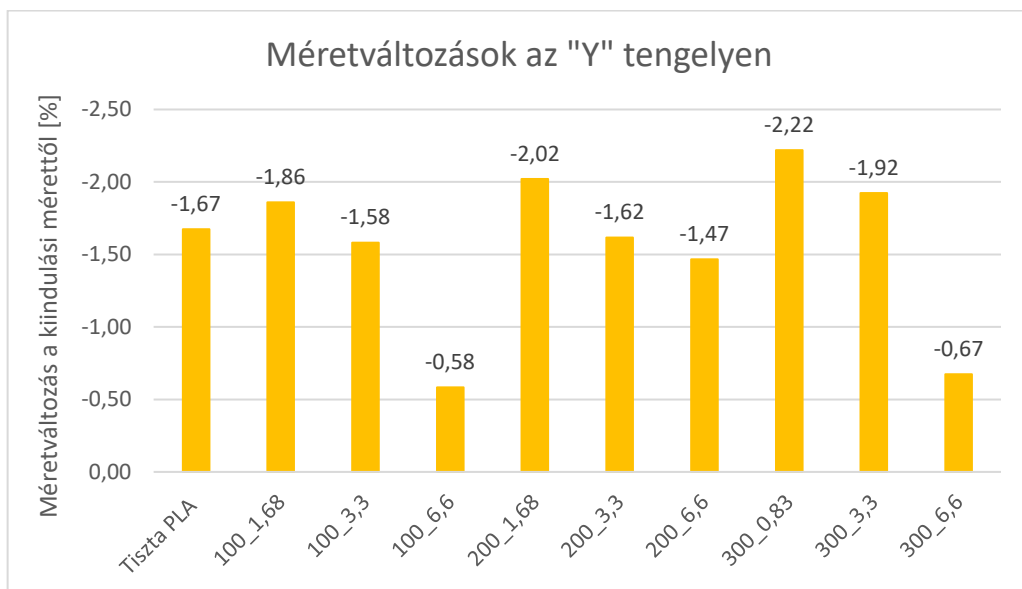
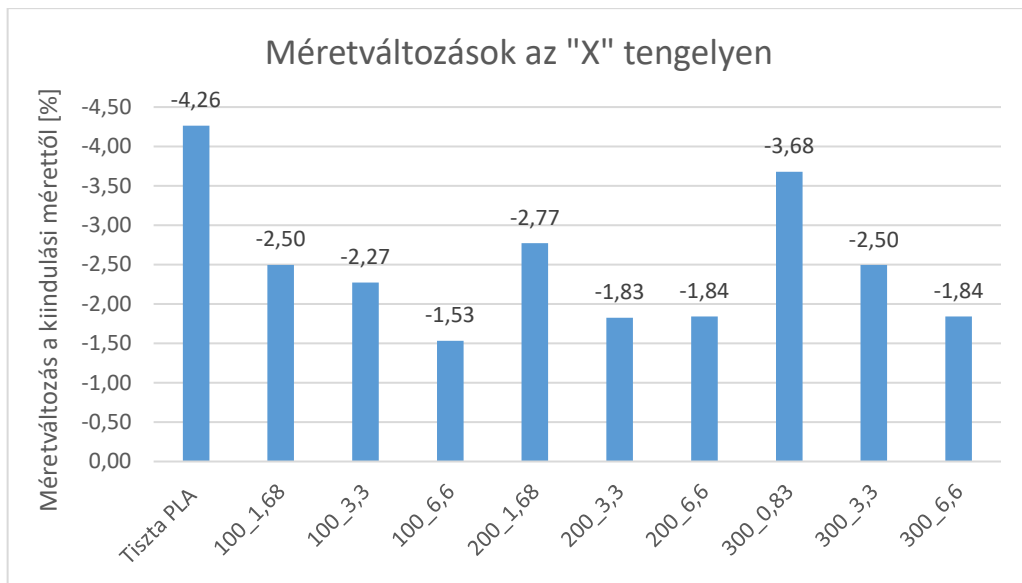
A vizsgálatok során 10 különféle anyagminőségű próbatestet használtam, mindegyikből 5 db-ot, (ezen darabok méretei 80mm x 10mm x 4mm voltak) majd lemértem ezek hosszúságát (X irányú), szélességét (Y irányú) és vastagságát (Z irányú) és rögzítettem az így kapott eredményeket. Ezután hőkezelésen estek át a próbatestek, aminek végeztével ismét lemértem a darabokat. Az így kapott eredményekből kiszámoltam a százalékos méretváltozást a kiindulási méretekhez képest. A 36. ábra szemügyre véve megfigyelhető néhány tendencia. Jól látszik, hogy minél kevesebb százalékban tartalmazott kenderet a kompozit, annál kisebb mértékű volt a méretváltozás is a hőkezelés után. Ez a tendencia megfigyelhető mindegyik tengely mentén.

Az „X” jelölésű mért tengelyen a legnagyobb negatív méretváltozást a tiszta PLA esetén figyelhetjük meg. Emellett kiugró értékeket mutatnak még a kis töltöttséggel rendelkező (0,83 m/m % és 1,68 m/m %-os) próbatestek is.

Az „Y” jelölésű tengelyen megfigyelhető, hogy az etalonnak számító tiszta PLA nem rendelkezik kiugróan magas értékekkel. Csakúgy, mint az „X” tengely esetén a kevés kenderet tartalmazó próbatestek (0,83 m/m % és 1,68 m/m %-os) produkálták a legnagyobb méret változást, de emellett a 3,3 m/m %-os kompozitokat megfigyelve is viszonylag nagy méretcsökkenést láthatunk.

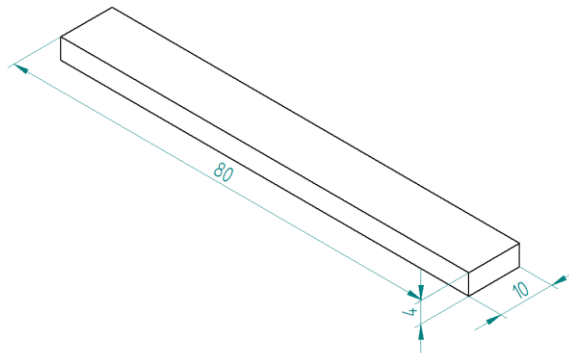
A „Z” jelölésű tengelyen ment végbe a legnagyobb mértékű méretváltozás, mindemellett csak ezen tengely esetében tapasztaltam méretnövekedést. Ebben az esetben is a keveretlen PLA produkálta a legmagasabb értékű méretnövekedést, illetve az előző tengelyekhez hasonlóan a kevesebb kender tartalmú minták esetén volt még magas a százalékos méretváltozás.

Összességében kijelenthető, hogy az „X” és „Y” tengelyen minden esetben méretcsökkenés volt tapasztalható, még a „Z” tengely esetén csakis méretnövekedés lépett fel. Továbbá kijelenthető az is, hogy a minimális kender tartalmú minták, gondolok itt a 0,83 m/m % és 1,68 m/m %-os kompozitokra, mindig magasabb értékekkel rendelkeztek, mint a nagyobb mértékben kender tartalmazó 3,3 m/m % és 6,6 m/m %-os vizsgált darabok. Az alacsony kender tartalmú kompozitok esetén megfigyelhető még az is, hogy a szemcseméret növekedésével nőtt a méretváltozások nagysága is.



36. ábra Geometria vizsgálatok eredményeiből készült diagrammok

4.6 DMA vizsgálatok



A polimerek viszkoelasztikus tulajdonságainak változása összefüggésben van az anyagot érő terhelés nagyságával és annak időtartamával, valamint a hőmérséklettel is. A hőmérséklet növelésének hatására a merev, összekuszálódott polimer láncok között növekszik a szabad térfogat és a kinetikus energia, ennek hatására a molekulaláncok mozgékonyabbak lesznek, megnyúlnak és megcsúsznak egymáson. Ezen jelenség következménye a polimer E' modulusának (vagyis merevségének) és szilárdságának csökkenése. [51]

Ha a feszültség eléri a folyáshatárt, a molekulaláncok szétcsúsznak. Nagy deformációsebességek esetében mivel már nincs idejük megnyúlni, ridegebben viselkednek és bekövetkezik a szakadás vagy törés.

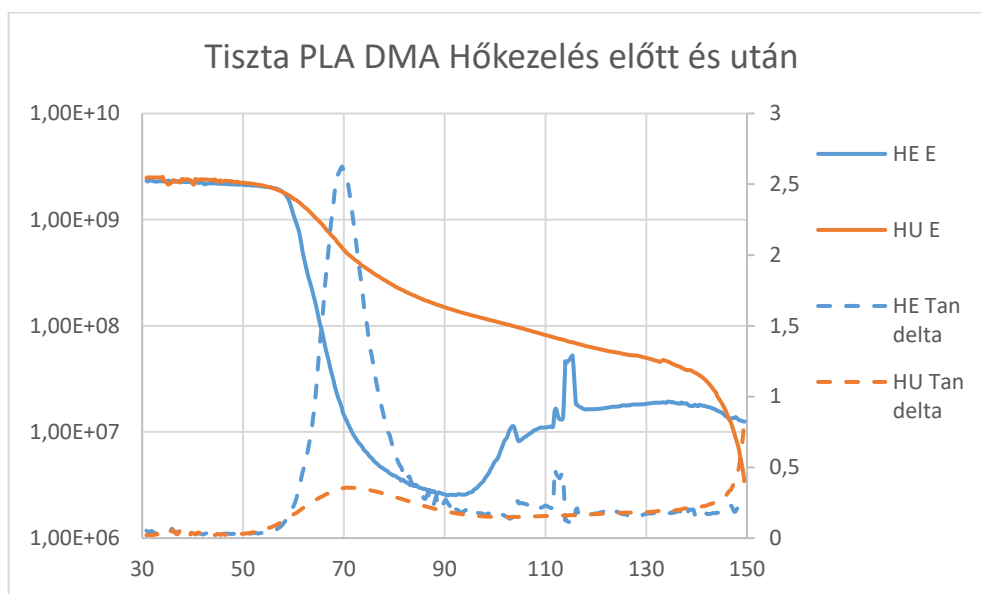
A DMA (vagyis Dinamikus Mechanikai Analízis) vizsgálatokat a Metravib DMA 25 –ös gépén végeztem el, amit a 3.2.6 DMA berendezés című fejezetben már ismertettem.

A próbatest méreteit tekintve 10 mm széles, 4 mm magas darabokat használtam. A hosszúság 80 mm volt, ebből a vizsgálat szempontjából lényeges az 54 mm-es szabad befoglaló méret volt, mivel Dual Cantilever befogást alkalmaztam, lásd 11. ábra.

A Dual Cantilever-el végzett vizsgálat nagyban hasonlít a 3 pontos hajlításhoz, a különbség csak az, hogy a terhelés ciklikus a DMA esetében, tehát pozitív (+) és negatív (–) irányban is mindhárom ponton fixáljuk a próbatestet.

A folyamatok paramétereit tekintve a dinamikus deformáció 0,5 mm volt (1 mm csúcstól-csúcsig amplitúdó), a frekvencia 10 Hz, a vizsgálat 30°C -os hőmérséklettől indulva 150 °C-ig tartott 2°C/min fűtési sebesség mellett.

A tiszta PLA esetében hőkezelés után nem volt megfigyelhető jelentős változás az üvegesedési hőmérséklet tekintetében. 69,6 °C volt a T_g a hőkezelés előtt, míg hőkezelés után 70,85 °C-ra emelkedett ez az érték. Az üvegesedési hőmérséklet gyakorlatilag a hőkezelés hatására nem változott.



37. ábra A tiszta PLA DMA vizsgálatainak eredményei hőkezelés előtt és után (HE=Hőkezelés előtt, HU= Hőkezelés után)

A diagramon látható jelenségek nem csak a tiszta PLA, hanem a kenderrel kevert kompozitok esetében is azonosak voltak, így példaként az etalonnak számító keveretlen PLA-n mutatom be a tapasztalt jelenségeket.

Az első viszkoelasztikus „plató” (-amely az alacsony molekulatömegű PLA esetében rövidebb lehet, vagy akár hiányozhat is-) után a PLA-láncok elegendő mozgékonyssággal rendelkeznek a kristályos régiók kialakulásához.

A hidegkristályosodás kezdetét a DMA vizsgálatok esetében az E' modulus azonnali és hirtelen növekedése jelzi. A hidegkristályosodási folyamat már az üvegesedési átmenet alatt is megindulhat. Ez a viselkedés az E' modulus hirtelen növekedéseként jelenik meg, amely az üvegesedési átmenet után következik be. Ha az üvegesedés után nincs gumyszerű plató, akkor az E' és a Tan Delta közötti változás „V” alakú. Ez a jelenség leginkább a lágyított PLA-k esetén figyelhető meg, amik azért mutatnak ilyen viselkedést, mert a PLA-láncok rugalmassága jelentősen megnő.

A második viszkoelasztikus platót vagy esetemben inkább görbét megfigyelve látható, hogy a kristályos tömbök az amorf fázisra hatását fejtenek ki, amely a PLA merevségének növekedését mutatja.

A 150 °C-os hőmérsékletre közeledve az E' modulus érték túl alacsony lesz ahhoz, hogy a DMA-kísérletet folytatni lehessen, vagy akár izotermikusan az olvadási hőmérsékleten tartani.

A kenderrel töltött kompozitok esetében a folyamatban bár lényegi különbségek nem voltak láthatóak, de a vizsgálat eredményeül kapott üvegesedési hőmérsékletüket megnézve már lényeges értékbeli növekedést tapasztalunk. Ezeket az értékeket a 19. táblázatban láthatják.

19. táblázat A különböző összetételű kompozitok üvegesedési hőmérsékleteinek értékei hőkezelés előtt és után.

