



Miskolci Egyetem
Anyag- és Vegyészmérnöki Kar
Tudományos Diákköri Tanács
3515 Miskolc Egyetemváros



Mezőgazdasági hulladékkal erősített, különböző összetételű, additív gyártástechnológiával készült biokompozitok utólagos hőkezelésének hatásai fizikai, mechanikai és vegyszerállósági szempontok alapján

Effects of post-heat treatment of agricultural waste-reinforced biocomposites of different compositions using additive manufacturing techniques on physical, mechanical and chemical resistance

Készítette:

Kovács Dénes

BSc anyagmérnök hallgató

Polimermérnöki Intézet

Konzulens:

Dr. Kovács Sándor

Adjunktus

Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet

Kerámia- és Polimermérnöki Intézet

2023

Tartalomjegyzék:

BEVEZETÉS	4
1. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS:	6
1.1 Politejsav elemzése.....	6
1.2 Természetes szálerősítés.....	8
1.3 Kender erősítő szál bemutatása.....	10
1.4 Kender-PLA biokompozitok bemutatása.....	10
1.4.1 Szakító szilárdság.....	11
1.4.2 Young modulus.....	12
1.4.3 Törési szívósság	14
1.5 Szakirodalmi összefoglaló	15
2. KENDER-PLA BIOKOMPOZIT GYÁRTÁSI FOLYAMATA:	16
2.1 Szitálási folyamatok.....	16
2.2 Kompaundálás	18
2.3 Filament gyártás	20
3. FELHASZNÁLT ANYAGOK, ALKALMAZOTT BERENDEZÉSEK	22
3.1 Felhasznált alapanyagok.....	22
3.1.1 Kenderrost.....	22
3.1.2 Politejsav	23
3.2 Felhasznált berendezések.....	23
3.2.1 3D nyomtatók	23
3.2.2 Szárítószekrény	24
3.2.3 Analitikai mérleg.....	25
3.2.4 Szakítógépj.....	26
3.2.5 Charpy kalapács.....	27
4. KÍSÉRLETI RÉSZ ÉS EREDMÉNYEK BEMUTATÁSA	28
4.1 Hőkezelés	28
4.2 Szakító vizsgálatok	30
4.3 Ütővizsgálat	35
4.4 Vegyszerállósági vizsgálatok.....	36
4.4.1 Vízen történő vizsgálat	38
4.4.2 IPA-ban történő vizsgálat.....	39
5. ÖSSZEFOGLALÁS	41
6. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	43
7. IRODALOMJEGYZÉK	44
8. MELLÉKLETEK	49

8.1 Szakító vizsgálatok eredményei.....	49
8.1.1 Diagrammok - hőkezelés előtt.....	49
8.1.2 Diagrammok - hőkezelés után.....	54
8.1.3 Összehasonlító táblázatok	57
8.2 Vegyszerállósági vizsgálatok eredményei.....	61
8.2.1 Összehasonlító diagrammok	61
8.2.2 Összehasonlító táblázatok	64
8.3 Ütővizsgálatok eredményei	65
8.3.1 Összehasonlító táblázat.....	65
8.3.2 Összehasonlító diagrammok	65

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 bioműanyagoknak 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].

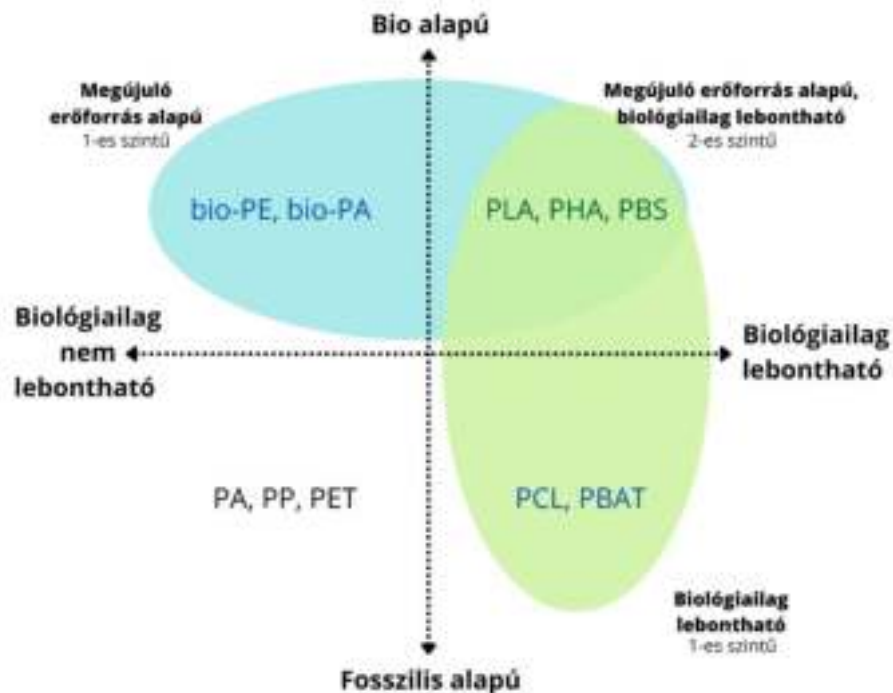
Napjaink egyik legígéretesebbnek számító biopolimerje a politejsav (PLA), mely mindamelllett, hogy megújuló erőforrásból készül, még biológiai úton is lebontható. a PLA egy részben kristályos, termoplasztikus, alifás poliészter. A kedvező mechanikai tulajdonságainak, köszönhetően leginkább a csomagolástechnikában, 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. [4][5][6]

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

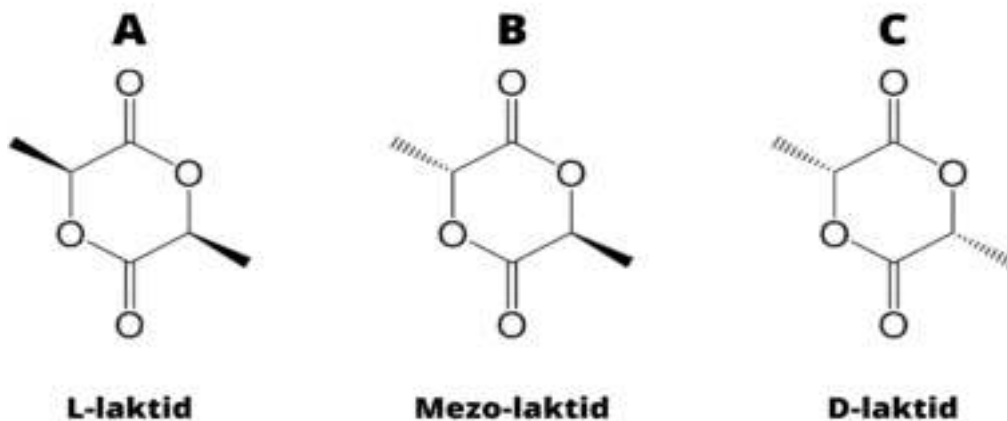
A politejsav előállításának többféle módja is van. A legelterjedtebb az iparban a gyűrű felnyitós polimerizáció. Ezen folyamat során a laktidokból nagy molekulatömegű PLA-t nyerünk. Az összes eljárás a glükóz tejsavas erjesztésével (fermentáció) kezdődik, és csak azután ágaznak el a különböző technológiák. 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 szakirodalmakban 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 hidrofílok (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 sűrűségre 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.

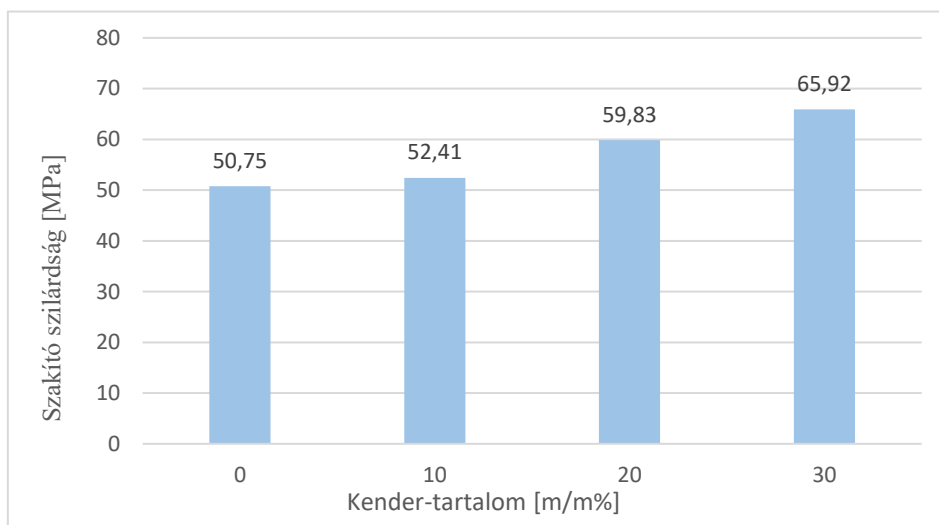
Általánosságban elmondható, hogy a kendert először mechanikus aprításnak vetik alá, majd az így kapott őrleményt frakciókra bontják, általában szitálással. A frakcionálást követően szárítják, majd eltérő módokon, például kompaundáló extruderrel a töltőanyagot és a polimermátrixot homogenizálják és granulálják [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.

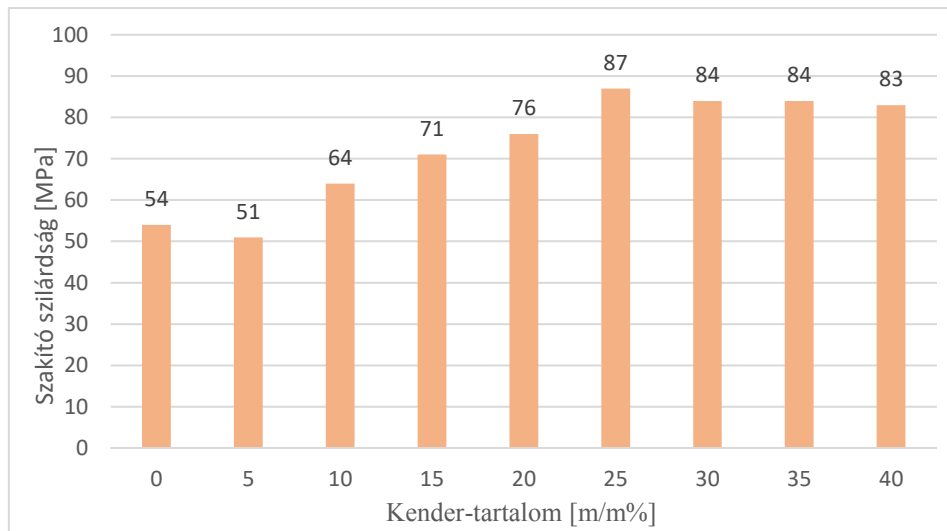
1.4.1 Szakító szilárdság

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].

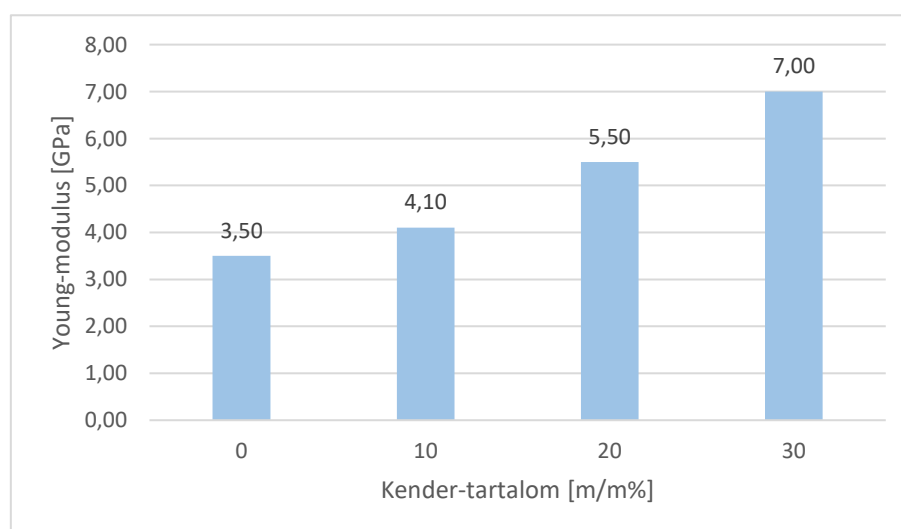


5. ábra Szakító szilárdság változása a kender-tartalom függvényében a források alapján – II. típus [27]

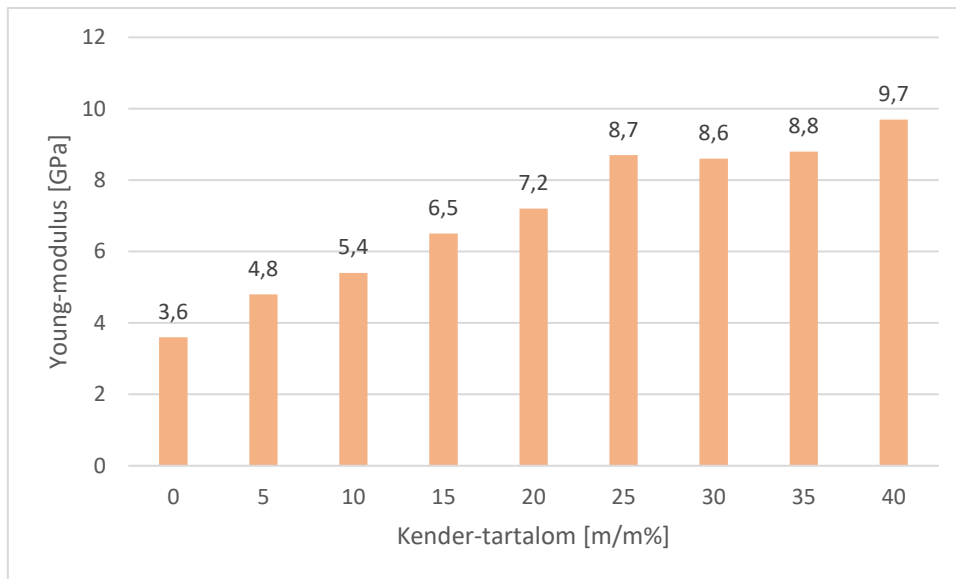
Ezen vizsgálat már szélesebb tartományban zajlott a kender töltöttségét illetően (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 és 40 m/m %), azonban az eredmények tekintetében nem mutathatók ki jelentős eltérések. A kender kompozitok maximális szakítószilárdsága 87,3 MPa volt, ami körülbelül 60%-kal magasabb, mint a 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

