

# Ömledékfúvással gyártott mikroszálak felhasználása önerősített politejsav kompozitok előállítására

Vadas Dániel<sup>1</sup>, Kmetykó Dávid<sup>1</sup>, Szabó Bence<sup>1</sup>, Marosi György<sup>1\*</sup>, Bocz Katalin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Budapesti 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 szöveteket, 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 szöveteket 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 <sup>3</sup> ]      | 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 részarányának, 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.

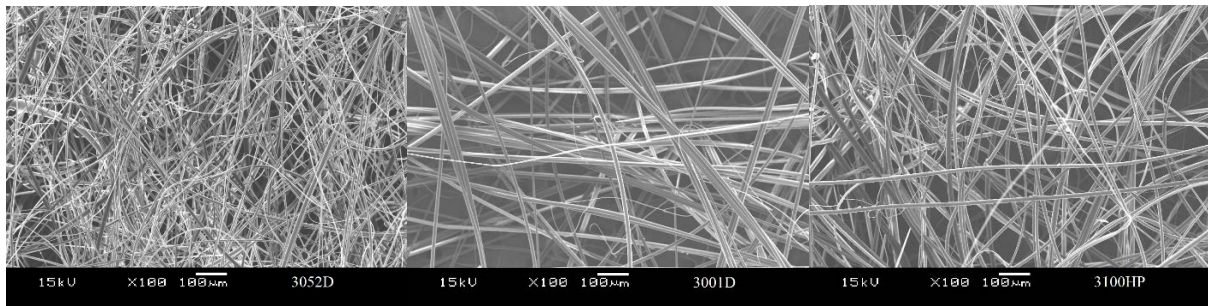
Az ömledékfúvással gyártott, utókristályosított és utókristályosítás nélküli szöveteken, valamint az ezekből készült kompozitokon szakítóvizsgálatokat végeztünk. A szövetekből mintegy 7,5 × 30 mm dimenziójú mintákat vágunk, a kompozitokból pedig 3 × 30 mm dimenziójú próbatesteket munkáltunk ki. A kompozitok 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.

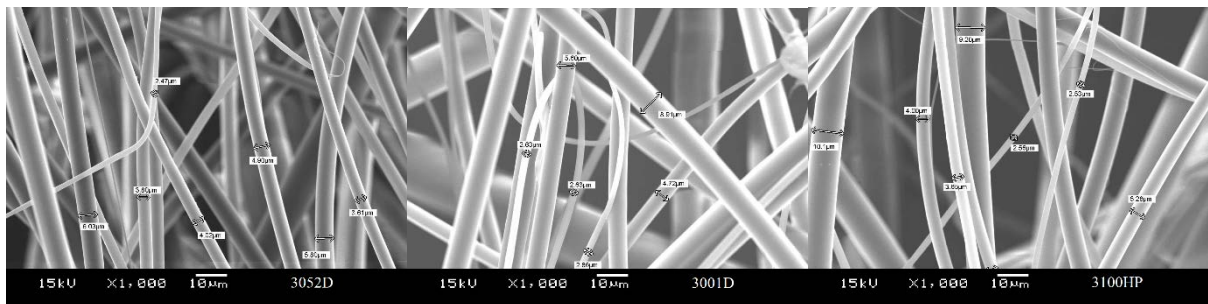
### 3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

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.

