Miskolci Egyetem

Műszaki Anyagtudományi Kar

Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológia Doktori Iskola

NÖVÉNYI ADALÉKANYAGOKKAL TÖLTÖTT HABOSÍTOTT PVC KOMPOZITOK

Doktori (PhD) értekezés tézisfüzete

Román Krisztina

okleveles anyagmérnök

Tudományos vezetők:

Prof. Dr. Marossy Kálmán
professor emeritus

Dr. Zsoldos Gabriella
egyetemi docens

Miskolc
2020

1. Bevezetés, az értekezés célkitűzései

A növényi adalékanyagok alkalmazhatósága, valamint a polimerrel alkotott kompozitok kutatása az ipari felhasználhatóság szempontjából egyre nagyobb jelentőséggel bír. A könnyített szerkezetű habosított termékek előnye a tömör anyagtípusokkal szemben a jobb hőszigetelő tulajdonsága és porózus szerkezetéből fakadó alacsonyabb tömege, ami a költségek terén is kedvezőbb szállítási körülményeket tesz lehetővé. Ez könnyen belátható, hiszen a kompozitok átlagos sűrűsége csökken, ezáltal kisebb szállítási tömeget eredményez. A habosított PVC anyagokhoz alkalmazott növényi adalékanyagok azonban hátránnyal is rendelkeznek, amelyek a sűrűség értékének növekedésében nyilvánulnak meg. Ezáltal a kutatásaim részben habosított PVC kompozitok előállítására és vizsgálatára összpontosulnak. A tömör mintákhoz képest a részben habosított termékek szigetelő tulajdonságainak javulnak, emellett a mátrixanyag kisebb arányú felhasználásával egy anyagtakarékosabb, környezettudatosabb kompozit előállítását valósítottam meg. Szemben a kis sűrűségű habokkal (0,4 g/cm^3) a részben habosított kompozit jobb mechanikai tulajdonságokkal és merevebb szerkezettel is rendelkezik. Az ilyen PVC mátrixú növényi adalékanyagokat tartalmazó habok felhasználási lehetőségeit tekintve – csak a legfontosabb területeket felsorolva – alkalmasak kerítéslécek, beltéri és kültéri falvédő és díszlapok készítésére, de természetesen az anyag alkalmazhatósága sokkal szélesebb palettán értelmezhető.

A fentiek okán az értekezésemben a növényi eredetű adalékokkal töltött habosított PVC kompozitokkal foglalkozom. Vizsgálataim főként a habstruktúra változásainak és az anyagszerkezet tulajdonságainak megismerésére összpontosulnak. A kutatásaim során öt főbb szempont, illetve célkitűzés szerint szerveztem és végeztem a kísérleteimet.

- PVC-t és a bükkfalisztet, illetve kukoricacsutka-lisztet tartalmazó habosított kompozitok szerkezetének vizsgálata, különös tekintettel a természetes adalékanyagok habszerkezet-módosító hatásaira és az erősítő tulajdonságaira. Emellett a kompozitokat alkotó komponensek közötti összeférhetőség meghatározása. A komponensek közötti kapcsolat elemzése, a kölcsönhatás kialakulásának, valamint az adhézió erősségének és tulajdonságainak a vizsgálata. A PVC mátrix, bükkfaliszt és kukoricacsutka-liszt közötti adhézió fokozása.
- A sűrűségváltozások hatására bekövetkező porozitási értékek meghatározása, illetve a habosított kompozitok elméleti sűrűségének kalkulálása. A számított elméleti habosított sűrűség ismeretében a gázhasznosítási tényező megállapítása, amellyel a mintákban bent maradó gázok mennyisége determinálható.
- Az elvégzett kísérleti módszerek eredményei alapján a kompatibilizálószer azaz a polifenilén polimetilén poliizocianát (MDI) mennyiségi optimumának a meghatározása. Az MDI optimumának ismeretében a hatérfelületek között kialakított maximálisan elérhető adhézió megállapítása.
- Roncsolásmentes anyagvizsgálati módszerrel a kompozitokban lévő bükkfaliszt szerkezeti orientációjának a vizsgálata. A faliszt makroszkópikus szálai hatással vannak mind a cellaszerkezetre, mind a kompozit orientációjára, ezáltal befolyásolva a végső szerkezeti tulajdonságokat.

- A kompozitok anyagszerkezeti változásainak az elemzése, feltárva a bükkfaliszt és kukoricacsutka-liszt, illetve az MDI adalékok habszerkezetet módosító hatásait. A komponensek között kialakuló kapcsolatok termoanalitikai módszerekkel történő elemzése.

2. Anyagok és Módszerek

2.1. Alap és adalékanyagok

A keverékhez szükséges alap és adalékanyagokat homogenizálását MTI20FU típusú keverőberendezéssel, a minták előállítását két csigás Göttfert Extrusiometer 30 extruderrel végeztem el. A felhasznált anyagok összefoglalását az 1. táblázat ismerteti.

1. Táblázat: Előállított keverékek, fő komponensei és azok mennyisége

Anyag	Rövidítés	PVC (phr)	Bükkfaliszt (phr)	MDI (phr)
PVC	0PVC	100	-	-
PVC – fa	WPVC		20	-
PVC – fa – MDI 1	WM1			1
PVC – fa – MDI 2	WM2			2
PVC – fa – MDI 5	WM5			5
			Kukoricacsutka-liszt (phr)	
PVC – kukoricacsutka-liszt	CcPVC	100	20	
PVC – kukoricacsutka – MDI 1	CcM1			1
PVC – kukoricacsutka – MDI 2	CcM2			2
PVC – kukoricacsutka – MDI 5	CcM5			5

Növényi eredetű adalékok felületkezelése:
A felületkezelés célja a PVC és a növényi adalékanyagok (bükkfaliszt és kukoricacsutka-liszt) határfelületi adhéziójának a növelése. A felületkezelés folyamatos keverés közben a polifenilén-polimetilén-poliizocianát (MDI) permetezésével (spraying) valósítottam meg. A folyamatos keverésnek köszönhetően az MDI egyenletesen oszlott el az adalékok felületén.

2.2. Elvégzett kísérletek és mérési eredmények

2.2.1. Összeférhetőség, tapadás és felületi érdesség vizsgálatok

Az oldhatósági paraméterek és az azokhoz tartozó szélső határértékek (2. táblázat) számításával megállapítottam, hogy a PVC a bükkfaliszt, illetve a kukoricacsutka-liszt egyik komponensével sem mutat összeférhetőséget. Ezzel szemben a PVC és az MDI oldhatósági paraméterei közelebb állnak egymáshoz, ami azt jelenti, hogy a két anyag közötti összeférhetőség jobb, mint a PVC és természetes adalékanyagok alkotóival. Az MDI a természetes adalékok lignin tartalmával jó összeférhetőséget mutattak, ezáltal kémiai reakcióval történő kötődés valószínűsíthető.