Üvegesedési Hőmérséklet [°C]	Tiszta PLA	100_1,68	100_3,3	100_6,6	200_1,68	200_3,3	200_6,6	300_0,83	300_3,3	300_6,6
Hőkezelés előtt	69,60	66,30	68,20	60,75	66,30	69,00	-	69,45	-	64,80
Hőkezelés után	70,85	71,35	72,45	70,05	72,15	75,35	72,50	73,25	73,55	71,45

20. táblázat A különböző összetételű kompozitok üvegesedési hőmérsékleteinek változás százalékos arányban hőkezelés után

Anyagminőség	Tiszta PLA	100_1,68	100_3,3	100_6,6	200_1,68	200_3,3	200_6,6	300_0,83	300_3,3	300_6,6
Százalékos változás [%]	1,80	7,62	6,23	15,31	8,82	9,20	-	5,47	-	10,26

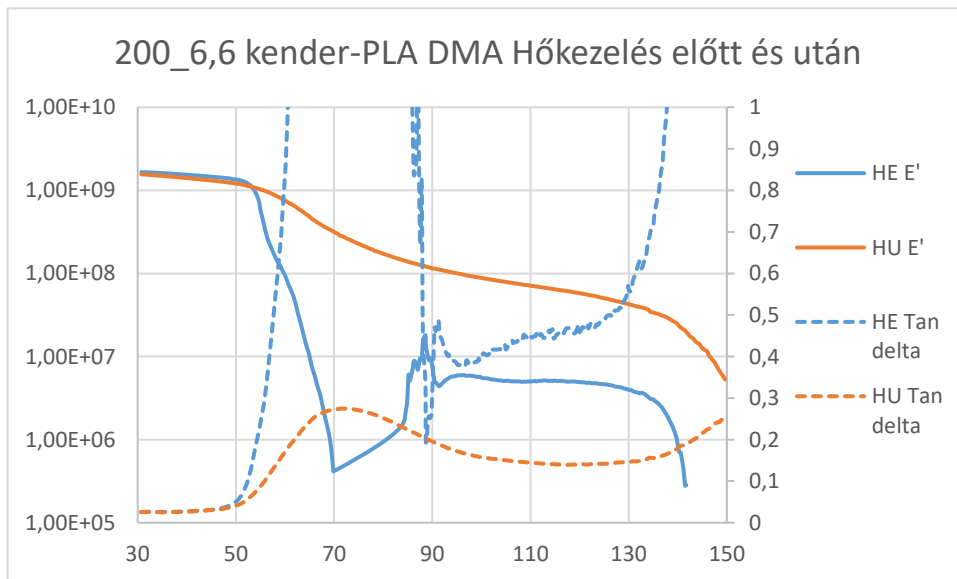
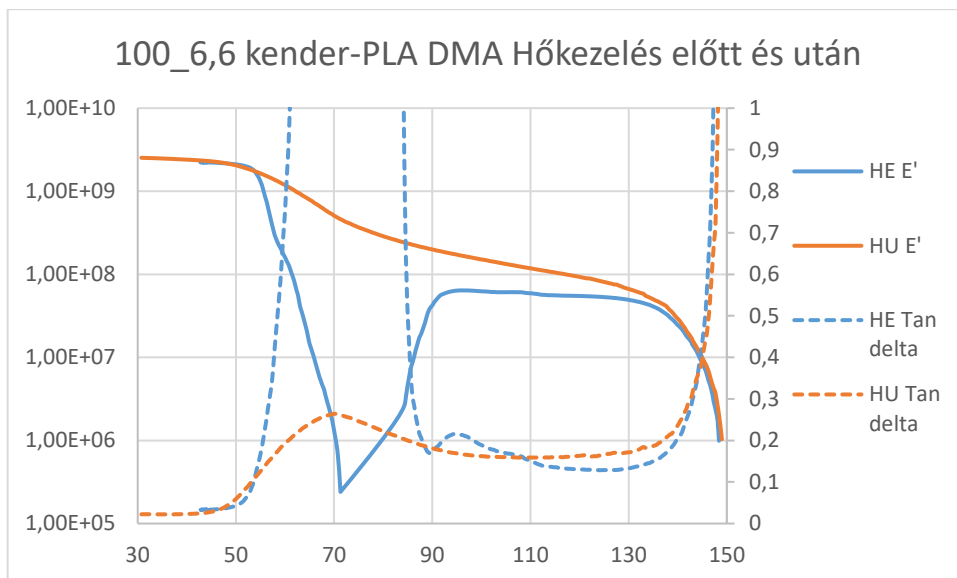
A hőkezelést megelőző vizsgálatok eredményeit szemügyre véve észrevehető, hogy minden anyag esetén tapasztalható hidegkristályosodás, ami zsugorodást is eredményez.

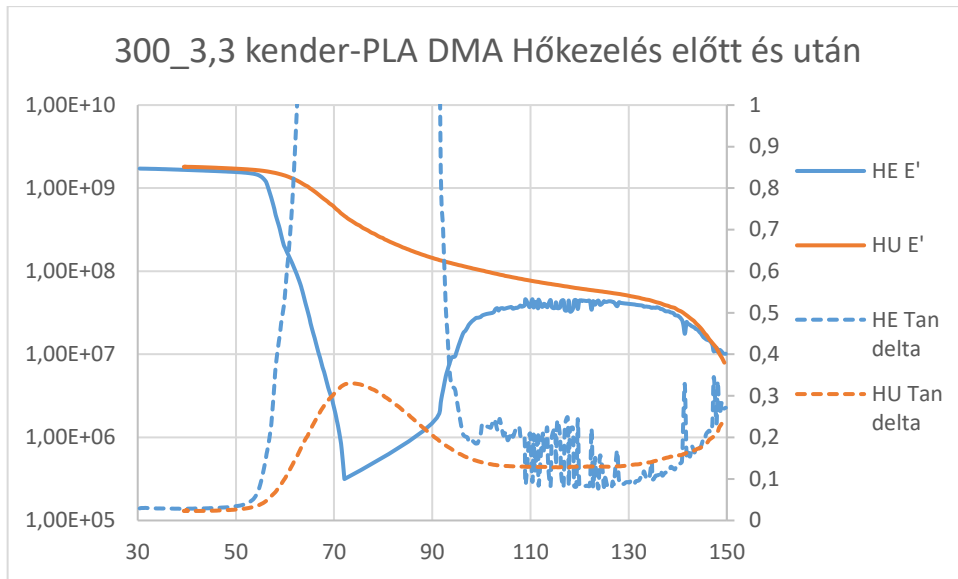
A hőkezelés hatására ez a kristályosodási jelenség már nem lép fel, köszönhetően annak, hogy a hőkezelés hatására a kristályosság mértéke már elérte a kívánt értéket.

Továbbá megfigyelhető még az is, hogy 150 °C környékén az anyag eléri az olvadási hőmérsékletét, aminek hatására a Tan delta (vagyis veszteségi tényező) értékek ugrásszerűen megnőnek.

A 20. táblázatban megtalálhatóak a különböző összetételű kompozitok üvegesedési hőmérsékletbeli különbségei hőkezelés előtt és után, százalékos arányban. Jól látható, hogy hőkezelés hatására -a tiszta PLA-t kivéve- jelentős növekedés tapasztalható. A legnagyobb tömegszázalékban kender tartalmazó kender-PLA kompozitok esetén voltak a legmagasabbak az értékebeli különbségek.

Azonban három esetben is nehezen kiértékelhetőnek vagy kiértékelhetetlennek bizonyultak a hőkezelés előtről származó diagrammok, ezek a 100 µm szemcseátmérőjű 6,6 m/m %-os a 200 µm szemcseátmérőjű 6,6 m/m %-os és a 300 µm szemcseátmérőjű 3,3 m/m %-os kompozitok voltak. Ezen anyagok esetén 70 °C környékén a veszteségi tényező nagyságrendekkel megemelkedett, majd visszaesett. Ennek hatására az üvegesedési hőmérséklet értékek leolvasása meghiúsult.





38. ábra Kiugró veszteségi tényezővel rendelkező kompozitok összehasonlító diagramjai

Ezen jelenségek oka feltehetően a PLA-nak a kenderben található cellulózsálakkal való kölcsönhatása, ami valószínűsíthetően valamilyen közös kristályosodás lehet. Ezekben az esetekben a hidegkristályosodás során olyan geometriai változást okozott, amit a rögzített próbatest így reagált le. Ezt támasztja alá az is, hogy hőkezelés után a többszöri megismételt törés nem volt tapasztalható ezen mintákban. A mérési műterméket a hidegkristályosodás során a fázisok (PLA/cellulóz) kölcsönhatása okozta, a pontos leíráshoz további kísérletek lennének szükségesek. Ezen jövőbeli kísérletekkel a PLA és cellulóz közti szerkezeti kapcsolatokat, kölcsönhatásokat szeretném feltérképezni.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Napjaink egyik legígéretesebb biopolimere a PLA. A dolgozatom alapvetően ezen anyag hátrányos tulajdonságainak kiküszöbölésére irányult, ugyanis így további lehetőségek nyílnának a fosszilis alapú tömegműanyagok helyettesítésére. A PLA fejlesztésének egyik ígéretes módja lehet a természetes erősítőszálak beágyazása, vagyis politejsav mátrixú biokompozitok létrehozása. Ugyanakkor az így elkészült anyag még így is szenved a gyenge ütésállóságtól és az alacsony szakítószilárdságtól. Ennek fejlesztése érdekében hőkezelésnek vettem alá kompozitokat, annak reményében, hogy így javítani tudok az előnytelen tulajdonságain.

Ez a törekvésem nagyrészt sikeresnek tekinthető. A hőkezelt minták szakítóvizsgálatainak elvégzése után elmondható, hogy a kis mennyiségben (0,83-1,68 m/m %) kender tartalmazó minták esetén lényeges változás nem ment végbe a szakítószilárdságban, ugyanakkor a magasabb töltöttségű (3,3-6,6 m/m %) darabok esetén szignifikáns javulás fedezhető fel, akár a szakításhoz szükséges erőt, akár az anyag modulusát nézzük.

Az ütővizsgálatok esetén már nem ment végbe ekkora növekedés a hőkezelés hatására. Még a tiszta PLA értékei nagyban javultak a hőkezelés után, addig a kenderrel kevert minták törési szívóssága hasonló vagy rosszabb lett, mint hőkezelés előtt. Ez alól egyedül a 300 μm szemcseátmérőjű 0,83 m/m %-os anyag a kivétel, amely még a tiszta, hőkezelt PLA-nál is magasabb ütésállósági értékeket tudott produkálni.

A DMA vizsgálatokat tekintve elmondható, hogy a tiszta PLA esetén jelentős különbséget nem okozott a hőkezelés. A kender-PLA biokompozitok esetében azonban jelentős üvegesedési hőmérsékletbeli növekedést tapasztaltam. A hőkezeletlen darabok esetében a diagrammokon jól nyomonkövethető volt a hidegkristályosodás jelensége, ami a hőkezelés után már nem jelentkezett, lévén a hőkezelési folyamat során már létrejöttek a kristályok.

Volt azonban 3 anyagminőség, amely esetén a veszteségi modulus értéke nagyságrendeket ugrott, így műhibát előidézve a vizsgálat során. Ennek hatására ezen anyagok mérési eredményeinek kiértékelése -többszöri újramérés után sem- volt kivitelezhető. Ennek valószínűsíthető oka a kenderben található cellulózsálak, valamint a PLA valamilyen közös kristályosodás lehet. Annak érdekében, hogy a jelenség miéértjére megfelelő választ adhassak további vizsgálatok szükségesek.

A geometriai vizsgálatok esetében elmondható, hogy az összes próbadarab esetén hosszában és széltében méretcsökkenés volt tapasztalható a hőkezelés hatására, még a magasságuk minden esetben növekedett. A kevés kendert tartalmazó minták -0,83 m/m % és 1,68 m/m %- minden esetben magasabb értékekkel rendelkeztek, mint a 3,3 m/m % és 6,6 m/m %-os kender-PLA kompozitból készült próbatestek. Ezen eredmények birtokában a hőkezelés után is méretpontos darabok készíthetők el.

A vegyszerállósági vizsgálatok eredményei eléggé eltértek a várttól a szakirodalmat alapul véve, ugyanis a kompozitok a legnagyobb tömegnövekedést kivétel nélkül vízben érték el, holott, annak tér el legnagyobb mértékben az oldhatósági paramétere a PLA-tól. Ez valószínűleg a 3D nyomtatás gyártási sajátosságaira, a kender hidrophil jellegére, valamint a különböző forrásokból származó alapanyagokra vezethetőek vissza. Vízben átlagosan 6 %-os tömegnövekedés volt tapasztalható a hőkezeletlen minták között, a hőkezelés után ez az érték 4 %-ra csökkent. Ezt feltehetően a PLA hőkezelésének hatására történő átkristályosodás okozza, ugyanakkor szóba jöhet még a kender által létrehozott, belső fajlagos felület növekmény is a kenderrel töltött minták esetén.

Olajban a kezeletlen minták tömegnövekedése átlagosan 4 %- körülire tehető, míg hőkezelés után ez az érték 3%-ra csökkent. Ennek oka valószínűsíthetőleg ismét az additív gyártási folyamatok sajátosságaiból fakad. A próbatest egymásra fektetett rétegekből épül fel és e között a rétegek közti résekben könnyedén meg tud állni az oldószer, ami nagyban kihat a mérés végeredményére.

Továbbá meg kell még említeni, hogy az oldószer hajlamos volt hozzátapadni a műanyagminták felületéhez, így a megfelelő megtisztításuk több időt és odafigyelést igényelt a többi mintánál.

Az izopropil-alkoholban történő mérések során volt a legkisebb a tömegváltozás. Hőkezelés előtt átlagosan 1,5 % körüli értéket produkáltak a darabok, ami a hőkezelt kompozitok esetében csak 0,3 % volt átlagosan. Ennek köze lehet az IPA illékony mivoltának is, valamint az is közre játszhat, hogy kioldhatta a kender egy kis részét a kompozitból. Két esetben is előfordult, hogy a hőkezelésen átesett próbatestek tömege a vizsgálat végén, bár csak minimálisan, de kevesebb volt, mint a mérés kezdetekor rögzített tömeg. Azonban, hogy erről megbizonyosodjak, további vizsgálatokat szeretnék végezni.

6. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretnék köszönetet nyilvánítani konzulenseimnek, Dr. Szabó Tamás Józsefnek és Dr. Kovács Sándornak a dolgozat elkészítéséhez nyújtott folyamatos és elengedhetetlen segítségükért. Nélkülük ez a szakdolgozat nem valósulhatott volna meg.

Továbbá szeretnék még köszönetet mondani a Bay Zoltán Alkalmazott Kutatási Közhasznú Nonprofit Kft.-nek, akik biztosították számomra a gyártáshoz szükséges eszközöket és alapanyagokat.

Emellett köszönet illeti a Vilhemp Kft.-t, hogy biztosították számomra a szükséges kenderőrleményt, valamint a projekt sikeres végrehajtásában az Inno-Comp Kft. és a Filamánia Kft. vállalatok is a segítségemre voltak, ezúton is köszönöm munkájukat.

A kutatási munka a TKP2021-NKTA-07 számú projekt a Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a TKP2021 Program finanszírozásában valósult meg.

