



Miskolci Egyetem
**Kerpely Antal Anyagtudományok és
Technológiák Doktori Iskola**
Doktori Iskola Vezetője
Prof. Dr. Mertinger Valéria

**Alifás poliketon és alifás poliketon alapú üvegszál-erősített kompozitok jellemzése az
újrahasznosíthatóság szempontjából autóiipari alkalmazásokban**

Doktori (PhD) értekezés

Készítette

Polyákné Kovács Annamária

okleveles anyagmérnök

Tudományos vezető

Dr. Szabó Tamás József

egyetemi docens

Miskolc, 2026.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném kifejezni őszinte hálámat és köszönetemet mindazoknak, akik támogattak és segítettek a doktori tanulmányaim és disszertációm elkészítése során. Mindenekelőtt szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Szabó Tamás Józsefnek, a Miskolci Egyetem docensének, aki a kutatómunkám során kiemelkedő szakmai támogatást és iránymutatást nyújtott. Hálás vagyok türelméért, szakértelméért és elkötelezettségéért, amely nélkül ez a disszertáció nem jöhetett volna létre.

Külön köszönettel tartozom Prof. Dr. Nagy Miklósnak, aki opponensként és a kutatószemináriumi dolgozataim bírálójaként végig kísérte doktori kutatásom előrehaladását. Értékes észrevételeivel, szakmailag megalapozott kérdéseivel és iránymutatásaival jelentős mértékben hozzájárult a kutatási irányomhoz és a dolgozat szakmai színvonalának emeléséhez.

Köszönettel tartozom Győre Baláznak (Akro-Plastic GmbH), aki az alifás poliketonokkal kapcsolatos kutatásomhoz értékes szakmai tanácsokat adott, és hozzájárult a kutatási irányom megalapozásához és finomításához. Kiemelten szeretném megköszönni Prof. Dr. Marossy Kálmánnak, Dr. Szabóné Dr. Kollár Mariann-nak és Tasnádi Ildikónak a folyamatos támogatást, bátorítást és szakmai segítséget, amely jelentősen hozzájárult a kutatásom előrehaladásához.

Hálás vagyok Prof. Dr. Mertinger Valériának, a Doktori Iskola vezetőjének, hogy biztosította a disszertációm elkészítéséhez szükséges feltételeket, valamint Kissné Dr. Svéda Máriának, aki nemcsak az adminisztratív ügyekben segített, hanem értékes tanácsaival is támogatta munkámat a képzés teljes időtartama alatt. Köszönet illeti Solczi Ágnes is, aki végig mellettem állt, nemcsak az adminisztratív folyamatokban nyújtott segítséget, hanem tanácsaival és támogatásával hozzájárult szakmai előrehaladásomhoz. Végül, de nem utolsósorban szeretném megköszönni Prof. Dr. Kovács Helgának, Intézetünk igazgatójának, hogy minden erejével támogatta és segítette a doktori munkám előmenetelét. Külön köszönöm családomnak –gyermekeimnek, Kincsőnek és Marcellnek, valamint férjemnek Péternek, hogy türelmükkel, szeretetükkel támogattak. Illetve köszönöm Édesanyukámnak, hogy támogatott és segített mindvégig tanulmányaim során.

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS.....	7
2. KUTATÁS SZAKIRODALMI ÖSSZEFOGLALÓJA.....	9
2.1. MŰSZAKI MŰANYAGOK HELYZETE NAPJAINKBAN.....	9
2.2. ALIFÁS POLIKETON SZERKEZETE	10
2.3. ALIFÁS POLIKETON SZINTETIZÁLÁSA.....	13
2.4. ÜVEGSZÁL JELLEMZÉSE A KOMPOZITTECHNOLÓGIÁBAN.....	14
3. MŰANYAGOK ÚJRAFELDOLGOZÁSÁNAK JELENTŐSÉGE	15
4. ALKALMAZOTT ALAPANYAGOK ÉS MÉRÉSI MÓDSZEREK.....	18
4.1. ALKALMAZOTT ALAPANYAGOK	19
4.2. MINTAELŐKÉSZÍTÉS FOLYAMATA.....	20
4.3. ALKALMAZOTT MÉRÉSI MÓDSZEREK.....	21
4.3.1. MECHANIKAI MÓDSZEREK	22
4.3.1.1. Szakítószilárdsági vizsgálat	22
4.3.1.2. Charpy-féle ütőmunka vizsgálat.....	23
4.3.2. TERMO-MECHANIKAI MÓDSZEREK.....	24
4.3.2.1. Differenciális Páztázó Kalorimetria- DSC.....	25
4.3.2.2. Dinamikus Mechanikai Analízis- DMA.....	26
4.3.2.3. Derivatográfias (TG–DTG–DTA) vizsgálatok.....	27
4.3.3. KÉMIAI-HIDROLÍZIS REZISZTENCIA VW TL 52682 SZERINTI VIZSGÁLAT	28
4.3.4. ANYAGSZERKEZETI ÉS KÉMIAI VIZSGÁLATOK.....	30
4.3.4.1. Páztázó elektronmikroszkópia (SEM) vizsgálatok.....	30
4.3.4.2. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia- (FT-IR)	31
4.3.4.5. REOLÓGIAI VIZSGÁLAT- MELT FLOW-INDEX (MFI).....	32
5. KÍSÉRLETI RÉSZ I. -ALIFÁS POLIKETON ÉS KOMPOZITÁNAK VIZSGÁLATÁNAK EREDMÉNYEI.....	33
5.1. MECHANIKAI TULAJDONSÁGOK VIZSGÁLATA.....	34
5.1.1. Szakítószilárdsági tesztek eredményei.....	34
5.1.2. Charpy ütőmunka eredményei.....	36
5.2. TERMO-MECHANIKAI TULAJDONSÁGOK VIZSGÁLATA	38
5.2.1. Differenciális Páztázó Kalorimetria.....	38
5.2.2. Dinamikus Mechanikai Analízis (DMA).....	40
5.2.3. Derivatográfias (TG–DTG–DTA) vizsgálatok eredményei	43
5.4. ANYAGSZERKEZETI ÉS KÉMIAI VIZSGÁLATOK	46
5.4.1. Kémiai struktúra- FT-IR vizsgálat	47
5.4.2. Páztázó Elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatok	49
5.5. REOLÓGIAI TULAJDONSÁGOK VIZSGÁLATA- MELT-FLOW INDEX.....	53
6. KÍSÉRLETI RÉSZ II. – MECHANIKAI RECIKLÁLÁS HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA	55
6.1. MECHANIKAI TULAJDONSÁGOK VIZSGÁLATA.....	56
6.1.1. Szakítószilárdság eredményei.....	56
6.1.2. Charpy féle ütőmunka eredményei	57
6.2. TERMO-MECHANIKAI TULAJDONSÁGOK VIZSGÁLATA	59
6.2.1. Differenciál Scanning Kalorimetria (DSC).....	59
6.2.2. Dinamikus Mechanikai Analízis (DMA).....	64
6.2.3. Derivatográfias (TG–DTG–DTA) vizsgálatok eredményei	67
6.3. HIDROLÍZIS REZISZTENCIA VW TL 52682 SZERINTI VIZSGÁLAT EREDMÉNYEI.....	69

