

Ömledékfúvással gyártott mikroszálak felhasználása önerősített politejsav kompozitok
előállítására

Vadas D., Kmetykó D., Szabó B., Marosi Gy., Bocz K.

Accepted for publication in Polimerek

Published in -0001

DOI:

Ömledékfúvással gyártott mikroszálak felhasználása önerősített politejsav kompozitok előállítására

Vadas Dániel¹, Kmetykó Dávid¹, Szabó Bence¹, Marosi György^{1*}, Bocz Katalin¹

¹Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar, Szerves Kémia és Technológia Tanszék *gmarosi@mail.bme.hu

Kutatásunk célja olyan új típusú, önerősített politejsav (PLA) kompozitok előállítása volt, amelyekben az erősítő szálak átmérője a mikro- illetve a nanométeres mérettartományba esik. A kompozitok alapanyagául szolgáló szövedékeket háromféle, különböző D-laktid tartalmú (0,5%, 1,5%, 4,0%) PLA típusból ömledékfúvással állítottuk elő. A szálak kristályos részarányát üvegesedési hőmérséklet feletti hőkezeléssel növeltük, majd a szövedékekből olvadáspontjuk közelében végzett kompaktálással gyártottunk önerősített kompozitokat. A termékek termoanalitikai, morfológiai és mechanikai jellemzőit összevetve vizsgáltuk a D-laktid tartalom hatását a különleges mikroszerkezetű PLA kompozitok tulajdonságaira.

The aim of our research was to produce poly(lactic acid) (PLA) fibres with diameters in the micrometer size range, serving as the reinforcing phase in self-reinforced (SR) PLA composites. Nonwoven PLA mats were manufactured by solvent-free melt-blowing technology. Three types of PLA differing in D-lactide content (0.5%, 1.5%, 4.0%) were processed. The crystallinity of the PLA microfibrils was enhanced by thermal annealing, then the PLA mats were processed via the hot compaction technique and formed into SR-PLA composites. The effect of D-lactide content on the thermoanalytical, morphological and mechanical properties of the obtained microstructural composites was comprehensively studied.

1. BEVEZETÉS

Az utóbbi időben tömeges mennyiségben gyártott és felhasznált műanyag termékek leginkább petrokémiai alapúak, jellemzően rövid életciklusúak, hulladékkezelésük pedig jelentős terhet ró a környezetre [1]. Nem meglepő tehát, hogy a műanyagipar társadalmi megítélése meglehetősen negatív. Az iparág Európa kőolaj- és földgáz-felhasználásából csupán 4-6%-ban veszi ki a részét, azonban még ez is több mint 60 millió tonna műanyagot jelentett 2016-ban [2]. A nagy mennyiségben keletkező műanyag hulladék már sokkal égetőbb probléma, hiszen bár a Föld fosszilis energiakészlete még a legpesszimistább becslések szerint is néhány évtizedre elegendő, ez nem mondható el a hulladékbefogadó-képességéről. Annak ellenére, hogy az Európai Unió egyre szigorúbb újrafeldolgozást szorgalmazó környezetvédelmi irányelveket és rendelkezéseket fogalmaz meg [3], számos országban még mindig a hulladéklerakókban történő elhelyezés az első számú alternatíva. 2016-ban az Európában begyűjtött 27,1 millió tonna műanyag hulladék 27,3%-a került szemétkerakóba, 31,1%-ot gyűjtöttek össze újrafeldolgozásra, a fennmaradó 41,6% pedig energetikai hasznosításra (hulladékégetőbe) került [2]. A kedvezőnek mondható adatok mögött áll azonban az a tény is, hogy az újrafeldolgozásra begyűjtött műanyag 40 százalékát – javarészt ázsiai országokba – exportálják. Európa kilátásait rontja, hogy Kína 2018-tól betiltotta a műanyag hulladék behozatalát, újabb kihívás elé állítva ezzel az európai döntéshozókat [4, 5]. Az Európai Bizottság így kénytelen volt felgyorsítani a műanyagok újrafeldolgozására irányuló stratégiáját, és 2018. január 16-án egy új, nagy ívű intézkedéscsomagot fogadott el a körforgásos gazdaságra vonatkozóan. A javasolt intézkedések a termékek teljes életciklusát lefedik: a termeléstől és fogyasztástól a hulladékgazdálkodáson át a másodlagos nyersanyagok piacáig [6]. Célul tűzték ki, hogy 2030-ig minden műanyag csomagolás újrahasználatos vagy újrahasznosítható legyen [7]. Az Európai Parlament megállapodott a tagállamokkal, hogy szintén 2030-ig el kell érni a műanyag hulladék 55%-ának újrahasznosítását, valamint be kell tiltani a szelektíven gyűjthető hulladéktípusoknak lerakását [8]. Ezzel a kontinens nagy lépést tett a fenntartható fejlődés elérésének irányába.

Ahogy a hagyományos lineáris gazdasági modell – még ha mérsékelt tempóban is – elkezdett a fenntarthatóbb körkörös modell felé tolni [9], a műanyagiparon belül is egyre nagyobb hangsúlyt fektetnek a megújuló

forrásból származó és/vagy biológiai úton lebontható polimerek (összefoglaló néven biopolimerek) fejlesztésére. A műanyagipar többi szereplőjéhez képest a biopolimerek piaca egyre nagyobb sebességgel bővül [10]. A legintenzívebben kutatott biopolimer, a politejsav (polylactic acid, PLA) piaca 19,5%-os összetett éves növekedési rátával (compound annual growth rate, CAGR) 2020-ig eléri az 5,2 milliárd dollárt, 2025-ig pedig a 6,5 milliárd dollárt [11, 12]. A PLA legfőbb előnye, hogy feldolgozható a műanyagipar hagyományos eljárásaival (extrudálás, fröccsöntés, termoformázás, szálhúzás stb.) [13]. Ebből a biopolimerből készítenek többek között palackokat fröccs-fúvással, eldobható poharakat, kanalakat és villákat fröccsöntéssel [14]. Mindazonáltal ahhoz, hogy a PLA-t tartósabb termékek alapanyagául is alkalmazzák, kis ütésállóságát és hőállóságát egyaránt növelni szükséges. Kutatók a közelmúltban kimutatták, hogy a kompozitgyártás egy speciális típusával, az önerősítéssel (self-reinforcement, SR) a PLA ütésállósága mellett a terhelés alatti deformáció hőmérséklete (heat deflection temperature, HDT) is javítható [15, 16]. Ráadásul, mivel az SR-PLA kompozitok erősítő- és mátrixanyaga egyaránt PLA polimerből áll, a termék teljes lebonthatósága is megmarad. Ez a koncepció jól illeszkedik a fenntartható, körkörös gazdasági modellbe, így az utóbbi időkben fokozott tudományos és műszaki érdeklődés mutatkozik az önerősített biokompozitok irányában.