2. Táblázat: Összeférhetőség számításához szükséges adatok

	PVC	MDI	Lignin	Cellulóz
δ [$cal^{1/2}$ $cm^{3/2}$]	9,91	12,18	12,77	49,26
$\Delta\delta$ PVC [$cal^{1/2}$ $cm^{3/2}$]	-	0,79	0,10	0,10
$\Delta\delta$ MDI [$cal^{1/2}$ $cm^{3/2}$]	0,79	-	0,69	0,70

A cellulóz és a lignin molekula szabad -OH csoportjai elsődleges kémiai kötéssel kapcsolódik az MDI -N=C=O funkciós csoportjához, ami bizonyítja, hogy az MDI alkalmas adhézió növelő adalékanyagként.

Az összeférhetőség számítás eredményeinek bizonyítása érdekében tapadásvizsgálatot végeztem. A tapadásvizsgálatot préselt és habosított PVC, WPVC, CcPVC, illetve bükkfa minta és MDI alapú ragasztó között végeztem el, az MDI és növényi adalékanyagok tapadásának, az adhézió erősségének megismerése érdekében. Az MDI ragasztóanyagként funkcionált, amit a vizsgálat előtt elegyítettem poliollal.

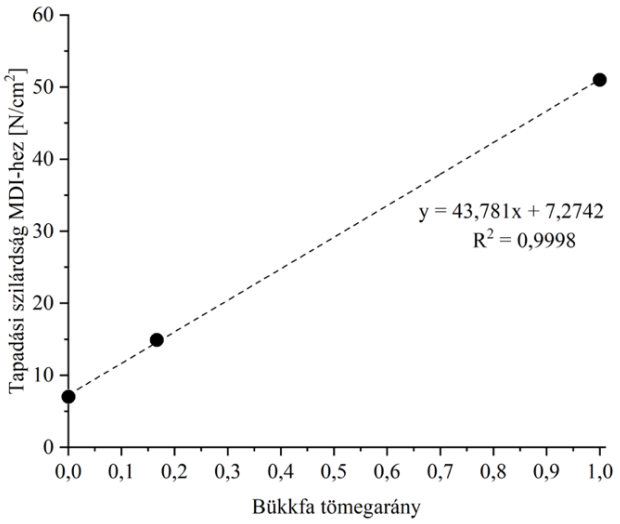
3. Táblázat: Tapadási szilárdság mérési eredményei

Minta	Tapadási Szilárdság [N/cm²]		Szilárdság növekedés [%]
	MDI és préslapok	MDI és habok	
0PVC	7,0 ± 1,5	34,8 ± 3,2	497
WPVC	14,9 ± 4,4	62,8 ± 8,4	421
CcPVC	11,9 ± 2,4	50,3 ± 8,2	422

A habosított minták eredményei bizonyították, hogy a PVC az MDI jelenlétében jobban tapad a természetes adalékanyagokhoz, ami egyrészt az -OH csoportoktoknak, másrészt a minták eltérő felületi érdességének köszönhető.

A tapadási szilárdság és a bükkfa tömegtörtje között szoros kapcsolat és jó korreláció állapítható meg. Az MDI-vel szembeni tapadási szilárdság és a bükkfa tömegaránya között lineáris kapcsolat állapítható meg, a következő egyenlet szerint:

$$\text{Tapadási szilárdság (N/cm}^2) = (7{,}0 \pm 1{,}5) + (44 \pm 1{,}8) * \text{bükkfa tömegarány}$$



1. ábra: A PVC, a bükkfaliszt és az elegyítésükkel előállított kompozitok MDI-vel szembeni tapadási szilárdságának függése az anyag bükkfa tömegarányától

A tapadási szilárdságok között tapasztalható változások elemzésére a mintákon felületi átlagos érdesség (Ra) és a felületi egyenetlenség (Rz) méréseket végeztem. A mérési eredményeket a 4. táblázat foglalja össze.

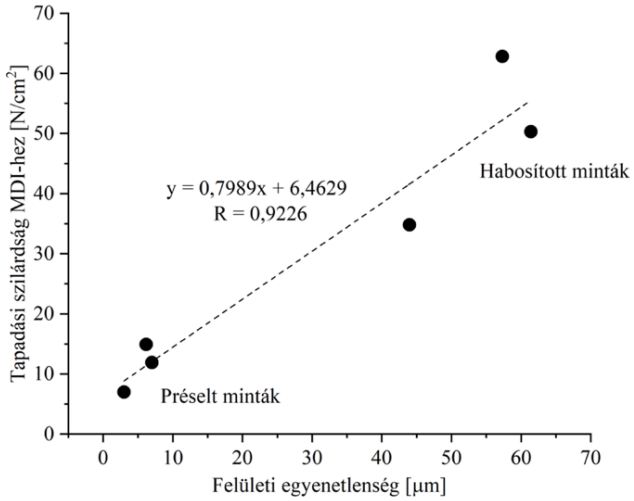
4. Táblázat: Átlagos felületi érdességek és felületi egyenetlenségek összefoglalása

Minták	Préselt minták		Hab minták	
	Ra [μm]	Rz [μm]	Ra [μm]	Rz [μm]
0PVC	0,4	3,0	7,6	44,4
WPVC	1,1	6,2	9,6	57,3
CcPVC	1,2	7,0	12,3	61,4

A növényi adalékanyagok a habminták fajlagos felületet megnövelték, ezáltal kedvezőbb ragasztási felületet, majd mechanikai adhézió alakítottak ki az MDI ragasztóval.

Az eredmények alapján jó korreláció állapítható meg a tapadási szilárdság és a felületi egyenetlenségek függvénye között. Valójában a habosított mintákon azért mérhető nagyobb tapadási szilárdság, mivel a felületi egyenetlenségük is nagyobb. A közöttük kialakuló kapcsolatot a következő lineáris egyenlettel állapítottam meg:

$$\text{Tapadási szilárdság (N/cm}^2) = (6{,}5 \pm 1{,}5) + (0{,}80 \pm 0{,}18) * \text{felületi egyenetlenség [μm]}$$



2. ábra: A PVC és a bükkfaliszttel, kukoricacsutka-liszttel erősített PVC mátrixú préselt és habosított kompozitok MDI-vel szemben mért tapadási szilárdságának függése a felületi egyenetlenségtől

2.2.2. Számításos módszer a porozitás és gázhasznosítási tényező megállapítására

A főbb komponensek (PVC, bükkfaliszt, MDI) sűrűségének ismeretében a tömör kompozitok számított sűrűségét ($\rho_{t\,\text{számított}}$) határoztam meg. Az 5. táblázat a ténylegesen mért és a számított sűrűségek eredményeit foglalja össze.