6.4.	ANYAGSZERKEZETI ÉS KÉMIAI VIZSGÁLATOK	71
6.4.1.	Kémiai struktúra- FT-IR vizsgálat eredményei	71
6.4.2.	Pásztázó Elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatok- reciklálás hatásra	76
6.5.	REOLÓGIAI TULAJDONSÁGOK VIZSGÁLATA	78
7.	KONKLÚZIÓK.....	81
8.	SUMMARY	84
9.	TÉZISEK	85
10.	PUBLIKÁCIÓK.....	88
11.	IRODALOMJEGYZÉK.....	89
11.	MELLÉKLETEK	100

Rövidítések és jelölések jegyzéke

Rövidítés / jel	Magyar megnevezés	Angol megnevezés
A ₀	kezdeti keresztmetszet	initial cross-section
ASTM	Amerikai Vizsgálati és Anyagvizsgálati Szabványok	American Society for Testing and Materials
ATR	attenuált teljes visszaverődés	Attenuated Total Reflectance
CO	szén-monoxid	carbon monoxide
CO ₂	szén-dioxid	carbon dioxide
cp	fajhő	specific heat capacity
DSC	differenciális pásztázó kalorimetria	Differential Scanning Calorimetry
DMA	dinamikus mechanikai analízis	Dynamic Mechanical Analysis
DTA	differenciál termoanalízis	Differential Thermal Analysis
DTG	differenciális termogravimetria	Derivative Thermogravimetry
ΔH _m	olvadáshő	melting enthalpy
ΔL	hosszváltozás	elongation
E	rugalmassági modulus	Young's modulus
E'	tárolási modulus	storage modulus
E''	veszteségi modulus	loss modulus
etilén (C ₂ H ₄)	etilén monomer	ethylene
F	erő	force
FT-IR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
ISO	Nemzetközi Szabványügyi Szervezet	International Organization for Standardization
L ₀	kezdeti hossz	initial length
MFI	olvadékfolyási index	Melt Flow Index
OEM	eredeti berendezésgyártó	Original Equipment Manufacturer
OPUS	FT-IR kiértékelő szoftver	OPUS software
PA66	poliamid 6.6	polyamide 6.6
PK	alifás poliketon	aliphatic polyketone
PK15GF	15 tömeg% üvegszállal erősített poliketon	polyketone with 15 wt% glass fiber
PK30GF	30 tömeg% üvegszállal erősített poliketon	polyketone with 30 wt% glass fiber

PPAP	gyártási jóváhagyási folyamat	Production Part Approval Process
propilén (C ₃ H ₆)	propilén monomer	propylene
REC1	egyszeresen reciklált minta	once recycled sample
REC5	ötszörösen reciklált minta	five-times recycled sample
SEM	pásztázó elektronmikroszkópia	Scanning Electron Microscopy
tan δ	csillapítási tényező	damping factor
T _g	üvegesedési hőmérséklet	glass transition temperature
TG	termogravimetria	Thermogravimetry
TGA	termogravimetriás analízis	Thermogravimetric Analysis
T _m	olvadási hőmérséklet	melting temperature
T _{max}	maximális bomlási hőmérséklet	peak degradation temperature
T ₅	5% tömegveszteség hőmérséklete	temperature at 5% mass loss
T ₁₀	10% tömegveszteség hőmérséklete	temperature at 10% mass loss
T ₅₀	50% tömegveszteség hőmérséklete	temperature at 50% mass loss
VW TL 52682	Volkswagen vizsgálati előírás	Volkswagen test specification TL 52682
X _c	kristályosság foka	degree of crystallinity
ϵ	relatív nyúlás	strain
ϵ_b	szakadási nyúlás	elongation at break
σ	feszültség	stress
σ_{max}	maximális feszültség	tensile strength

Ábrajegyzék

1. ábra Műanyag piramis amorf és félig kristályos szerkezet valamint teljesítmény szerint.	10
2. ábra Alifás poliketon kémiai struktúrája etilén és propilén szintetizálása során	11
3. ábra PK (alifás poliketon) és PEEK (poliéter-éter-keton) kémiai struktúrája.	12
4. ábra Az újrahasznosított műanyagok jelenlegi és várható mennyisége	16
5. ábra Polimer degradáció típusai.....	18
6. ábra Előállított próbatestek alifás poliketon (fehér), 15% üvegszállal(sárga) és 30 % üvegszállal(fekete).....	20
7. ábra Mintaelőkészítés folyamata a kutatási fázis I. és a kutatási fázis II.-ben.	21
8. ábra DSC mérés során alkalmazott zóna beállítások.....	26
9. ábra A poliamid 6.6 és az alifás poliketon fő láncszerkezetének összehasonlítása a hidrolízis és sav-bázis reakciók szempontjából.	29
10. ábra Mechanika tulajdonságok töltetlen és töltött poliketon alapú kompozit-rendszerben	35
11. ábra A PK, PK15GF és PK30GF minták Charpy-féle ütőmunkája 23 °C-on. Az értékek bemetszett próbatesteken, az ISO 179 szabvány szerint	37
12. ábra DSC termogrammok - a, alifás poliketon, b, 15% üvegszállal erősített alifás poliketon, c, 30% üvegszállal erősített alifás poliketon esetében.	38
13. ábra DMA mérések eredményei a töltetlen és töltött poliketon alapú kompozit rendszereknek a- töltetlen PK, b- PK15GF 15% üvegszál tartalmú poliketon, c- PK30GF poliketon 30% üvegszállal erősítve.....	41
14. ábra Derivatográfias vizsgálatok eredményei a, - a töltetlen alifás poliketon PK, b, -15% üvegszállal töltött alifás poliketon PK15GF és a c, - 30% üvegszállal töltött alifás poliketon PK30GF esetében	43
15. ábra VW TL 52682 szerinti vizsgálat eredményei a töltetlen alifás poliketon, a 15% üvegszállal töltött és a 30% üvegszállal töltött kompozit esetében.....	45
16. ábra FT-IR spektrumok a: a,- töltetlen alifás poliketon PK, b,- 15% üvegszállal töltött alifás poliketon PK15GF és c,- a 30% üvegszállal erősített alifás poliketon PK30GF esetében.	47
17. ábra Pásztázó elektronmikroszkópos töretfelületen felvételei alifás poliketon esetében	49
18. ábra SEM felvételek különböző nagyításban a 15% üvegszálás kompozitrendszernek hamvasztott minták esetében.....	50
19. ábra SEM felvételek 30% üvegszálás poliketon kompozit esetében különböző nagyításban.	52
20. ábra Melt- Flow Index mérés eredményei a töltetlen, a 15% üvegszál és 30% üvegszálás poliketon kompozitrendszer esetében.....	54
21. ábra A mechanikai tulajdonságok változása az egyszeres és ötszörös mechanikai reciklálás hatására az alifás poliketon és az üvegszállal töltött kompozitrendszerek esetében.....	56
22. ábra Charpy- féle ütőmunka eredményei a reciklálás hatására alifás poliketon rendszerben.	58
23. ábra DSC termogramm alifás poliketon mechanikai reciklálás következtében	60
24. ábra DSC termogramm a 15% üvegszállal erősített alifás poliketon mechanikai reciklálás következtében	61
25. ábra DSC termogramm 30% üvegszálás kompozit esetében a reciklálást követően.	63
26. ábra A mechanikai újrahasznosítás hatásának vizsgálata dinamikus mechanikai analízissel (DMA) alifás poliketon alapú anyagokon. A tárolási modulus (E' , kék görbe) és a csillapítási tényező ($\tan \delta$, piros görbe) hőmérsékletfüggése: (a) PK, (b) PK15GF, (c) PK30GF (d) töltetlen PKREC1 (e) PK15GFREC1 (f) PK30GFREC1 (g) töltetlen PKREC5 (h) PK15GFREC5 (i) PK30GFREC5	65
27. ábra Derivatográfias (TG–DTG–DTA) vizsgálatok eredményei a reciklálást követően (a) PK, (b)PK15GF, (c) PK30GF (d) töltetlen PKREC1 (e) PK15GFREC1 (f) PK30GFREC1 (g) töltetlen PKREC5 (h) PK15GFREC5 (i) PK30GFREC5 esetében.	67