Jia és társai [17] jelentősen eltérő olvadáspontú orientált kristályos PLA szálát és amorf PLA filmet egyesítettek az SR-PLA kompozitok előállításánál a feldolgozási ablak szélesítésének érdekében, ami esetükben a 30 °C-ot is meghaladta. 22% száltartalomnál (a szálak egyirányú orientálásával) 3,29 GPa rugalmassági modulusú és 48 MPa szakítószilárdságú kompozitokat tudtak előállítani. Így a modulus 140%-kal, a szakítószilárdság pedig 13%-kal nőtt a mátrixanyaghoz képest. Érdemes azonban megjegyezni, hogy a szálak kétirányú orientálásával a modulus csak 74%-kal nőtt, a szakítószilárdság pedig 65%-kal csökkent. *Somord* és társai [18] elektrosztatikus szálképzéssel gyártott PLA szálakból kompaktálásos módszerrel állítottak elő önerősített kompozitokat. A PLA oldatot diklórmetán és dimetilformamid 7:3 arányú elegyével készítették, a szálképzést 20 kV gyorsítófeszültség és 18 cm gyűjtőtávolság használatával végezték. A 0,8 g polimert tartalmazó oldatból 2,5 óra alatt gyártottak PLA szövedéket, ami 0,32 g/óra termelékenységet jelent. A szálak kristályossága a differenciális pásztázó kalorimetriás vizsgálatok alapján 16%-nak adódott. A nedvességtartalom eltávolítása után a szálakból 30 mm × 30 mm × 150 µm dimenziójú kompozit lapokat préseltek 165 °C hőmérsékleten, ~6 MPa nyomáson, a préselési időt 10 és 60 másodperc között változtatták. Önerősítés hatására az kompozitok húzószilárdsága és modulusa (20 s préselési időnél $\sigma_y=77,5$ MPa, $E=3,2$ GPa) javult az izotróp PLA film tulajdonságaihoz képest ($\sigma_y=49,9$ MPa, $E=2,8$ GPa). Azonban az elektrosztatikus szálképzés alacsony termelékenysége akadályt állít a kapott kompozitok ipari felhasználásának az útjába. Megvalósíthatóság szempontjából előnyösebb az ömledékfúvós eljárás, amellyel jelentősen nagyobb sebességgel és mennyiségben lehet kivitelezni a termelést.

Jelen kutatásunk célja különleges mikroszerkezetű, önerősített PLA kompozit rendszerek előállítása volt, amelyhez az erősítőanyagként szolgáló mikroszálak szövedékeket ömledékfúvással terveztük előállítani.

2. ALAPANYAGOK, ELŐÁLLÍTÁSI ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A kísérletek során felhasznált anyagokat szakirodalmi adatok, valamint a kutatócsoportban korábban elvégzett kísérletek tapasztalatai alapján választottuk ki. Fontos szempont volt, hogy az egyes alapanyagok reológiai tulajdonságai (*Melt Flow Index*, MFI) hasonlóak legyenek, ugyanakkor a D-laktid tartalom eltérő legyen. A szakirodalmi előzmények alapján ugyanis a PLA optikai tisztasága jelentősen befolyásolja annak mechanikai és termikus tulajdonságait [19]. A használt PLA típusok néhány fontosabb tulajdonságát (sűrűség, folyási index (MFI), D-laktid tartalom) az 1. táblázatban foglaltuk össze. Az alapanyagok a NATUREWORKS LLC (Minnetonka, MN, USA) által gyártott *Ingeo™ Biopolymer* három különböző típusú (3052D, 3001D, 3100HP) politejsav granulátumai voltak.

1. táblázat: A használt PLA típusok tulajdonságai (*DSC eredmények alapján becsülve)

Típus	3052D	3001D	3100HP
Sűrűség [g/cm ³]	1,24	1,24	1,24
MFI [g/10 perc] (210 °C, 2,16 kg)	14	22	24
D-laktid tartalom [%]	4,0	1,4	0,5
Kristályolvadási hőmérséklet [°C]	145-160	160-175*	165-180*
Üvegesedési hőmérséklet [°C]	55-60	55-60*	55-60*

Az előzetesen legalább 8 órán keresztül, 85 °C-on szárított alapanyagokból ömledékfúvással gyártottunk PLA szálakat. A kutatás során QUICK EXTRUDER QE TS16 02/2016A típusú, 25 L/D arányú, ikercsigás gyógyszeripari fejlesztő extrudert használtunk. Az extruder 4 fűtőzónáját egyaránt 200 °C-ra fűtöttük fel, a szerszámhőmérsékletet 170 °C, a csigák fordulatszáma 15 rpm volt. Az extruder szerszámjához speciálisan kialakított feltétet csatlakoztattunk, amely lehetővé tette a megfelelően vékony ömledéksugár kialakulását és a levegő megfelelő irányú áramlását, tehát az ömledékfúvás folyamatát. A szerszámon 330 µm átmérőjű furatok helyezkedtek el egymás mellett, az 1 bar túlnyomású levegő fűtését pedig egy OMEGA ENGINEERING INC. által szolgáltatott AHP-7562 típusú berendezés végezte. A levegő beállított hőmérséklete 300 °C volt. A PLA mikroszálak gyűjtésére egy fémhálóból készült, félgömb alakú szitát használtunk, a gyűjtőtávolság 25 cm volt. Ömledékfúvással percenként 0,6-0,7 g szöveteket sikerült előállítani, ami 36 g/óra termelékenységgel felel meg. Ez a *Somord* és társai [18] által használt elektrosztatikus szálképzési módszer termelékenységének 110-130-szorosa.

Az ömledékfúvással gyártott szövetek a gyors lehűlés miatt nagyrészt amorf állapotúak, és mivel a kompozitok gyártása során kulcsszerepe van a kristályos részarányoknak, üvegesedési hőmérséklet fölött végzett hőkezeléssel utókristályosítási kísérleteket végeztünk. A szövetek 1-1 darabját 2 órára 85 °C-os szárítószekrénybe tettük. Az első órában 15 percenként, illetve a második óra leteltekor mintát vettünk, amelyeken az utókristályosodás hatását differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC) vizsgáltuk.