Az 5. táblázat alapján tiszta 0PVC minta porozitása 50%, ehhez viszonyítva a számított kompozit mintákban lévő hézagtérfogatot a bükkfaliszt jelentősen csökkentette (37,1%-al). Az MDI a csökkenést tovább növelte (1 phr MDI: 45,1%-al). Ellenben az MDI mennyiségének növelésével a porozitás növekedni kezdett. Látható, hogy az MDI minták esetében a tényleges mért és a számított értékek jól korrelálnak egymáshoz.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy a nem kellően nagy szemcsefinomsággal rendelkező töltőanyagok úgymond „kiszúrják” a keletkező buborékokat, így ezzel egy „gátolt” szerkezetet létrehozva.

5. Táblázat: Bükkfalisztet tartalmazó kompozitok porozitása

	Porozitás [%]	
Minta	ρ_h mért – $\rho_t$mért	ρ_h mért – ρ_t számított
WPVC	10	12,9
WM1	4,8	4,9
WM2	20,5	20,6
WM5	29,3	29,1

Az elméleti sűrűségek (ρ_{elm}) ismeretében a habosított minták gázhasznosítási tényezője is megállapítható. Az elméleti sűrűségeket az (1). egyenlet szerint, míg a gázhasznosítási tényező értékeit a (2). egyenlet alapján határoztam meg. A gázhasznosítási tényező meghatározásával deteminálható mintákban jelen levő, a rendszerben maradó gázok mennyisége.

$$\rho_{elm} = \frac{m}{V} = \frac{m_{kompaund}}{V_{kompaud} + V_{gáz}} = \frac{m_{kompaund}}{\frac{m_{kompaund}}{\rho_{kompaund}} + m_{habosító} * g_y} \quad (1)$$

$$\mu_g = \frac{\rho_{elm}}{\rho_{mért}} \quad (2)$$

ahol: ρ_{elm} – elméleti sűrűség [g/cm^3], m – tömeg [g], V – térfogat [cm^3], $m_{kompaund}$ – teljes keverék tömeg [g], $\rho_{kompaund}$ – teljes keverék sűrűség, g_y – fejlődő gáz hozam [ml/g], μ_g – gázhasznosítási tényező [-], $\rho_{mért}$ – mért sűrűség [g/cm^3].

A 6. táblázat a bükkfalisztes kompozitokra számított elméleti sűrűségeket és gázhasznosítási tényezőket foglalja össze.

6. Táblázat: Bükkfalisztet tartalmazó habkompozitok elméleti sűrűségei és gázhasznosítási tényezői

Minta	ρ_{elm} [g/cm^3]	Gázhasznosítási tényező [μg]	Gázhasznosítási tényező [%]
PVC	0,372	0,53	53
WPVC	0,416	0,336	33,6
WM1	0,422	0,312	31,2
WM2	0,424	0,376	37,6
WM5	0,431	0,429	42,9

Valójában a gázhasznosítási tényező a habosodás hatásfokaként is értelmezhető. A habosított PVC minta gázhasznosítási tényezője 53%, ehhez viszonyítva a kompozit mintákban lévő hézagtérfogatot a bükkfaliszt a gázhasznosítási tényezője alapján 19,4%-al csökkentette. A növényi adalékanyagok felületkezelése céljából alkalmazott 1 phr mennyiségű MDI esetében tapasztalható a legnagyobb mértékű csökkenés a gázhasznosítási tényező esetében, 21,8%-kal kevesebb gázmennyiség maradt az a kompozitban a kiindulási PVC mintához képest. Ezáltal

megállapítható, hogy a töltőanyagok a habosítóanyag eloszlását és működését jelentősen befolyásolták.

2.2.3. Az erősítőanyagok orientációjának meghatározására

A kompozitokat erősítő növényi adalékanyagok orientációját fénymikroszkóppal vizsgáltam. A gépi gyártási irányt, azaz a hossztengelyi irányt 0°-nak tekintettem. A kompozitokban az extrudálás során fellépő nyírógradiens hatására mind a bükkfaliszt erősen orientálódott. Jellemzően az erősítő anyagok egy sík mentén rendeződtek, csak eltérő szögben, ezáltal a részecskék a kitüntetett síkhoz viszonyított fok [°] eltéréseit vizsgáltam meg.

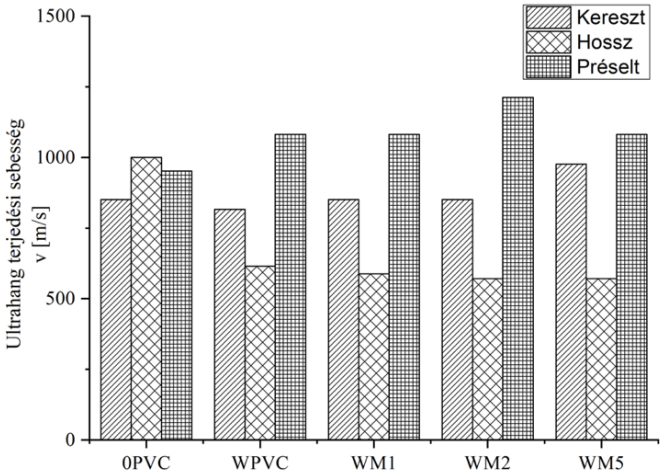
7. Táblázat: Mikroszkópos szemcseorientáció eredményei

Minták	Hosszirántól való eltérés [°]
WPVC	± 32
WM1	± 22
WM2	± 21
WM5	± 17

A mérési eredmények alapján megállapítható, hogy a bükkfalisztet és MDI-t tartalmazó minták részecskéi az MDI hatására jobban orientálódtak hosszirányban, mint a csak falisztet tartalmazó WPVC minta esetében.

2.2.4. Ultrahangos vizsgálat az orientáció meghatározására

Az ultrahangos mérőberendezéssel detektált ultrahang hullámok terjedési idejéből a hullámok terjedési sebessége és a kompozit rugalmassági modulusa is meghatározható. A kompozitok irányítottságának vizsgálatára az ultrahangos vizsgálatot kereszt (a gyártási irányra merőlegesen) és hosszirányban (gyártási irányban) is elvégeztem. Az ultrahang terjedési idejéből számított terjedési sebességek változását a 3. ábra ismerteti.