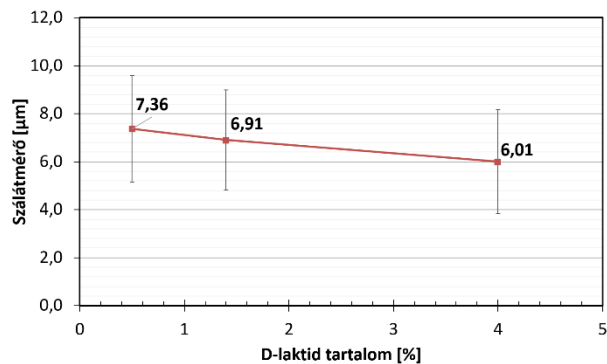


1. ábra: Ömledékfúvással előállított szövetek SEM képei,  $\times 100$  nagyítás



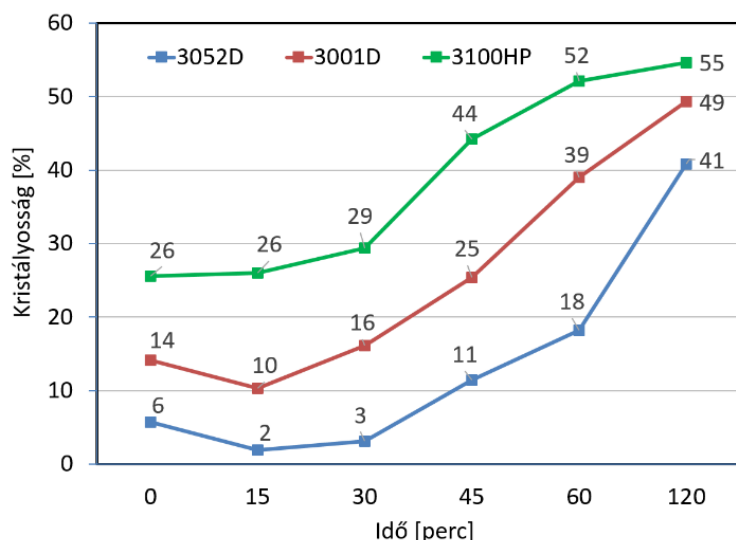
2. ábra: Ömledékfúvással előállított szövetek SEM képei,  $\times 1000$  nagyítás

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 elektrosztatikus szálképzéssel előállított szálakénál [18].



3. ábra: Ömledékfúvással előállított szálak átmérője

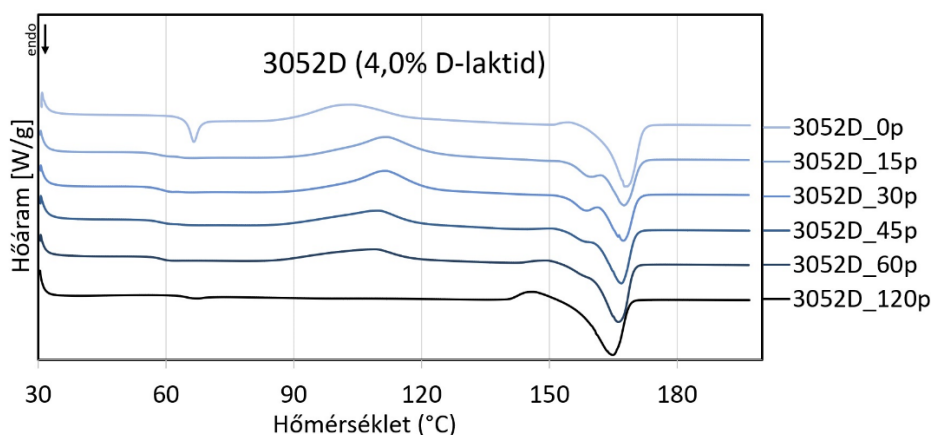
Az ömledékfúvással előállított hőkezelt, valamint hőkezelés nélküli szálak termikus tulajdonságait és kristályosságát DSC-vel vizsgáltuk. A szövetek DSC görbéit alapul véve megállapítottuk a minták kristályosságát (4. ábra). Az eredmények alátámasztják a hőkezelés jelentőségét, megfigyelhetjük, hogy 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.



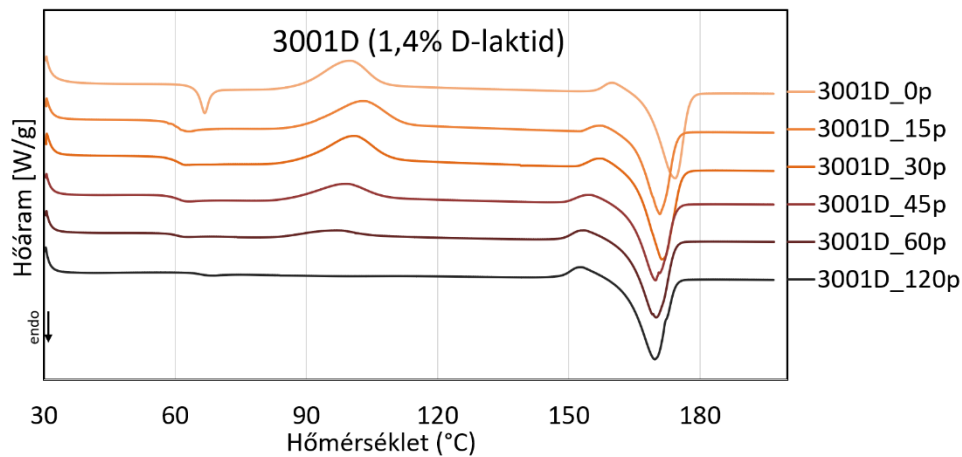
4. ábra: PLA szövedékek kristályossága a hőkezelés idejének függvényében