Utókristályosított és utókristályosítás nélküli szövetekből egyaránt készültek SR-PLA kompozitok. Az utókristályosításon átesett minták esetében az 1 órán át 85 °C-on hőkezelt szövetekből gyártottunk kompozitokat. Az utókristályosítás nélküli szövetekből 1 órán át 50 °C-on történő szárítással távolítottuk el a nedvességet a későbbi hidrolízis elkerülésének érdekében. A rendelkezésre álló szövetekből 26,6 × 26,6 mm nagyságú négyzeteket vágunk, amiket egy 30 × 30 × 0,4 mm dimenziójú, négyzet alakú prészerszámban rétegeztünk egymásra. A prészerszám kettő, tapadásmentes teflon fóliával bevont fémlap között helyezkedett el. A préselés a COLLIN GMBH által gyártott *Teach-Line Platen Press 200E* típusú hidraulikus présen történt 60 bar nyomás alkalmazásával, 4 különböző időtartamig (10, 20, 30, 60 másodperc). Az utókristályosított szöveteket 165 °C-on, az utókristályosítás nélküli szövetek közül a 3100HP és a 3001D típust 160 °C-on, míg a 3052D típust 155 °C-on préseltük. A préselés befejezése után a szerszám 6-7 perc alatt hűlt le szobahőmérsékletre.

A gyártott szálak termikus viselkedésének vizsgálatára, valamint kristályos részarányuk megállapításának céljából DSC méréseket végeztünk, amelyek TA INSTRUMENTS Q2000 típusú berendezésen történtek. A 2-10 mg tömegű mintákat 26,4 mg-os alumínium mintatartókban, 30-200 °C-ig, 10 °C/min felfűtési sebességgel, 50 ml/min térfogatáramú nitrogén atmoszférában vizsgáltuk.

A szövetek szerkezetének, valamint a kompozitok szakadási felületének vizsgálata JEOL *JSM-6380LA* típusú (SEM) pásztázó elektronmikroszkóppal történt 25×-1000× nagyítással, 15 keV gyorsítófeszültség alkalmazása mellett.

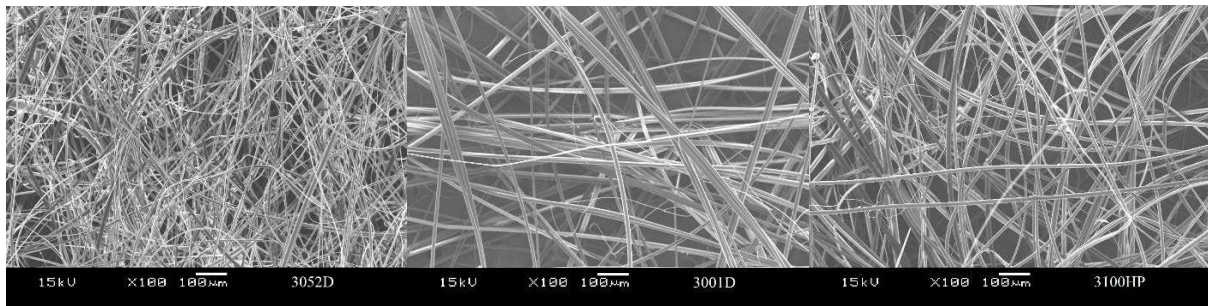
Az ömledékfúvással gyártott, utókristályosított és utókristályosítás nélküli szöveteken, valamint az ezekből készült kompozitokon szakítóvizsgálatokat végeztünk. A szövetekből mintegy 7,5 × 30 mm dimenziójú mintákat vágunk, a kompozitokból pedig 3 × 30 mm dimenziójú próbatesteket munkáltunk ki. A kompozitok méretre vágásához a MUTRONIC *Diadisc 4200* típusú vágó berendezést, a szakítóvizsgálatokhoz a ZWICK *Z005* típusú szakítógépet használtunk. A szövetek vizsgálata során a kezdeti befogási távolság 11 mm volt, a kísérleteket 5 mm/perc sebességgel végeztük, 18 N felső határral. A kompozitok szakítása 10 mm kezdeti befogási távolsággal, 1 mm/perc sebességgel, 4000 N felső határral történt.

Az utókristályosított és utókristályosítás nélküli szöveteken végzett szakítóvizsgálatokat a minták akusztikus emissziójának vizsgálatával egészítettük ki. A jeleket PHYSICAL ACOUSTIC CORPORATION *Micro30S* típusú mikrofonnal felszerelt GERE&CO. *Sensophone AEPC40/4* típusú berendezéssel rögzítettük. A mikrofont műanyag csipesszel erősítettük a mintára, a próbatest és a mikrofon fizikai összeköttetését – és így a hanghullámok terjedését – szilikonpasztával biztosítottuk. A vizsgálat során logaritmikus erősítést alkalmaztunk.

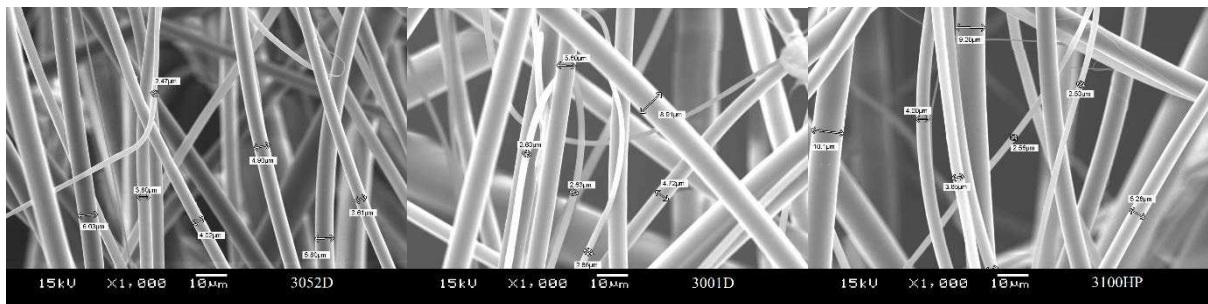
3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

Az ömledékfúvással előállított szövetek szerkezetét, illetve a szálak átmérőjét pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltuk. A 100-szoros (*1. ábra*) illetve 1000-szeres (*2. ábra*) nagyítású képeken jól látszódik, hogy a

szálak véletlenszerűen, több rétegben rakódnak egymásra. Több helyen is megfigyelhető a szálak összetapadása, emellett mindhárom alapanyag esetében megfigyelhetünk 2-3 µm átmérőjű szálakat is.