3. ábra: 0PVC és falisztet tartalmazó kompozitok ultrahang terjedési sebessége

A préselt mintákra számított ultrahang hullám terjedési sebességek alapján látható, hogy a fa kompozitokban a terjedési sebesség magasabb, mint a 0PVC minta esetében. Tehát a fa tartalmú mintákban gyorsabban terjedt a hanghullám, mint a töltetlen keverékben. Bár a fának alapvetően kisebb a modulusa, mint az alap PVC-é, így az ultrahang terjedési sebességét és a

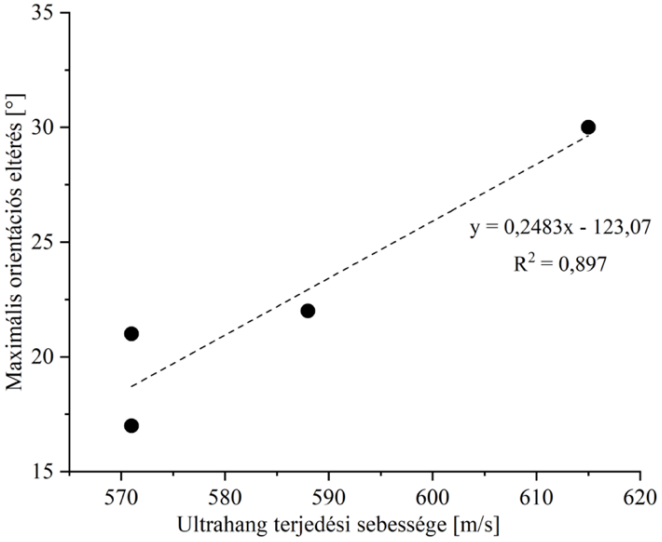
modulus növekedését főként a töltőanyag és a mátrix közötti erősebb kapcsolata okozta, valamint az extrudált minták orientációja is befolyásolhatta. Továbbá a cellák valójában nem gömb alakúak és ráadásul egyenetlen eloszlásúak, ami befolyásolta az ultrahang terjedési idejét, majd sebességét. Mivel az ultrahang hullámok a cellafalban terjednek, a cella falakban a hullámok azonban hosszabb utat tesznek meg, mint a szonotródák (adó-vevő) távolsága között, ami a terjedési sebességeket nagymértékben befolyásolta.

A habosított minták esetében a 0PVC habmintában az ultrahang terjedési sebessége gyorsabban terjedt hosszirányban, mint az összes falisztet tartalmazó kompozit esetében. A 3. ábra alapján a longitudinális ultrahang terjedése azt jelzi, hogy a hosszanti hanghullámok valóban hosszabb utat tesznek meg a cellák és az erősítőanyagok között. Az ultrahang terjedési sebessége az MDI jelenlétében és annak mennyiségének növelésével keresztirányban kismértékben, de gyorsabb lett. Ez az anizotróp viselkedés egyedül a természetes anyagokkal erősített kompozitokban figyelhető meg.

A mérési eredmény pontosabb értelmezése érdekében töltetlen 0PVC, valamint bükkfa mintán mért ultrahangos eredményeket hasonlítottam össze az eddigi mérési eredményekkel. A préselt minta eredményei izotróp eloszlást mutattak hossz és keresztirányban. A sima bükkfa minta esetében az ultrahang terjedési sebesség hosszirányban nagyobb, mint keresztirányban. Ezáltal egyértelmű, hogy a bükkfának a rugalmassági modulusa kisebb, ezáltal az ultrahang terjedési sebessége is lassabb, mint a tiszta PVC-nek. Ezt azt jelenti, hogy a terjedési sebesség függvényében, a tér bármelyik irányában a PVC modulusa nagyobb a bükkfáénál. Tehát a farostok hosszirányú rendeződésével csökken az ultrahang terjedési sebessége.

Az előző mikroszkópos orientációs eredményekkel összhangban az ultrahang terjedési sebességének csökkenése és a csökkenő mikroszkópos szögeltérések között szoros kapcsolat állapítható meg. Az ultrahang terjedési sebességének ismeretében a szemcse-orientáció a 570 – 615 m/s intervallumban a következő egyenlettel közelíthető meg:

Maximális orientációs eltérés (°) = -123 + 0,248 * ultrahang terjedési sebessége (m/s).

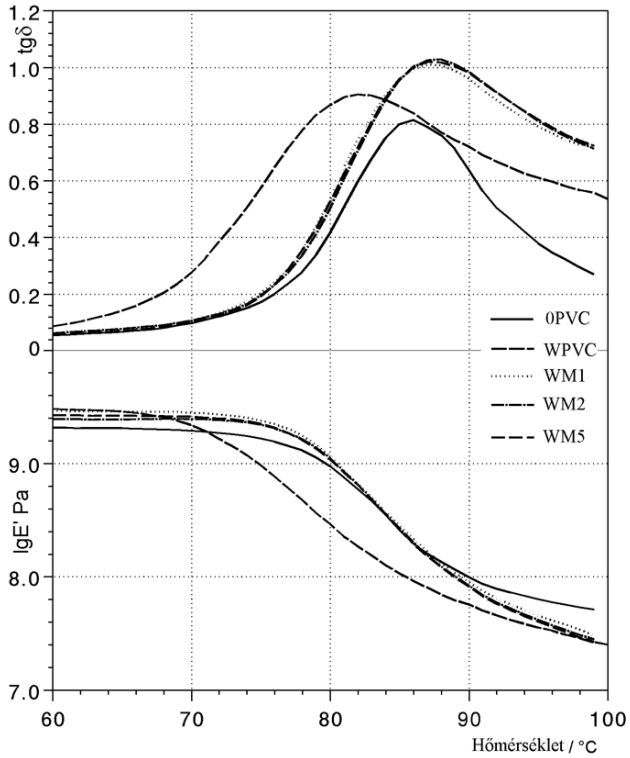


4. ábra: A bükkfaliszt szemcsék maximális szögeltérése a technológiai gyártási iránytól az ultrahang kompozitokban mért terjedési sebességek függvényében

2.2.5. Dinamikus Mechanikai Analízis (DMA) termoanalitikai módszer

A DMA vizsgálat során a megfigyelt változások a tárolási modulus és az üvegesedési hőmérséklet értékeiben tapasztalható. A vizsgálat során tapasztaltam, hogy a WPVC minta T_g-je és modulusa is csökkent a 0PVC mintához képest. Valószínűsíthető, hogy a falisztből felszabaduló anyagok (észter- és alkil csoportú vegyületek) hatására gyakorlatilag a faliszt lágyítóként funkcionáltak a PVC rendszerben.