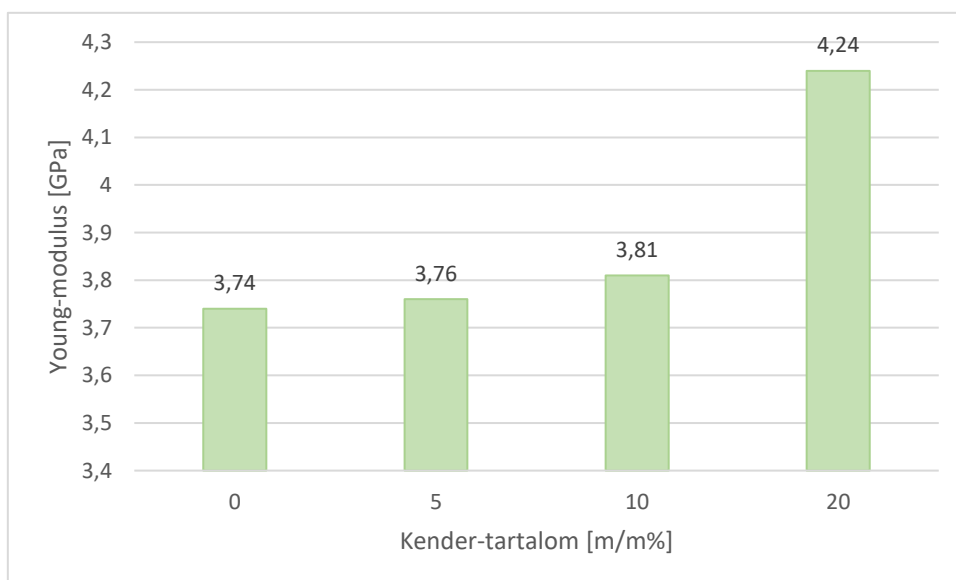
Az általam elemzett kutatások esetében minden kender-PLA kompozit Young-modulusa nagyobb volt, mint az alapmátrixé, ezek alapján kijelenthető, hogy a kender töltőanyag hozzáadása sikeresen növelni tudta az anyag merevségét.



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]

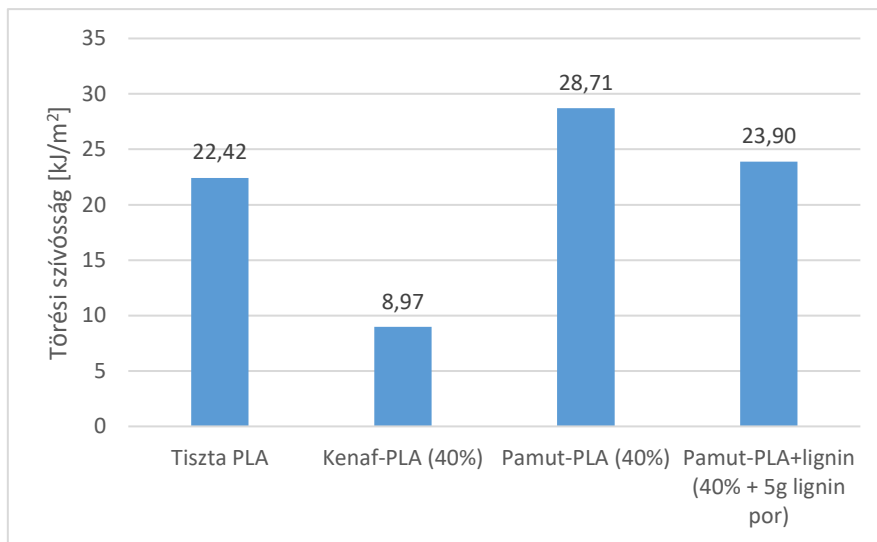
A Young-modulus monoton növekszik a töltőanyag-tartalom növekedésével, vagyis több kender hozzáadásával biztosan növekedni fog, vagy legalábbis nem romlik az anyag merevsége. A tanulmányok a növekedést minden esetben a kender nagy merevségének (~50 GPa) tudták be, valamint annak, hogy a polimerláncok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

1.4.3 Törési szívósság

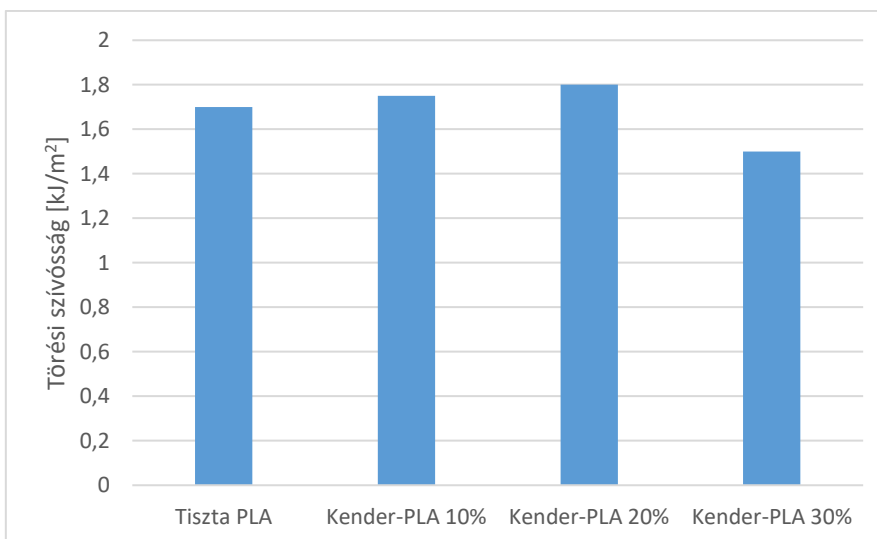
A törési szívósság tekintetében a kutatási eredmények igen széles skálán mozognak. A korábbi anyagjellemzőkkel ellentétben itt általánosan megfigyelhető trendek nem igazán állíthatók fel.

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 legszembetűnőbben 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]

1.5 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 BIKOMPOZIT 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 Szitálási folyamatok

A dolgozatom alapjait képző anyagok a mezőgazdasági kender őrlemény és PLA volt. A beimportált kender mennyisége összesen 40 kilogramm volt, amely a szitálást megelőzően egy elő őrlésen esett át. Ezt követően az ömlesztett kender őrleményt frakciókra kellett bontani. Ezeket a frakciókat a kenderszálak méretei alapján meghatároztam, majd 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 szitálást körülbelül 6 hét alatt végeztem el.

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



11. 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



12. 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 szolgáltatva vissza a számomra.

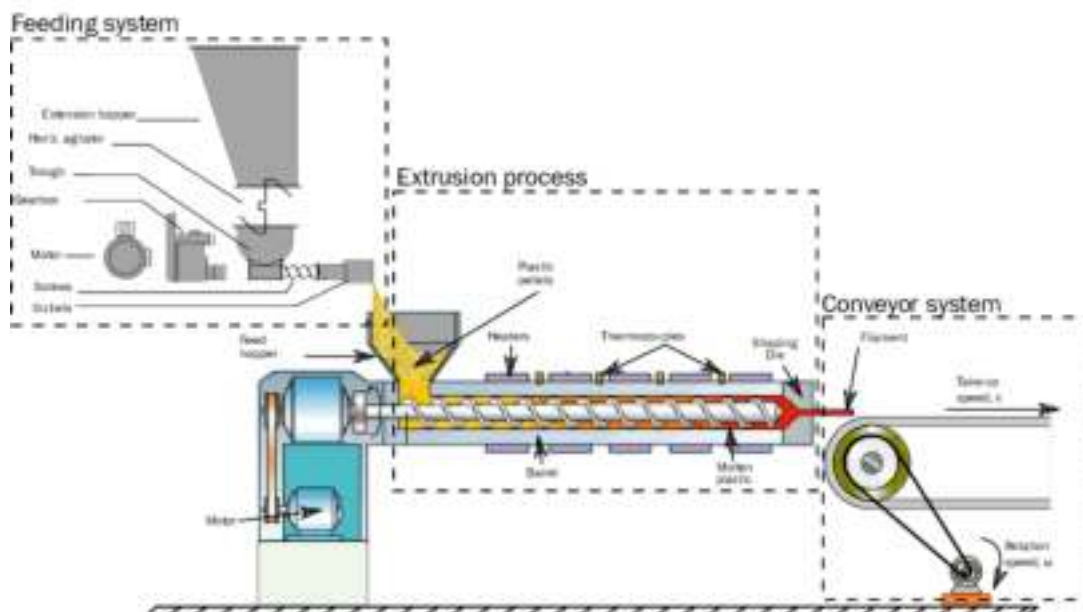
2.2 Kompaundálás

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 13. ábra szematikusan szemléltet - ez jobb keverési hatásfokot eredményezett, ezzel biztosítva a megfelelő homogenizáció mértékét. A folyamatos üzemmódnak köszönhetően a berendezés gyorsan és nagy mennyiségben volt képes a kompaund előállítására.



13. ábra Kompaundáló extruder szematikusan ábrája

A kompaundáló gép a kender gravitációs módszerrel adagolja egy garaton keresztül. Az adagolt mennyiséget egy kis extuder szabályozza. A kétszigás 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.



14. 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 szálát 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.



15. 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 kendert 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 feltekercselnek. A filament gyártás során a legyártott szálakat a tekercselést követően egy napig pihentették, ezzel beállítva a természetes nedvességtartalomtól adódó rugalmasságát.



16. ábra A filament húzás folyamata

Összehasonlítva egymással az elkészült filament tekercseket 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.



17. ábra Elkészült kender-PLA filament tekercek

Jelentős eltérések mutatkoznak a tekercek 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 erőbehatásra, törés nélkül.

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 szál kenderrost őrleményt használtam. A felhasznált ipari kenderrostot a hazai célú kendertermesztés melléktermékéből állítják elő. [31]

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.[32]

4. táblázat A 3D870 típusú PLA fizikai, mechanikai és termo-mechanikai tulajdonságai [33]

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 kisszériás 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. [34,35]



18. 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.



19. ábra Labor-Mix LP404 típusú vákuum szárítószekrény

3.2.3 Analitikai mérleg

A vegyszerállósági vizsgálatok kivitelezéséhez, vagyis a próbatestek tömegének megméréséhez 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 [36]

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



20. ábra Ohaus AV114CM Adventurer Pro típusú analitikai mérleg

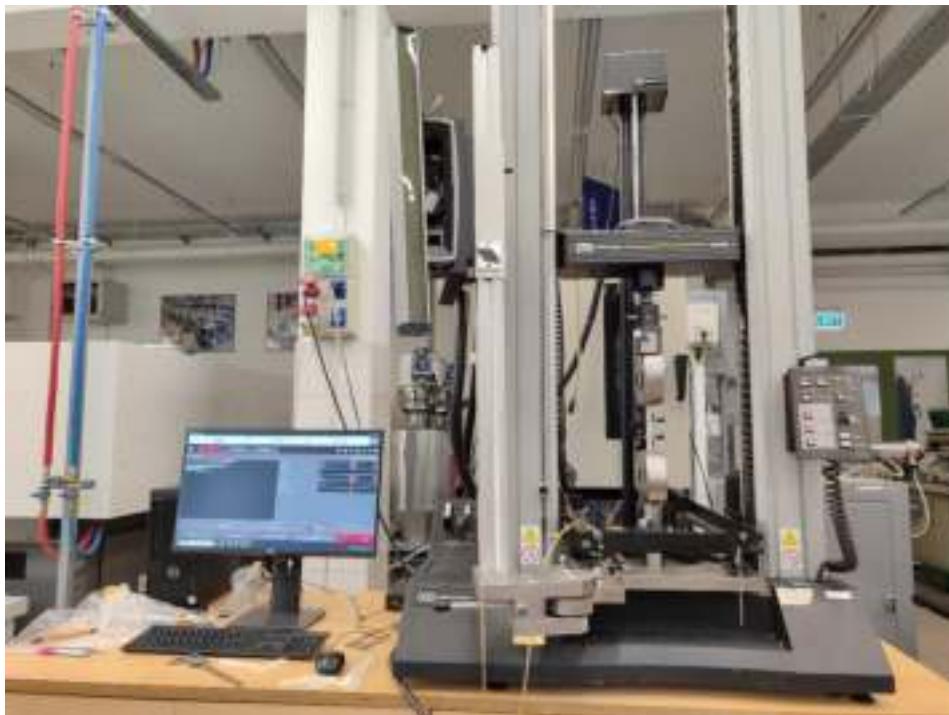
3.2.4 Szakítógép

A szakítóvizsgálat egy kvázi-statisztikus, mechanikai vizsgálat, amelynek lebonyolítása során egytengelyű húzó igénybevétel mellett állandó sebességgel nyújtjuk a próbatest két végét, és közben detektáljuk a hosszváltozás függvényében fellépő húzóerőt.[37]

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 [37]

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



21. ábra Instron® 5566 UTM Univerzális szakítógép

3.2.5 Charpy kalapács

Az ütővizsgálat 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 [38]

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

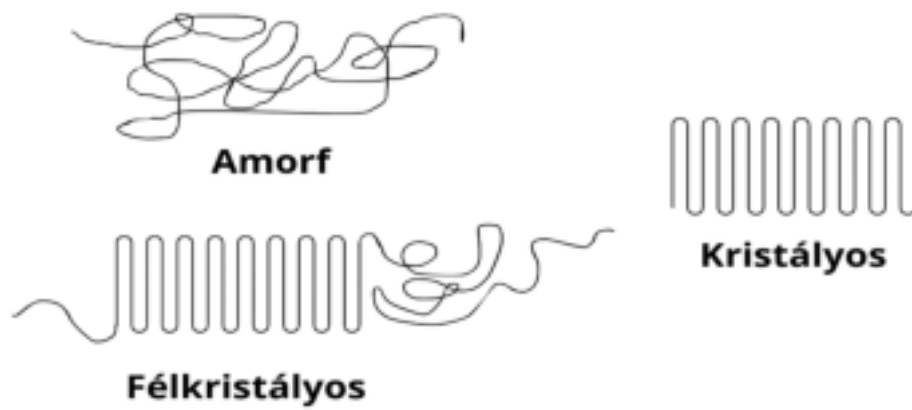


22. ábra Instron® CEAST 9050 Motorized Charpy ütőmű

4. KÍSÉRLETI RÉSZ ÉS EREDMÉNYEK BEMUTATÁSA

4.1 Hőkezelés

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.