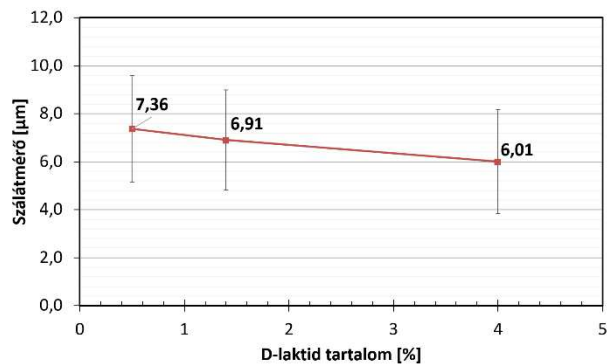


1. ábra: Ömledékfúvással előállított szövedékek SEM képei, $\times 100$ nagyítás



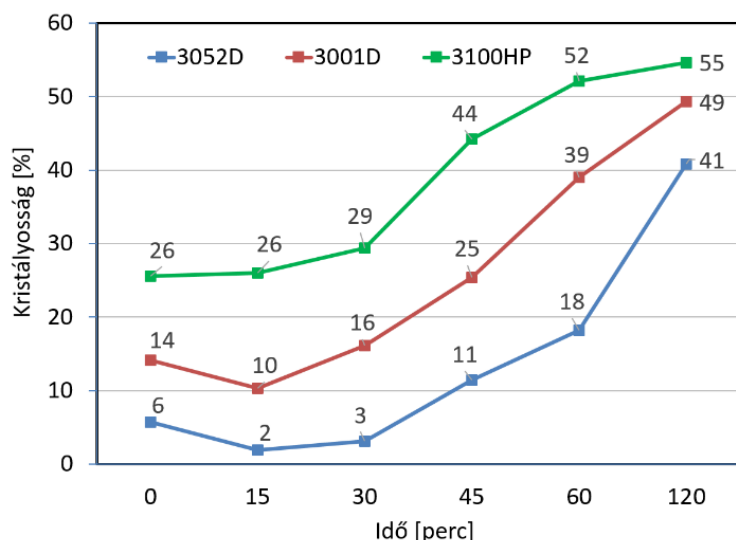
2. ábra: Ömledékfúvással előállított szövedékek SEM képei, $\times 1000$ nagyítás

Összességében megállapítható, hogy a legnagyobb D-laktid tartalmú PLA (3052D) esetében némileg kisebb átmérőjű szálakat kaptunk, azonban az eltérés nem szignifikáns (3. ábra). Az ömledékfúvással előállított szálak átmérője minden felhasznált PLA típus esetében 2 és 14 µm között változik, ami nagyobb a szakirodalomban megtalálható elektrostatikus szálképzéssel előállított szálakénál [18].



3. ábra: Ömledékfúvással előállított szálak átmérője

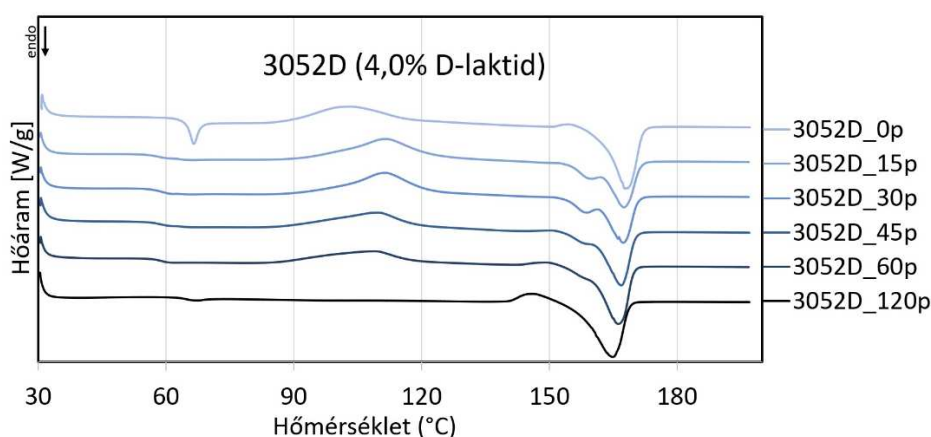
Az ömledékfúvással előállított hőkezelt, valamint hőkezelés nélküli szálak termikus tulajdonságait és kristályosságát DSC-vel vizsgáltuk. A szövedékek DSC görbéit alapul véve megállapítottuk a minták kristályosságát (4. ábra). Az eredmények alátámasztják a hőkezelés jelentőségét, megfigyelhetjük, hogy a művelettel töröljük a polimer termikus előéletét és egy új szerkezetet hozunk létre. Az ömledékfúvás hatására a PLA szálak, illetve bennük a makromolekulák orientálódnak, ezért az egyensúlyinál nagyobb kristályos hányad tud kialakulni. Az üvegesedési hőmérséklet (~60-66 °C) felett, 85 °C-on történő hőkezelés hatására megindul a szegmensmozgás és a polimer láncok az egyensúlyi állapotra próbálnak visszatérni. A hidegkristályosodás során a láncok amorf része újra rendeződik, azonban már nem kizárólag a szál hosszirányában orientált módon. Ezzel magyarázható, hogy az első mérési pont után kisebb kristályossági fokot mértünk, ami viszont 15 perc hőkezelés után növekvő tendenciát mutat. A 3100HP PLA-típusnál a két folyamat kompenzálja egymást, így az összkristályosság nem csökken.



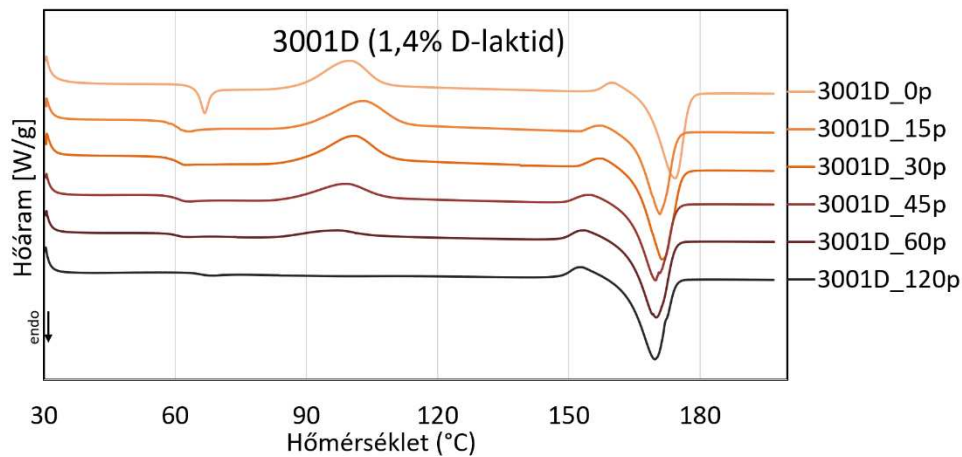
4. ábra: PLA szövedékek kristályossága a hőkezelés idejének függvényében

A kristályosság meghatározása mellett a DSC görbéken megfigyelhetjük a különböző D-laktid tartalmú PLA szálak termikus átmeneteit is (5., 6. és 7. ábra). A nem hőkezelt (0 perc) minták esetében 66 °C környékén figyelhető meg az üvegesedési átmenet. A hőkezelt szálak görbéin ezt a jelenséget sokkal kisebb hőeffektus jelzi, mivel az ömledékfúvás során keletkező befagyott feszültségek már 15 perc alatt megszűnnek. A hőkezelés idejének növekedésével az előbbieken említettek alapján egyre nagyobb lesz a kristályosság, így a hidegkristályosodáshoz tartozó exoterm csúcs nagysága egyre csökken, 30 perc hőkezelés után már alig észrevehető. A 2 órán át hőkezelt mintáknál már egyáltalán nem látható ez a hőátmenet, ami alapján megállapítható, hogy a minták elérték a lehető legnagyobb kristályos részarányt.