A mintákhoz alkalmazott MDI a WPVC kompozit tárolási modulusát, illetve T_g-jét a PVC üvegesedési hőmérséklete felé emelte. Ennek oka valójában a jobb összeférhetőség adhéziós kapcsolat, homogénebb szerkezet a PVC és a bükkfaliszt között. Ugyan ezen jelenség magyarázata, hogy az MDI már 1 phr mennyiségben is diffúziós gátló réteget hozott létre a PVC és a bükkfaliszt között. Ezáltal az MDI-t tartalmazó kompozitokban az üvegesedési hőmérséklet 87°C-ra emelkedett. Az WM1, WM2 és WM5 minták eredményei között azonban szignifikáns eltérés nem tapasztalható, köszönhetően a DMA berendezés relatív alacsony mérési hibahatárának ± 0,2°C.



5. ábra: 0PVC és bükkfalisztet tartalmazó kompozitok üvegesedési átmeneti hőmérséklet és tárolási modulus (E') DMA mérése

2.2.6. MDI optimális mennyiségének a megállapítása

A mérési vizsgálatok többségénél a WM1 minta kiugró eltéréseket és eredményekkel rendelkezett a többi bükkfalisztet, illetve MDI-t tartalmazó kompozithoz képest. A vizsgálati eredményekre polinomiális egyenletet illesztve, meghatározható az adhézió maximalizálásához szükséges MDI mennyisége.

A sűrűségmérés, porozitás számítás, keménységmérés, hajlító és szakítóvizsgálat, illetve a hővezetőképesség mérési eredmények alapján meghatároztam az alkalmazott MDI

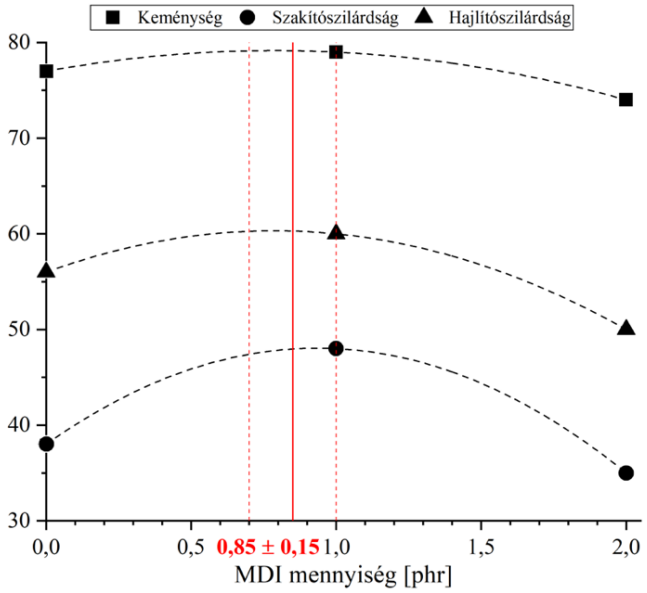
mennyiségének optimumát 100 phr PVC-hez és 20 phr bükkfaliszthez viszonyítva, ahol az anyag tulajdonságok minimuma (porozitás) és maximuma (sűrűség, keménység, hajlítószilárdság, szakítószilárdság, hővezetés) van.

A 8. táblázat a vizsgálati módszerekhez tartozó optimális MDI tartalmat foglalja össze, amely alapján a 100 phr PVC és 20 phr mennyiségű bükkfaliszt felületi adhéziójának a növelésére alkalmazott MDI optimális mennyisége 0,85 ± 0,15 phr.

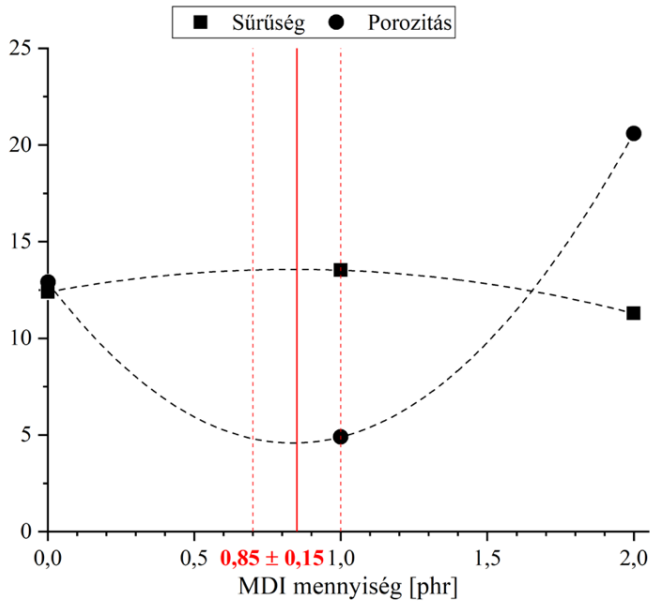
8. Táblázat: MDI optimumának meghatározása

Vizsgálati módszerek	MDI optimum [phr]
Sűrűség	0,835
Keménység	0,733
Hővezetőképesség	0,995
Porozitás	0,840
Szakítószilárdság	0,930
Hajlítószilárdság	0,790
Átlag	**0,850**

A 6. és 7. ábra a a különböző tulajdonságok függését ábrázolja az MDI mennyiségének függvényében.



6. ábra: PVC, bükkfaliszt és MDI kompozitok különböző tulajdonságainak függése az adagolt MDI mennyiségétől (a tulajdonságok mértékegységei az ábra y tengelyén: keménység [-], szakítószilárdság [MPa], hajlítószilárdság [MPa]



7. ábra: PVC, bükkfaliszt és MDI kompozitok különböző tulajdonságainak függése az adagolt MDI mennyiségétől (a tulajdonságok mértékegységei az ábra y tengelyén: sűrűség (g/cm^3), porozitás [-]

3. Új Tudományos Eredmények

Kutatásaim során a poli(vinil-klorid) (PVC) mátrixú növényi adalékokkal erősített kompozitokat vizsgáltam. A PVC kis molekulatömegű K-58-as szuszpenziós típusú. A préselt PVC minta sűrűsége 1,4066 g/cm^3, a habosított minta sűrűsége 0,7027 g/cm^3. Növényi adalékanyagként 200-300 μm szemcseméretű, 5,1 L/D arányú, 1,52 g/cm^3 sűrűségű és 1,95 m^2/g (= 2,96*10^6 1/m) fajlagos felületű bükkfalisztet és 400-500 μm szemcseméretű, 1,4 L/D arányú, 1,62 g/cm^3 sűrűségű és 0,82 m^2/g (= 1,33*10^6 1/m) fajlagos felületű kukoricacsutka-lisztet alkalmaztam. A növényi adalékanyag mennyisége 20 tömegrész (phr) 100 phr PVC-hez viszonyítva. Az adhézió javítására 1,21 g/cm^3 sűrűségű polifenilén-polimetilén-poliizocianátot (MDI) alkalmaztam, amivel a növényi adalékokat felületkezeltem. Az MDI mennyisége 1 vagy 2, vagy 5 phr a növényi adalékanyag 20 phr mennyiségéhez viszonyítva. A tömör kompozitokat 170°C-on hengerléssel majd 175°C-on préseléssel, míg a habosított mintákat 175-190°C-os extrudálással állítottam elő.