23. 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. 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.[39]

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. [40]

Ezeket figyelembe véve az additív gyártástechnológiával létrehozott alkatrészek hőkezelése jelentősen csökkentheti a nyomtatás során kialakuló belső feszültségeket, és erősebb kötést eredményez a kinyomtatott rétegek között. [41]

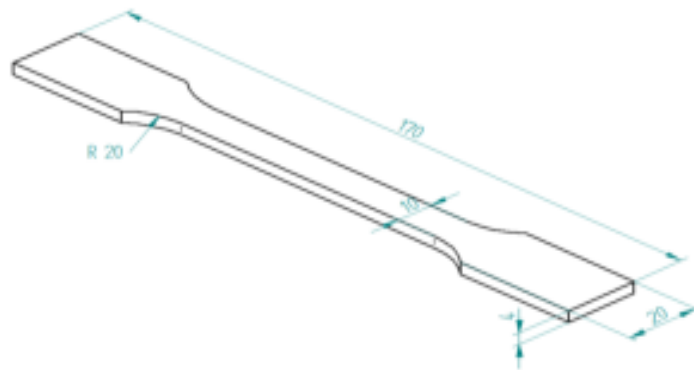
Elsődleges feladatomban volt, hogy az általam készített próbatesteket hőkezelésnek vessen alá. Ennek folyamata a 24. ábrán látható. A célom ezzel az volt, hogy a műanyagot olyan mértékben melegítsem, hogy a molekulák képesek legyenek átrendeződni, ezáltal a szerkezetük szilárdabbá, stabilabbá váljon és kisebb belső feszültséggel rendelkezzenek ezzel is javítva a szerkezeti stabilitását.

A politejsav kristályosodási hőmérséklete nagyon fontos, a hőkezelés során, mivel a lágyítási hőmérsékletet egy bizonyos ideig e hőmérséklet körül kell tartani. A szakirodalom ezt a hőmérsékletet a PLA esetében $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ körülinek írja le.[42]



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

4.2 Szakító vizsgálatok



25. ábra Szakító próbatest dimenziói

A szakító próbatetek 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.

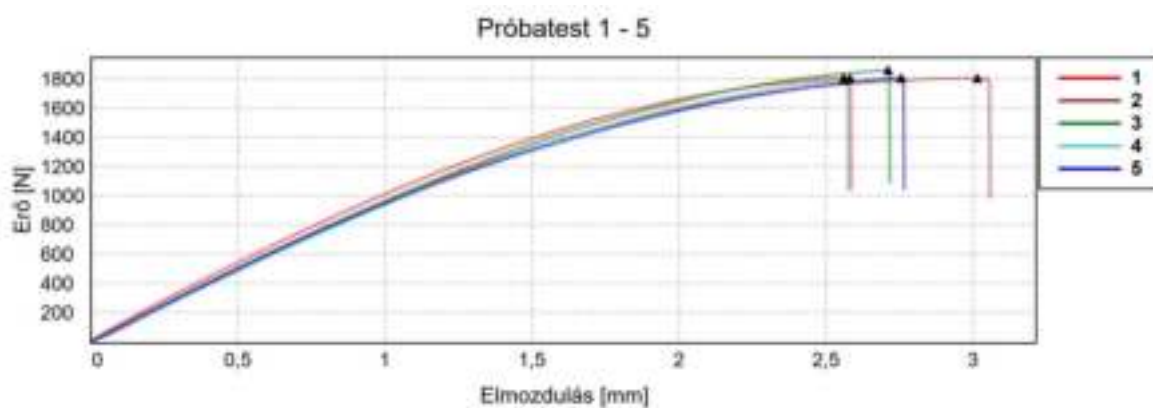
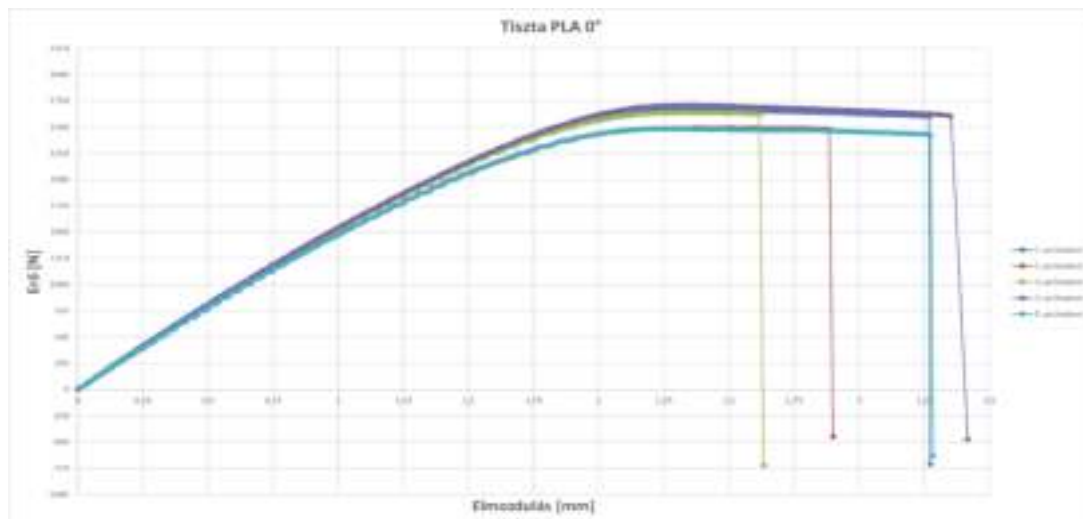
A mért eredmények egy részével -a hőkezeletlen minták értékével- már egy korábban elvégzett mérésorozattól rendelkezem, így csak a kezelt minták vizsgálatát kellett a közelmúltban végezni és összehasonlítani a már meglévő eredményekkel. Ezen eredményeket a 8. táblázat prezentálja.

8. táblázat Tiszta PLA hőkezelés előtti és utáni értékeinek összehasonlítása

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 nem eredményezett növekedést a hőkezelés, sőt minimálisan gyengébb teljesítményt nyújtott, mint az eredeti minta.



26. ábra Tiszta PLA Erő-Elmozdulás diagrammjai (alul hőkezelés-után, felül-hőkezelés előtt)

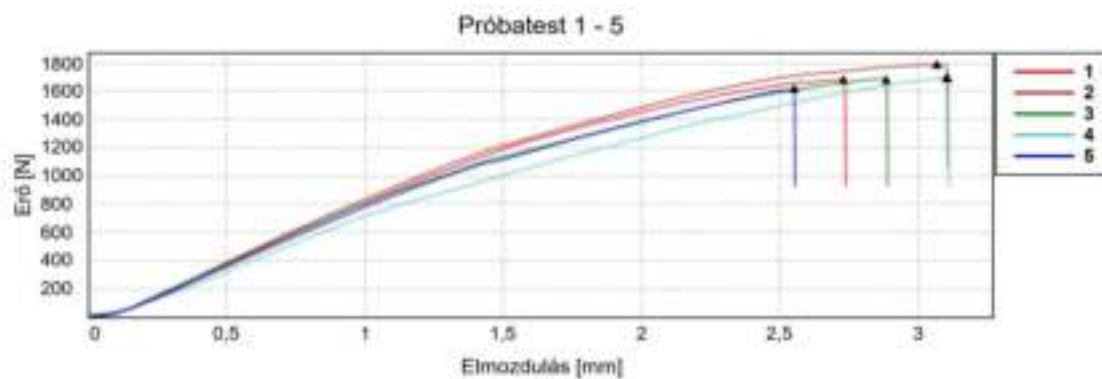
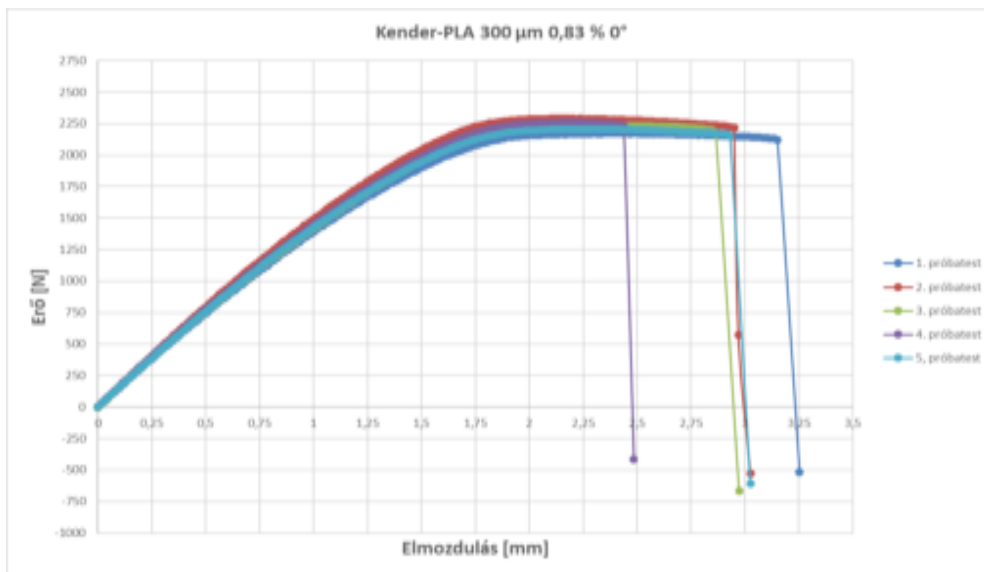
A kevés kendert tartalmazó minták esetén nagyon hasonló volt a helyzet. Az 1,68 m/m %-os és 0,83 m/m %-os minták esetén szálhossztól függetlenül nagyon hasonló értékek keletkeztek.

Ennek prezentálása érdekében a 300 μ m szemcseméretű 0,83 m/m % tömegszázalékos anyagot hozom fel példának.

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

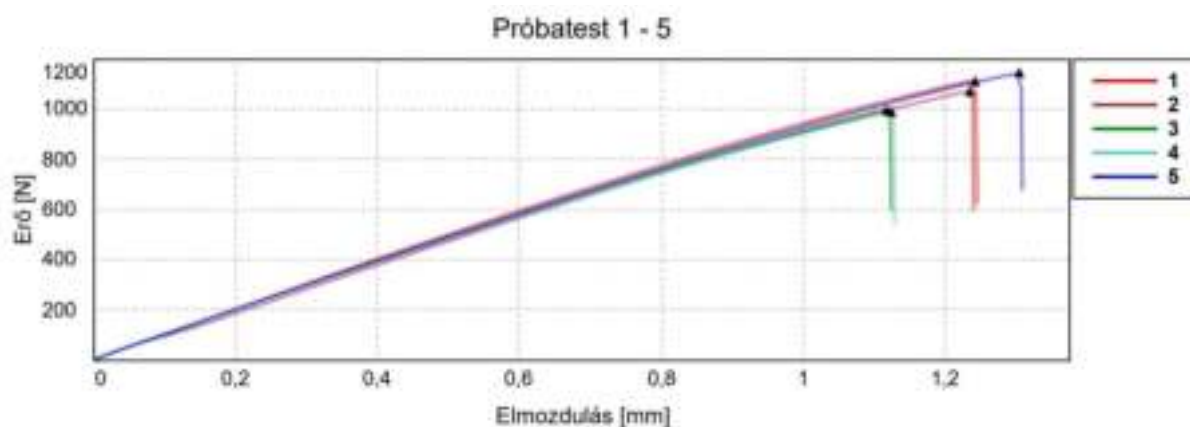
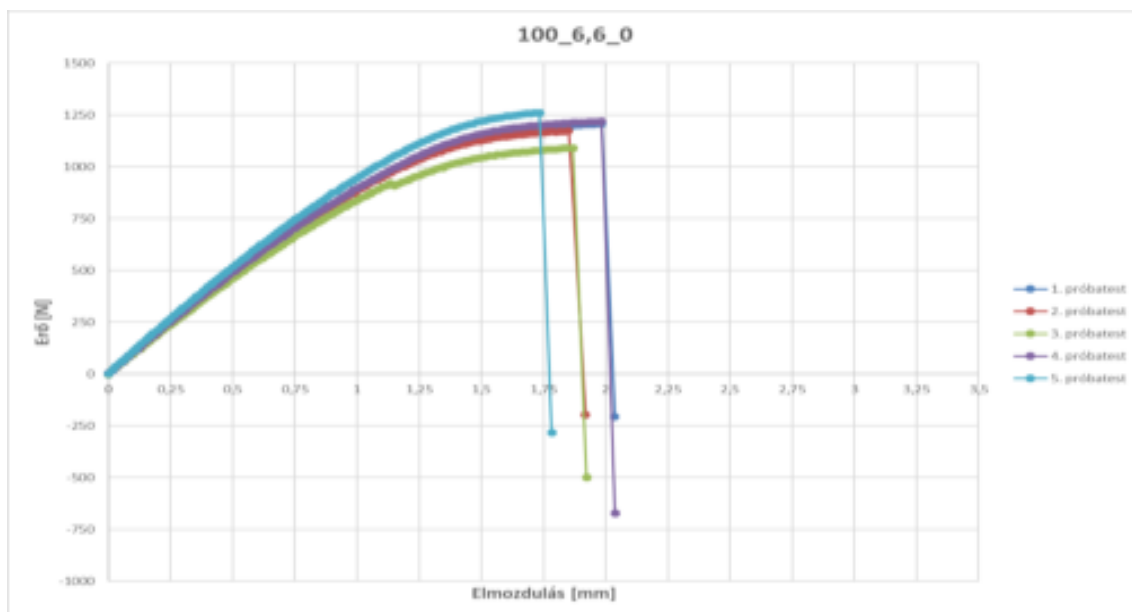
300_0,83

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



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

Ugyanakkor a több kenderet tartalmazó minták esetében mindig növelte vagy nagyon hasonló értéken tartotta azok húzószilárdságát. A legszembevetőbb a 100 μm szemcseátmérőjű, 1,66 m/m%-os töltöttségű próbatesteknél volt, itt átlag 22 MPa helyett átlag 25 MPa-t volt képes produkálni.