7. IRODALOMJEGYZÉK

Irodalomjegyzék:

- [1] Czvikovszky Tibor, Nagy Péter, Gaál János: A polimertechnika alapjai. Műegyetemi Kiadó, Budapest (2006).
- [2] Mehrshad Mehrpouya, Henri Vahabi: Additive manufacturing of biopolymers - Chapter 1, Pages 1-10, (2023) <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95151-7.00002-8>
- [3] Halász Katalin: Montmorillilonit nanolemez, valamint cellulóz mikro- és nanokristály erősítőanyagok hatása a politejsav-mátrix tulajdonságaira. PhD értekezés. NymE, SKK (2014).
- [4] Lai JCH, Rahman MR, Hamdan S. Physical, mechanical, and thermal analysis of polylactic acid/fumed silica/clay (1.28E) nanocomposites. *Int J Polym Sci* 2015;2015. <https://doi.org/10.1155/2015/698738>.
- [5] Nagarajan V, Mohanty AK, Misra M. Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance. *ACS Sustain Chem Eng* 2016;4:2899–916.
- [6] Lasprilla A., Martinez G., Lunelli B., Jardini A., Filho R. M.: Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices. *Biotechnology Advances*, 30, 321 – 328 (2012)
- [7] Chaniga Chuensangjun, Assoc.Prof.Dr.Chiravoot Pechyen, Sarote Sirisansaneeyakul, Degradation Behaviors of Different Blends of Polylactic Acid Buried in Soil, *Energy Procedia* 34:73-82, December 2013
- [8] Xin Wang, Shaoxian Peng, Hao Chen, Xiaolei Yu, Xipo Zhao, Mechanical properties, rheological behaviors, and phase morphologies of high-toughness PLA/PBAT blends by in-situ reactive compatibilization, *Composites Part B* 173 (2019) 107028
- [9] Ahmed J, Varshney SK. Polylactides-chemistry, properties and green packaging technology:A review. *Int J Food Prop* 2011;14:37–58.
- [10] M. Savioli Lopes, A. L. Jardini, R. Maciel Filho, Poly (Lactic Acid) Production for Tissue Engineering Applications. *Procedia Engineering*, Volume 42, 2012, 1402-1413.

- [11] Fambri L., Migliaresi C.: Crystallization and thermal properties 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).
- [12] Behnaz Baghaei , Mikael Skrifvars , Lena Berglin.: Manufacture and characterisation of thermoplastic composites made from PLA/hemp co-wrapped hybrid yarn prepregs Composites Part A: Applied Science and Manufacturing Volume 50, Pages 93-10, July 2013
- [13] K. Oksman, M. Skrifvars, J.-F. Selin, Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites Science and Technology* 63, 2003 February 21, 1317–1324.
- [14] Abhijit Sudamrao Getme, Brijesh Patel, A Review: Bio-fiber's as reinforcement in composites of polylactic acid (PLA). *Materials Today: Proceedings*, Volume 26, Part 2, 2020 March 25, 2116-2122.
- [15] Faris M. AL-Oqla, Mohd S. Salit: Natural fiber composites. in 'Materials Selection for Natural Fiber Composites'. Woodhead Publishing, 23-48 (2017)
- [16] Bei Wang, Sain, M., Oksman, K, Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale. *Applied Composite Materials*, v 14, n 2, (2007) 89-103
- [17] Bajpai K. P., Singh I., Madaan J.: Development and characterization of PLA based green composites: A review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 27(1), 52-81 (2014).
- [18] Karaduman Y., Özdemir H., Karaduman S. N., Ozdemir G.: Interfacial Modification of Hemp Fiber-Reinforced Composites. in 'Natural and Artificial Fiber-Reinforced Composites as Renewable Sources' (szerk.: Günay Ezgi). IntechOpen, 17-39 (2018).
- [19] P.Mutje, A.Lopez, M.E.Vallejos, J.P.Lopez, F.Vilaseca, Full exploitation of Cannabis sativa as reinforcement/filler of thermoplastic composite materials, *Composites: Part A* 38 (2007) 369–377
- [20] Mirjana Kostic, Biljana Pejic, Petar Skundric, Quality of chemically modified hemp fibers, *Bioresource Technology* 99 (2008) 94–99

- [21] Nina Graupner, Axel S. Herrmann, Jörg Müssig, Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 40, Issues 6–7, July 2009, Pages 810-821
- [22] Shubhashini Oza, Haibin Ning, Ian Ferguson, Na Lu, Effect of surface treatment on thermal stability of the hemp-PLA composites: Correlation of activation energy with thermal degradation, *Composites Part B: Engineering*, Volume 67, December 2014, Pages 227-232
- [23] Young Seok Song, Jung Tae Lee, Dong Sun Ji, Myung Wook Kim, Seung Hwan Lee, Jae Ryoung Youn, Viscoelastic and thermal behavior of woven hemp fiber reinforced poly(lactic acid) composites, *Composites Part B: Engineering*, Volume 43, Issue 3, April 2012, Pages 856-860
- [24] B. Coppola; E. Garofalo; L. Di Maio; P. Scarfato; L. Incarnato, Investigation on the use of PLA/hemp composites for the fused deposition modelling (FDM) 3D printing, 9TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON “TIMES OF POLYMERS AND COMPOSITES”: From Aerospace to Nanotechnology, Volume 1981, Issue 1, 11 July 2018
- [25] Nina Graupner, Thiprada Poonsawat, Koranat Narkpiban, Jörg Müssig, Potential of Thai Bast Fibers for Injection Molded PLA Composites, *JRM*, 2023, vol.11, no.5
- [26] Moyeenuddin Ahmad Sawpan, K. L. Pickering, Alan Fernyhough, Hemp Fibre Reinforced Poly(Lactic Acid) Composites, November 2007, *Advanced Materials Research* 36 (1/2/3/4)
- [27] K.L. Pickering, M.G. Aruan Efendy, Preparation and mechanical properties of novel bio-composite made of dynamically sheet formed discontinuous harakeke and hemp fibre mat reinforced PLA composites for structural applications, *Industrial Crops and Products*, Volume 84, June 2016, Pages 139-150
- [28] Robert Masirek, Zbigniew Kulinski, Donatella Chionna, Ewa Piorkowska, Mariano Pracella, Masirek, R., Kulinski, Z., Chionna, D., Piorkowska, E., & Pracella, M. Composites of poly(L-lactide) with hemp fibers: Morphology and thermal and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 105(1), (2007)

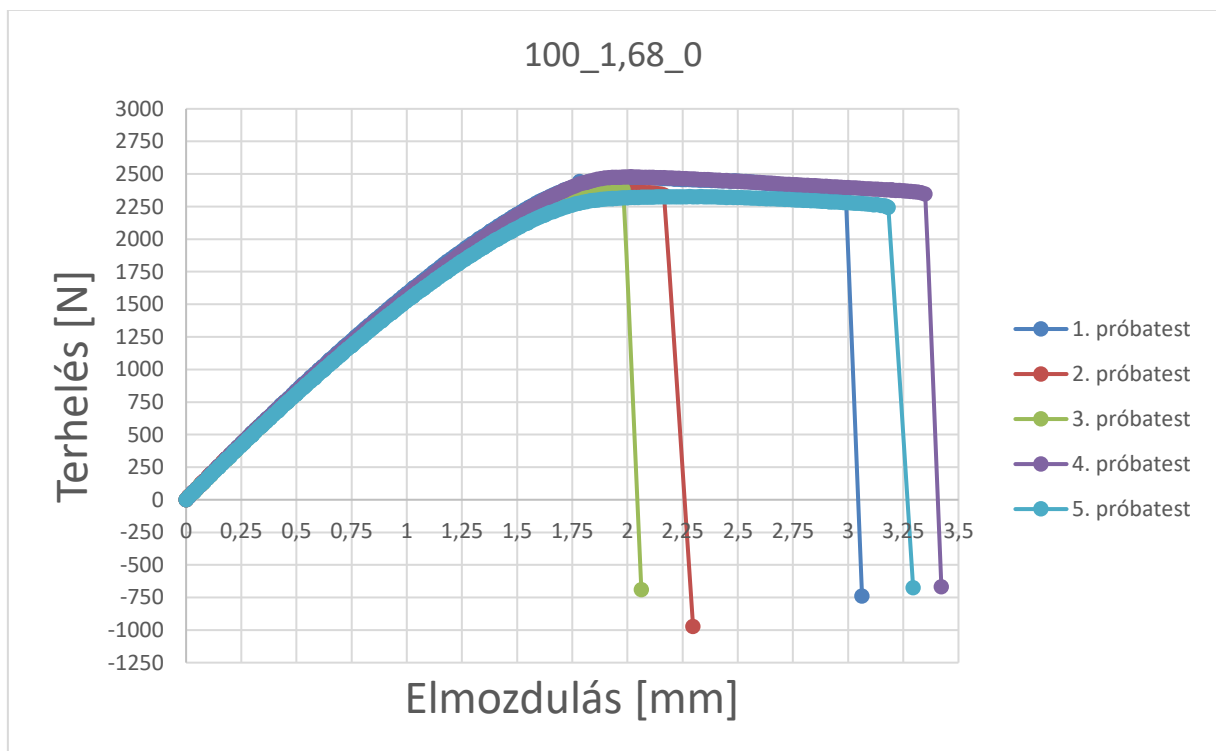
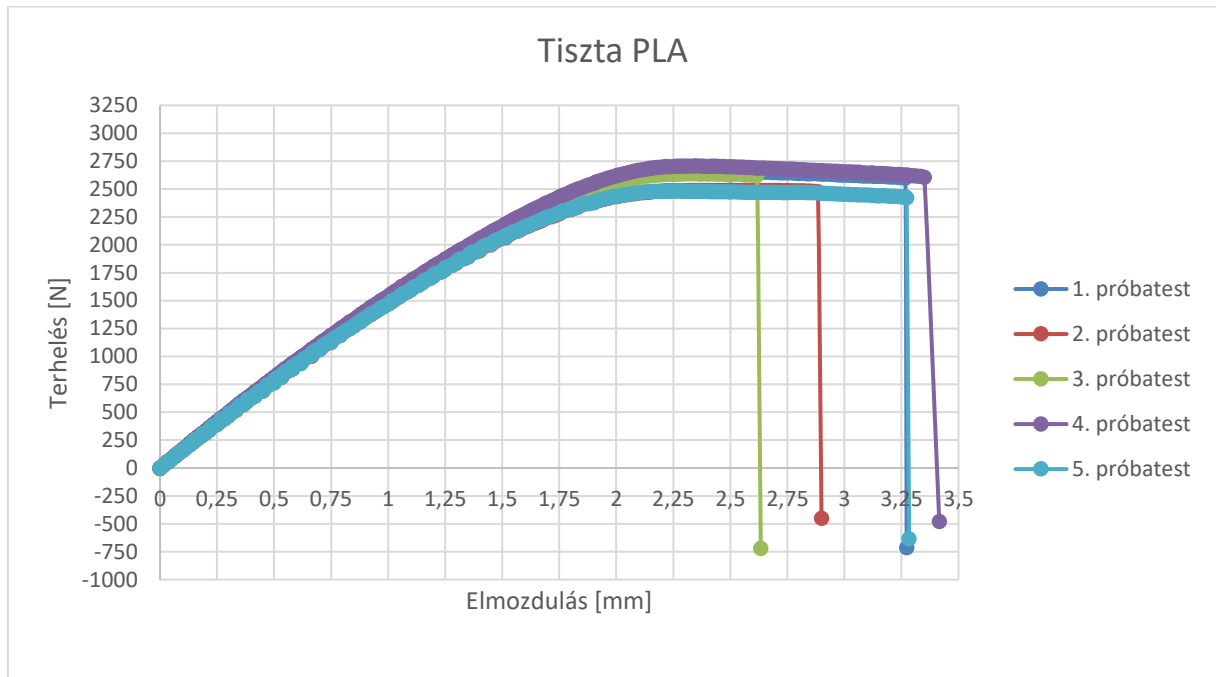
- [29] João P. Manaia, Ana T. Manaia, Lúcia Rodrigues, Industrial Hemp Fibers: An Overview, *Fibers* 2019, 7 (12), 106
- [30] Anuar, H., Zuraida, A., Kovacs, J. G., & Tabi, T. (2011). Improvement of Mechanical Properties of Injection-Molded Polylactic Acid–Kenaf Fiber Biocomposite. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 25(2), 153–164.
- [31] Jansen, J. Unleashing the power of Dynamic Mechanical Analysis = *Plastics Engineering*, 73. k. 8. sz. 2017. p. 50–53
- [32] Antal Fodor, DMA tests for 3D printed polymer specimens of fatigue test examination, De Gruyter Open MACRO 2017- 6 th International Conference on Recent Achievements in Mechatronics, Automation, Computer Science and Robotics
- [33] Czvikovszky Tibor, Nagy Péter, Gaál János. A polimertechnika alapjai 5.4 Available: www.tankonyvtar.hu
- [34] Fodor, Antal (2017) *DMA vizsgálat 3D nyomtatott próbatestek fárasztó vizsgálatához = DMA tests for 3D printed specimens of fatigue test*. GRADUS, 5 (1). pp. 107-112. ISSN 2064-8014
- [35] <https://vilhemp.hu/hu/>
- [35] NatureWorks | 3D Series for 3D Printing (natureworksllc.com)
- [37] Ingeo Biopolymer 3D870 Technical Data Sheet (natureworksllc.com)
- [38] Pro3 Dual Extruder 3D printer | Raise3D
- [39] Raise 3D nyomtatók: Pro2, Pro2 Plus, E2 | 3Dee Store Budapest Shop
- [40] Adventurer™ Analytical | OHAUS
- [41] Universal Testing Systems | Instron
- [42] Pendulum Impact Testing Machine | Instron
- [43] Desktop DMA series - Metravib design (metravib-design.com)
- [44] J.A. Brydson, *Plastic Materials (Seventh Edition)* Butterworth-Heinemann, (1999)
- [45] M. Todo, P. Sang Dae, K. Arakawa, and M. Koganemaru, Effect of crystallinity and loading-rate on mode I fracture behavior of poly(lactic acid), *Polymer* 47 (2006) 1357 - 1363