A kísérletekhez alkalmazott jelölési rendszer bemutatása:

Jelölés	Leírás
0PVC	PVC minta
WPVC	100 phr PVC + 20 phr bükkfaliszt
WM1	100 phr PVC + 20 phr bükkfaliszt +1 phr MDI
WM2	100 phr PVC + 20 phr bükkfaliszt + 2 phr MDI
WM5	100 phr PVC + 20 phr bükkfaliszt + 5 phr MDI

1. Tézis

Az MDI hatással van a PVC és növényi adalékanyagok közötti adhézióra. A bükkfaliszt, kukoricacsutka-liszt és PVC komponenseinek termodinamikai összeférhetetlenségét az oldhatósági paraméterek kiszámításával határoztam meg. A 9,91 $cal^{1/2}cm^{3/2}$ oldhatósági paraméterrel rendelkező PVC, a 12,72 $cal^{1/2}cm^{3/2}$ rendelkező lignin és 49,26 $cal^{1/2}cm^{3/2}$ oldhatósági paraméterrel rendelkező cellulóz komponensek között semmilyen összeférhetőség nem állapítható meg. A PVC és a 12,18 $cal^{1/2}cm^{3/2}$ oldhatósági paraméterű MDI közelebb állnak egymáshoz a szélső határértékeik figyelembevételével, ezáltal kapcsolódásuk valószínűsíthető. A bükkfaliszt és kukoricacsutka-liszt lignin tartalmával az MDI jó összeférhetőséget mutat, ezáltal bizonyítható, hogy az MDI várhatóan alkalmas a PVC és a növényi adalékok közötti adhézió javítására.

a) Az MDI felületkezelés hatékonyságát szobahőmérsékleten 0,5 mm/perc húzási sebesség mellett mért tapadásvizsgálattal bizonyítottam. A növényi adalékanyagot tartalmazó kompozit minták tapadási szilárdsága az MDI-hez minden esetben nagyobb volt a PVC/MDI tapadási szilárdságához képest. A préselt kompozitok a bükkfaliszt hatására 210%-os, a kukoricacsutka-liszt hatására 170%-os, míg a habosított minták esetében a bükkfaliszt hatására 180%-os, a kukoricacsutka-liszt hatására 140%-os tapadási szilárdság növekedést állapítottam meg a tiszta PVC préselt és habosított mintákhoz képest. Az eredmények bizonyítják, hogy a bükkfaliszt és a kukoricacsutka-liszt felületkezelése céljából alkalmazott MDI alkalmas a PVC és a növényi adalékanyagok közötti adhézió növelésére. Megállapítottam, hogy az MDI-vel szembeni tapadási szilárdság közel lineáris függvénye az anyag bükkfa tömegarányának a következő egyenlet szerint:

$$\text{Tapadási szilárdság } (N/cm^2) = (7{,}0 \pm 1{,}5) + (44 \pm 1{,}8) * \text{bükkfa tömegarány}$$

b) A habosított minták tapadási szilárdság értékeinek növekedését mutattam ki a préselt minták MDI-hez történő tapadásához képest. A PVC minta esetében 500%-os, a bükkfalisztet és kukoricacsutka-lisztet tartalmazó minták esetében 420%-os növekedést állapítottam meg. Megmutattam, hogy hasonló mértékben nőtt a habosított minták felületi érdessége és felületi egyenetlensége a préselt mintákhoz képest, így megállapítottam, hogy a habosított mintákon mért növelt tapadási szilárdság a préselt mintákhoz képest elsősorban a habosítás során megnövekedett felületi egyenetlenség miatt alakul ki, a következő korreláció szerint:

$$\text{Tapadási szilárdság } [N/cm^2] = (6{,}5 \pm 1{,}5) + (0{,}80 \pm 0{,}18) * \text{felületi egyenetlenség } [\mu m]$$

2. Tézis

Sűrűségmérésen alapuló számítási módszeren keresztül a porozitás és a gázhasznosítási tényező változásaiból megállapítottam, hogy a bükkfaliszt és a kukoricacsutka-liszt gátolják a habosodást és a habképződést a kiindulási PVC mintához képest. A habosított PVC minta porozitása 50%-os, ehhez viszonyítva a kompozit mintákban lévő hézagtérfogatot a bükkfaliszt 37,1%-kal csökkentette. A felületkezelési célból alkalmazott 1 phr mennyiségű MDI pedig 45,1%-kal csökkenti a porozitást és 21,8% csökkenti a gázhasznosítási tényezőt a kiindulási PVC mintához képest.

a) A sűrűségmérés, porozitás-számítás, keménységmérés, a hajlító és szakítóvizsgálat, illetve a hővezetőképesség mérési eredményei alapján megállapítottam az adagolt MDI mennyiség a 100 phr PVC + 20 phr bükkfaliszt kompozithoz adagolt optimumát, ahol az egyes tulajdonságoknak maximuma (sűrűség, keménység, hővezetés, hajlítószilárdság, szakítószilárdság) vagy minimuma (porozitás) van. A mérési eredményekre felírt polinomiális egyenletek alapján az adagolt MDI mennyiség optimuma: 0,85 ± 0,15 phr értékre adódott, 20 phr bükkfaliszthez és 100 phr PVC-hez viszonyítva.

b) A bükkfaliszt 1,95 m^2/g fajlagos felületének, a fentebb optimálisnak talált (0,85 ± 0,15) g MDI/20 g bükkfaliszt aránynak és az MDI 1,21 g/cm^3 sűrűségének az ismeretében meghatároztam, hogy a PVC/bükkfaliszt határfelületen optimális esetben az MDI 18 ± 3,1 nm átlagos vastagságban van jelen. Az optimálisnál kevesebb MDI adagolása esetén az MDI nem képes a teljes PVC/bükkfaliszt határfelületet befedni, míg az optimálisnál több MDI adagolása már nem növeli tovább a PVC/bükkfaliszt adhéziót, hanem a feleslegben lévő MDI már csak balaszt-anyagként viselkedik a kompozitban.