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

10. táblázat 100 μm szemcseátmérőjű, 6,6 m/m%-as kender-PLA hőkezelés előtti és utáni 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

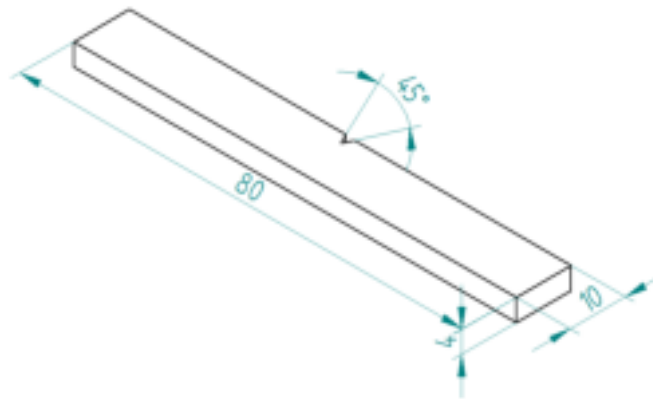
Általánosságban elmondható, hogy az őrölt kenderrel való töltöttség növelése minden esetben csökkentette a szakítószilárdsági értéket, és a Young modulust is.

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%-os töltöttség felett. Kisebb töltöttségnél már a szilárdsági értékek szemcsemérettel való fordított arányossága jelentkezik. Ez a tendencia mutatkozik a hőkezelt daraboknál is, bár azok általában viszonylag nagyobb szilárdsággal rendelkeznek.

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 a minimális szemcseméretre és töltöttségre kell törekedni.
- Ha a szívósság a prioritás, akkor minimalizálni kell a töltöttséget, de minél nagyobb szemcseméretet kell választani.
- Az anyagár minimalizálásának szempontjából szükséges a töltöttség maximalizálása. Ekkor a legjobb szilárdsági tulajdonságok biztosításának érdekében, érdemes 200 μm átlagosszemcseméretű kenderőrleményt használni töltőanyagként.

4.3 Ütővizsgálat



29. 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 kendert tartalmaz a kompozit, annál kisebb a törési szívóssága. Ez a 11. táblázat segítségével követhető nyomon.

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

Törési szívósság [KJ/m ²]	Tiszt a PLA	100_1,6 8	100_3, 3	100_6, 6	200_1,6 8	200_3, 3	200_6, 6	300_0,8 3	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 akkora nagy erővel egymáshoz tapadni ezek a rétegek, mint amikor hőkezelés során újra összeolvadnak, illetve kristályosodik az anyag.

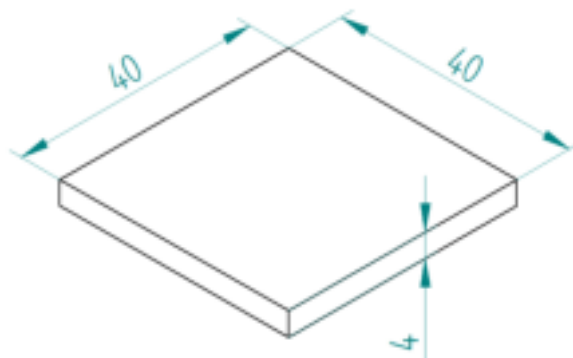
A kender hozzáadagolásával az értékek újra romlani kezdtek, kivéve a 300 µm szemcseátmérőjű, 0,83 m/m%-os töltöttségű próbatest esetén. Ennél a szemcseméretnél és összetételnél valamilyen okból kifolyólag a törési szívósság értéke magasabb volt, még a hőkezelt tiszta PLA-nál értékénél is. Ennek oka jelenleg 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.

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 térfogatnövekedéssel is jár. Ezt a folyamatot duzzadásnak nevezik.

Amennyiben a polimer 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 hasonlóbba ezek a tulajdonságok annál jobb lesz az oldhatóság is. Ezen tulajdonságok jellemzésére használatos az oldhatósági paraméter, amely a kohéziós energiasűrűségből származtatott mértékegység [43]. Bár a munkám során nem volt lehetőségem ezen a mérőszámok megállapítására, de jövőbeli terveim között szerepel ezek meghatározása, illetve a mintáim Scanning Electron Microscope-os 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.



30. ábra Vegyszerállósági vizsgálatokhoz 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.



31. 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}. [44]. Hőkezelt minta 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 12. 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.

12. 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 2,1 %. A kender kompozitok esetében ez az érték még kisebb lett, 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. 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.

Ezek 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 MPa^{1/2} ami lényegesen közelebb áll a politejsavéhoz. [45]

A 13. 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.

13. 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.

14. 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 14. táblázatban 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.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Napjaink egyik legígéretesebb biopolimere a PLA. A dolgozatomban 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 szakítóvizsgálatok elvégzése után elmondható, hogy a kis mennyiségben (0,83-1,68 m/m %) kenderet 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.

Ütésállósági vizsgálatok esetén már nem ment végbe ekkora növekedés. 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 μ m szemcseátmérőjű 0,83 m/m %-os anyag a kivétel, amely még a tiszta, hőkezelt PLA-nál is nagyobb értékeket tudott produkálni.

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 vezethető 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.

Olajban a kezeletlen minták tömegnövekedése átlagosan 4 %- körülre 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 Dr. Kovács Sándor konzulensem valamint Dr. Szabó Tamás József egyetemi docens részére a dolgozat elkészítéséhez nyújtott folyamatos és elengedhetetlen segítségükért.

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 valósul 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 preregs *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)

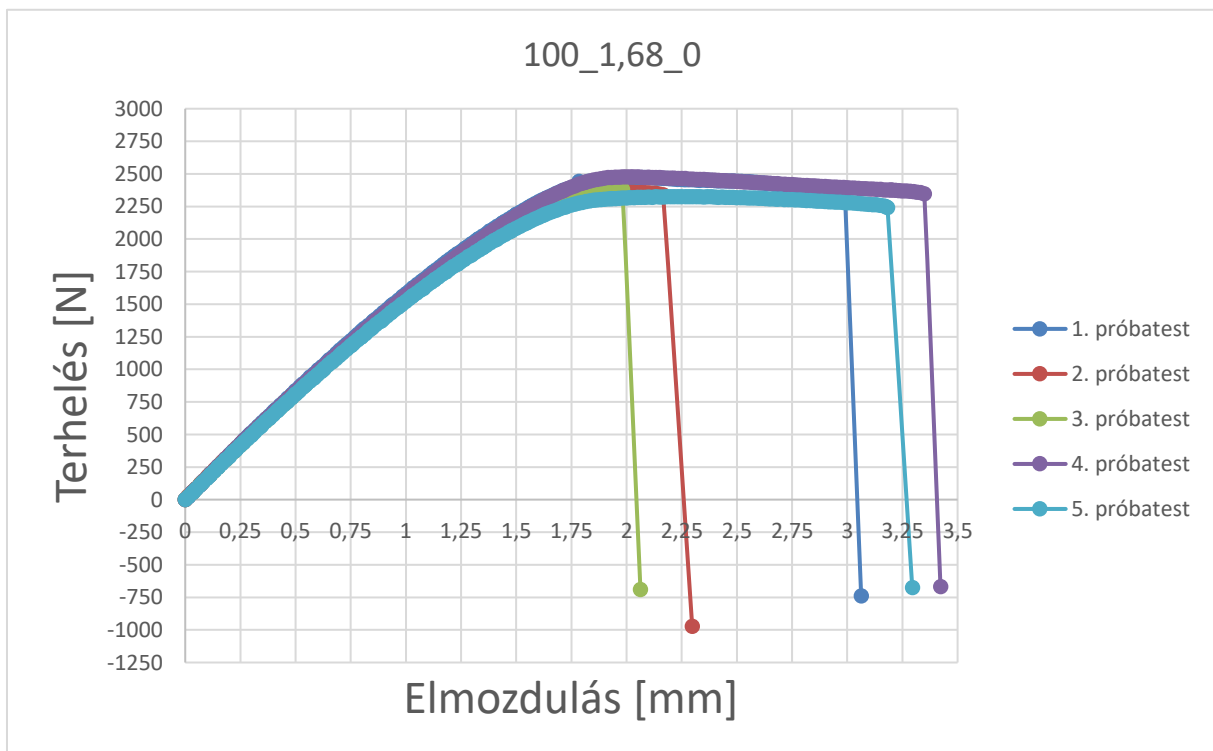
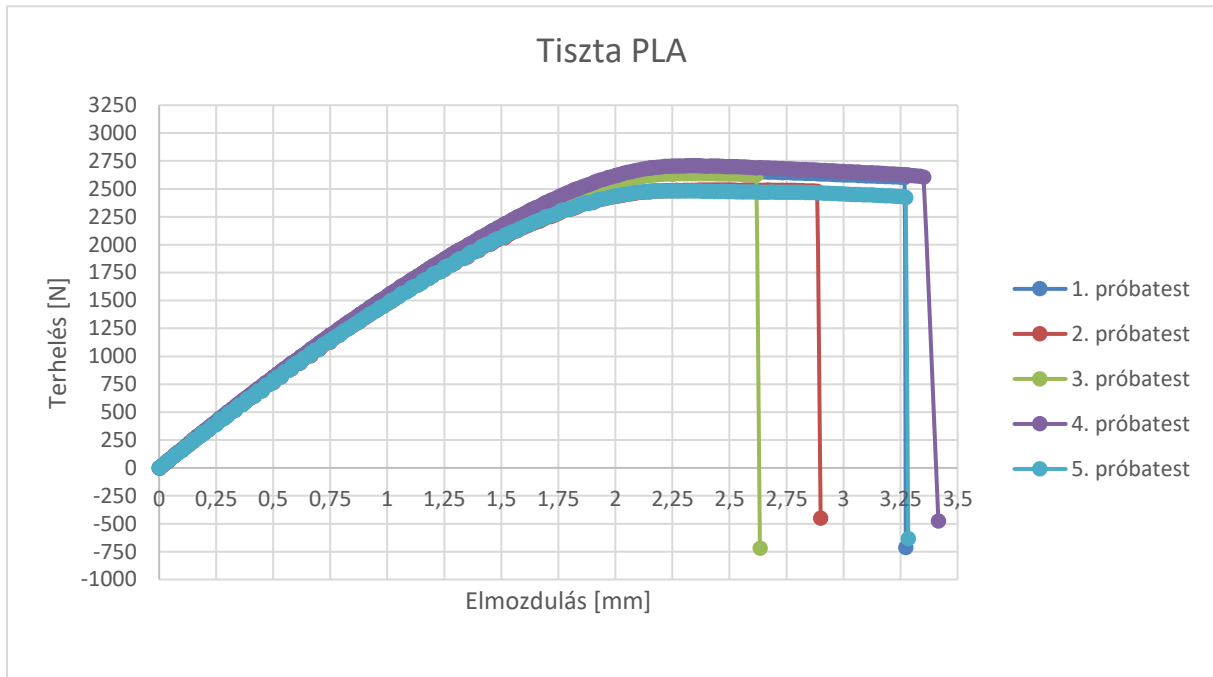
- [29] João P. Manaia, Ana T. Manaia, Lúcia Rodrigues, Industrial Hemp Fibers: An Overview, *Fibers* 2019, 7 (12), 106
- [30] Anuar, H., Zuraida, A., Kovacs, J. G., & Tabi, T. (2011). Improvement of Mechanical Properties of Injection-Molded Polylactic Acid–Kenaf Fiber Biocomposite. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 25(2), 153–164.
- [31] <https://vilhemp.hu/hu/>
- [32] NatureWorks | 3D Series for 3D Printing (natureworkslc.com)
- [33] Ingeo Biopolymer 3D870 Technical Data Sheet (natureworkslc.com)
- [34] Pro3 Dual Extruder 3D printer | Raise3D
- [35] Raise 3D nyomtatók: Pro2, Pro2 Plus, E2 | 3Dee Store Budapest Shop
- [36] Adventurer™ Analytical | OHAUS
- [37] Universal Testing Systems | Instron
- [38] Pendulum Impact Testing Machine | Instron
- [39] J.A. Brydson, *Plastic Materials (Seventh Edition)* Butterworth-Heinemann, (1999)
- [40] 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
- [41] 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
- [42] 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
- [43] 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