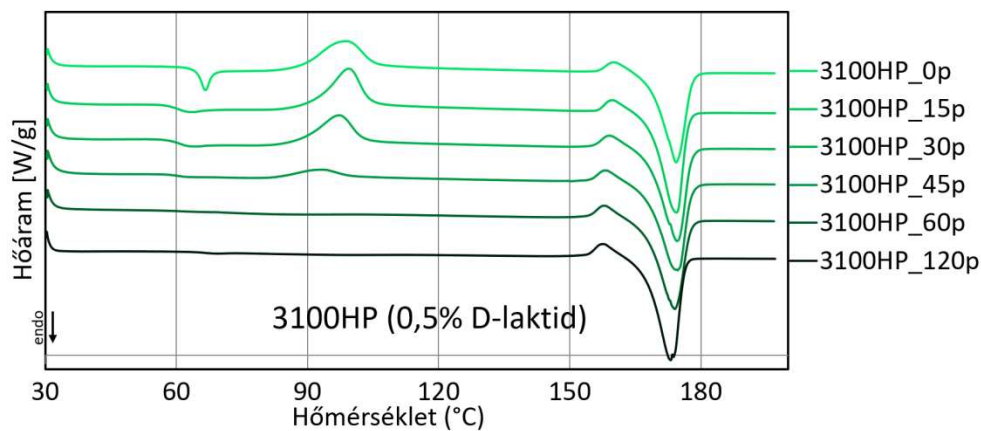
Megfigyelhető, hogy 15 perc hőkezelés hatására a hidegkristályosodási csúcshőmérséklet jelentősen megnő, ami a nyújtott amorf fázis relaxációjának a következménye. A nyújtott szálak hidegkristályosodása az orientált szerkezet következtében már alacsonyabb hőmérsékleten is lejátszódik, a hőkezelt szálakban viszont már nincs jelen orientáció, így a makromolekulák rendezéséhez többlet energia (magasabb hőmérséklet) szükséges. Nagyobb D-laktid tartalomnál az effektus számottevő eltérést okoz, a 3100HP típusnál azonban már alig észrevehető, mivel utóbbi esetben a jelenlévő 26% feletti kristályos hányad hatékonyan segíti a további kristályosodást. A hőkezelési idő növelésével a hidegkristályosodási csúcshőmérsékletek enyhén csökkenő tendenciát mutatnak, ami szintén a kristályos részarány növekedésének tudható be.



5. ábra: 0-120 percgig hőkezelt, 3052D típusú PLA szövedékek DSC görbéi (4,0% D-laktid tartalom)



6. ábra: 0-120 percgig hőkezelt, 3001D típusú PLA szövedékek DSC görbéi (1,4% D-laktid tartalom)



7. ábra: 0-120 percgig hőkezelt, 3100HP típusú PLA szövedékek DSC görbéi (0,5% D-laktid tartalom)

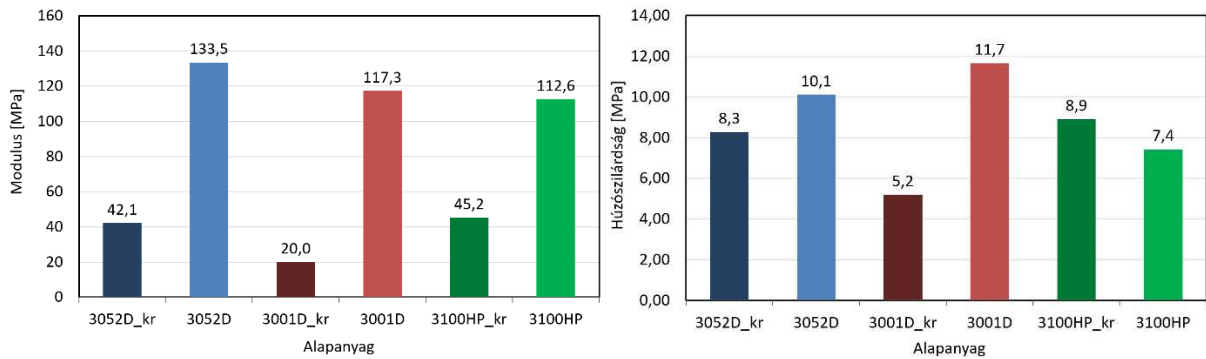
A 3052D típusú hőkezelt (15, 30, 45 és 60 perc) PLA szálak esetében (5. ábra) a kristályolvadáshoz tartozó, kettős endoterm csúcs figyelhető meg, ami azt jelenti, hogy a PLA α és α' kristálymódosulata együttesen van jelen. A 159 °C környékén látható kisebb csúcs, a párhuzamosan lejátszódó α' módosulat olvadását, valamint az α módosulat átkristályosodását mutatja. A másik csúcs pedig az átkristályosodás során létrejött α módosulat olvadására utal. A 3052D típusú PLA tartalmazza a legnagyobb mennyiségű D-laktidot (4%), ami miatt a makromolekulák kevésbé tudnak rendeződni, így létrejöhet az α' kristálymódosulat. Látható, hogy 120 perc elteltével ezek a rendezetlenebb kristallitok is átalakulnak a rendezettebb, egyensúlyi α kristálymódosulatba. Ezen görbén, valamint a másik két, kisebb D-laktid tartalmú anyaghoz tartozó görbéken megfigyelhető egy kisebb exoterm csúcs is az olvadás előtt. Ebből arra következtethetünk, hogy a hőkezelés során α' módosulat keletkezett és a csúcs ennek a szilárd fázisú átalakulását jelzi a stabilabb α módosulattá [20].