28. ábra VW TL 52682 szerinti öregítési vizsgálat a reciklálás hatására az alifás poliketon rendszerekben.....	70
29. ábra A töltetlen poliketon FT-IR spektrumai referencia, egyszeresen és ötszörösen reciklált állapotban.....	72
30. ábra A 15% üvegszállal erősített poliketon FT-IR spektrumai különböző reciklási ciklusok után.	73
31. ábra A 30% üvegszállal erősített poliketon FT-IR spektrumai referencia, egyszeresen és ötszörösen reciklált állapotban.....	75
32. ábra A töltetlen alifás poliketon törési felületének SEM felvételei különböző újrahasonosítási ciklusok után: a- töltetlen PK, b- PKREC1, c- PKREC5.....	76
33. ábra Az alifás poliketon hamvasztott mintái 15% üvegszáltartalom SEM felvételei különböző újrahasonosítási ciklusok után: a- PK15GF, b- PK15GFREC1, c- PK15GFREC5.....	77
34. ábra Az alifás poliketon hamvasztott mintái 30% üvegszáltartalom SEM felvételei különböző újrahasonosítási ciklusok után: a- PK30GF, b- PK30GFREC1, c- PK30GFREC5.....	77
35. ábra Reciklálást követő folyásindex meghatározása alifás poliketon , 15% üvegszál és 30% üvegszál esetében.	79

Témavezetői ajánlás

Témavezetőként ezúton kívánom részletesen bemutatni és a legnagyobb szakmai meggyőződéssel ajánlani Polyákné Kovács Annamáriát doktori fokozatának megszerzése kapcsán. Annamária több mint egy évtizedes, magas szintű ipari tapasztalattal rendelkezik a műanyagipar és az anyagfejlesztés területén. Pályafutása során az ipar élvonalában dolgozott, ahol közvetlenül részt vett műszaki műanyagok fejlesztésében, feldolgozástechnológiai optimalizálásban, valamint új anyagrendszerek ipari alkalmazásának bevezetésében. Ipari munkája során nem csupán alkalmazói, hanem fejlesztői és problémamegoldói szemléletet sajátított el, amely doktori kutatásában is egyértelműen megmutatkozik. Az ipari gyakorlat és a tudományos gondolkodás ilyen szintű integrációja ritka, ugyanakkor rendkívül értékes a polimertechnológia területén.

Doktori kutatásának középpontjában az alifás poliketon áll, amely a polimertechnológia egyik újszerű, dinamikusan fejlődő anyagcsoportja. A kutatási témát önállóan választotta és határozta meg, felismerve az anyag ipari és tudományos potenciálját. Kutatási tervét komplex módon, logikusan felépítve dolgozta ki, amelyben a szerkezet–tulajdonság–feldolgozás összefüggéseinek vizsgálata kiemelt szerepet kapott. A kutatás során alkalmazott kísérleti módszerek kiválasztása tudatos, megalapozott és célorientált volt, az eredmények feldolgozása pedig precíz, kritikus szemléletű és tudományosan megbízható. Különösen fontosnak tartom hangsúlyozni, hogy Annamária doktori kutatását nagyrészt önállóan végezte. A kutatási folyamat minden szakaszában képes volt önálló döntések meghozatalára, a felmerülő problémák azonosítására és azok szakszerű megoldására. A kapott eredményeket következetesen, alapos elemzéssel értékelte, és azokat megfelelő kontextusba helyezve vont le megalapozott következtetéseket annak ellenére is, hogy a kutatási témája a polimertechnológiában egy igen új és ismeretlen alapanyaggal foglalkozott. Munkáját végig magas fokú precizitás, felelősségtudat és tudományos igényesség jellemezte. A doktori kutatás elvégzése mellett Polyákné Kovács Annamária főállású munkavégzést folytatott, valamint kétgyermekes családayaként is helytáll. E komplex élethelyzet ellenére kutatási és oktatási feladatait kiemelkedő színvonalon látta el, ami kiváló időgazdálkodásra, erős belső motivációra és rendkívüli elkötelezettségre utal. Teljesítménye egyértelműen bizonyítja, hogy képes hosszú távon, nagy terhelés mellett is magas minőségű tudományos munkát végezni.

Oktatói tevékenysége szintén kiemelkedő. Számos kontaktórárt tartott különböző képzési szinteken, és aktívan részt vett az oktatási tartalmak fejlesztésében. Külön elismerést

érdemel, hogy két saját tantárgyat dolgozott ki és vezetett be, amelyek a műszaki műanyagok, valamint a polimerek újrahasznosításának témakörét ölelik fel. Ezek a tantárgyak korszerű, iparilag releváns ismereteket közvetítenek, és jól tükrözik azt a szemléletet, amelyben a fenntarthatóság, az anyagtudomány és a gyakorlati alkalmazhatóság egységet alkot.

Polyákné Kovács Annamáriát olyan kutatónak és oktatónak ismertem meg, aki az ipari tapasztalatot és a tudományos kutatómunkát kivételesen magas szinten képes ötvözni. Személyisége, szakmai felkészültsége és munkamorálja alapján meggyőződésem, hogy doktori fokozatának megszerzése után is jelentős értéket képvisel mind az akadémiai, mind az ipari szférában. Tudományos és oktatói pályafutása hosszú távon is meghatározó lehet a polimertechnológia és az anyagtudomány területén. Mindezek alapján Polyákné Kovács Annamáriát a doktori fokozat megszerzésére és további tudományos előmenetelére a legjobb szakmai meggyőződéssel ajánlom.

Miskolc, 2026.05.15.

Dr. Szabó Tamás József

egyetemi docens,

Energia- Kerámia és Polimertechnológiai Intézet

1. Bevezetés

A nagy teljesítményű műszaki műanyagok alkalmazása az elmúlt évtizedekben jelentős mértékben fejlődött. Különösen igaz ez az autóiparban, ahol a tömegcsökkentés, a funkcionalitás és a költséghatékonyság együttesen, egyre innovatívabb anyagmegoldásokat igényelnek. A műanyag alkatrészek térfogataránya folyamatosan növekvő trendet követ. Ma már megközelíti az 50%-ot, amely az elektromos járművek térnyerésével további nevedését indukálja[1], [2]. Ezzel párhuzamosan a fenntarthatósági és körforgásos gazdasági elvek előtérbe kerülése is átalakítja a műanyagipari trendeket. Az Európai Unió műanyag stratégiája és az autóipari szabályozások egyre növekvő arányban írják elő az újrahasznosított anyagok alkalmazását már az autóipari szektorokban is. A 2025 után induló fejlesztési projekteknél meghatározott minimumértékek, valamint a 2030-ra kitűzött célok jelentős technológiai és anyagtudományi kihívás elé állítják a polimertechnológiában dolgozó mérnököket, különösen a nagy teljesítményű műszaki műanyagok esetében[3].