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.

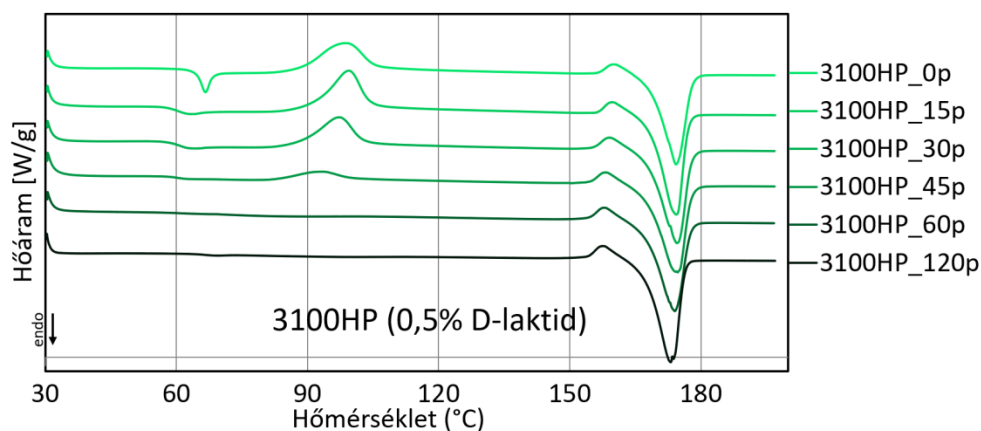
Megfigyelhető, hogy 15 perc hőkezelés hatására a hidegkristályosodási csúcshőmérséklet jelentősen megnő, ami a nyújtott amorf fázis relaxációjának a következménye. A nyújtott szálak hidegkristályosodása az orientált szerkezet következtében már alacsonyabb hőmérsékleten is lejátszódik, a hőkezelt szálakban 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 percig hőkezelt, 3001D típusú PLA szövedékek DSC görbéi (1,4% D-laktid tartalom)



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

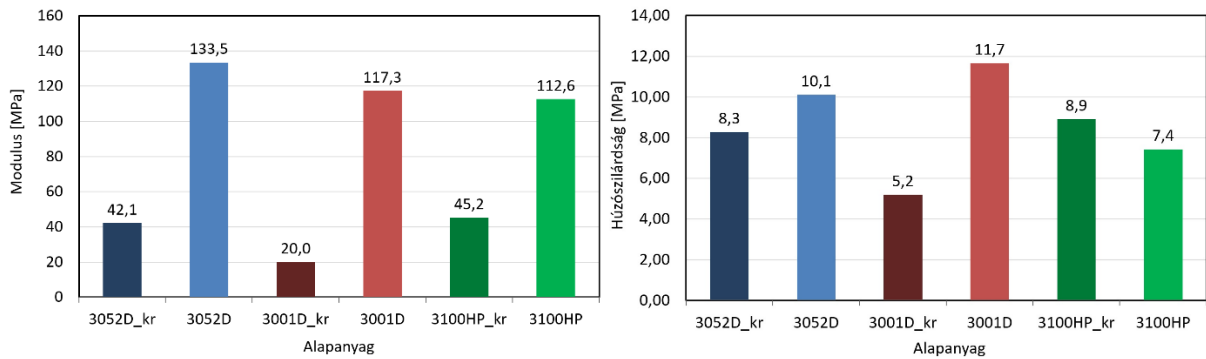
A 3052D típusú hőkezelt (15, 30, 45 és 60 perc) PLA szálak esetében (5. ábra) a kristályolvadáshoz tartozó, kettős endoterm csúcs figyelhető meg, ami azt jelenti, hogy a PLA  $\alpha$  és  $\alpha'$  kristálymódosulata együttesen van jelen. A 159 °C környékén látható kisebb csúcs, a párhuzamosan lejátszódó  $\alpha'$  módosulat olvadását, valamint az  $\alpha$  módosulat átkristályosodását mutatja. A másik csúcs pedig az átkristályosodás során létrejött  $\alpha$  módosulat olvadására utal. A 3052D típusú PLA tartalmazza a legnagyobb mennyiségű D-laktidot (4%), ami miatt a makromolekulák kevésbé tudnak rendeződni, így létrejöhet az  $\alpha'$  kristálymódosulat. Látható, hogy 120 perc elteltével ezek a rendezetlenebb kristallitok is átalakulnak a rendezettebb, egyensúlyi  $\alpha$  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  $\alpha'$  módosulat keletkezett és a csúcs ennek a szilárd fázisú átalakulását jelzi a stabilabb  $\alpha$  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    |