3. Tézis

Az ultrahang terjedési sebesség értékeiből megállapítottam a kompozitokban lévő növényi adalékanyagok orientációs irányát. A bükkfaliszt részecskék lassítják az ultrahang terjedési idejét, ezáltal az ultrahang hullám terjedési sebességét csökkentik. Az ultrahanggal detektált terjedési sebességek eredményei alapján megállapítottam, hogy az MDI elősegíti a bükkfaliszt szemcsék orientálódását gyártási irányban.

a) Mikroszkópos felvételek analízisével megállapítottam a hosszúkás bükkfaliszt szemcsék orientációját, azaz a technológiai gyártási iránnyal bezárt szög értékeit: 0-30° (WPVC), 0-22° (WM1), 0-21° (WM2), 0-17° (WM5). Az előző tézisponttal összhangban az orientáció legtöbbet az 1 phr MDI adagolásával köszönhetően javult. Az ultrahang terjedési sebességének csökkenése is ezt az eredményt erősíti: 615 m/s (WPVC), 588 m/s (WM1), 571 m/s (WM2), 571 m/s (WM5), avagy az ultrahang terjedési sebességek csökkenése és a mikroszkóppal megállapított csökkenő szögeltérések között szoros kapcsolat állapítható meg.

b) A szemcse-orientáció az ultrahang terjedési sebességének mért értéke alapján az 570...615 m/s intervallumban a következő tapasztalati egyenlettel közelíthető:

Maximális orientációs eltérés (°) / -123 + 0,248 * ultrahang terjedési sebessége (m/s).

4. Tézis

A PVC és az abból készült különböző kompozitok üvegesedési és rugalmassági modulus változásait határoztam meg dinamikus mechanikai analízis (DMA) módszerrel (felfűtési sebesség 2°C/perc, frekvencia 1 Hz, hőmérsékleti intervallum 20 és 100°C között). Megállapítottam, hogy a PVC 85°C-os üvegesedési hőmérséklete 82°C-ra csökkent a bükkfaliszt adagolásával. A csökkenésnek az oka a bükkfaliszt extraktumában talált észter- és alkil csoportú vegyületek PVC-be történő migrálása, amelyek lágyítóként funkcionáltak a PVC rendszerében. Ugyanezt a jelenséget megakadályozta az MDI már 1 phr mennyiségben is, mivel

diffúziós gátló réteget hozott létre a PVC és a bükkfaliszt között, így az MDI-t tartalmazó kompozitokban az üvegesedési hőmérséklet 87°C-ra emelkedett.

4. Összefoglalás

Értekezésemben PVC alapú természetes kompozitok habosodásának és habszerkezet módosító hatásainak megismerésével foglalkoztam. Eltérő összetételű PVC kompozitokat vizsgáltam, amelyek között egyedüli különbség a felhasznált bükkfaliszt, kukoricacsutka-liszt és az MDI mennyiségében volt. A szerkezeti módosulások megismerésére több vizsgálati módszert alkalmaztam, amelyek mechanikai, roncsolásmentes, illetve anyagstruktúrát feltáró vizsgálatok szerepeltek.

Kutatásaim során a kompozitok sűrűségének változásait a növényi eredetű erősítő adalékok függvényében vizsgáltam. A számításos módszerrel a tömör, préselt minták elméleti sűrűsége jó közelítéssel meghatározhatók. Számításos módszerrel továbbá a sűrűségváltozásokból adódó porozitást, azaz a kompozitban lévő hézagtérfogat mennyiségét is vizsgáltam. A kompozitot alkotó komponensek receptúra szerinti tömegéből számítás útján az elméleti habosított sűrűségeit határoztam meg. Az elméleti sűrűséget ismeretében pedig az alkalmazott habosítóanyag gázfejlesztő képességével kiegészítve a gázhasznosítási tényező értékét, azaz a kompozitokban bent maradó gázok mennyiségét határoztam meg. A porozitások és gázhasznosítási tényezők eredményei alapján megállapítottam, hogy a bükkfaliszt és a kukoricacsutka-liszt nagymértékben befolyásolja a cellás struktúra kialakulást, gátolja a habosodást.

A kompozitokat felépítő komponensek közötti összeférhetőséget számítással elemeztem, aminek eredményéből azt az újszerű tényt állapítottam meg, miszerint a természetes eredetű adalék anyagai cellulóz, pentozán és lignin tartalma semmilyen összeférhetőséget nem mutat a PVC-vel. Az összeférhetőség és az adhézió javítása érdekében kapcsoló ágenst alkalmaztam a PVC és a növényi eredetű adalékanyagok között. Ezáltal az adhézió növelő adalékanyag az MDI volt. A határfelületek között kialakult adhéziós kapcsolat erősségének meghatározása érdekében tapadásvizsgálatot végeztem. A mérési eredmények bizonyították, hogy az izocianát megfelelő adhézió növelő adalékanyagként alkalmazható. Emellett a tapadásvizsgálat és a kompozit felületi érdesség mérési eredményei bizonyították, hogy a habminták felületi egyenetlensége és a tapadási szilárdság közötti eredmények között szoros kapcsolat áll fenn. Az MDI összeférhetőséget mutat a növényi adalék lignin tartalmával, ami a kapcsolódást kémiai kötéssel is erősítette. Az MDI-vel új anyagösszetételű habkompozitokat hoztam létre, mely összetételű habosított PVC kompozitokkal eddig még nem foglalkoztak.

A roncsolásmentes, azaz az ultrahangos vizsgálatot a kompozitok modulusának és szálorientációs változásainak megismerésére alkalmaztam. Az ultrahangos vizsgálatok eredményei alapján a bükkfaliszt kompozitok erősen orientáltak. A Fakopp Ultrasonic Timer berendezést az orientációs hatások megállapítására, valamint a PVC habkompozitok vizsgálatára eddig még nem alkalmazták. Az ultrahangos és a CT vizsgálat mérési eredményeiből az a következtetés vonható le, hogy a cellák nyújtottak és torzultak, emellett a növényi adalékok orientáltan helyezkednek el a kompozitban. Az ultrahanggal mért orientációs változásokat a fénymikroszkóppal mért szálorientációs eredmények is alátámasztják, miszerint az MDI hatására jobb szálorientáció érhető el a kompozit mintákban.