Míg a tömegműanyagok mechanikai újrahasznosítása már mondhatni általános technológia, addig a nagy igénybevételnek kitett műszaki műanyagok esetében az ismételt feldolgozásból eredő szerkezeti és tulajdonságokat érintő változások még javarészt ismeretlenek[4]. Különösen igaz ez az alifás poliketon (PK) alapú rendszerekre, amelyek alternáló szerkezetükből adódóan kedvező mechanikai és kémiai ellenálló képességgel rendelkeznek, ugyanakkor a mechanikailag újrahasznosított szerkezetéről nem áll rendelkezésre megfelelő mennyiségű adat és publikáció[5]. Ennek oka, hogy legelső szintetizálása nagyipari mennyiségben csak 2019-től kezdődött csak el. Abban az esetben ha üvegszálal erősítéssel rendelkező kompozit rendszerben gondolkozunk a helyzet tovább bonyolódik. Mivel az ismételt feldolgozás nem csupán a polimer mátrix lánchasadását eredményezheti, hanem az erősítőszálak hosszcsökkenését, orientációváltását, valamint a töltőanyag és a polimer mátrix közötti határfelület módosulását is[6]. A degradáció mondhatni összetett jelenségként értelmezhető. Mivel egyidejűleg érinti a molekuláris szerkezetet, a mikrostruktúrát és a makroszkopikus mechanikai viselkedést[7]. Ezen összefüggések feltárása pedig elengedhetetlen az ipari alkalmazásokhoz,

Doktori kutatásom célja az alifás poliketon alapanyag és annak 15 tömeg% illetve 30 tömeg% rövid üvegszálal erősített kompozit rendszereinek átfogó megismerése, ami kiterjed a szerkezeti és mechanikai vizsgálatok által nyert eredményekből. Valamint ezen rendszerek

100%-os anyagában történő mechanikai újrahasznosíthatóságának elemzése. A vizsgálatok kiterjednek az egyszeres és az ötszörös ismételt feldolgozási ciklus hatásainak értékelésére, mely lehetőséget biztosít a többszöri reciklálás alatt létrejövő szerkezeti változásokra és a tulajdonságok között feltárható összefüggéseket.

A kutatás központi hipotézise, hogy az ismételt mechanikai újrafeldolgozás során fellépő molekulatömeg módosulás, szállhossz változás és határfelületi kölcsönhatásváltozás mérhető módon korrelálhat a reológiai és mechanikai tulajdonságok alakulásával, és ezen összefüggések alapján meghatározható az ipari alkalmazhatóság határfeltétele. A vizsgálati program kialakításakor kiemelt szempont volt az ipari hasznosulása. A kísérleti módszertan nem kizárólag alapmechanikai és reológiai vizsgálatokat tartalmaz, hanem az autóiipari validációs gyakorlatban alkalmazott, OEM-specifikus követelményekhez illeszkedő validációs eljárásokat is magába foglalja. Ez lehetővé teszi, hogy az eredmények közvetlenül értelmezhetők legyenek egy valós bemintázási (PPAP) folyamat során.

A dolgozat tudományos hozzájárulása abban áll, hogy:

- rendszer szintűen vizsgálja az alifás poliketon alapú kompozitok ismételt, 100%-os alapanyag általi mechanikai újrahasznosítását,
- többszörös megközelítésben elemzi a szerkezet–tulajdonság összefüggéseket,
- kvantitatív kapcsolatot tár fel a degradációs mechanizmusok és a mechanikai teljesítmény változása között,
- ipari szempontból releváns újrafeldolgozhatósági határfeltételeket határoz meg.

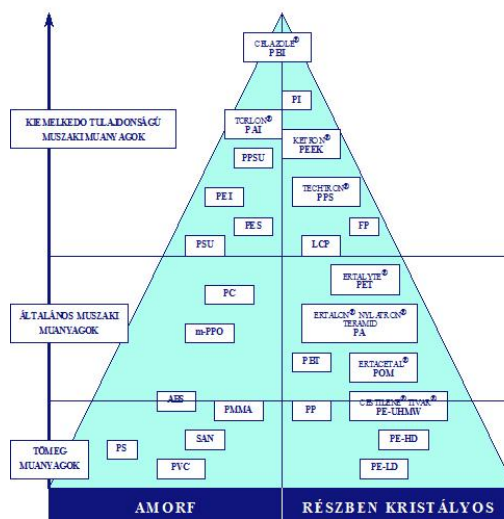
A dolgozat további fejezetei bemutatják az alkalmazott alapanyagokat, a mintakészítési eljárásokat, a vizsgálati módszereket, majd részletesen ismertetik a primer és az ismételten újrafeldolgozott rendszerek összehasonlító eredményeit. A kapott eredmények alapján következtetések fogalmazhatók meg az alifás poliketon alapú műszaki kompozitok fenntartható autóiipari alkalmazhatóságára vonatkozóan.

2. Kutatás szakirodalmi összefoglalója

Napjainkban a közvélemény gyakran negatív kontextusban értékeli a műanyagokat, pedig ezen anyagcsoport nélkülözhetetlen a modern élethez. Számos használati tárgy alapanyag valamilyen műanyag[8]. Kiemelt figyelmet fordítunk a mechanikai, termoanalitikai, reológiai és anyagszerkezeti jellemzőkre, valamint a feldolgozástechnológiai aspektusokra. Az alifás poliketon (PK) különleges polimercsalád, amely etilén–propilén kopolimerizációjával, szén-monoxiddal, palládiumalapú katalizátorok segítségével állítható elő. A tisztán alternáló láncszerkezet biztosítja a poliketonokra jellemző kiemelkedő mechanikai, termikus és kémiai stabilitást, ami alkalmassá teszi különböző szerkezeti és funkcionális alkalmazásokra egyaránt bármely ipari szektorban.

2.1. Műszaki műanyagok helyzete napjainkban

A műszaki műanyagok a modern anyagtudomány, azon belül a polimertechnológia talán egyik legdinamikusabban fejlődő anyagcsoportját jelentik. Létezésük túlmutat azon, hogy alternatívát kínálnak a hagyományos szerkezeti anyagokkal szemben. Fejlesztésükhöz elengedhetetlen új szintetizálási eljárások és rendszerek kifejlesztése [8], [9]. Kedvező tulajdonságaik közé sorolhatjuk a kiemelkedő mechanikai, termikus és kémiai tulajdonságokat. Ezek megléte nélkül viszont a tartósan terhelés, és szerkezeti alkalmazásoknál nem állnának helyt. A korszerű műszaki műanyagokra szintén igaz, hogy nem egyetlen tulajdonság javítására törekszünk. Hanem kiegyensúlyozott, komplex tulajdonságkombinációt szeretnénk létrehozni, ami később tovább fejlesztve sokkal magasabb kategóriába sorolná őket[10][11].