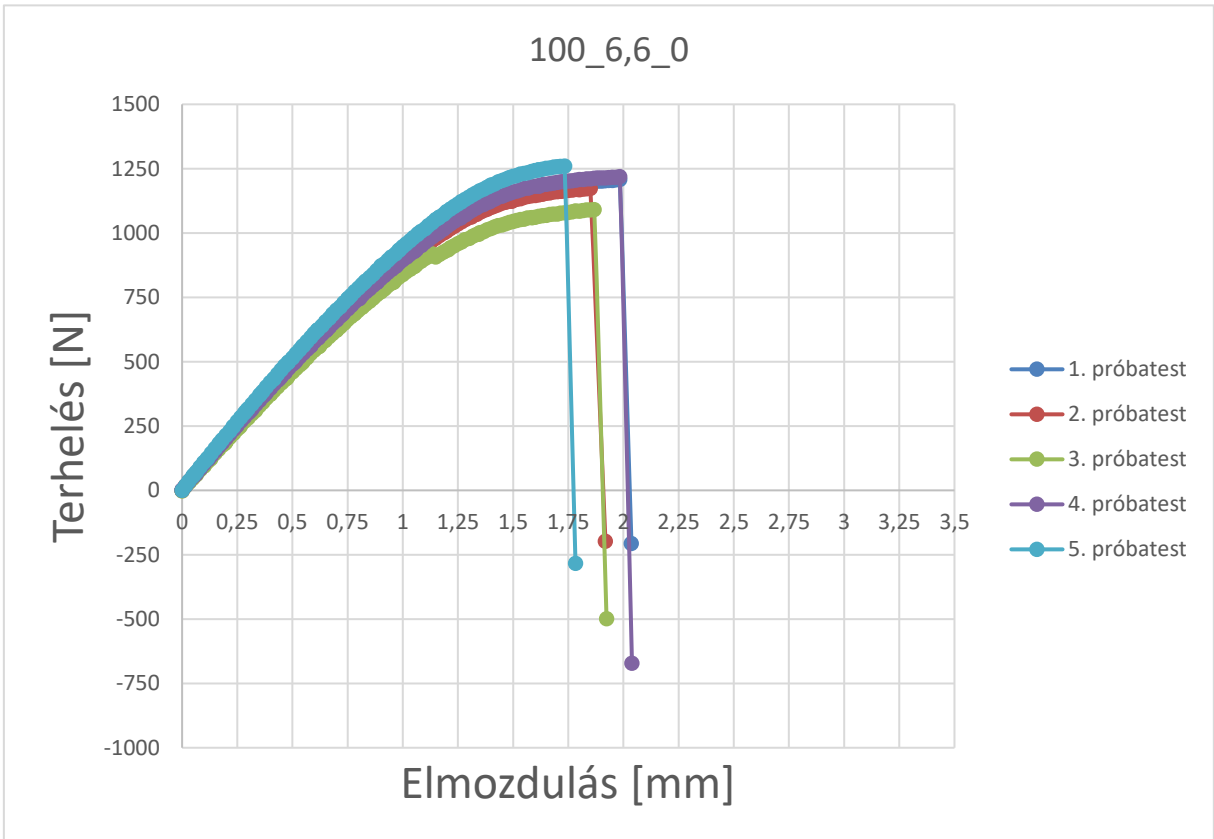
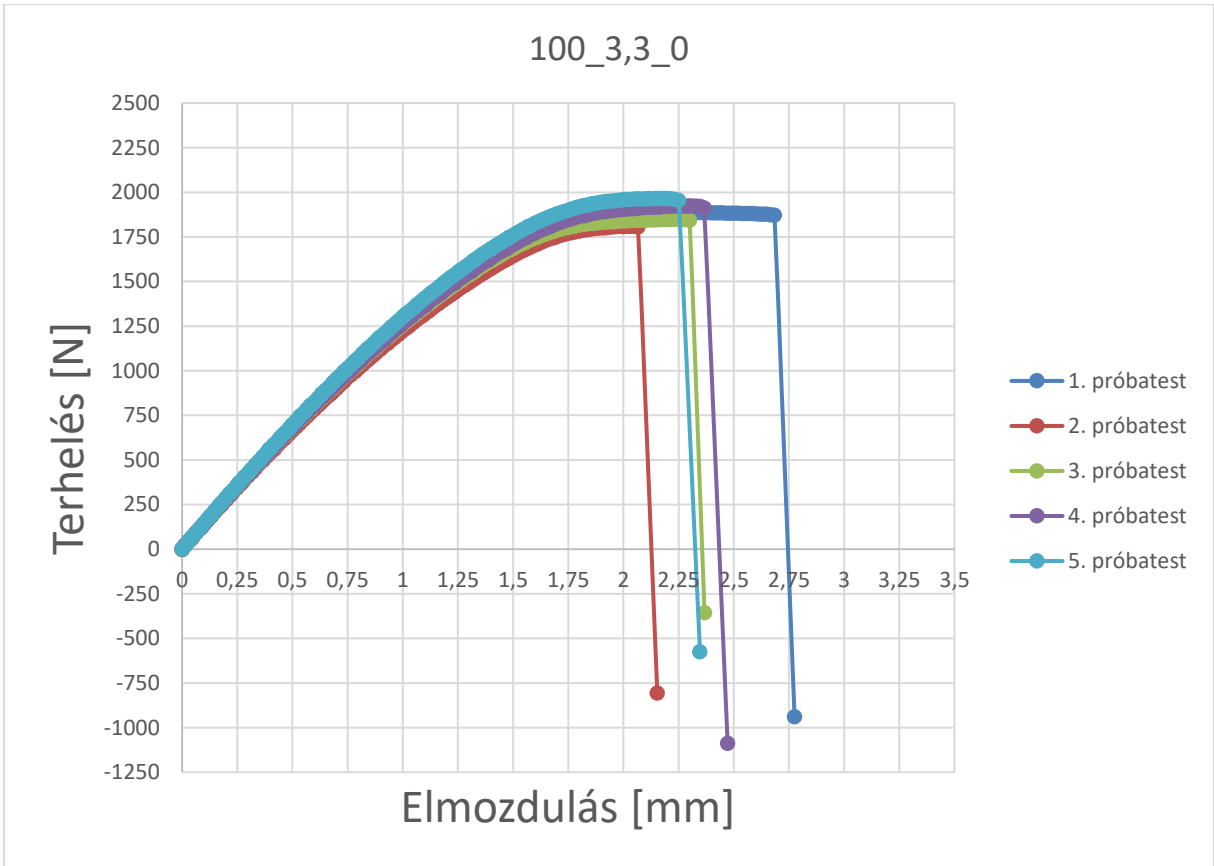
- [46] N. Jayanth, K. Jaswanthraj, S. Sandeep, N. Harish Mallaya, S. Raghul Siddharth, Effect of heat treatment on mechanical properties of 3D printed PLA, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, Volume 123, November 2021, 104764
- [47] W. Zhai, Y. Ko, W. Zhu, A. Wong, C.B. Park, A study of the crystallization, melting, and foaming behaviors of polylactic acid in compressed CO₂, *Int. J. Mol. Sci.*, 10 (12) (2009), pp. 5381-5397, 10.3390/ijms10125381
- [48] Bozsódi Brúnó, Szabó Gábor, Romhányi Vivien, Pataki Piroska, Kun Dávid, Pukánszky Béla, Határfelületi kölcsönhatások jellemzése polimer/lignin keverékekbe, MTA TTK Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Polimer Fizikai Kutatócsoport, Magyar tudósok körútja 2, 1117 Budapest, Magyarország, BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Műegyetem rakpart 3., 1111 Budapest, Magyarország
- [49] Su, S., Duhme, M., & Kopitzky, R. (2020). Uncompatibilized PBAT/PLA Blends: Manufacturability, Miscibility and Properties. *Materials*, 13(21),
- [50] Jessica Occhiuzzi, Grazia Giuseppina Politano, Gianluca D'Olimpio, Antonio Politano, The Quest for Green Solvents for the Sustainable Production of Nanosheets of Two-Dimensional (2D) Materials, a Key Issue in the Roadmap for the Ecology Transition in the Flatland, Department of Physical and Chemical Sciences, University of L'Aquila, Via Vetoio, 67100 L'Aquila, Italy, 3 February 2023
- [51] Cristea, M., Ionita, D., & Iftime, M. M. (2020). Dynamic Mechanical Analysis Investigations of PLA-Based Renewable Materials: How Are They Useful? *Materials*, 13(22), 5302. doi:10.3390/ma13225302

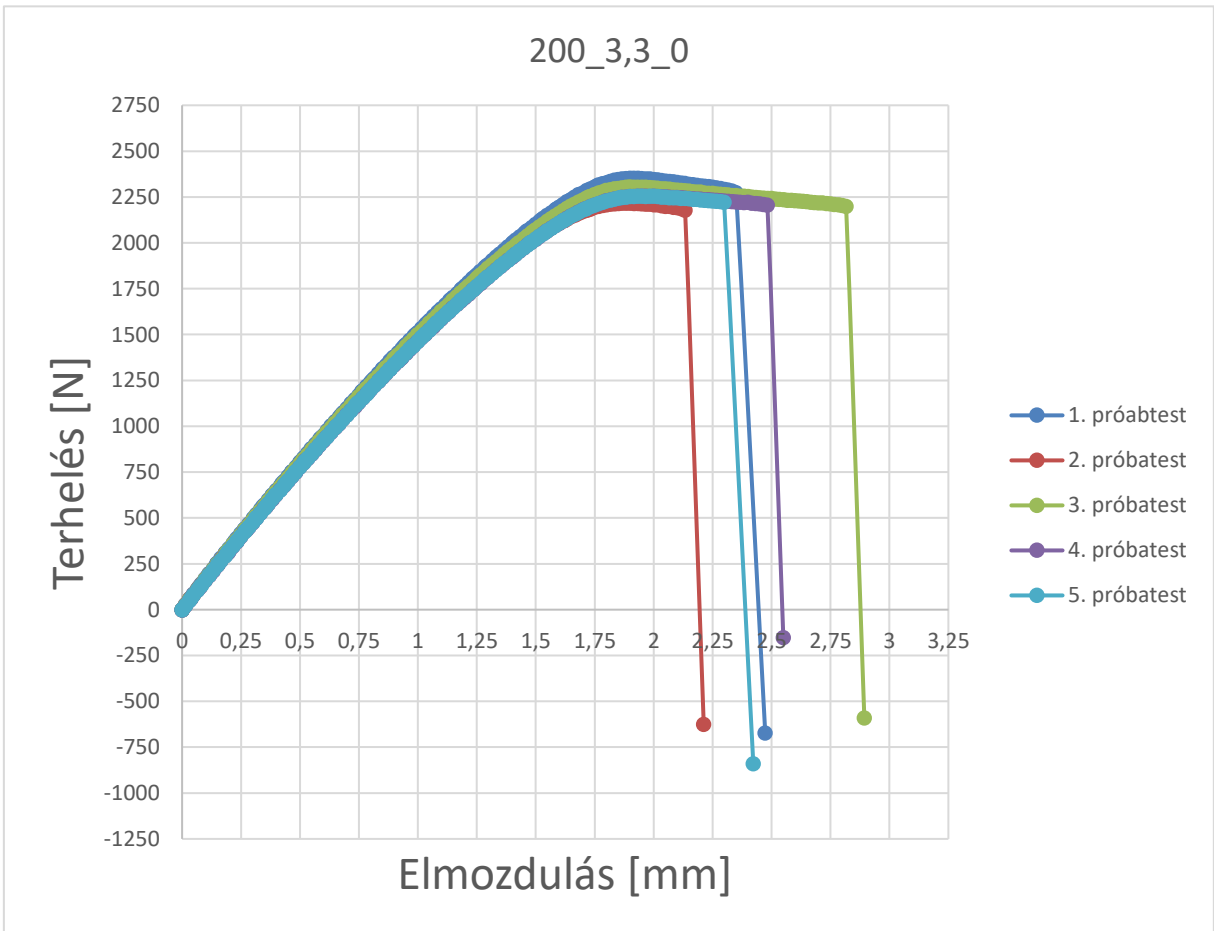
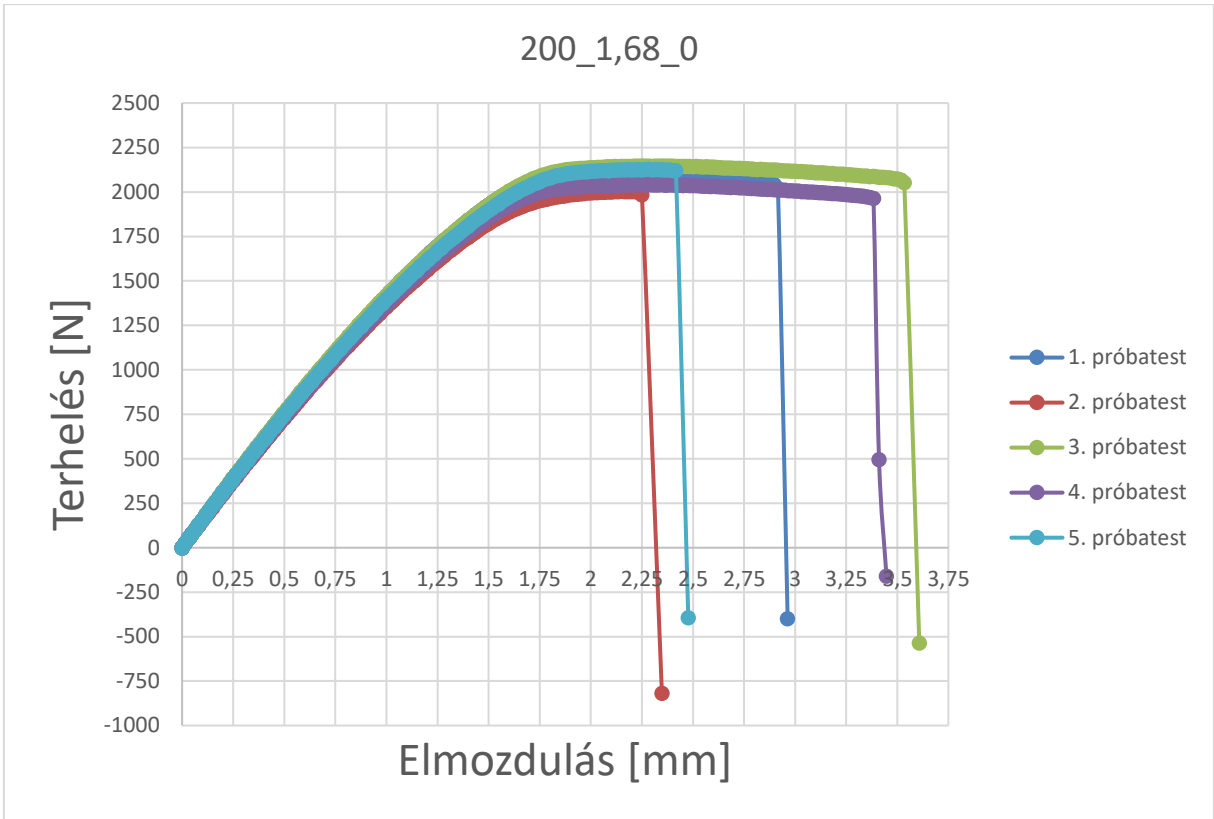
8. MELLÉKLETEK