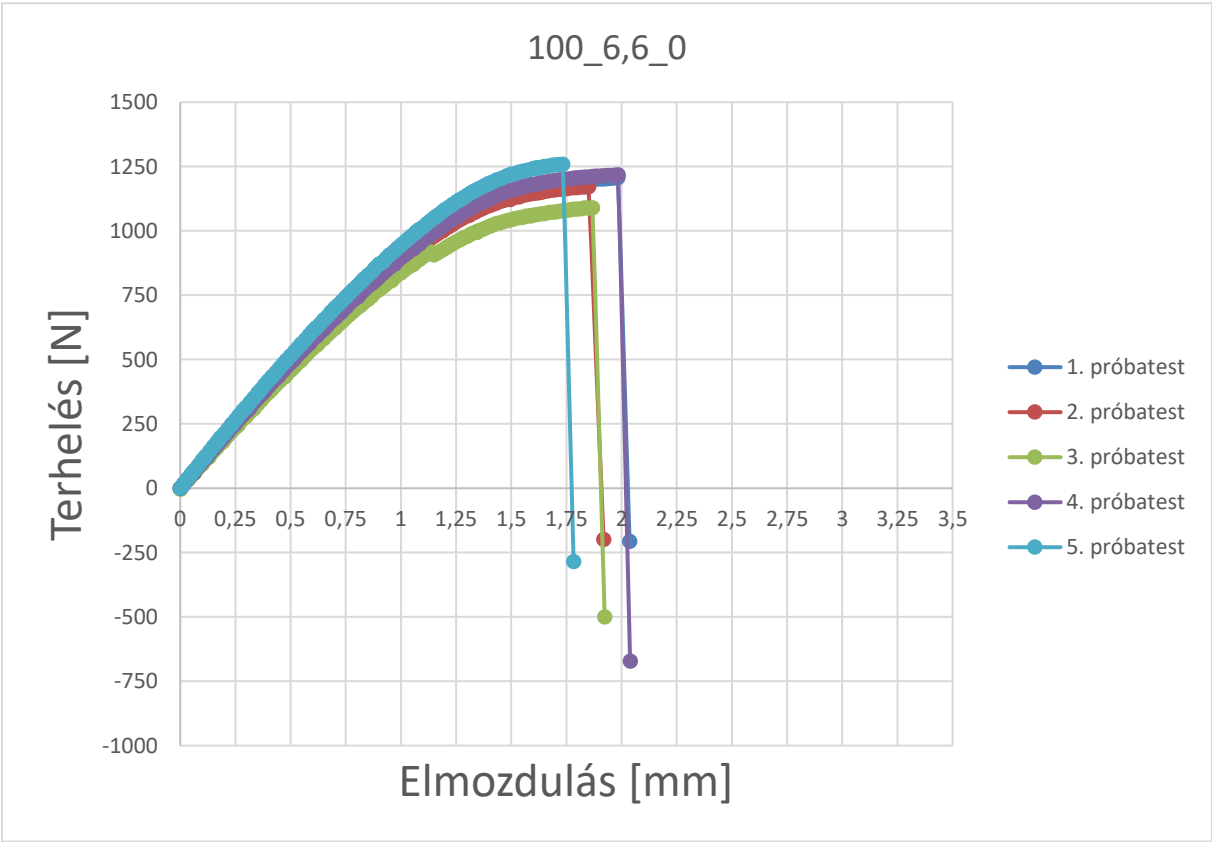
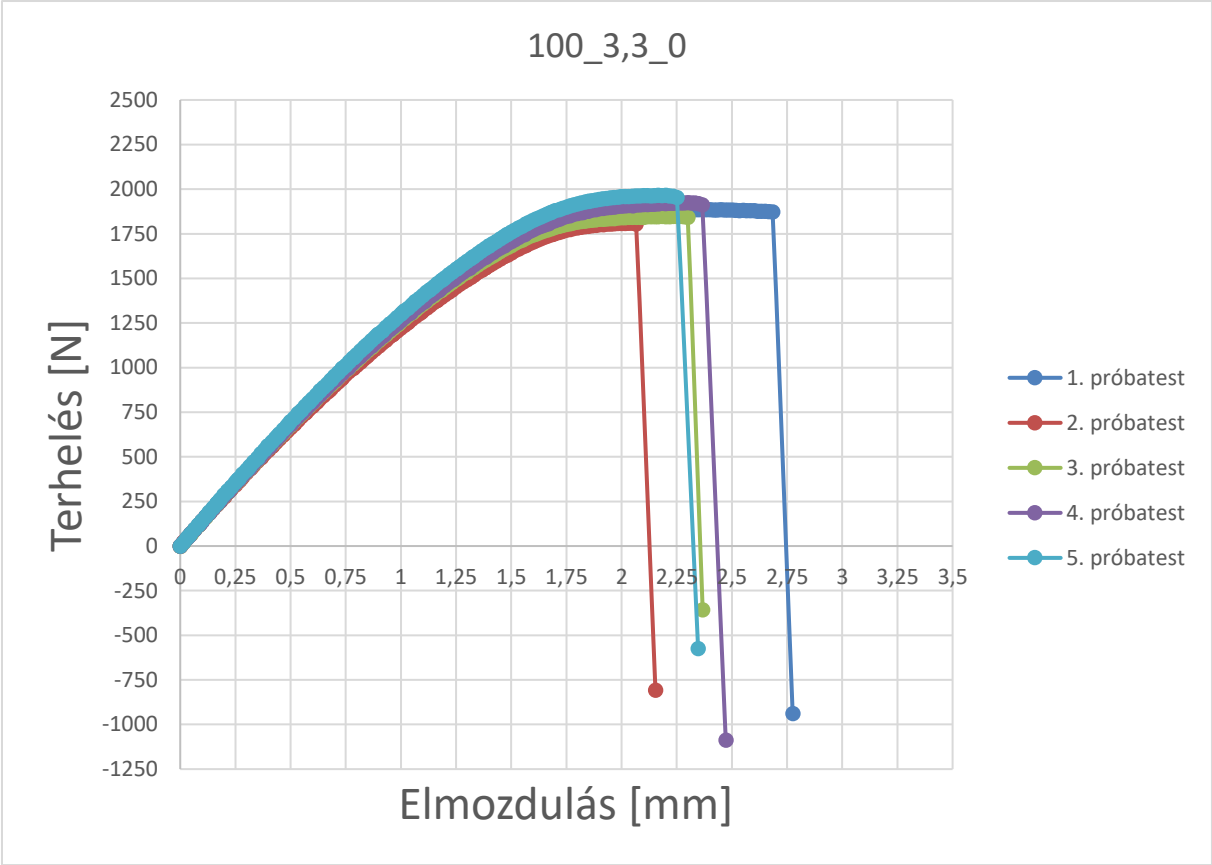
- [44] Su, S., Duhme, M., & Kopitzky, R. (2020). Uncompatibilized PBAT/PLA Blends: Manufacturability, Miscibility and Properties. *Materials*, 13(21),
- [45] Jessica Occhiuzzi, Grazia Giuseppina Politano, Gianluca D'Olimpio, Antonio Politano, The Quest for Green Solvents for the Sustainable Production 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

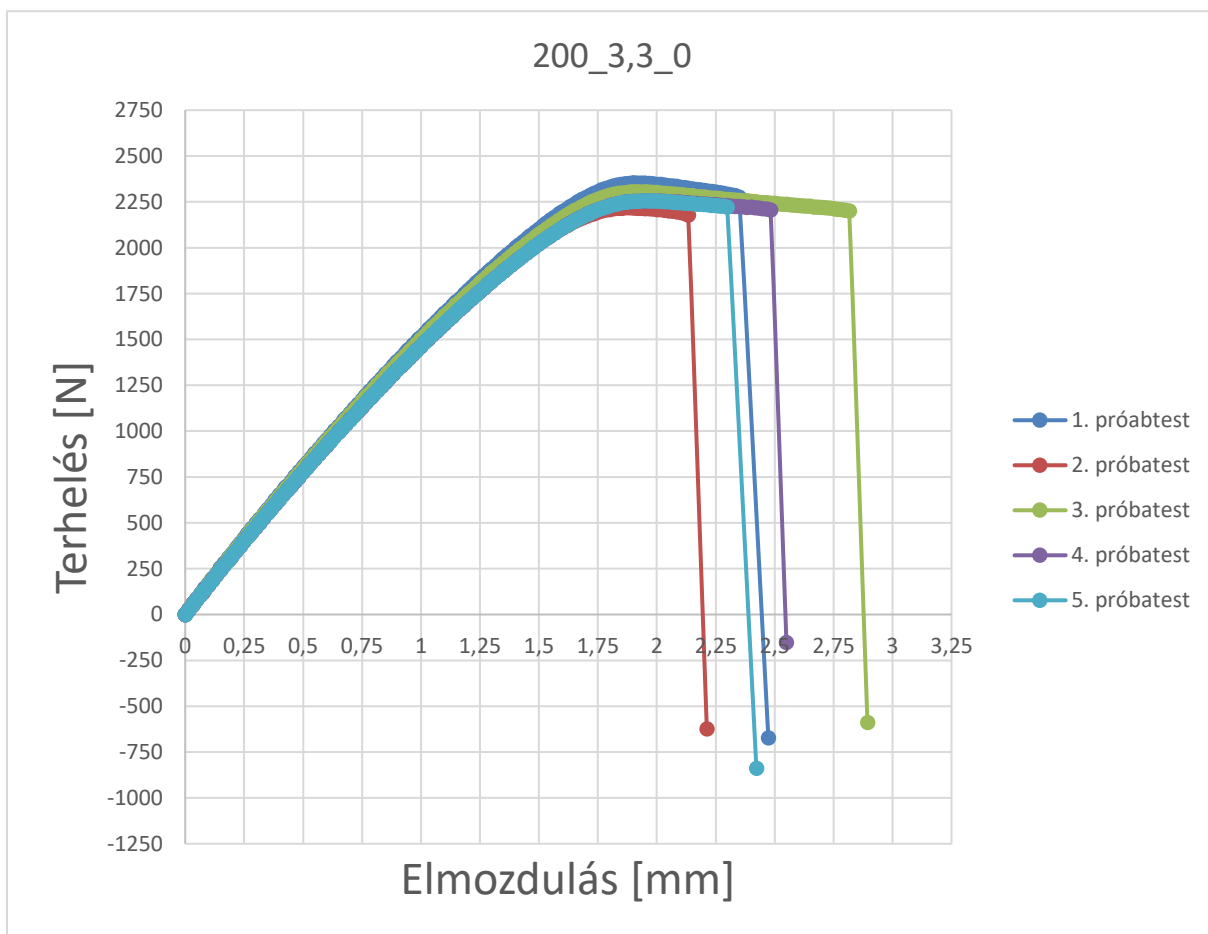
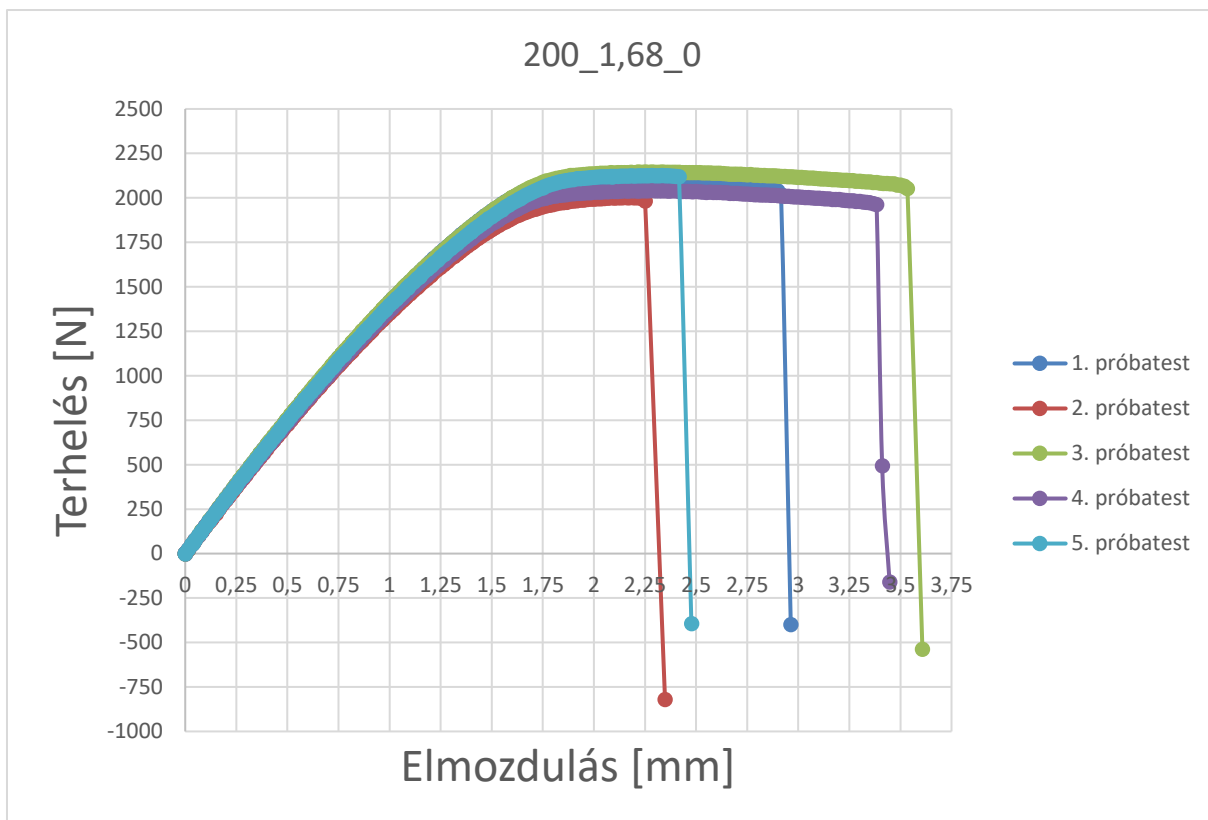
8. MELLÉKLETEK