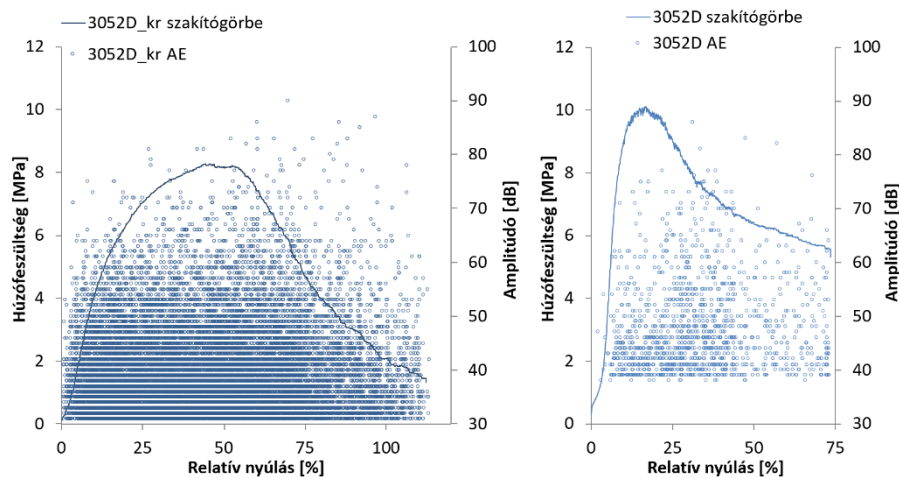
Az ömledékfúvással gyártott hőkezelt és hőkezelés nélküli szálak mechanikai tulajdonságait szakítóvizsgálatokkal jellemeztük. A szakítóvizsgálat során kapott rugalmassági modulus és szakítószilárdság értékeket a 8. ábra mutatja.



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 ábráztuk a relatív nyúlás függvényében (9. ábra).

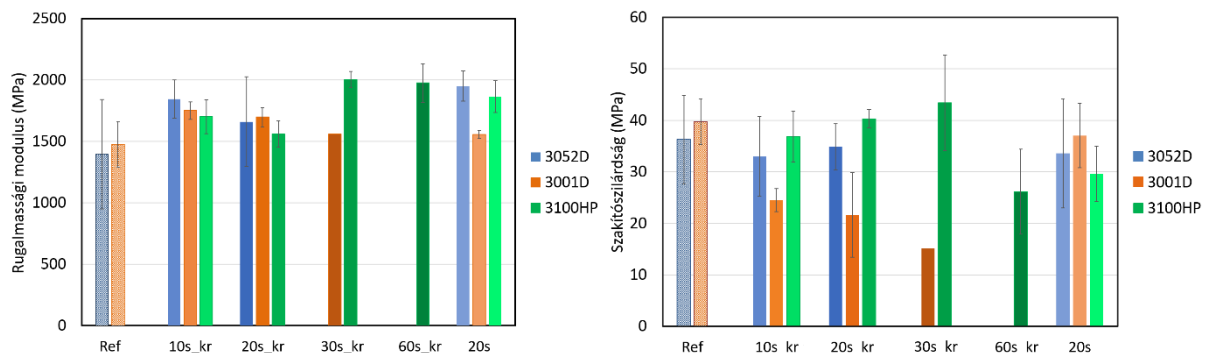


9. ábra: Kristályosított (kr) és nem kristályosított 3052D típusú PLA szövetek szakítógörbéi és akusztikus emissziós (AE) jelei