1. ábra Műanyag piramis amorf és félig kristályos szerkezet valamint teljesítmény szerint [12].

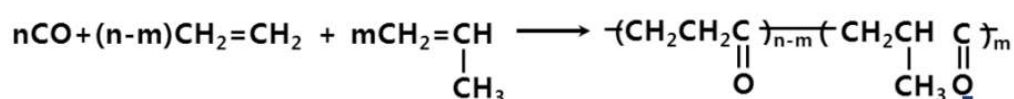
Az új generációs műszaki műanyagok egyik kiemelt példája alifás poliketon, amely szintetizálási eljárásán már a SHELL az 1980-as évektől dolgozik. Ez a szerkezet eltér a PEEK műszaki műanyagtól, mivel etilén és propilén kopolimerként szén-monoxiddal palládiumkatalizátor szintetizálásával állíthatjuk elő [13], [14]. Alkalmazásával felhasználhatjuk a kedvező mechanikai, tribológiai és hőállóságát. Viszont kiemelendő a vegyi ellenállási tulajdonsága is. Feldolgozás szempontjából egyaránt alkalmas napjaink széria termékeinek előállítására, legyen szó fröccsöntésről vagy extrúzióról [15], [16]. Fontos mérőszám az előállításánál indukált karbonlábnyom, mely az alifás poliketon esetében csak 2,8 CO₂ kg/kg, fele annyi, mint a PA 6.6-nak [17] [18]. A fenntarthatósági szempontok erősödésével a műszaki műanyagok előállításának folyamata már a körforgásos gazdaság elveire is egyaránt fókuszál. Ebben az összefüggésben az új generációs műszaki műanyagok, mint például az alifás poliketon kutatása kiemelt jelentőséggel bír.

2.2. Alifás poliketon szerkezete

Az előkísérletek eredményei alapján hipotézisként került megfogalmazásra, hogy az alifás szerkezetű poliketon (PK) töltetlen, valamint üvegszállal erősített kompozit formában olyan mechanikai és környezeti terhelések mellett is alkalmazható lehet, amelyek az autóipar egyes, biztonságtechnikailag kritikus területein is megjelenhetnek. Az ilyen jellegű alkalmazások közé tartoznak a motortérben elhelyezett szerkezeti és funkcionális alkatrészek,

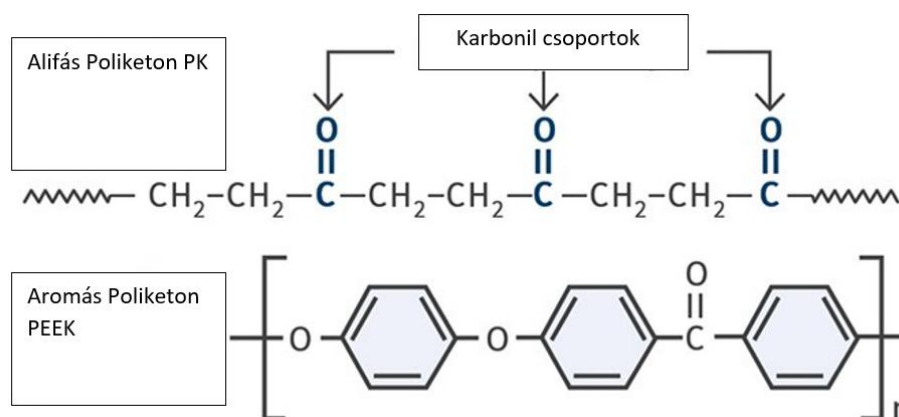
ahol az anyagválasztást egyidejűleg befolyásolják a mechanikai igénybevételek, a hőterhelés, valamint az agresszív vegyi környezet jelenléte együttesen.

Az alifás poliketon a hőre lágyuló polimerek egy viszonylag új osztályába sorolható. Fejlesztése az 1970-es évekre vezethető vissza [19]. Szerkezetét tekintve félkristályos termoplasztikus polimer, amely α -olefinek (etilén és propilén) valamint szén-monoxid palládiumkatalizátorok alkalmazásával végzett ko- vagy terpolimerizációjával állítható elő [20]. A polimerláncban kialakuló tökéletesen váltakozó szerkezet a kulcs a poliketonokra jellemző mechanikai, termikus és kémiai tulajdonságok elérésében [21].



2. ábra Alifás poliketon kémiai szerkezetének etilén és propilén szintetizálása során [21]

Műanyagfeldolgozás szempontjából kifejezetten optimális választás lehet az alifás poliketon. Mivel gyors kristályosodási viselkedéssel rendelkezik, ez lehetővé teszi a rövid ciklusidőt- de emellett jó formaképző képességet is ad [13]. Mechanikai tulajdonságai hasonló, mint a PA 6.12. Kiemelhető a nagyfokú szívóssága és rugalmassága, valamint a kedvező ütésállósága széles hőmérsékleti tartományban [22]. Az alifás poliketon csak speciális hexafluor-izopropanolban oldódik. Mivel a főlánc nem tartalmaz heteroatomot, jó hidrolitikus stabilitás is jellemzi. Ez kifejezetten előnyös, hiszen a poliamidok esetében a vízfelvétel kritikus tényező. Az esetleges magasabb víztartalom pedig képes a mechanikai tulajdonságok csökkentéséhez, és különböző feldolgozási hibát is előidézni [23], [24]. Tribológiai szempontból is kiemelkedő az alifás poliketon, ugyanis a súrlódási és kopási tulajdonságai meghaladják akár a POM alapú műanyagokét.



3. ábra PK (alifás poliketon) és PEEK (poliéter-éter-keton) kémiai struktúrája[25].

A 3. ábrán láthatjuk milyen eltérő szerkezettel rendelkeznek az alifás és aromás poliketon. Az alifás szerkezettel egy lineáris, de flexibilisebb láncszerkezetet hozható létre. Ellenben aromás poliketonok, mint például a PEEK, aromás gyűrűket tartalmazó merev szerkezettel rendelkeznek. A PEEK esetében a feldolgozási hőmérséklet is sokkal magasabb kb 350 °C-ot is elérhet, viszont sokkal instabilabb termikus stabilitással kell számolni[26]. Az alifás poliketon szerkezet szintetizálása után további fejlesztési irányok is elindultak a kompozittechnológiát érintve[26]. A poliketon mátrix erősítése különböző szerves töltőanyagokkal is létrehozható. Akár kalcium-karbonáttal, szilícium-dioxiddal, valamint üvegszálakkal is[21]. A doktori kutatás során különböző tömegarányú üvegszállal erősített poliketon kompozitok kerültek vizsgálatra. Az üvegszál-erősítés alkalmazásának célja elsősorban a merevség, a szakítószilárdság és a termikus stabilitás növelése [27]. Az üvegszállal erősített polimer kompozitokat széles körben alkalmazzuk. Az erősítőfázis jelenléte jelentős mértékben képes növelni a kompozit rugalmassági modulusát [28], [29].