Az olvadási csúcshőmérséklet a D-laktid tartalom csökkenésével növekszik (2. táblázat), az effektus szintén az optikailag tisztább PLA típus makromolekuláinak nagyobb rendezettségével magyarázható. A kompozitgyártás során ezen olvadási hőmérsékletek alapján határoztuk meg az alkalmazandó feldolgozási hőmérsékletet.

2. táblázat: Az olvadási hőmérséklet függése a D-laktid tartalomtól (60 perc hőkezelés)

Típus	3052D	3001D	3100HP
D-laktid tartalom [%]	4,0	1,4	0,5
Olvadási csúcshőmérséklet [°C]	167	172	175

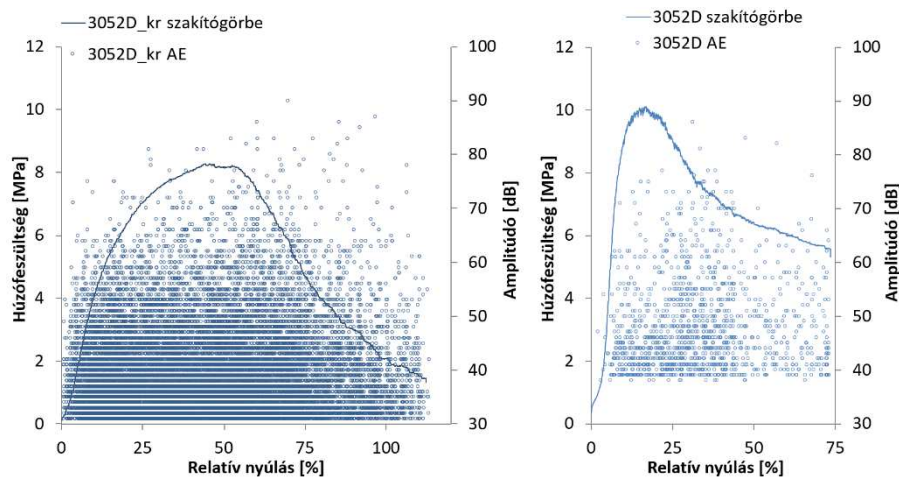
Az ömledékfúvással gyártott hőkezelt és hőkezelés nélküli szálak mechanikai tulajdonságait szakítóvizsgálatokkal jellemeztük. A szakítóvizsgálat során kapott rugalmassági modulus és szakítószilárdság értékeket a 8. ábra mutatja.



8. ábra: Kristályosított (kr) és nem kristályosított PLA szövetek rugalmassági modulusa és szakítószilárdsága

Megfigyelhetjük, hogy a kristályosított szövetek rugalmassági modulusa rendre jóval kisebb, mint az azonos alapanyagú nem kristályosított szövetek hasonló értékei. Ez a jelenség a hőkezelés során végbemenő makromolekuláris folyamatokkal magyarázható; a kristályosodás során a PLA szálakban kialakult amorf orientáció relaxálódik, így a modulus is csökken [21]. A húzószilárdság tekintetében már nem ilyen egyértelmű az eredmény, de a 3100HP típust kivéve a nem kristályosított szövetek ezen tulajdonsága szintén felülmúlja a kristályosított párjukét. Mivel húzószilárdság értékét a kristályos rész orientáltsága jobban befolyásolja, itt kisebbek a különbségek az egyes értékek között. Szövetek modulusára és szilárdságára a szakirodalomban is hasonló értékeket találni [22].

A szövetek szakítóvizsgálatának kiegészítő vizsgálatként rögzítettük a minták akusztikus emissziós (AE) jeleit. A vizsgálat során detektált jelek amplitúdóját az egyes szövetek szakítógörbéivel egy diagramon ábrázoltuk a relatív nyúlás függvényében (9. ábra).

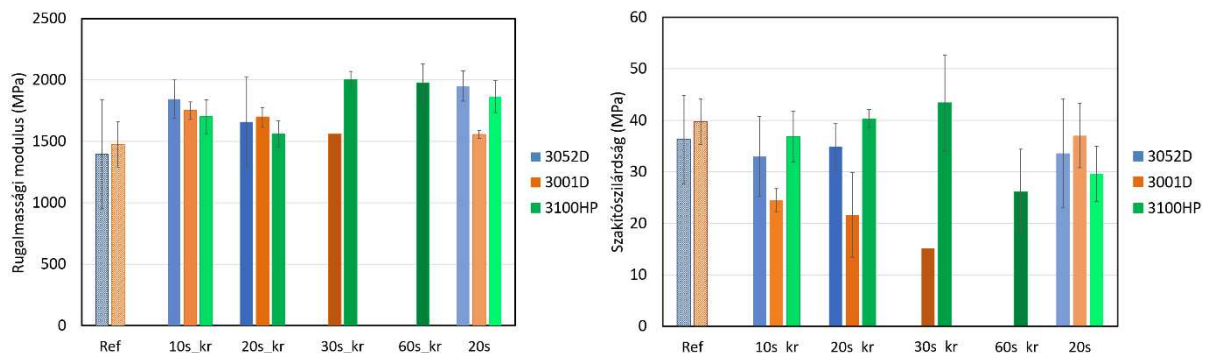


9. ábra: Kristályosított (kr) és nem kristályosított 3052D típusú PLA szövetek szakítógörbéi és akusztikus emissziós (AE) jelei

A kristályosított minták nagyobb számú jelet produkáltak a szakítóvizsgálat során. A kisebb amplitúdójú értékeknél (30-60 dB) mért jelek feltételezhetően az összetapadt szálak elválását mutatják. Ez a hőkezelt szövetekre sokkal inkább jellemző, hiszen a hőkezelés és a gravitáció hatására sokkal több szál tapadhatott össze, mint a nem kristályosított minták esetében. Utóbbinál az ömledékfűvés során feltehetően már az üvegesedési hőmérsékletük alá hűlt szálak érik el a már szedőn lévő, szintén kihűlt szálakat, így kicsi az összetapadás esélye. A nagyobb amplitúdójú értékek (60-90 dB) esetében már a szálak szakadásáról beszélhetünk. Mivel a kristályosított szövetek a hőkezelés hatására relaxálódnak, a szövet megközelítőleg 50%-ban összezsugorodik. Ez azt jelenti, hogy az adott dimenziójú (7,5 × 30 mm) minta kivágása után több elemi szál fogunk be a szakító gép befogópofáiba, így a vizsgálat során a nem kristályosított mintákhoz képest sokkal több szál tud elszakadni.