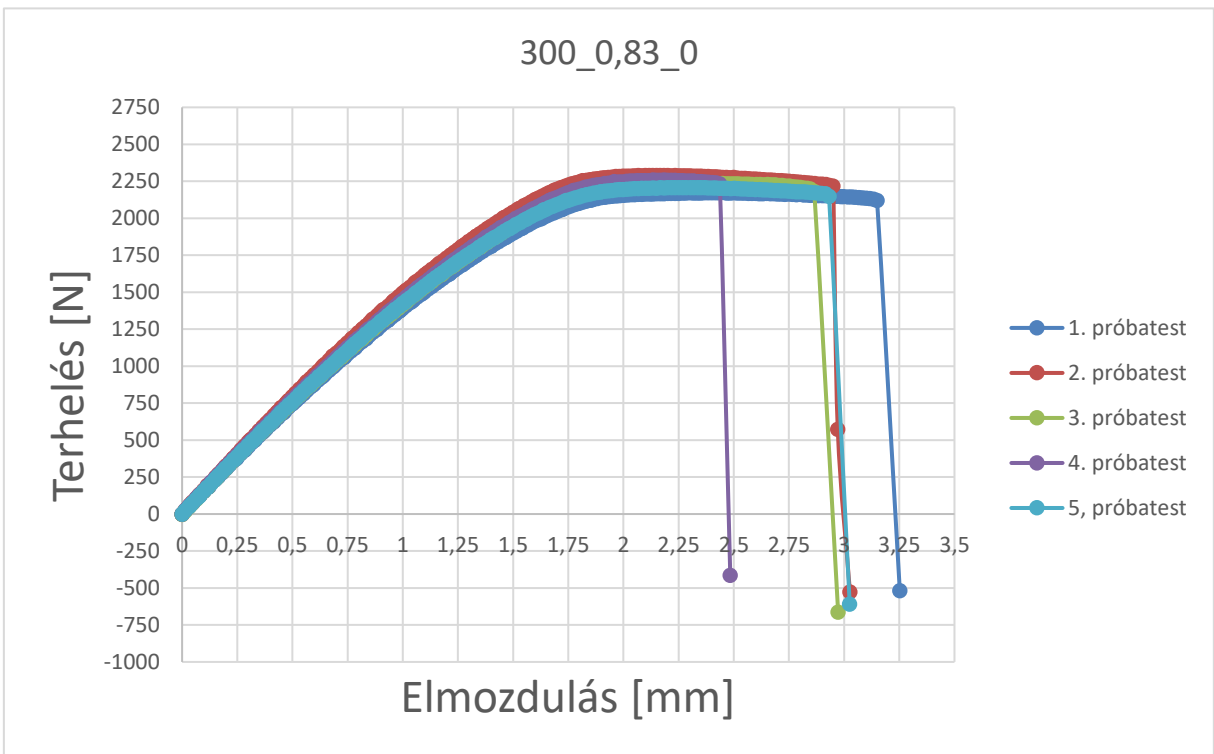
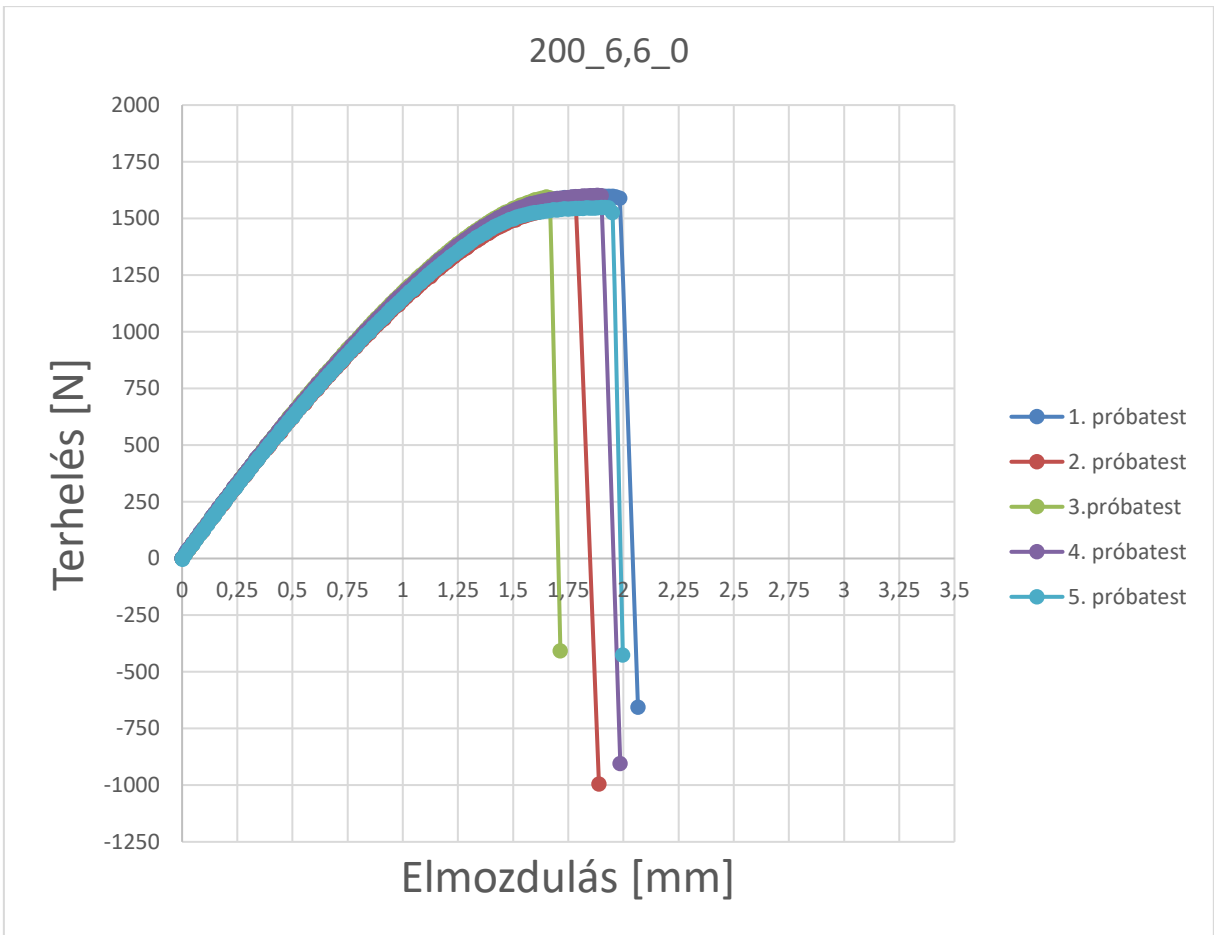
8.1 Szakító vizsgálatok eredményei

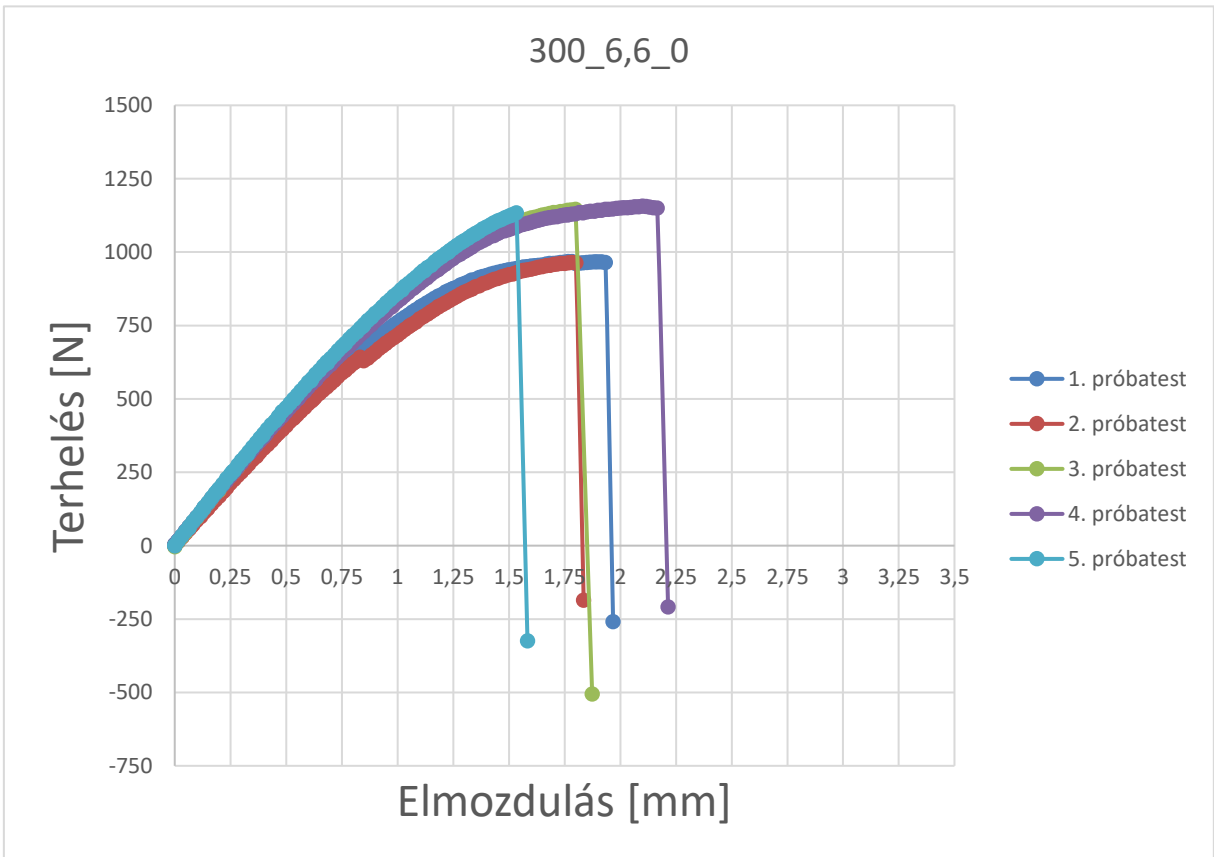
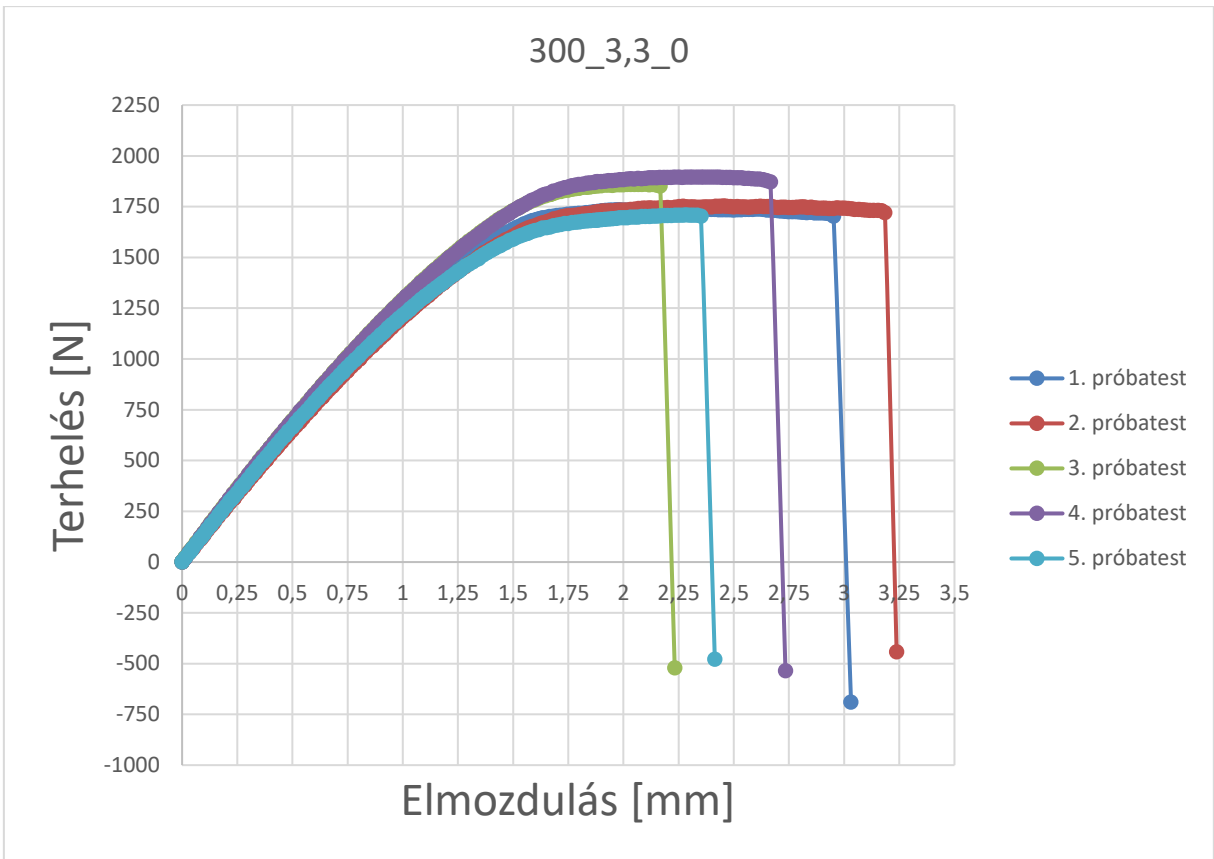
8.1.1 Diagrammok - hőkezelés előtt