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 ömledékfúvás 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 szálát fogunk be a szakító gép befogópofáiba, így a vizsgálat során a nem kristályosított mintákhoz képest sokkal több szál tud elszakadni.

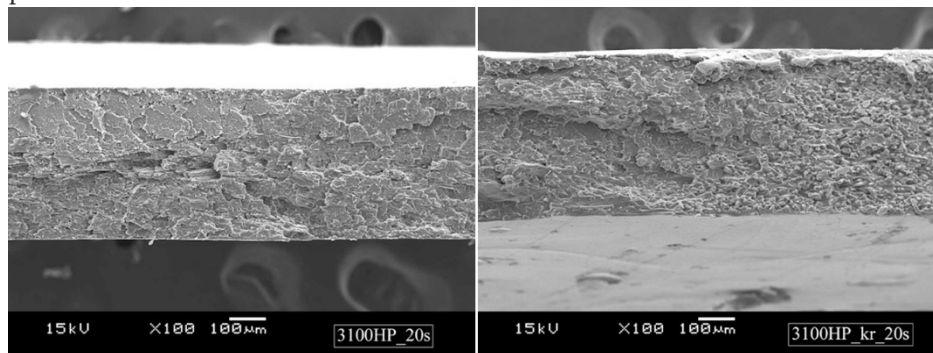
A gyártott kompozitok mechanikai tulajdonságait szakítóvizsgálattal jellemeztük (10. ábra). A kompozitok modulus értékei rendre meghaladják az izotróp, referencia (PLA granulátumokból préselt) próbatestek

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.



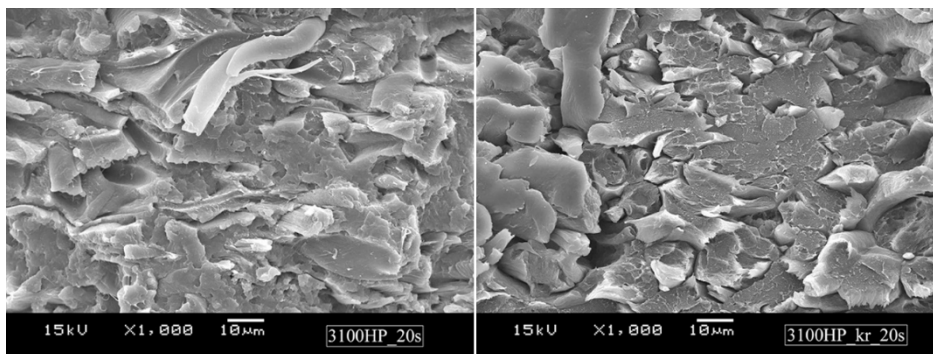
10. ábra: Referencia (Ref), kristályosított (kr) és nem kristályosított kompozitok modulusa és szakítószilárdsága a préselési idő (10-60 s) feltüntetésével

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  $\mu\text{m}$  közötti átmérőjű szálak gyártása a szakirodalmi előzményekhez képest 110-130-szor termelékenyebb módon történt. Az újonnan előállított nemszött szövédékekből olvadáspontjuk közelében végzett kompaktálással formáltunk önerősített kompozitokat. Az előállított önerősített PLA kompozitok 100%-ban megújuló forrásból származnak, újrahasznosításuk 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.*

*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](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](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](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](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](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 ( $\alpha'$  and  $\alpha$ ) and Mechanical Properties of Wet Spinning Fibres. Polymers, 9(1), 18 (2017)
- [20] Tábi, T.; Hajba, S.; Kovács, J. G.: Effect of crystalline forms ( $\alpha'$  and  $\alpha$ ) 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)