Irodalmi adatok szerint egy 30 tömegszázalék üvegszállal töltött poliketon Young-modulusa megközelítőleg 8.2 GPa eléri, míg szakítószilárdsága körülbelül 92 MPa. Ezek az értékek a töltetlen poliketonhoz viszonyítva rendre 389%-os, illetve 55,9%-os növekedést jelentenek [14], [30]. A kompozit mechanikai tulajdonságainak alakulásában meghatározó szerepe van az üvegszálak felületkezelésének és geometriai jellemzőinek, mivel a szál és a polimer mátrix közötti adhízió befolyásolja a terhelésátadás hatékonyságát[31]. Nem megfelelő adhízió esetén a kompozit megerősítő hatása jelentősen csökkenhet [32]. Felhasználásukat tekintve az alifás poliketonok és azok töltött változatai a hagyományos csomagolástechnikai alkalmazások mellett egyre nagyobb arányban jelennek meg az

autóiparban, az elektronikai iparban, valamint egyéb, magas követelményszintű területeken, például az orvostechikai eszközök gyártásában.

2.3. Alifás poliketon szintetizálása

Az alifás poliketonok előállítása átmenetifém alapú katalizátor rendszerrel, kopolimerizációs eljárással valósítható meg. A szintetizálás során szén-monoxid és α -olefinek (terpolimer esetén etilén és propilén) szintetizálnak egymással [33]. A polimerizációs eljárás kulcsa a homogén palládiumalapú katalizátorrendszer kifejlesztése. Mivel ez teszi a monomeregységek szigorúan váltakozó vagyis alternáló beépülését a polimerláncba.

A katalizátorok jellemzően Pd(II)-oxidációs állapotú komplexek, amelyek kelátos ligandumokkal stabilizálnak [33], [34]. A katalizátor az egyik legfontosabb paraméter a szintetizálás során. Mivel nagymértékben meghatározza a polimerizáció kinetikáját. Emellett hatással bír a molekulatömeg alakulására, valamint a kialakuló polimer mikroszerkezetére is. A palládiumkomplexek nem csak segítik a tökéletes váltakozását az olefin monomereknek, hanem képesek gátolni is az azonos típusú monomerek egymás utáni addícióját [35]. A katalitikus ciklus során a palládiumközpontoz elöször egy olefin molekula rendeződik, majd migráció révén kapcsolódik a fém–szén kötéshez [21]. A következő lépésként a szén-monoxid is rendeződik majd beépül és kialakul a karbonilcsoport a polimerláncban [36]. A ciklus ismétlődésével kialakul tehát az alifás poliketonok szerkezete. Amely váltakozó $-(CH_2-CH_2-CO)_n-$ vagy terpolimer esetén pedig $(olefin_1-CO-olefin_2-CO)$ típusú láncszerkezetet alkot [37]. A szintézis során alkalmazott paraméterek kifejezetten fontosak. Mivel jelentős hatással van a kapott polimer molekulatömegére, kristályossági fokára. Ezért pontos és érzékeny a szintetizálás a monomerek arányára, az alkalmazott hőmérséklet és nyomás, valamint a katalizátorkoncentrációra. Ezek pedig meghatározzák a feldolgozás technológiáját a későbbiekben. Terpolimer szintetizálásánál a másodlagos olefin, ami ebben az esetben a polipropilén, képes a kristályosságot csökkenteni de javítja az ütésállóságot és a feldolgozási tulajdonságokat [38]. A palládiumalapú katalizátorok kifejlesztése a nikkal alapú katalizátorrendszereket követően tették lehetővé az alifás poliketon szintetizálást [39]. Az így előállított mikroszerkezet már magas kristályossággal és reprodukálhatósággal rendelkezik. A szintetizálás során előállított műszaki műanyag alkalmazhatósága ennek köszönhetően széleskörű. Alkalmas akár nagy igénybevételnek kitett alkatrészek alapanyagként. Megemlítendő, hogy a palládiumalapú katalizátorrendszerekkel végzett alifás poliketon

szintézise jelenleg csak egy gyártóhoz köthető. A szakirodalmi források alapján az szintetizálás csak Dél-Koreában, Ulsan városában történik a Hyosung Chemical Ltd. által. Itt a teljes gyártási lánc, a polimerizációtól a granulátum formába történő előállítás 2019-től valósul meg [25] [40].

2.4. Üvegszál jellemzése a kompozittechnológiában

Az üvegszálak alkalmazása a polimertechnológiában talán az egyik legelterjedtebb erősítés. Alkalmazásával nem csak a mechanikai tulajdonságokat vagyunk képesek növelni, hanem akár a mérettartást és a hőstabilitást is [41]. Az erősítőanyaggal társított kompozitrendszer ellenáll extrémebb körülmények között is. Ilyen helyzet lehet akár az autóiipari motortérben, elektronikai burkolatok vagy orvostechikai eszközök esetében [42].

Az üvegszálak az alábbi paraméterek alapján osztályozhatóak:

- Típus: Leggyakrabban használt az E-üveg (elektronikai alkalmazásokhoz), S-üveg (nagy szilárdságú szerkezeti alkalmazásokhoz) vagy C-üveg (korrózióállóság esetében) kerül alkalmazásra[43].
- Átmérő és hossz: Az üvegszál átmérője általában 10–20 μm közötti. Hossza alapján a rövid szálak: 0,1–5 mm, a hosszú szálak: 10–50 mm. A szálhossz és átmérő képes befolyásolja a mechanikai teljesítményét. Rövid szálerősítésénél fontos a szálorientáció és az eloszlás a merevség és szívósság szempontjából[43], [44].
- Felületkezelés : A szálak felületét kémiai kezelik, hogy a polimer mátrixhoz optimális tapadást hozzanak létre. Ezzel növelni tudjuk az adhéziót, és a terhelésátadást, a rugalmassági modult és a szakítószilárdságot együttesen.
- Töltési arány: A kompozit mechanikai tulajdonságai egy pontig lineárisan, de növekvően változnak a töltőanyag növelésével.

Az üvegszálak fő szerepe tehát a merevség és szakítószilárdság növelése, valamint a mérettartás és deformáció csökkentése. Az üvegszál hatékony szerepe nagymértékben függ [43] [45]:

- a szálak eloszlásától és orientációjától a kompozitban,
- a szál és a mátrix közötti adhézióról
- valamint a szálak geometriai paramétereitől pl: átmérő és szálhossz.

Abban az esetben ha a tapadás nem megfelelő, vagy a szálak rendezetlensége jelentős, kompozit mechanikai teljesítménye romlik. Ezért érdemes kiemelt figyelmet fordítani a gyártás során a szálorientáció és felületkezelés optimalizálására [46]. Az üvegszálás poliketon kompozitok alkalmazása egyre nagyobb teret nyer az iparban, különösen az alábbi szektorokban:

- Autóipar: Itt motortéri burkolatok, hűtőrendszer elemei, szerkezeti alkatrészek kiemelt alapanyag lehet. Kihasználva a jó hő- és vegyi ellenállás.
- Elektronikai ipar: burkolatok és szerkezeti elemek esetében, ahol stabil mérettartás és hőállóság fontos.
- Orvostechika: orvostechikai műszerek alapanyag, ahol a sterilizálhatóság alap követelmény.