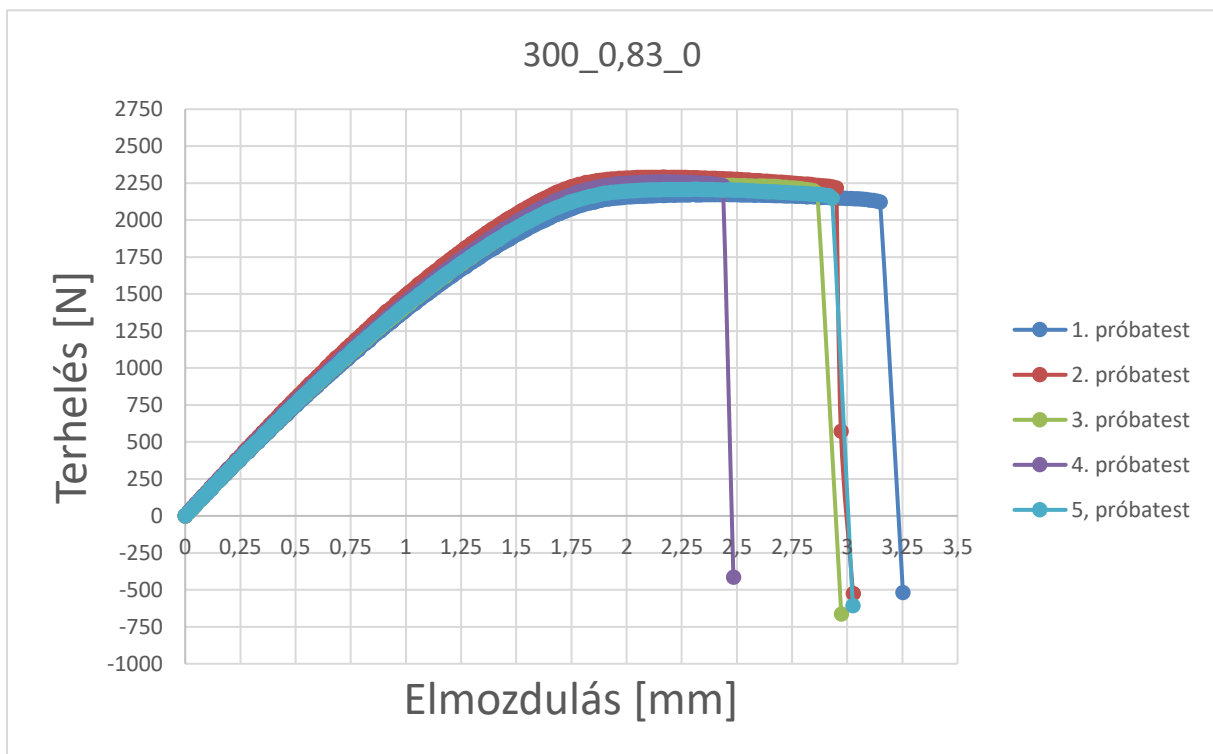
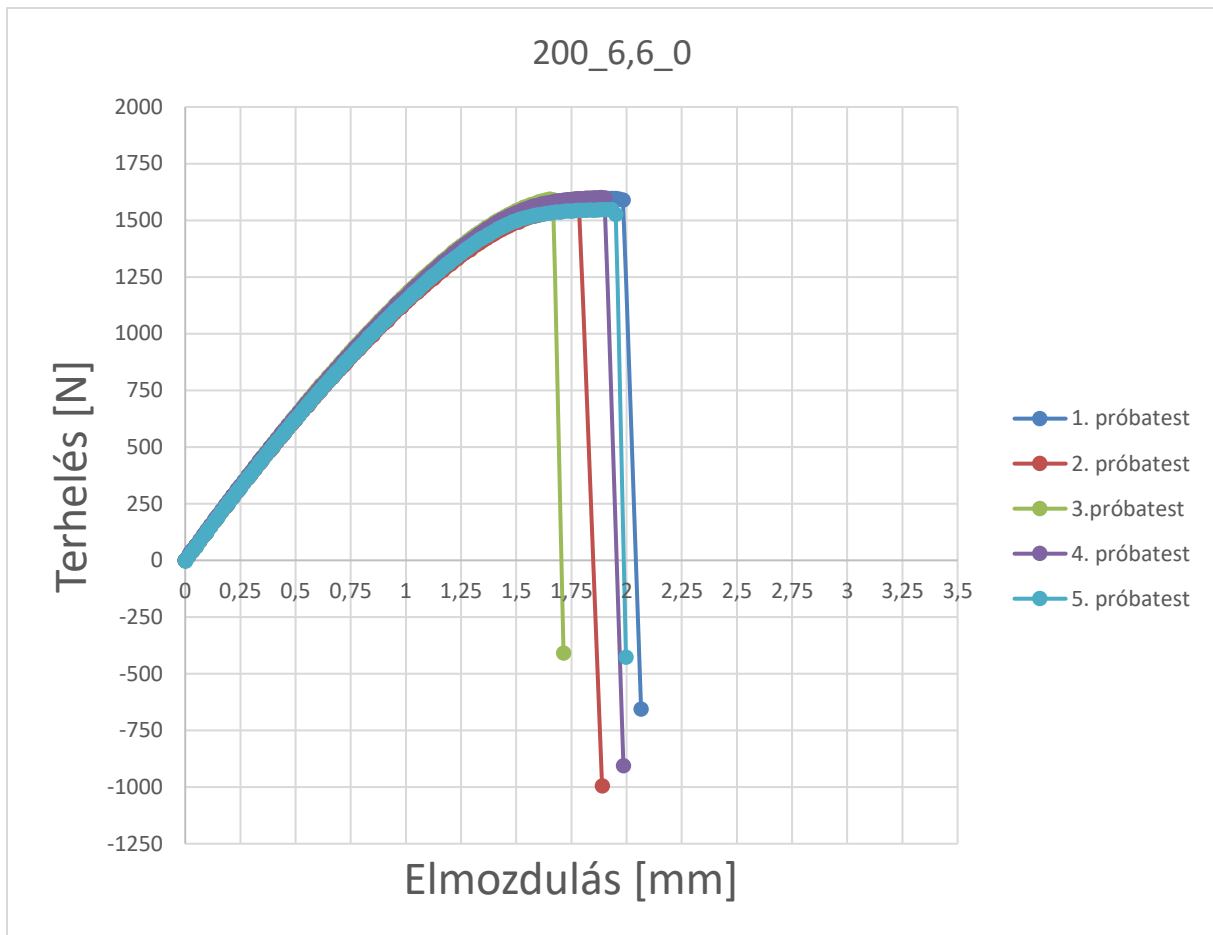
8.1 Szakító vizsgálatok eredményei

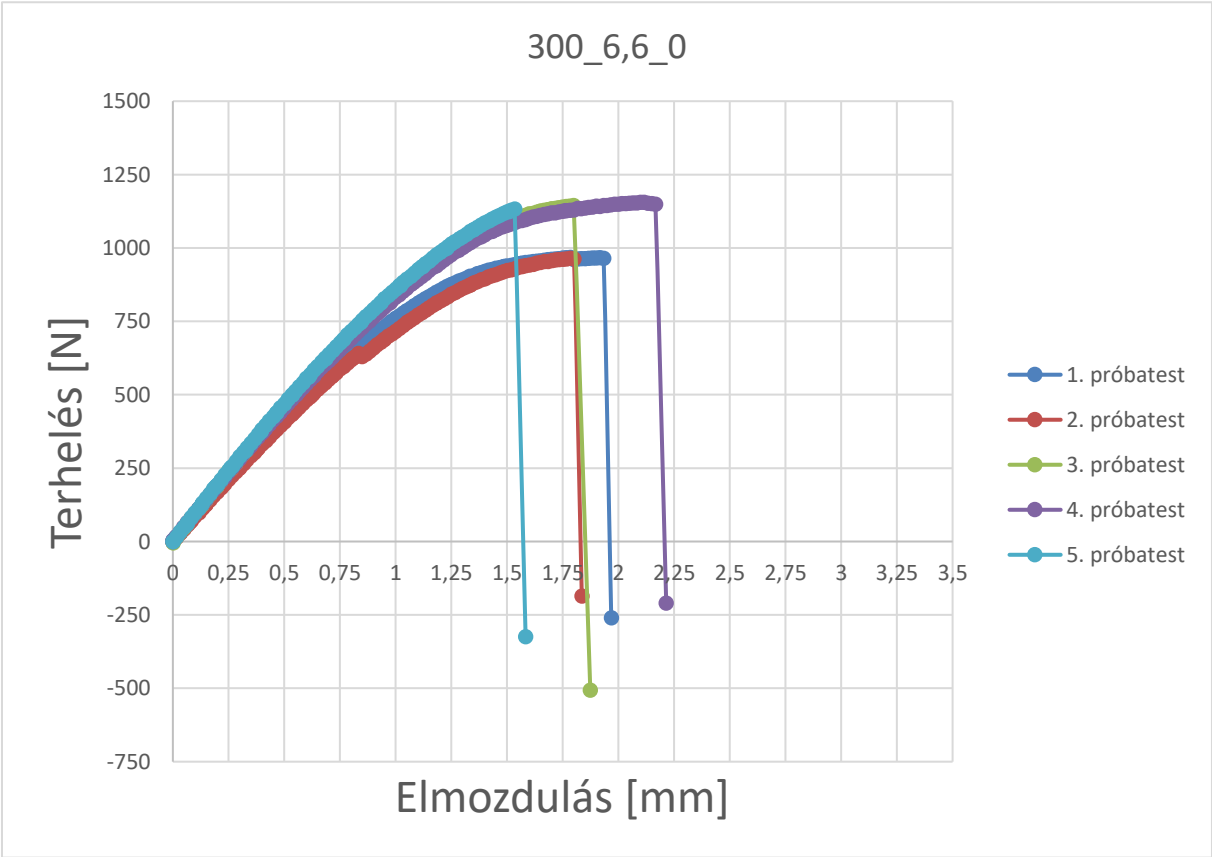
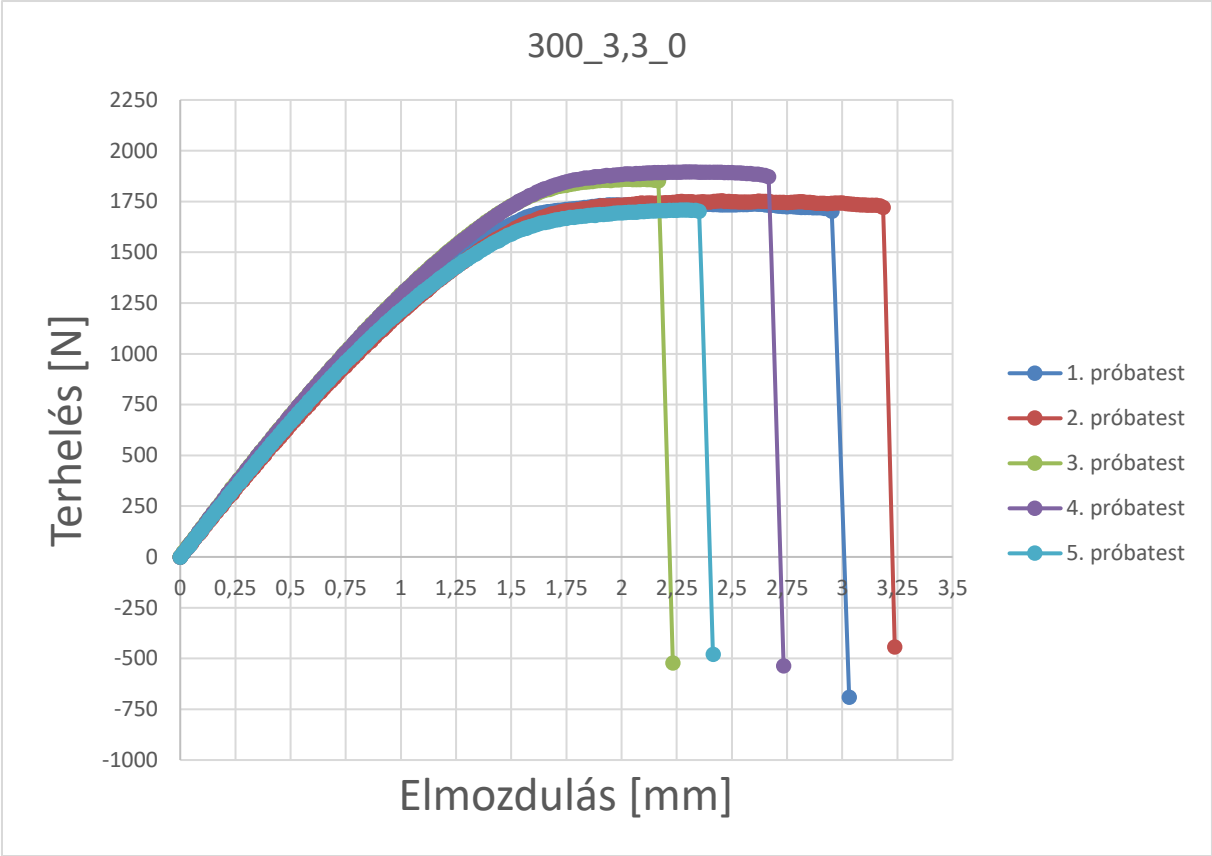
8.1.1 Diagrammok - hőkezelés előtt