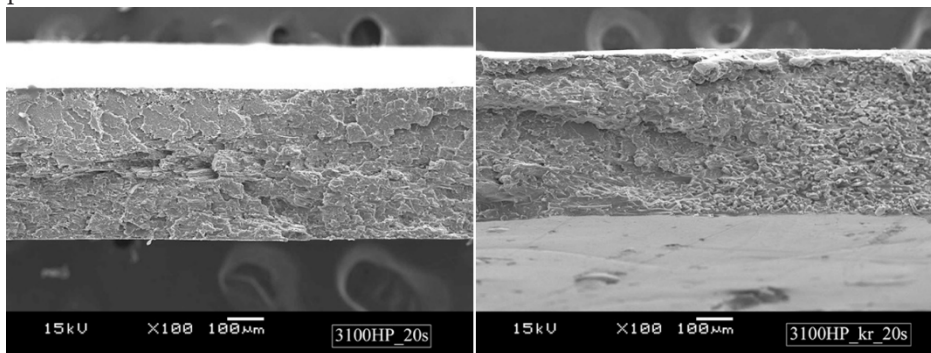
A gyártott kompozitok mechanikai tulajdonságait szakítóvizsgálattal jellemeztük (10. ábra). A kompozitok modulus értékei rendre meghaladják az izotróp, referencia (PLA granulátumokból préselt) próbatestek

modulusát, ami a magas száltartalom és a nagyobb kristályosság eredménye. Míg a 3001D típus esetében a préselési idő növelésével csökkenő trendet látunk, a 3100HP típus modulusa nő a préselési idő függvényében, eléri a 2 GPa-t is. Az előbbi trend a szakítószilárdsága is igaz, a 3100HP típusú PLA itt is jobb tulajdonságokat mutatott, mint a másik két típus. A kedvező mechanikai tulajdonságok a kis D-laktid tartalomból adódó nagy kristályos részaránynak köszönhetőek. A nem kristályosított szövetékekből préselt kompozitok mechanikai tulajdonságait a többi kompozitával összevetve megállapíthatjuk, hogy hőkezelés nélkül nagyobb eséllyel kaphatunk jó mechanikai tulajdonságú kompozitokat mindhárom típusú PLA-ból. Láthattuk, hogy az utókristályosítás a 3100HP tulajdonságait javítja, a 3001D jellemzőit azonban rontja, az utókristályosítási lépés elhagyásával azonban ugyanolyan jó tulajdonságú kompozitok állíthatók elő. A hiányzó adatok oka, hogy hosszabb ideig tartó hőkezelés hatására a 3052D és a 3001D típusból nem lehetett próbatesteket kimunkálni, a 3100HP típus ebből a szempontból is előnyösebbnek mutatkozott.

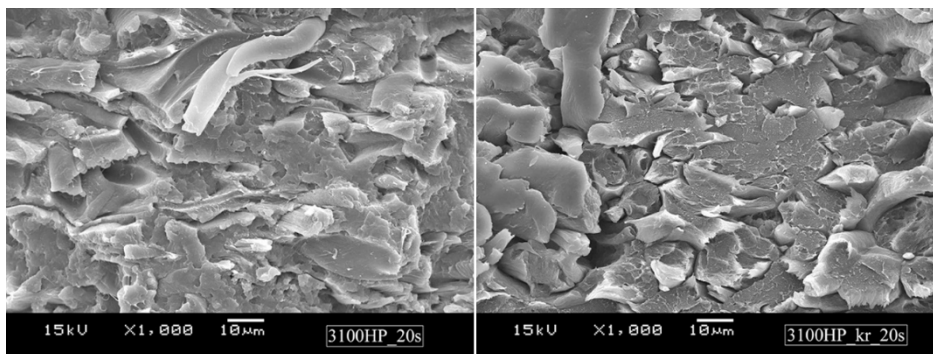


10. ábra: Referencia (Ref), kristályosított (kr) és nem kristályosított kompozitok modulusa és szakítószilárdsága a préselési idő (10-60 s) feltüntetésével

A szakítóvizsgálat során tönkrement próbatestek szakadási felületeit pásztázó elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltuk. A SEM vizsgálat során készült képek alapján következtetéseket vonhatunk le a kompozitok konszolidáltságáról, a szálak orientáltságáról, valamint a mintára jellemző tönkremenetel módjáról. A 100× nagyítású képeken (11. ábra) a kompozit teljes vastagságában vizsgálható a szakadási felület. A képek alapján megállapítható, hogy az utókristályosított szálakból készült kompozitok esetében (jobb oldalt) a kompaktálás után több szálát találunk a minta belsejében. Ennek oka a hőkezeléssel létrehozott magasabb kristályos részarány, a 29-35%-kal nagyobb kristályosságú szálak hőállósága nagyobb, így kevésbé érzékenyen reagáltak a magas préselési hőmérsékletre.



11. ábra: Kristályosított (kr) és nem kristályosított, 0,5% D-laktid tartalmú SR-PLA kompozitok szakadási felületeinek SEM képe (×100 nagyítás)



12. ábra: Kristályosított (kr) és nem kristályosított, 0,5% D-laktid tartalmú SR-PLA kompozitok szakadási felületeinek SEM képe ($\times 1000$ nagyítás)

Az $1000\times$ nagyítású képeken (12. ábra) a szálak tönkremenetelének módját vizsgálva háromféle mechanizmust (száلتördelődés, kihúzódás, elválás) figyelhetünk meg. Láthatjuk, hogy hőkezelés nélkül a szálak (bal oldalt) leginkább plasztikus deformációval szakadtak, a kristályosított szálak azonban jóval ridegebben törtek, élesebb a törési felületük. A SEM vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a kompozitgyártás során az önerősített kompozitok erősítő szálainak egy része megolvadt, így létrehozva a mátrix fázist. A képeken látható, hogy a kompozitok konszolidáltsága megfelelő, a szálak részleges megolvadása lehetővé teszi a hatékony feszültségátvitelt.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatásunk során önerősített PLA kompozitok alapanyagául szolgáló mikroszálak szövédékeket állítottunk elő ömledékfúvással. A 2-14 μm közötti átmérőjű szálak gyártása a szakirodalmi előzményekhez képest 110-130-szor termelékenyebben történt. Az újonnan előállított nemszött szövédékekből olvadáspontjuk közelében végzett kompaktálással formáltunk önerősített kompozitokat. Az előállított önerősített PLA kompozitok 100%-ban megújuló forrásból származnak, újrahasonosításuk egyszerűbb a hagyományos szálerősítésű kompozitokénál, életciklusuk lejártá után pedig teljes mértékű biológiai lebonthatóságuk jelent nagy előnyt.