A kompozitrendszerek fejlesztése során fontos a tudatos tervezés. Optimális töltési arányra, szálorientációra és a megfelelő felületkezelési eljárást kell megtervezni[8].

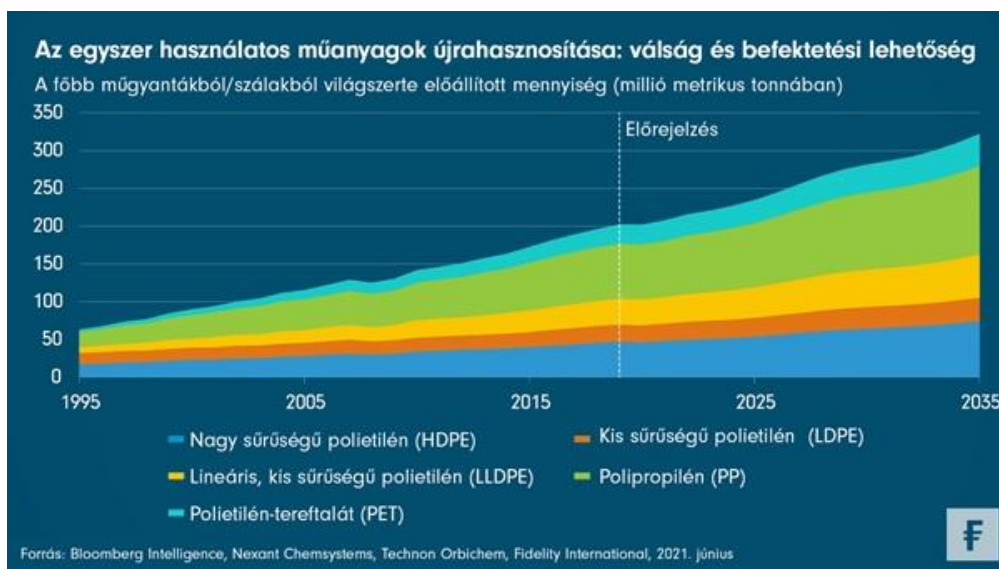
3. Műanyagok újrafeldolgozásának jelentősége

Doktori kutatásom egyik fontos része a műszaki műanyagok reciklálhatóságának megismerése és a benne rejlő lehetőségek feltárása. Az újrahasznosított műanyagok előállításához felhasznált másodnyersanyag legnagyobb hányada 2018-ban az élelmiszer- és italgyártó iparból származott. Az adott évben a regranolált műanyagok globális mennyisége elérte a 26 484 kilotonnát, amely az előrejelzések szerint 2024-re akár 42 846 kilotonnára is növekedhetett [47], [48]. A bővülés hátterében elsősorban az élelmiszeripari csomagolásokra és az üdítőitalos palackokra vonatkozó, fokozatosan szigorodó szabályozási környezet, valamint az ezekhez kapcsolódó iparági kezdeményezések állnak. Kiemelt szerepet töltenek be továbbá az élelmiszer- és italgyártók által vállalt kiterjesztett gyártói felelősségi (EPR) rendszerek, illetve a csomagolóanyagok újrahasznosíthatóságát célzó konstrukciós és anyagfejlesztési törekvések, amelyek összességében elősegítik a műanyag hulladék nagyobb arányú visszaforgatását az ipari körforgásba [1], [49].

A mennyiségi növekedés ugyanakkor nem jelenti automatikusan az anyagminőséggel és az ipari alkalmazhatósággal kapcsolatos problémák megoldását, melyet mindig kritikus szemmel kell figyelni[50]. A műanyag újrahasznosítás összetett, több dimenzióban

értelmezhető kérdéskör, mely több aspektusából is érdemes megfigyelni. A tudományos közösség és a mérnöki gyakorlat elsősorban környezetvédelmi problémaként közelíti meg, hangsúlyozva a hulladékképződés csökkentésének és az erőforrás hatékonyság növelésének szükségességét [51]. Ezzel párhuzamosan a feldolgozóipar gazdasági szempontból vizsgálja az újrahasznosítás kérdését, míg a műanyag alkatrészeket alkalmazó összeszerelő üzemek számára a másodlagos nyersanyagból készült termékek minősége meghatározó tényező [52], [53]. A vevői elvárások az újrahasznosított alapanyagok alkalmazása esetén sem mérséklődnek, a piaci verseny és a funkcionális követelmények pedig folyamatosan szigorodnak[54].

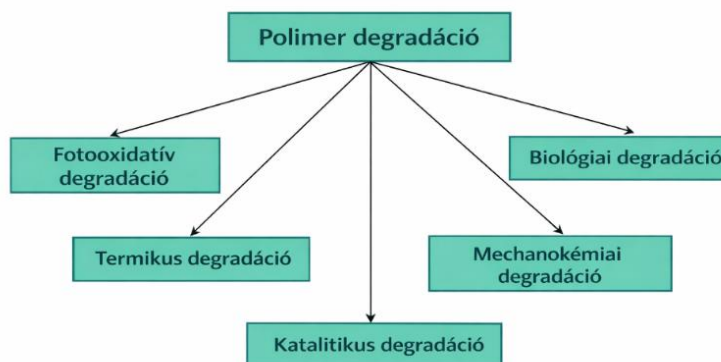
A fenti szempontokon túl a műanyag újrahasznosítása mögött egy komplex polimeranyagtudományi problémakör húzódik meg. Meghatározó elemei közé tartozik a polimerblendek viselkedése, a töltött polimer rendszerek sajátosságai, valamint az adalékanyagokkal, erősítőfázisokkal vagy speciális technológiai megoldásokkal, mint például a többkomponensű fröccsöntéssel vagy habosítással történő tulajdonságmódosítás [55]. A fizikai, más néven mechanikai újrahasznosítás nem önálló tudományágként értelmezhető, hanem több diszciplína, így a polimerkémia, a reológia, a mechanika és a feldolgozástechnológia metszetében elhelyezkedő területként definiálható[56].



4. ábra Az újrahasznosított műanyagok jelenlegi és várható mennyisége [57].

Műszaki műanyagok alatt azokat a polimereket értjük, amelyek kiegyensúlyozottan kedvező mechanikai, elektromos, termikus és kémiai ellenállási tulajdonságokkal rendelkeznek [58]. Ezen anyagok a hőre lágyuló műanyagok csoportján belül kiemelkedő szilárdsággal és ütésállósággal jellemezhetők, alkalmazási hőmérsékletük pedig jellemzően magas, gyakran