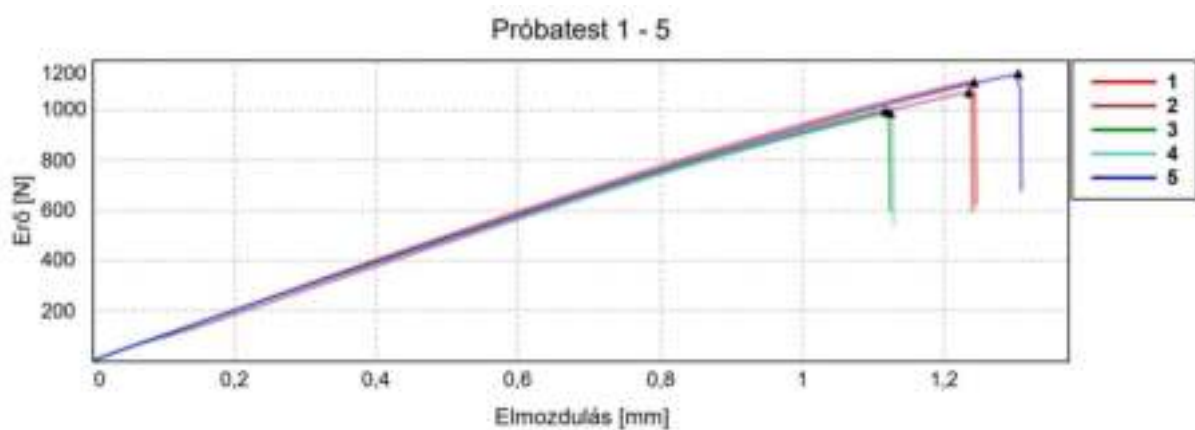
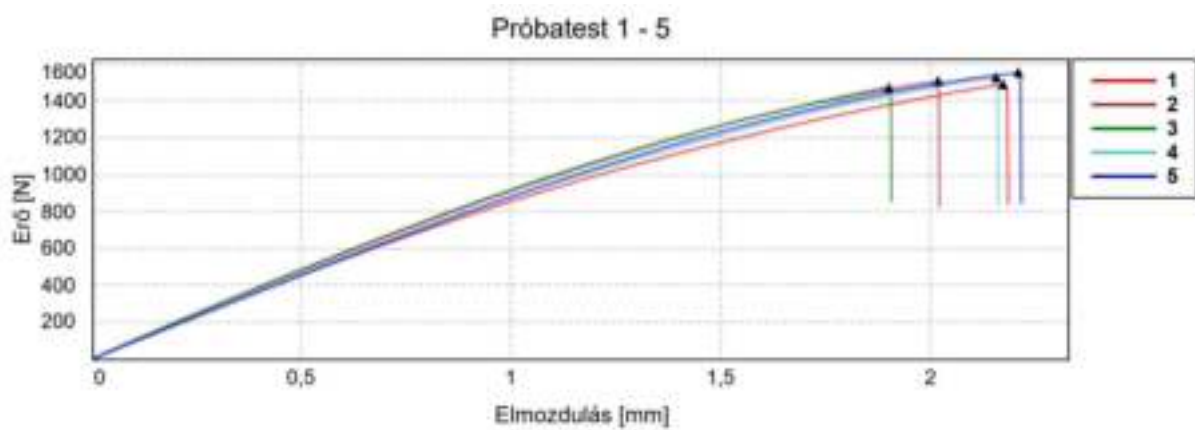
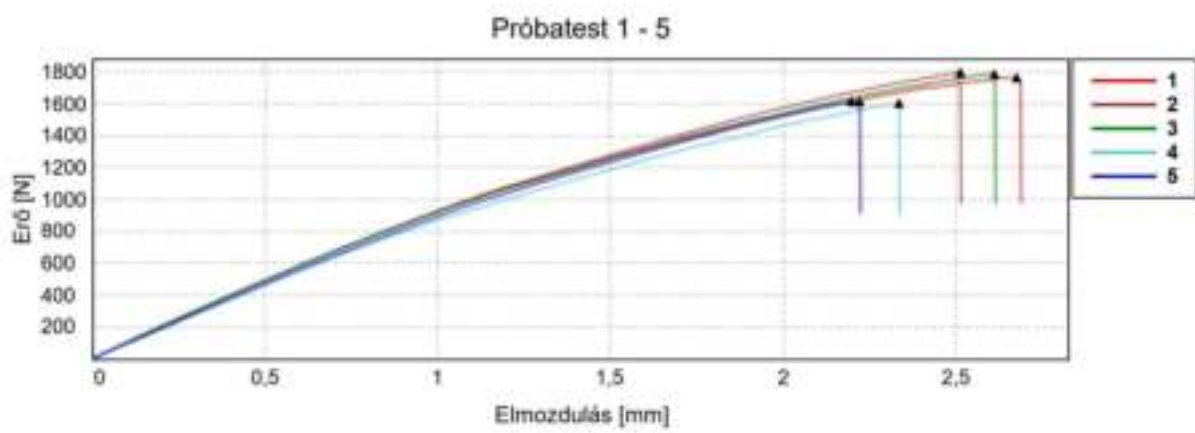
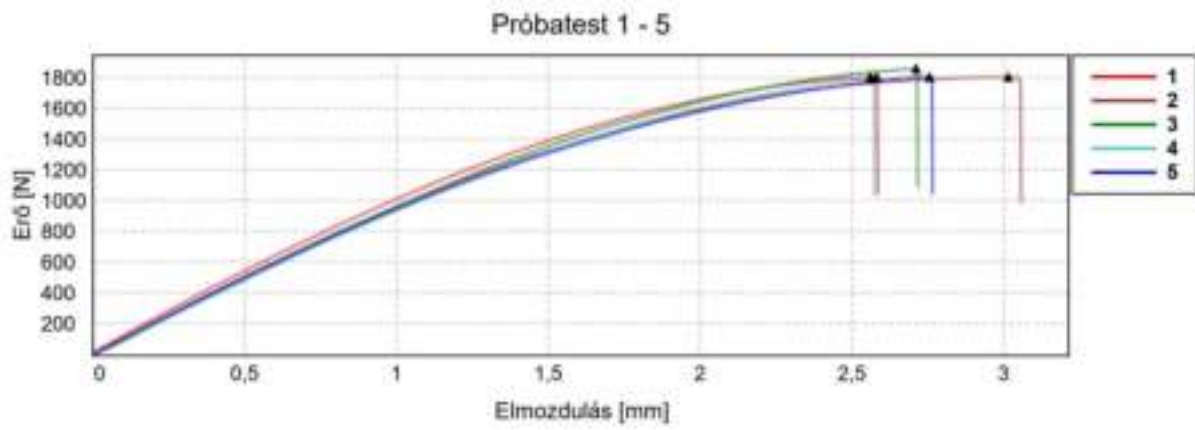