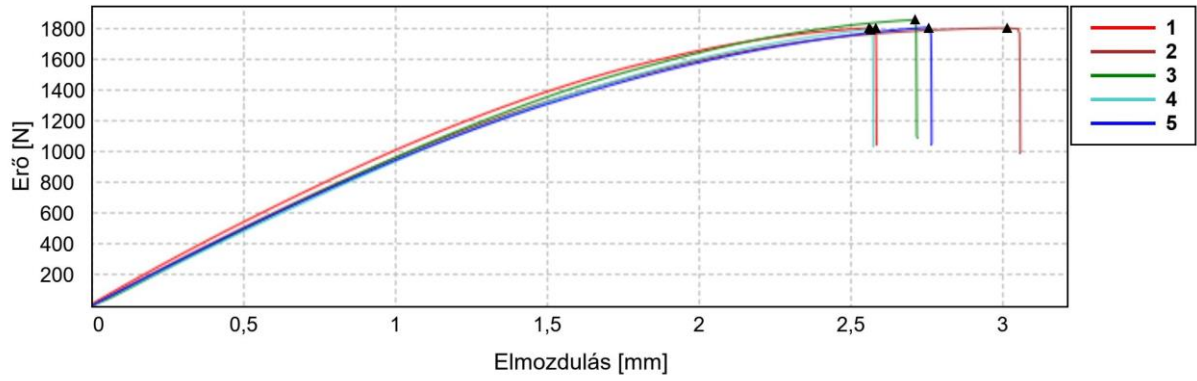




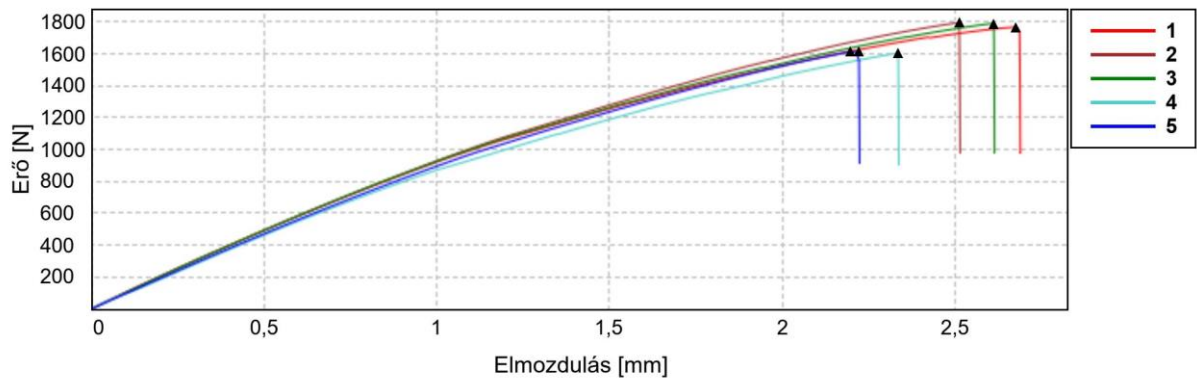


8.1.2 Diagrammok - hőkezelés után

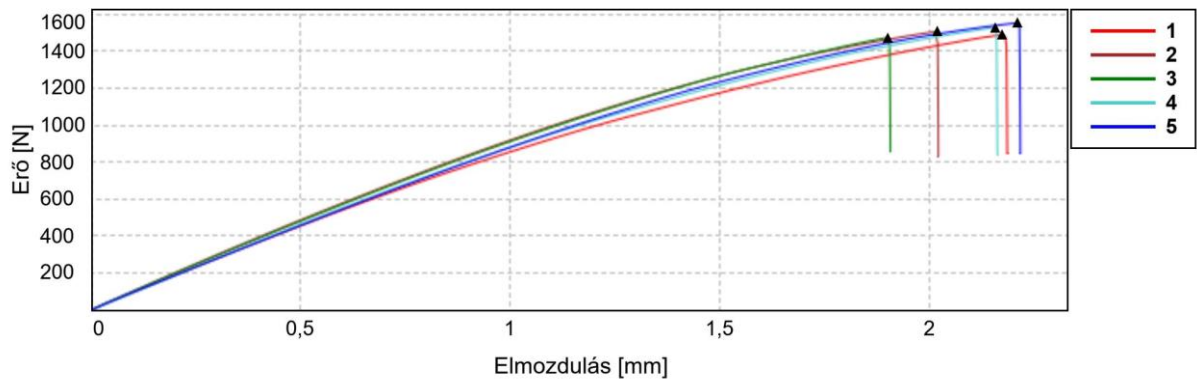
Próbatest 1 - 5



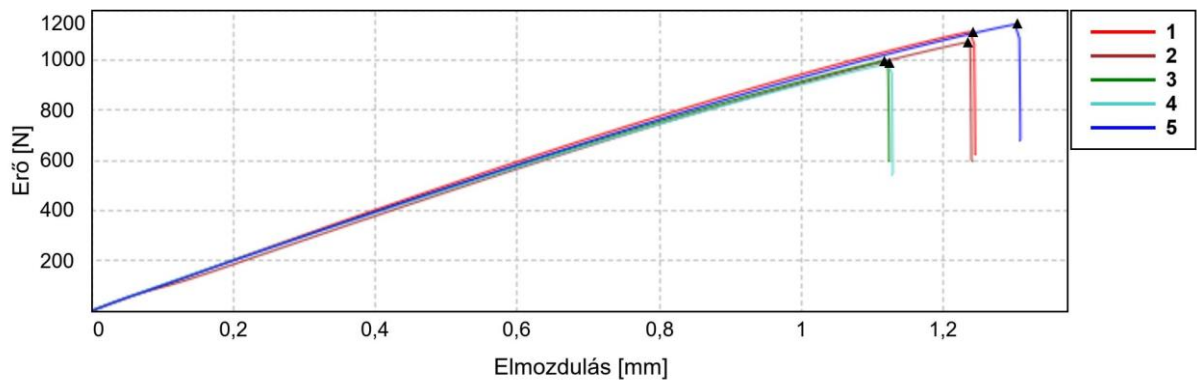
Próbatest 1 - 5



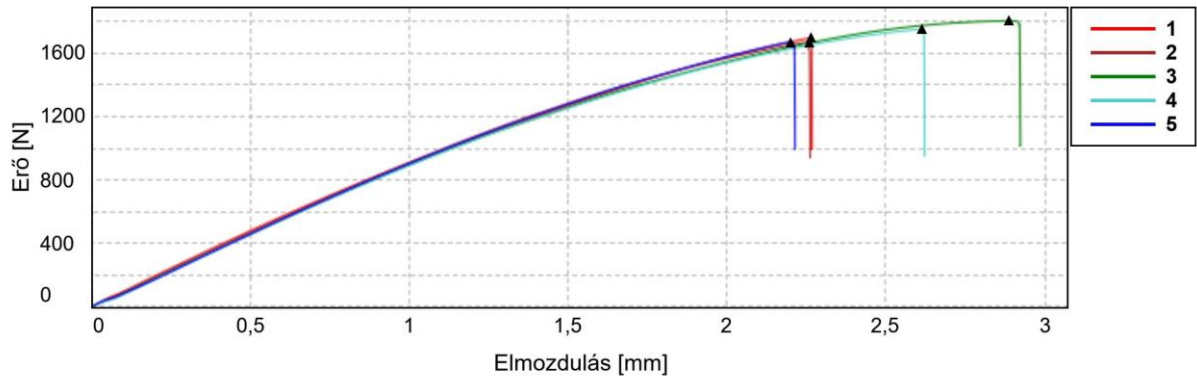
Próbatest 1 - 5



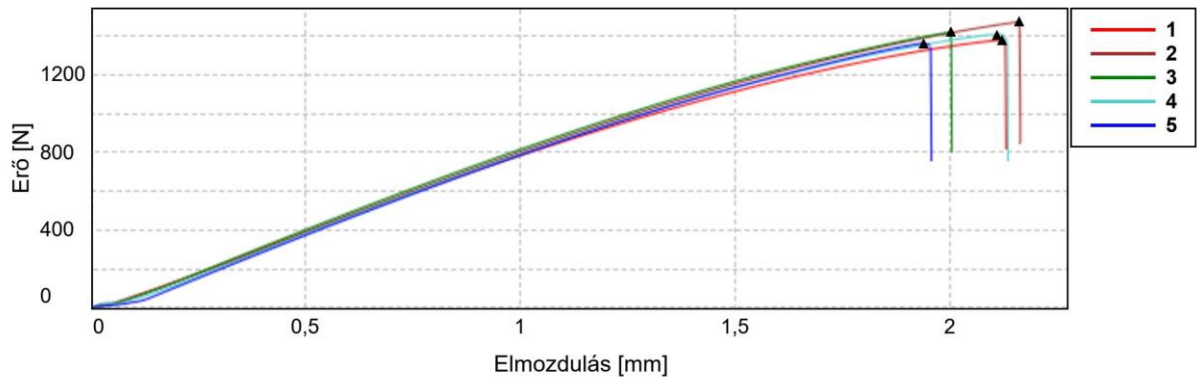
Próbatest 1 - 5



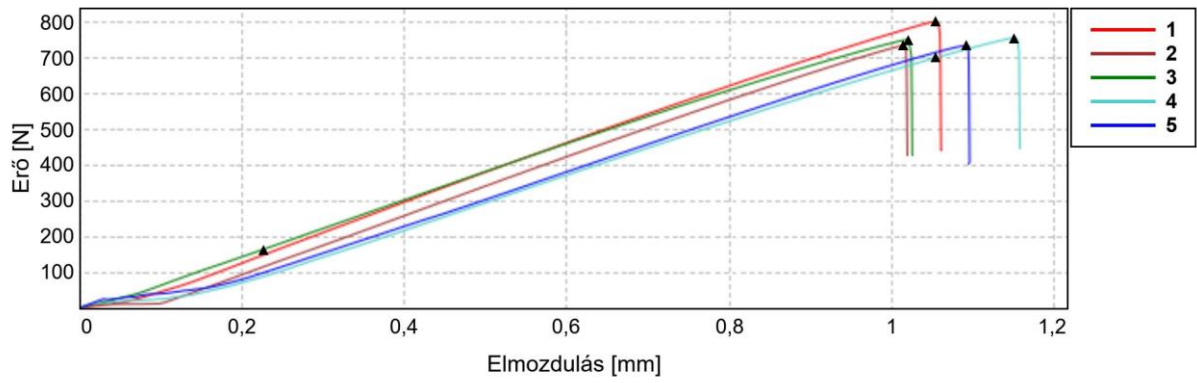
Próbatest 1 - 5



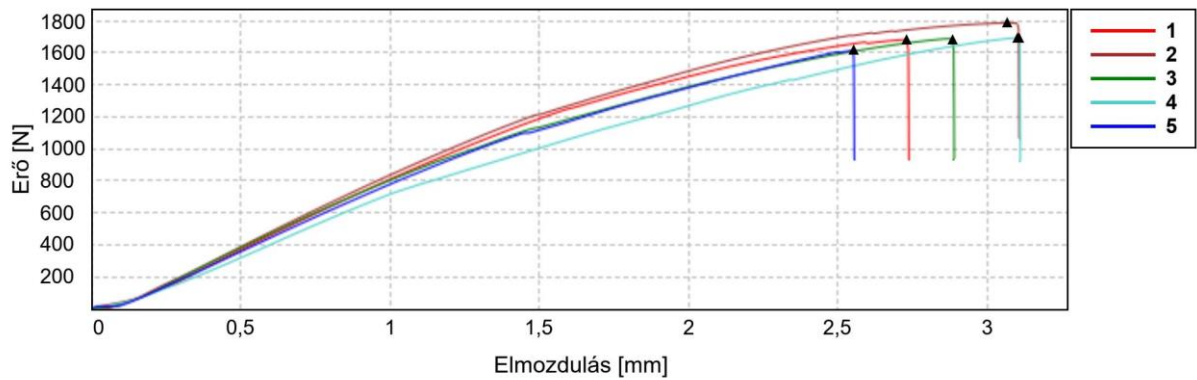
Próbatest 1 - 5



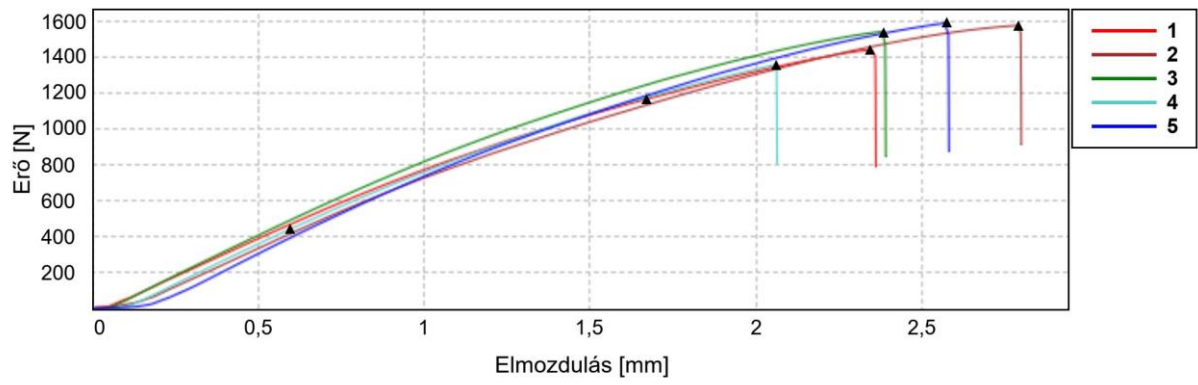
Próbatest 1 - 5



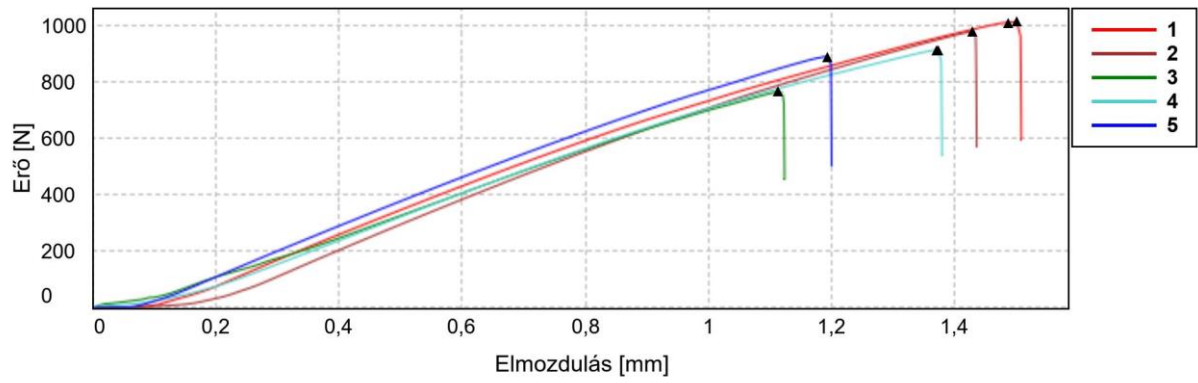
Próbatest 1 - 5



Próbatest 1 - 5



Próbatest 1 - 5



8.1.3 Összehasonlító táblázatok

Tiszta PLA

Hőkezelés előtt			Hőkezelés után		
Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)	Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)
1	47,85	2,848	1	44,27	2,179
2	43,26	2,746	2	44,91	2,187
3	47,27	2,909	3	45,67	1,996
4	48,75	2,960	4	44,20	1,682
5	42,98	2,877	5	44,44	7,146
Átlag:	46,02	2,868	Átlag:	44,70	3,038