A DSC vizsgálatok kimutatták az utókristályosítás jelentős hatását, a szálak kristályossága 29-35 százalékponttal nőtt. A nagyobb kristályosságból adódóan feltehetőleg javult a kompozitok hőállósága is. A szövédékek szakítóvizsgálatát akusztikus emissziós vizsgálattal egészítettük ki, ami segítséget nyújtott a deformációs mechanizmusok megértéséhez. Megállapítottuk, hogy a kristályosítás nélküli, orientált szálakból álló szövédékeknek eredendően jobb mechanikai tulajdonságaik vannak, mint az utókristályosított szövédékeknek, ennek ellenére a kompozitok szakítóvizsgálatánál nem kaptunk kiemelkedően jobb eredményt. Mindazonáltal a kompozitok modulusa elérte a 2 GPa-t, a húzószilárdság pedig meghaladta a 40 MPa-t, ami összemérhető a szakirodalmi adatokkal. A kompozitok szakadási felületeiről készült SEM képek bebizonyították, hogy a szálak részleges megolvadásával létrejött az önerősítés, a kompozitok konszolidációja megfelelő.

További céljaink között szerepel az önerősített kompozitok dinamikus mechanikai analízise (DMA), illetve ütésállóságának vizsgálata. Az ezen vizsgálatokhoz szükséges próbatestek legyártását lehetővé teszi a méretnövelt, nagy termelékenyséű szálgyártási technológia.

A szerzők köszönetüket fejezik ki az Országos Tudományos Kutatási Alap (OTKA K112644 és PDI21171) anyagi támogatásáért. A kutatást az „Értéknövelt, multifunkcionális biopolimer csomagolási rendszer kifejlesztése és gyártástechnológiájának megtervezése” című, NVKP_16-1-2016-0012 azonosító számú projekt támogatta. Bocz Katalin munkáját a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatta.



EMBERI ERŐFORRÁSOK
MINISZTERIUMA

A PUBLIKÁCIÓ AZ EMBERI ERŐFORRÁSOK MINISZTERIUMA ÚNKP-17-3-I KÓDSZÁMÚ
ÚJ NEMZETI KIVÁLÓSÁG PROGRAMJÁNAK TÁMOGATÁSÁVAL KÉSZÜLT

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

[1] Elemzés készült a műanyag tömegtermelés környezeti hatásairól, Polimerek, 3(8), 248 (2017)

- [2] Plastics Europe: Plastics – the Facts 2017. An analysis of European plastics production, demand and waste data, (2018)
http://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf
- [3] European Commission: Review of Waste Policy and Legislation, (2016)
http://ec.europa.eu/environment/waste/target_review.htm
- [4] Laville, S.: Chinese ban on plastic waste imports could see UK pollution rise, The Guardian (2017)
<https://www.theguardian.com/environment/2017/dec/07/chinese-ban-on-plastic-waste-imports-could-see-uk-pollution-rise>
- [5] Kínának már nem kell a hulladékunk, Polimerek, 3(8), 249, (2017)
- [6] European Commission: Úton a körkörös gazdaság felé, (2018) https://ec.europa.eu/commission/priorities/jobs-growth-and-investment/towards-circular-economy_hu
- [7] Boffey, D.: EU declares war on plastic waste, The Guardian (2018)
<https://www.theguardian.com/environment/2018/jan/16/eu-declares-war-on-plastic-waste-2030>
- [8] Carbonnel, C.: EU targets recycling as China bans plastic waste imports, Thomson Reuters (2018)
<https://www.reuters.com/article/us-eu-environment/eu-targets-recycling-as-china-bans-plastic-waste-imports-idUSKBN1F51SP>
- [9] Ellen MacArthur Foundation, SUN and McKinsey Center for Business and Environment: Growth Within: A Circular Economy Vision for a Competitive Europe, (2015)
https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/publications/EllenMacArthurFoundation_Growth-Within_July15.pdf
- [10] European Bioplastics: Facts and figures, (2017)
http://docs.european-bioplastics.org/publications/EUBP_Facts_and_figures.pdf
- [11] Allied Market Research: Polylactic Acid (PLA) Market - Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2012 – 2020 (2013) <https://www.alliedmarketresearch.com/polylactic-acid-market>
- [12] Grand View Research: Lactic Acid Market Size Worth \$9.8Bn By 2025 & PLA To Reach \$6.5Bn. (2017)
<https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-lactic-acid-and-poly-lactic-acid-market>
- [13] Södergard, A.; Stolt, M.: Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, Progress in Polymer Science, 27, 1123-1163 (2002)
- [14] Ajioka, I.; Enomoto, K.; Suzuki, K.; Yamaguchi, A.: The basic properties of poly(lactic acid) produced by the direct condensation polymerization of lactic acid, Journal of Environmental Polymer Degradation, 3(4), 225-234 (1995)
- [15] Bocz, K.; Domonkos, M.; Igricz, T.; Kmetty, Á.; Bárány, T.; Marosi, Gy.: Flame retarded self-reinforced poly(lactic acid) composites of outstanding impact resistance, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 70, 27-34 (2015)
- [16] Mai, F.; Tu, W.; Bilotti, E.; Peijs, T.: Preparation and properties of self-reinforced poly(lactic acid) composites based on oriented tapes. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 76, 145-153 (2015)
- [17] Jia, W.; Gong, R. H.; Hogg, P. J.: Poly (lactic acid) fibre reinforced biodegradable composites. Composites Part B, 62, 104-12 (2014)
- [18] Somord, K.; Suwantong, O.; Tawichai, N.; Peijs, T.; Soykeabkaew, N.: Self-reinforced poly(lactic acid) nanocomposites of high toughness. Polymer, 103, 347–352 (2016)
- [19] Puchalski, M.; Kwolek, S.; Szparaga, G.; Chrzanowski, M.; Krucinska, I.: Investigation of the Influence of PLA Molecular Structure on the Crystalline Forms (α' and α) and Mechanical Properties of Wet Spinning Fibres. Polymers, 9(1), 18 (2017)
- [20] Tábi, T.; Hajba, S.; Kovács, J. G.: Effect of crystalline forms (α' and α) of poly(lactic acid) on its mechanical, thermo-mechanical, heat deflection temperature and creep properties. European Polymer Journal, 82, 232–243 (2016)
- [21] Flood, J. E.; Nulf, S.A.: How molecular weight distribution and drawing temperature affect polypropylene physical properties and morphology. Polymer Engineering and Science 30, 1504–1512 (1990)
- [22] Gualandi, C.; Govoni, M.; Foroni, L.; Valente, S.; Bianchi, M.; Giordano, E.; Pasquinelli, G.; Biscarini, F.; Focarete, M. L.: Ethanol disinfection affects physical properties and cell response of electrospun poly(L-lactic acid) scaffolds. European Polymer Journal, 48, 2008-2018 (2012)