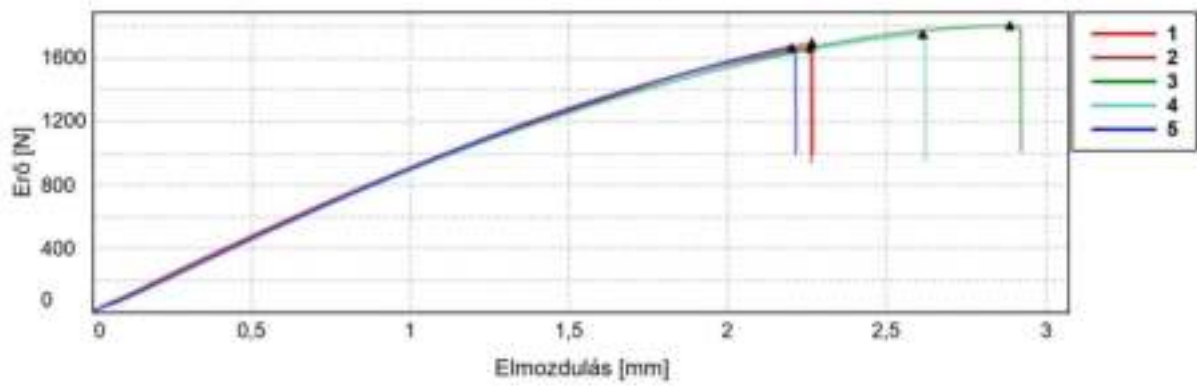




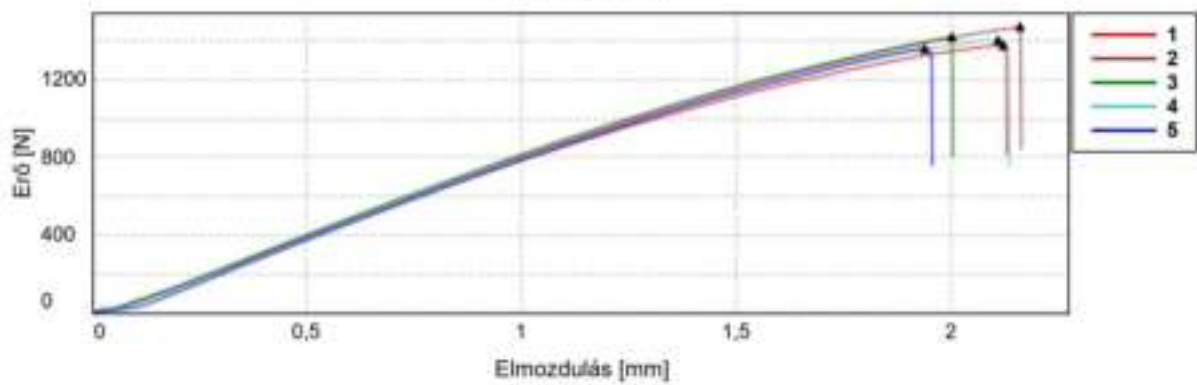
8.1.2 Diagrammok - hőkezelés után



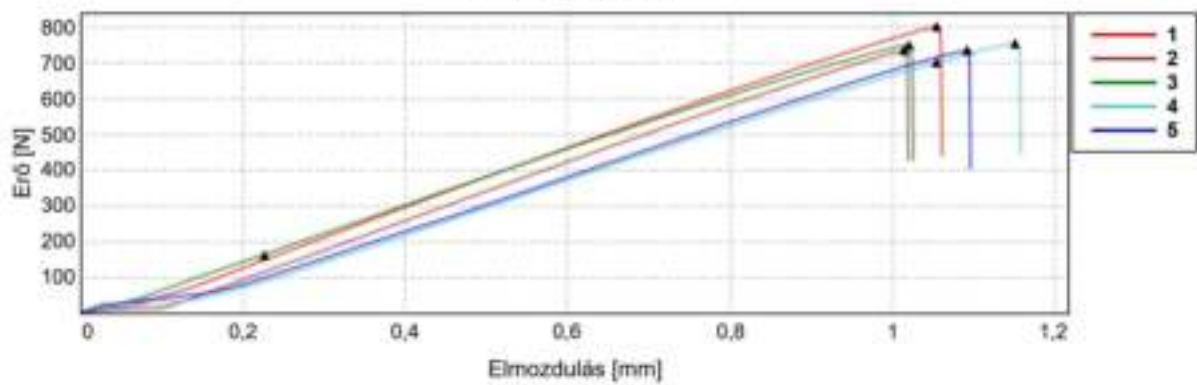
Próbatest 1 - 5



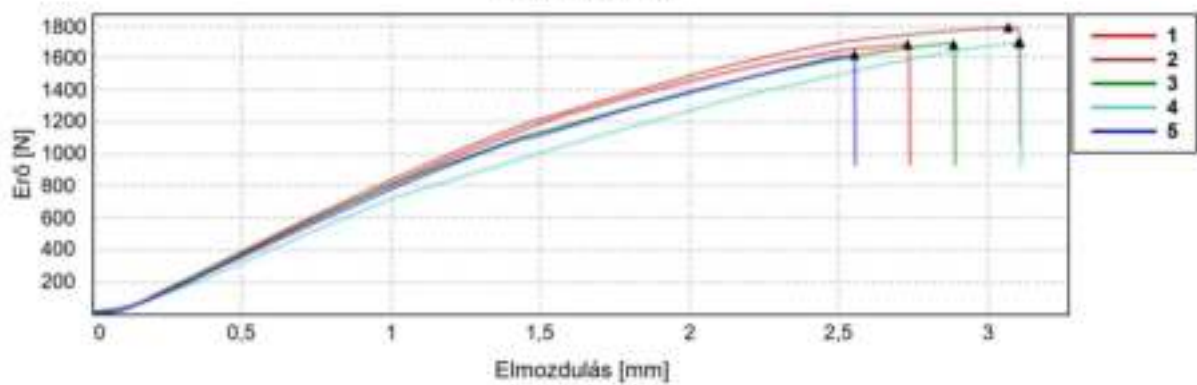
Próbatest 1 - 5



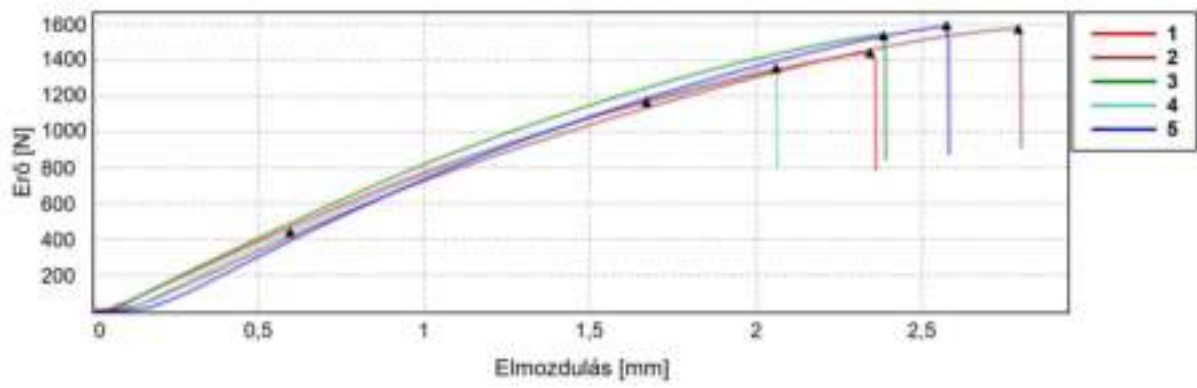
Próbatest 1 - 5



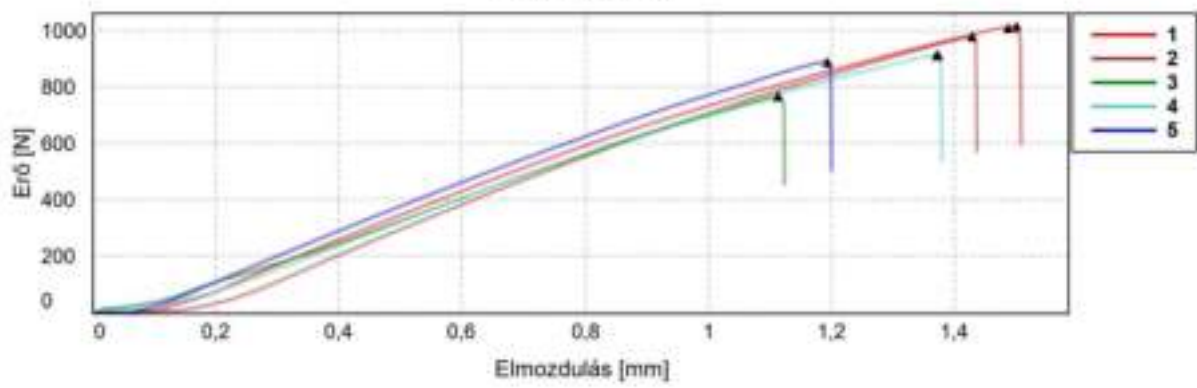
Próbatest 1 - 5



Próbatest 1 - 5



Próbatest 1 - 5



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

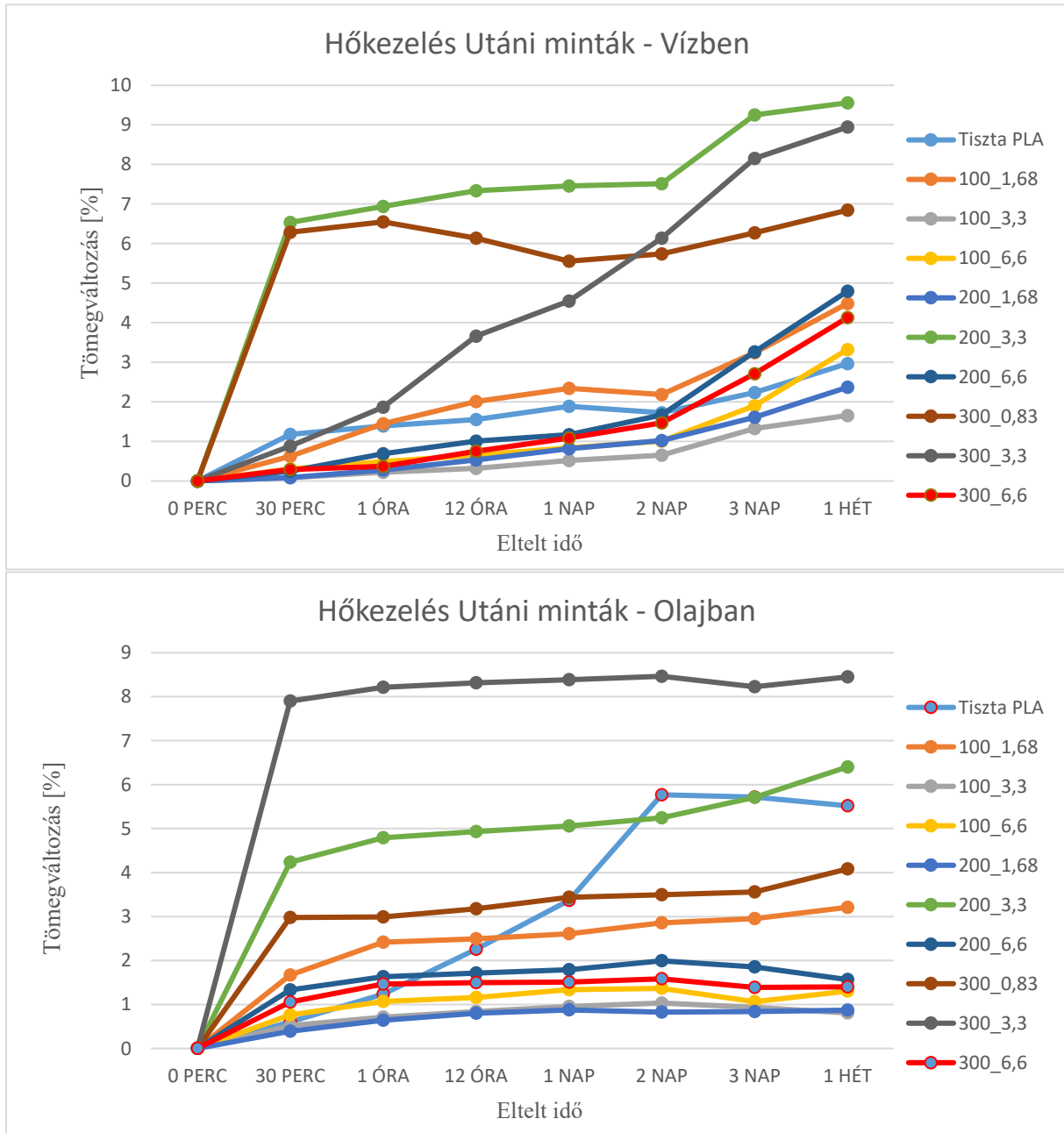
Hőkezelés előtt			Hőkezelés után		
Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)	Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)
1	32,83	2,435	1	29,18	1,932
2	NEM ÉRTÉKELHETŐ		2	39,55	1,732
3	34,70	2,466	3	39,16	2,620
4	35,35	2,715	4	31,14	2,133
5	32,06	2,484	5	39,51	2,427
Átlag:	33,74	2,525	Átlag:	35,71	2,169

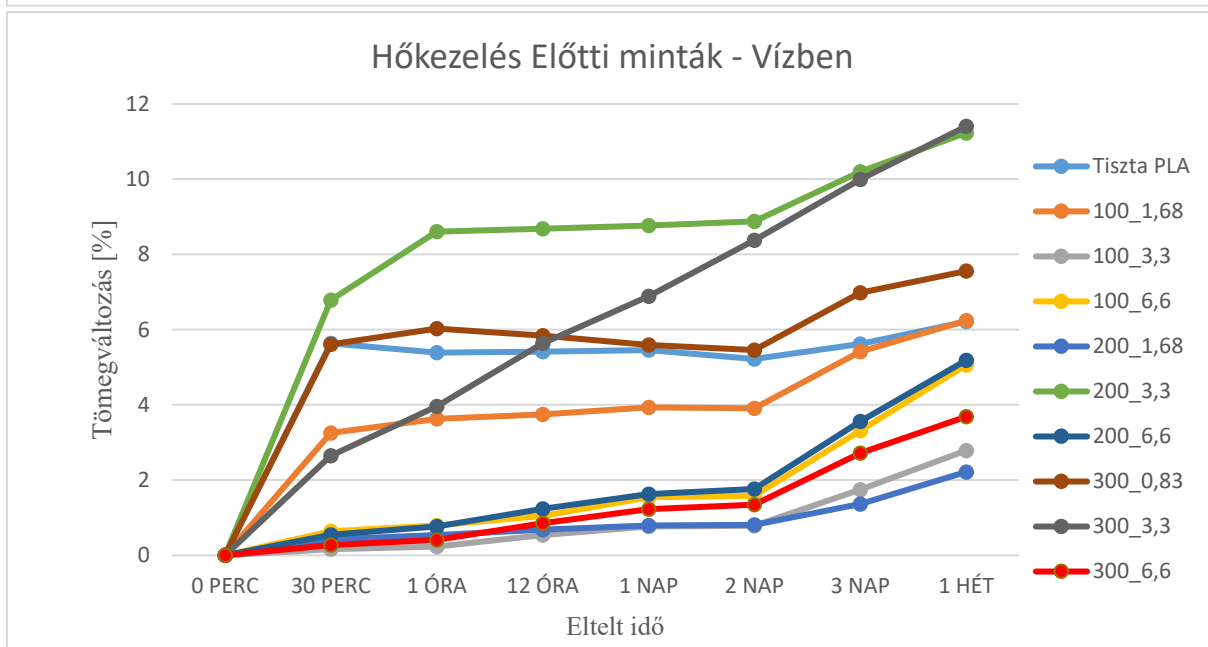
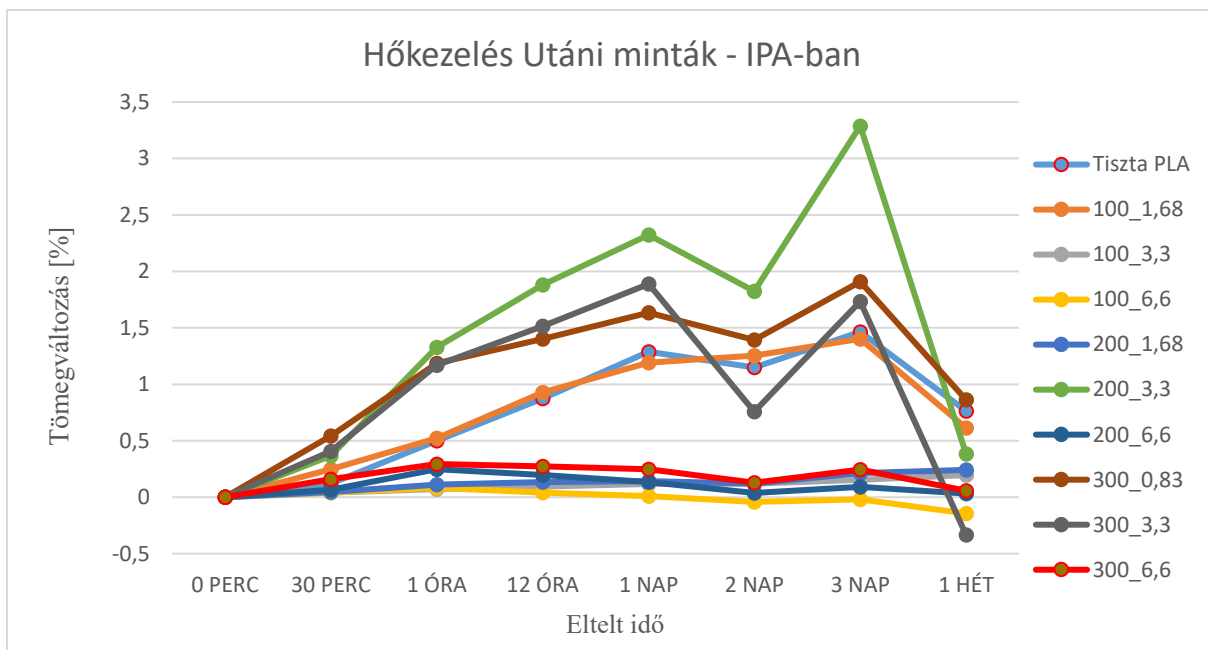
300_6,6

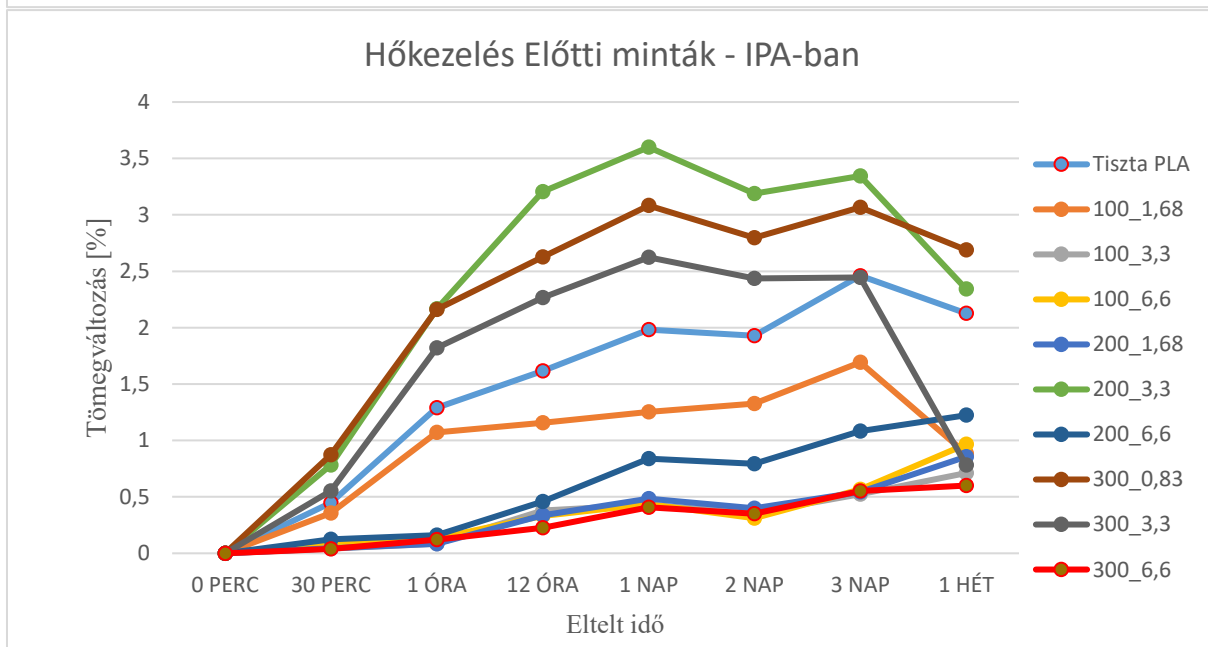
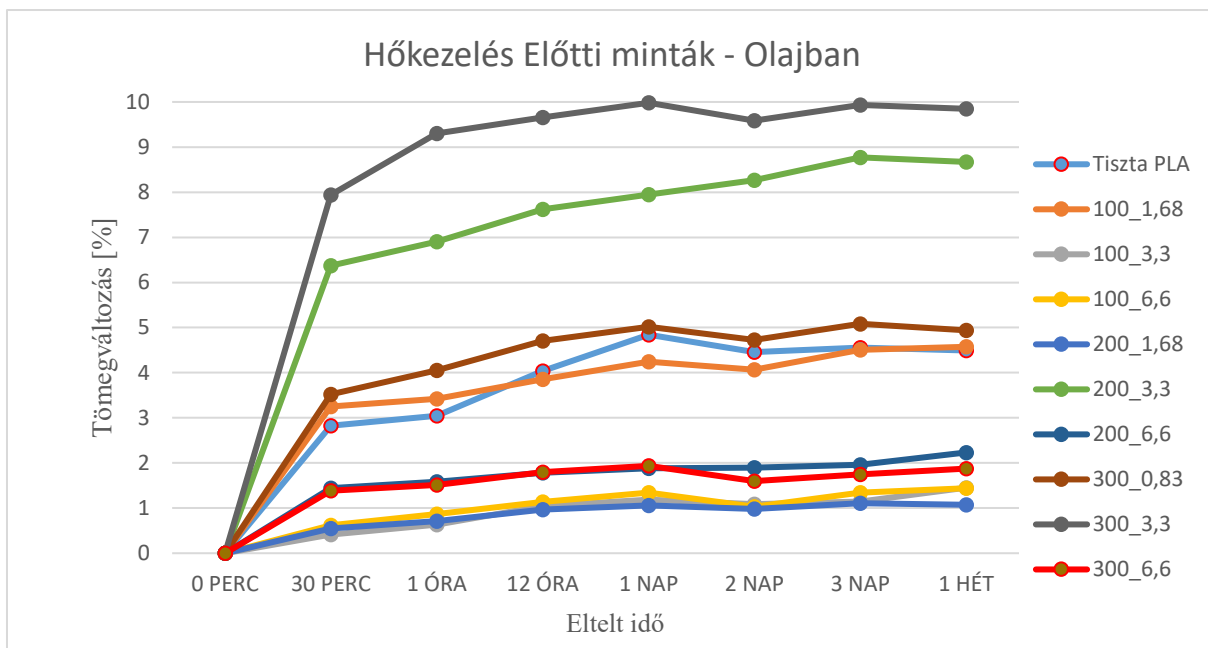
Hőkezelés előtt			Hőkezelés után		
Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)	Próbatest száma	Rm (MPa)	E (GPa)
1	18,21	1,67	1	24,42	2,478
2	17,71	1,591	2	23,62	2,787
3	21,57	1,821	3	20,47	2,554
4	21,74	1,800	4	22,06	1,531
5	21,38	1,897	5	22,04	2,637
Átlag:	20,12	1,756	Átlag:	22,52	2,397

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