100_1,68

Hőkezelés előtt			Hőkezelés után		
Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)	Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)
1	45,48	3,092	1	41,44	3,061
2	45,93	3,032	2	42,06	2,617
3	43,79	2,948	3	42,46	3,585
4	45,72	3,039	4	36,58	1,678
5	43,07	3,056	5	38,05	2,232
Átlag:	44,80	3,033	Átlag:	40,12	2,635

100_3,3

Hőkezelés előtt			Hőkezelés után		
Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)	Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)
1	34,43	2,266	1	37,03	2,164
2	33,19	2,357	2	37,75	4,282
3	33,64	2,518	3	36,48	2,559
4	35,35	2,498	4	38,01	2,029
5	36,34	2,671	5	38,36	2,011
Átlag:	34,59	2,462	Átlag:	37,53	2,609

100_6,6

Hőkezelés előtt			Hőkezelés után		
Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)	Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)
1	22,64	1,88	1	26,23	3,762
2	21,83	1,757	2	24,93	1,559
3	20,35	1,709	3	23,49	2,473
4	22,92	1,875	4	23,29	4,344
5	23,5	2,058	5	27,14	3,669
Átlag:	22,25	1,856	Átlag:	25,02	3,161

200_1,68

Hőkezelés előtt			Hőkezelés után		
Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)	Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)
1	44,22	3,048	1	42,30	3,233
2	42,09	3,146	2	41,79	2,246
3	43,01	3,031	3	42,86	3,157
4	41,72	2,993	4	43,50	3,338
5	42,84	3,122	5	40,83	2,549
Átlag:	42,78	3,068	Átlag:	42,25	2,905

200_3,3

Hőkezelés előtt			Hőkezelés után		
Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)	Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)
1	39,31	2,859	1	38,08	2,345
2	37,25	2,705	2	37,02	2,862
3	39,93	2,809	3	39,23	1,613
4	37,94	2,733	4	38,60	2,529
5	39,55	2,788	5	37,72	4,221
Átlag:	38,80	2,779	Átlag:	38,13	2,714

200_6,6

Hőkezelés előtt			Hőkezelés után		
Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)	Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)
1	30,71	2,605	1	29,71	2,754
2	29,06	2,448	2	27,52	2,696
3	29,67	2,593	3	33,97	2,891
4	29,95	2,554	4	26,86	2,588
5	29,25	2,376	5	27,73	2,795
Átlag:	29,73	2,515	Átlag:	29,16	2,745

300_0,83

Hőkezelés előtt			Hőkezelés után		
Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)	Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)
1	40,79	2,846	1	39,60	5,000
2	42,68	2,573	2	41,59	7,637
3	41,94	2,924	3	39,30	3,112
4	42,07	3,101	4	40,08	2,964
5	40,83	2,684	5	37,61	2,452
Átlag:	41,66	2,826	Átlag:	39,63	4,233

300_3,3

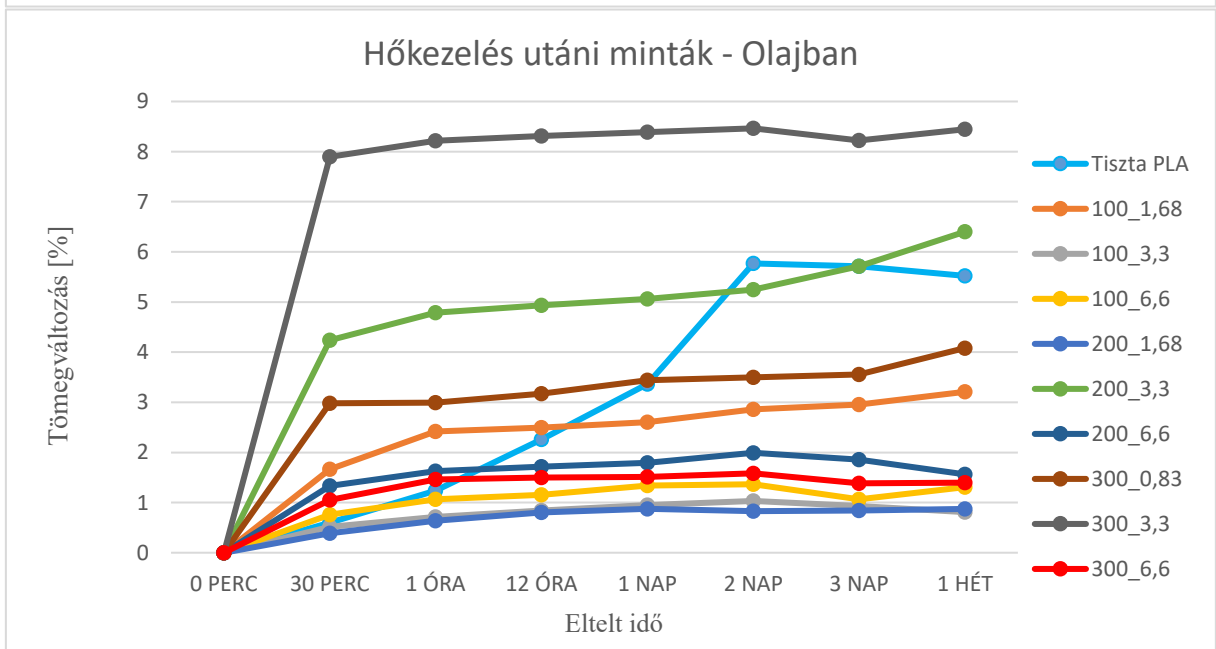
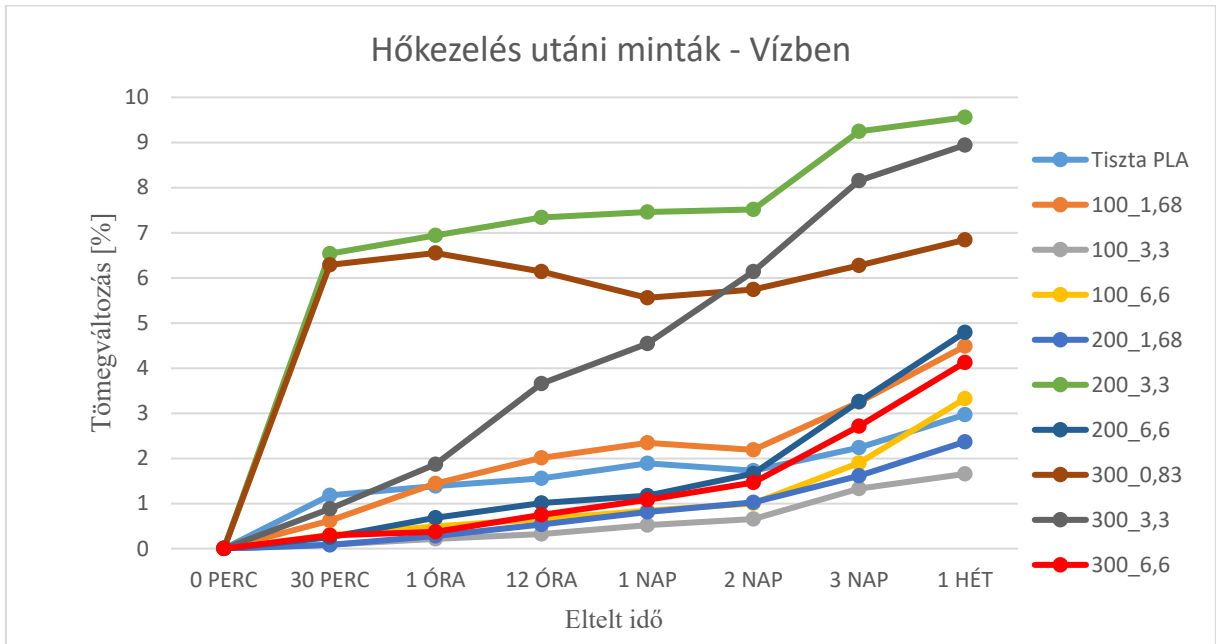
Hőkezelés előtt			Hőkezelés után		
Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)	Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)
1	32,83	2,435	1	29,18	1,932
2	NEM ÉRTÉKELHETŐ		2	39,55	1,732
3	34,70	2,466	3	39,16	2,620
4	35,35	2,715	4	31,14	2,133
5	32,06	2,484	5	39,51	2,427
Átlag:	33,74	2,525	Átlag:	35,71	2,169

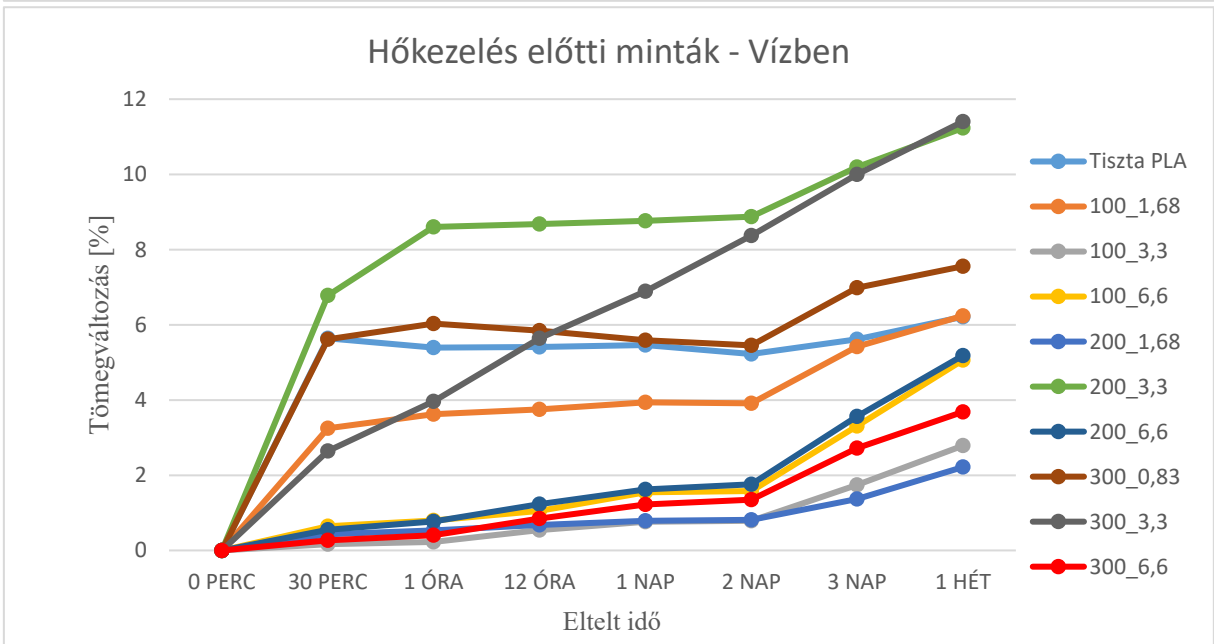
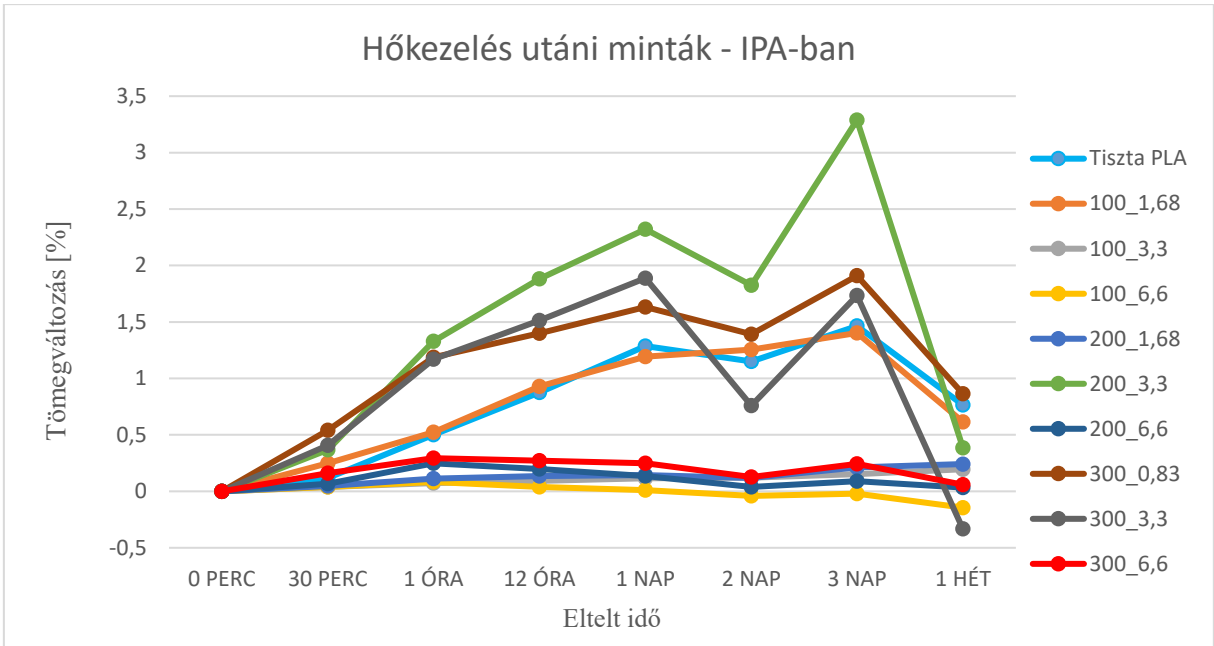
300_6,6