A hajlító és szakítóvizsgálat mérési eredményeiből megállapítottam egyrészt az erősítőanyagok orientációját és morfológiai különbségeit, másrészt az MDI optimális mennyiségét, amely a határfelületek közötti adhézió erősítésére szolgál. A hajlítóvizsgálat modulus értékei az ultrahang terjedési idejéből számított rugalmassági modulusok értékeivel jól korrelálnak, ezáltal bizonyítható, hogy ugyan azon orientációs hatások roncsolásmentes anyagvizsgálattal is ellenőrizhetők.

A DMA vizsgálatok bizonyították, hogy a bükkfaliszt és az MDI is hatással van az anyagok üvegesedési hőmérséklet és rugalmassági modulus változásaira. A bükkfalisztet tartalmazó kompozitok DMA és a faliszt extrakciós eredményeiből látható, hogy a falisztből kioldódó anyag lágyítóként viselkedett a polimer mátrixban. Az faliszt lágyító hatását pedig az MDI kompenzálja, csökkenti a falisztből kioldódó anyagok PVC-be történő migrálását, ezáltal az üvegesedési hőmérséklet -az eredeti referencia minta T_g-je felé- növekedése valósult meg.

A mérési eredményeket összegezve megállapítható az MDI alkalmazási mennyiségének optimuma. A sűrűségmérés, keménységmérés, hajlítóvizsgálat, szakítóvizsgálat, számított porozitás és a hővezetőképesség mérési eredményeire illesztett polinomiális egyenlet alapján az MDI optimális mennyisége 0,85 ± 0,15 phr 20 phr bükkfaliszthez és 100 phr PVC-hez viszonyítva.

A növényi adalékanyagokkal töltött kompozitok tulajdonságainak különbségeit főként a faliszt és kukoricacsutka-liszt adalékok morfológiai eltérése okozza. A vizsgálatok többsége azt bizonyította, hogy a természetes adalékanyagok gátolják a habcella képződését, emellett erősen orientálják a kompozitokat.

8. Közlemények

Tudományos folyóiratcikk

Krisztina Román, Tamás J. Szabó, Kálmán Marossy, Determination of natural filler orientation in foamed PVC composites by ultrasound measurements, Polymer (Korea), vol.45, No.1, pp.1-7 (2021), https://doi.org/10.7317/pk.2021.45.1.1.

Krisztina Román, Tamás J. Szabó, Kálmán Marossy, Rheological characterization of PVC corncob composites. Effect of molecule weight of PVC, Journal of Physics-Conference Series 1527p. 012024 (2020), DOI: 10.1088/1742-6596/1527/1/012024

Krisztina Román, Kálmán Marossy The effect of structural changes ont he mechanical properties of PVC/Wood composites, Materials Science and Engineering: A Publication of the University of Miskolc 44pp. 62-69., 8p. (2019)

Krisztina Román, Tamás J. Szabó, Kálmán Marossy, Application of Diisocyanate Additive in Rigid PVC/Wood Flour Composite, Materials Science and Engineering: A Publication of the University of Miskolc 43:1 pp. 92-97., 6p. (2018)

K Roman, G Zsoldos, Comparison the structure of PVC foams with different additives, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, p. 426 (2018), DOI: 10.1088/1757-899X/426/1/012040

Konferencia kiadványban publikált cikkek

Krisztina Román, Bella Udvardi, Emese Kurovics, Tamás J. Szabó, Kálmán Marossy, Determining Fracture Toughness of Wood Flour/hemp-reinforced PVC Polymer Composites, Materials and Contact Characterisation IX, 109-115 pp., 7 p. (2019)

Krisztina Román, Bence Szemán, Zita Szabó, Kálmán Marossy, Mechanical properties and structural changes of PVC-wood composites. Multiscience XXXII. MicroCAD International Multidisciplinary Scientific Conference paper B5 (2018)

K Román, G Zsoldos, Comparison the structure of PVC foams with different additives, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 426, 012040 (2018)

Román Krisztina, Szabó Tamás, MDI adalékanyag alkalmazása kemény PVC/Faliszt kompozitban, Társadalmi problémaérzékenység, szakmai megoldáskeresés, PEME XVI, 258 p. (2018)

Román Krisztina, Szabó Tamás, PVC/Faliszt kompozit tulajdonságainak meghatározása, Tavaszi szél 2018 Tanulmánykötet, 189 p. (2018)

Román Krisztina, Zsoldos Gabriella, PVC/kukoricacsutka liszt kompozitok tulajdonságainak vizsgálata, Műszaki Tudomány az Észak-Kelet Magyarországi Régióban 2018, 274-279 pp., 6p. (2018)

Krisztina Román, Gabriella Zsoldos, Measurement of rheological and Mechanical-, termo-mechanical properties of PVC/corncob Foam Composite, International Journal of Research-Granthaalayah, 313-321 pp, (2017)

9. Köszönetnyilvánítás

Megragadnám az alkalmat, hogy köszönetet mondjak ez úton is témavezetőimnek. Hálás vagyok *Dr. Marossy Kálmánnak,* folyamatos támogatásáért, tématerületemen belüli útmutatásáért és a kutatási munkám célzott irányításáért. Köszönetemet fejezném ki továbbá *Dr. Zsoldos Gabriellának*, akire doktori képzésem óta mindenben számíthattam, munkámat mindvégig gondos figyelmével és irányításával segítette.

Köszönet a Miskolci Egyetemen megvalósított GINOP-2.3.4-15-2016-00004 „Korszerű anyagok és intelligens technológiák FIEK létrehozása a Miskolci Egyetemen” projektnek, amely részeként az Európai Unió valamint a Magyar Állam támogatásával és az Európai Regionális Fejlesztési Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Köszönöm a Fémtani, Képlékeny Alakítási és Nanotechnológiai Tanszék munkatársának, valamint köszönöm a Kerámia- és Polimermérnöki Intézetben dolgozó munkatársaimnak és kollégáimnak, hogy az évek során szakmai tudásukkal és a kutatásomhoz tartozó vizsgálatokban folyamatosan támogattak és segítséget nyújtottak.

Köszönettel tartozom a BorsodChem Zrt. Fejlesztési és Alkalmazástechnikai Osztály dolgozóinak, főként *Kónya Csaba* vezető technikusnak, a mintáim előállításában és kísérleteim elvégzésében nyújtott folyamatos segítségéért.

Végezetül hálásan köszönöm családomnak és barátaimnak a támogatást.