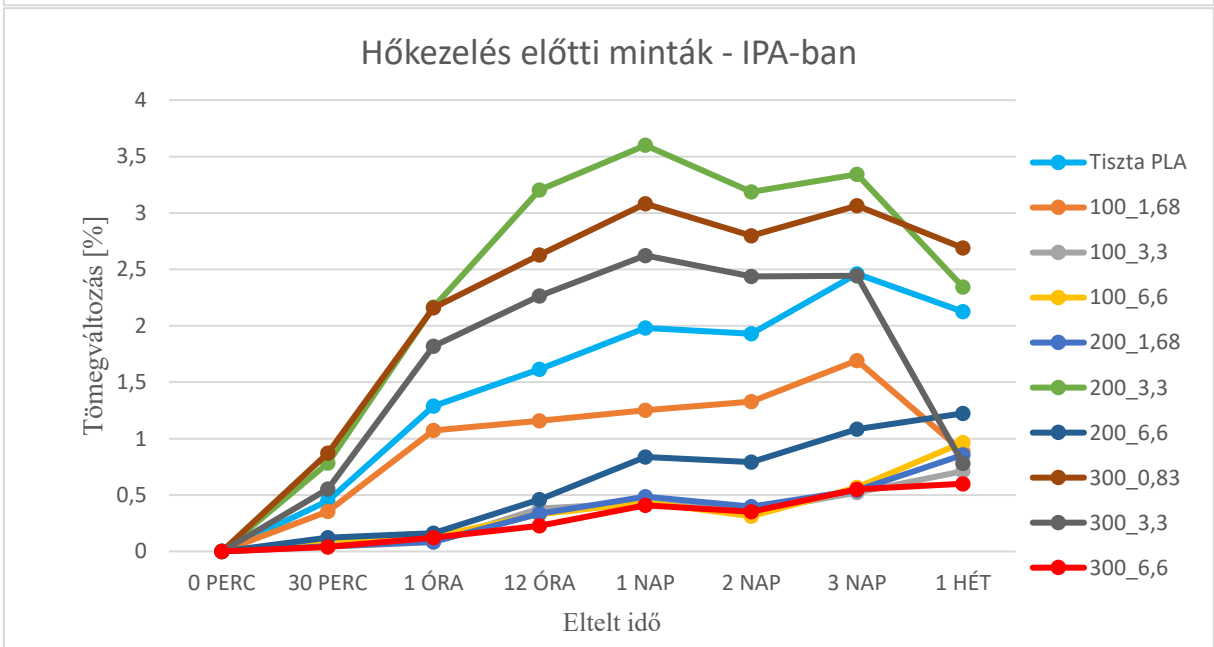
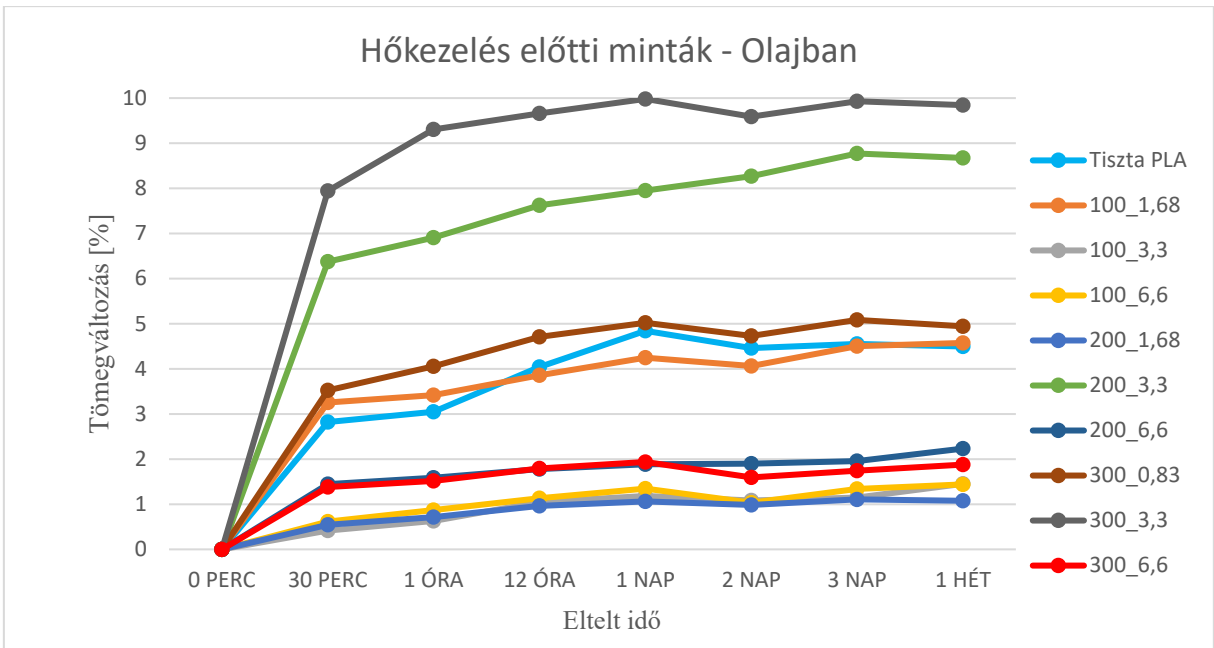
Hőkezelés előtt			Hőkezelés után		
Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)	Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)
1	18,21	1,67	1	24,42	2,478
2	17,71	1,591	2	23,62	2,787
3	21,57	1,821	3	20,47	2,554
4	21,74	1,800	4	22,06	1,531
5	21,38	1,897	5	22,04	2,637
Átlag:	20,12	1,756	Átlag:	22,52	2,397

8.2 Vegyszerállósági vizsgálatok eredményei

8.2.1 Összehasonlító diagrammok







8.2.2 Összehasonlító táblázatok

Víz	Tiszta PLA	100_1,68	100_3,3	100_6,6	200_1,68	200_3,3	200_6,6	300_0,83	300_3,3	300_6,6
Hőkezelés előtt	6,2139	6,2399	2,7859	5,0616	2,2168	11,2337	5,1845	7,5572	11,4058	3,6853
Hőkezelés után	2,9665	4,4854	1,6561	3,3223	2,3675	9,5570	4,7927	6,8433	8,9432	4,1278

IPA	Tiszta PLA	100_1,68	100_3,3	100_6,6	200_1,68	200_3,3	200_6,6	300_0,83	300_3,3	300_6,6
Hőkezelés előtt	2,1267	0,8857	0,7111	0,9662	0,8559	2,3443	1,2237	2,6892	0,7818	0,6001
Hőkezelés után	0,7650	0,6136	0,1958	-0,1440	0,2417	0,3849	0,0335	0,8637	-0,3336	0,0577

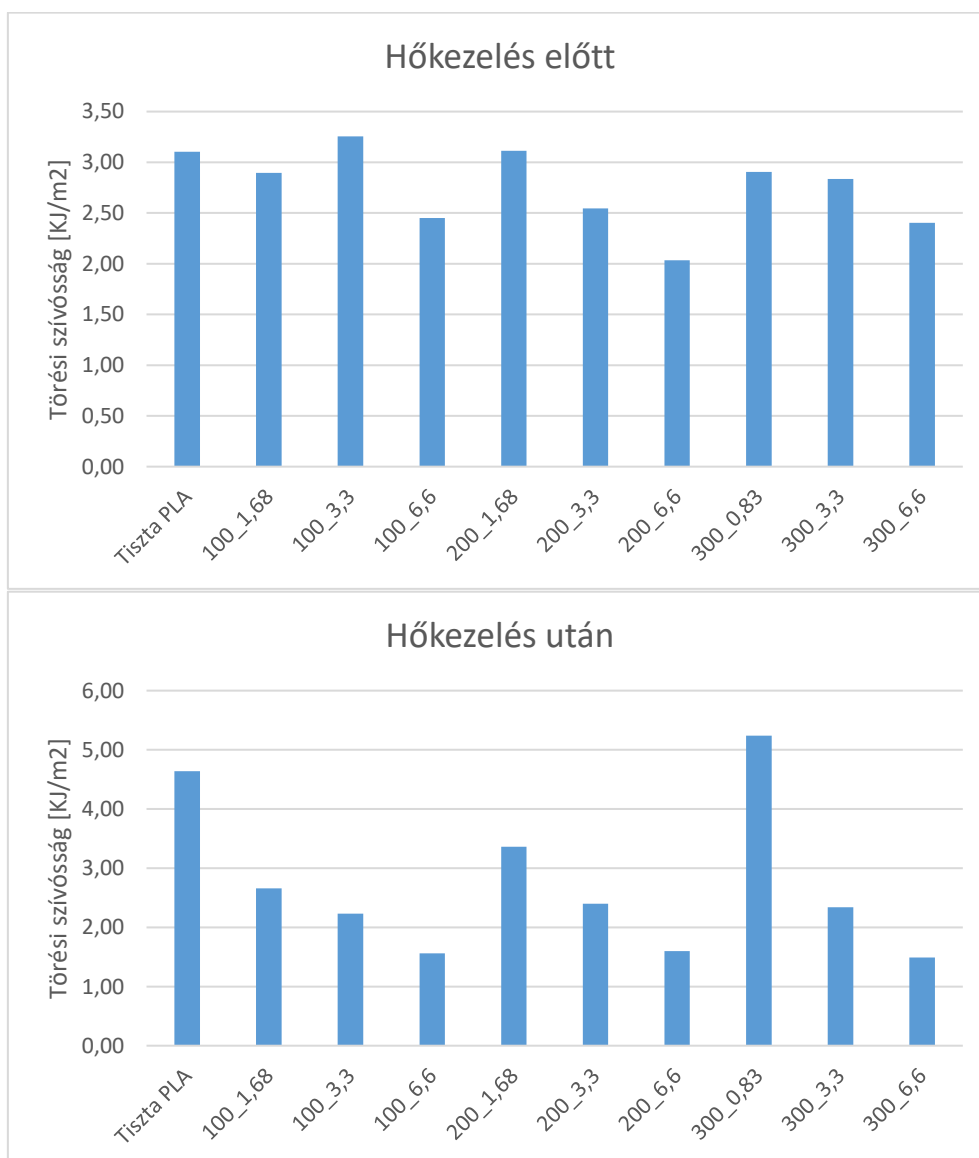
Olaj	Tiszta PLA	100_1,68	100_3,3	100_6,6	200_1,68	200_3,3	200_6,6	300_0,83	300_3,3	300_6,6
Hőkezelés előtt	4,4951	4,5744	1,4518	1,4393	1,0736	8,6743	2,2325	4,9402	9,8465	1,8753
Hőkezelés után	5,5191	3,2094	0,8088	1,3075	0,8731	6,4019	1,5648	4,0819	8,4483	1,4000

8.3 Ütővizsgálatok eredményei

8.3.1 Összehasonlító táblázat

Törési szívósság [KJ/m ²]	Tiszta PLA	100_1,68	100_3,3	100_6,6	200_1,68	200_3,3	200_6,6	300_0,83	300_3,3	300_6,6
Hőkezelés előtt	3,10	2,90	3,25	2,45	3,11	2,54	2,03	2,90	2,84	2,40
Hőkezelés után	4,64	2,66	2,23	1,56	3,36	2,40	1,60	5,24	2,34	1,49

8.3.2 Összehasonlító diagrammok



8.4 Nyomatási beállítások

- Réteg

Réteg magasság	0.2 mm
Héjak	3
A héjak optimális nyomtatási sorrendje	Belső héj -> Külső héj -> Kitöltés
Első rétegmagasság	0,2 mm
Első réteg nyomtatási sebessége	150 %
Első réteg extrudálási szélességének százalékos aránya	120 %

- Extruder

Fúvóka átmérő	0,4 mm
Visszahúzás engedélyezése	Engedélyezett
Visszahúzás sebessége	40 mm/s
Visszahúzott anyagmennyiség	0.5 mm
Minimális behúzás	0.6 mm
Minimális mértékű visszahúzás	0.02 mm
Kerülje a szükségtelen visszahúzást az alátámasztás	Engedélyezett/Igen
Z irányú ugrás visszahúzásnál	Letiltva
Z irányú ugrás végrehajtása	Összes

- Kitöltés

Kitöltő extruder	Bal extruder
Kitöltés sűrűsége	100 %
Kitöltés nyomtatási sebessége	100 %
Kitöltési minta típusa	Vonalas
Kitöltés végpontjainak kapcsolódása	Letiltva
Kitöltés extrudálási szélességének aránya	100 %

- Rétegek kitöltése

Alsó tömör rétegek száma	3
Felső tömör rétegek száma	3
Alsó réteg kitöltésének nyomtatási sebessége	100 %
Felső réteg kitöltésének nyomtatási sebessége	100 %
Felső felület rétegek száma	3
Felső felület nyomtatási sebessége	100 %
Felső felület kitöltési mintájának típusa	Vonalas
Alsó felület rétegek száma	3
Alsó felület nyomtatási sebessége	100 %
Alsó felület kitöltési mintájának típusa	Vonalas

- Térfogataram beállításai

Bal oldali filament nyomtatási sebessége (Felülírja a filamenthez tartozó beállításokat)	90 %
--	------

- Alátámasztás

Alátámasztás alkalmazása	Nincs
Alátámasztáshoz használt extruder	Bal extruder
Alátámasztás típusa	Normál
Alátámasztás kitöltésének típusa	Egyenes vonalú
Alátámasztást kitöltő körvonalak száma	0
Alátámasztást kitöltő körvonalakhoz használt extruder	Bal extruder
Alátámasztás kitöltésének aránya	-
Alátámasztás maximális túlnyúlási szöge	-
Alátámasztás vízszintes eltolása	-
Alátámasztás felső rétegek a száma	-
Alátámasztás alsó rétegek a száma	-
Alátámasztás nyomtatási sebessége	-
Sűrű támasztórétegek száma	-
Sűrű alátámasztáshoz használt extruder	Bal extruder
Adaptív alátámasztás engedélyezése	Letiltva

- Felület kiegészítés

Felületi hozzáépítések	Csak körvonal
Aljzat nyomtatásához használt extruder	-
Aljzat első rétegszáma	-
Aljzat kitöltése	-
Aljzat magassága	-
Körvonal/Perem nyomtatásához használt extruder	Bal extruder
Perem rétegek száma	-
Körvonal/Perem/Aljzat nyomtatási sebessége	15 mm/s

- Hűtés

Hűtőventilátor engedélyezése	Engedélyezett
Ventilátor sebességének szabályozása	1;0-2;50-3;100
Extra hűtés alkalmazása	Letiltva

- Hőmérséklet

Tárgyasztal hőmérséklet	60 °C
Bal extruder hőmérséklet	210 °C

- Sebesség

Alapértelmezett nyomtatási sebesség	40 mm/s
Külső héj nyomtatási sebessége	30 mm/s
Belső héj nyomtatási sebessége	35 mm/s
Első réteg nyomtatási sebessége	15 mm/s
Kitöltés sebessége	85 mm/s
Alsó kitöltés sebessége	60 mm/s
Felső kitöltés sebessége	60 mm/s
X/Y tengely mozgásának sebessége	150 mm/s
Alátámasztás sebessége	45 mm/s
Vékony fal nyomtatási sebessége	25 mm/s

8.5 DMA vizsgálatok eredményei