meghaladja a 150–260 °C-ot, ami jelentős technológiai korlátokat támaszthat a feldolgozás során[8]. A kedvező tulajdonságkombináció következtében a műszaki műanyagok ára számottevően magasabb a tömegműanyagok (PE, PP, PVC, PS) áránál [8], [59]. Környezeti szempontból, bár a műanyagok a teljes hulladékmennyiség kisebb hányadát teszik ki, abszolút mennyiségük jelentős, ezért csökkentésük és újrahasznosításuk kiemelt jelentőségű [60]. A műanyag hulladék számottevő része, különösen a háztartási eredetű frakció hulladéklerakókba kerül, ahol sem anyagában, sem energetikai hasznosítás formájában nem kerül visszanyerésre[61]. A lerakás a hulladékkezelés egyik legkedvezőtlenebb módja, mivel hosszú távú környezeti terheléssel jár, gazdasági szempontból is kedvezőtlen, és az anyagban rejlő erőforrás potenciál elvesztését eredményezi. Emellett a tárolás során létrejövő degradáció olyan termékeket eredményezhet melyek akár a termőföldbe további negatív folyamatokat indíthatnak el. Az autógyártásban keletkező műanyag hulladék kezelése is speciális kihívásokat jelent, hiszen az alkatrészek jelentős része égésgátolt műanyagból készül, így égetésük biztonsági és szabályozási okokból korlátozott[57]. Ennek következtében a hulladék regranulálása és ellenőrzött körülmények közötti újrafeldolgozása az egyik leggyakrabban alkalmazott megoldás- valamint energetikai szempontból is kedvezőbb[61], [62]. Az autógyártási alkatrészek jellemzően nagyméretűek és jól definiált anyagösszetétellel rendelkeznek, ami elősegíti a nagy értékű műszaki műanyagok begyűjtését és visszaforgatását. Ugyanakkor kihívást jelent a kisebb alkatrészek anyagazonosítása, valamint a kompozit rendszerek – különösen a térhálós polimerek újrafeldolgozása, amely a jelenlegi technológiai keretek között korlátozottan megoldott. A mechanikai újrahasznosítás egyik legkritikusabb kérdése az anyag degradációja. Az ismételt feldolgozási ciklusok során a polimerek termikus, mechanikai és oxidatív igénybevételnek vannak kitéve, amelyek lánchasadáshoz, molekulatömeg módosuláshoz, valamint az adalékanyagok részleges lebomlásához vezethetnek [63]. E folyamatok közvetlenül befolyásolják a reológiai és mechanikai tulajdonságokat, például a folyásindexet, a rugalmassági modulust (Young-modulus) és az ütésállóságot. A degradáció mértéke jelentősen függ az alkalmazott feldolgozási paramétereiktől, a polimer típusától, valamint a jelen lévő szennyeződésektől és töltőanyagoktól egyaránt.



5. ábra Polimer degradáció típusai

Az újrahasznosított anyagok ipari alkalmazhatóságának alapfeltétele a tulajdonságok reprodukálhatósága és hosszú távú stabilitása. Ezek ismeretének hiánya növeli a kockázatot akár gyártási, akár vevői elégedettség szempontjából[23]. A minőségbiztosítás és szabványosítás során ezért kiemelt jelentőségű a folyásindex, a mechanikai jellemzők és a homogenitás kontrollált tartományban tartása. E paraméterek beállítása és ingadozásuk minimalizálása a gyártók számára komplex feladat, amely gyakran további adalékolást, stabilizálást vagy primer anyaggal történő keverést tesz szükségessé. A keletkező műanyag hulladék mennyiségének csökkentése már az anyagválasztás és a terméktervezés fázisában megkezdhető. A megfelelő élettartamú anyag kiválasztása, a konstrukció optimalizálása, valamint a gyártási folyamatok fejlesztése egyaránt hozzájárulhat a selejtarány és ezáltal a hulladékmennyiség mérsékléséhez [64]. Emellett a rendeltetésszerű használat és a megfelelő hulladékkezelési infrastruktúra biztosítása szintén kulcsszerepet játszik a műanyagok életciklusának meghosszabbításában.

4. Alkalmazott alapanyagok és mérési módszerek

Ebben a fejezetben a doktori kutatás során alkalmazott anyagokat, a mintakészítési eljárásokat, valamint a vizsgálatokhoz használt mérési módszereket mutatom be. A cél az, hogy rendszerezett formában ismertesse azokat a polimer és anyagtudományi alapokat, amelyek lehetővé tették a szerkezet és a tulajdonság közötti összefüggésének megismerését. A kutatási program két, egymásra épülő fázisra tagolódott. Az első fázis a primer, azaz szűz (nem reciklált) alifás poliketon rendszerek referencia jellemzésére irányult, mely során a Hyosung Chemical Ltd. M630F típusú granulátumait alkalmaztam, töltetlen, 15 %-os és 30 %-os rövid üvegszálal változatban. A második fázis a mechanikai újrahasznosítás hatásainak vizsgálatára koncentrált,

különös tekintettel a 100 %-ban visszaforgatott mintákra, egyszeres és ötszörös újrafeldolgozással. Ezzel lehetőség nyílt annak feltárására, hogy a reciklálás hogyan befolyásolja a mechanikai, kémiai és szerkezeti tulajdonságokat, valamint hogy az üvegszál-erősítés milyen szerepet játszik a degradáció mérséklésében.

4.1. Alkalmazott alapanyagok

A doktori kutatás két, egymásra épülő vizsgálati fázisra tagolódik. Az első fázis célja a primer (referencia) poliketon alapú rendszerek referencia-szintű szerkezeti, reológiai és mechanikai jellemzése volt. A második fázis ezen anyagok mechanikai újrahasonosíthatóságának vizsgálatára irányult, 100%-os anyagában történő visszaforgatás alkalmazásával. Az első kutatási szakaszban alkalmazott alapanyagokat a Hyosung Chemical Corporation biztosította granulátum formájában. A vizsgálatok alapját a PK M630F [38] típusú alifás poliketon képezte, három különböző erősítettségi szinten:

- töltetlen PK M630F,
- 15 tömeg% rövid üvegszállal erősített változat,
- 30 tömeg% rövid üvegszállal erősített változat.

Az üvegszál-erősített kompozitok átlagos szálhossza 400–600 μm tartományba esik. A 15 tömeg%-os kompozit sűrűsége 1,35 g/cm^3 , míg a 30 tömeg%-os változaté 1,45 g/cm^3 . Az anyagcsaládot fröccsöntési feldolgozásra optimalizálták, elsődleges célja a mechanikai teljesítmény növelése. A PK mátrix etilén–propilén kopolimer alapú rendszer, amely palládium-katalizált kopolimerizációval állítható elő szén-monoxid, etilén és propilén monomerekből. A kialakuló polimer lineáris, közel tökéletesen alternáló szerkezetű. A gyártói adatlap szerint az anyag jellemző feldolgozási hőmérséklete megközelítőleg 240 $^{\circ}\text{C}$, üvegesedési hőmérséklete (T_g) körülbelül 15 $^{\circ}\text{C}$ [65].

A második kutatási fázis során a primer rendszerek 100%-os mechanikai újrahasonosítása valósult meg. Az újrafeldolgozás anyagában történt, azaz primer anyag hozzáadása nélkül. A vizsgálati program keretében:

- egyszeres újrafeldolgozási cikluson átesett minták,
- valamint ötszörös ismételt feldolgozási ciklusnak kitett minták kerültek előállításra és összehasonlító elemzésre.

Az ismételt feldolgozás lehetővé tette a termikus, mechanikai és oxidatív degradáció kumulatív hatásainak vizsgálatát, különös tekintettel a molekulatömeg-változásra, a reológiai viselkedés módosulására, valamint a mechanikai tulajdonságok alakulására. A primer, egyszeresen és ötszörösen újrafeldolgozott rendszerek egymáshoz viszonyított elemzése képezte a doktori munka egyik központi kutatási kérdését.

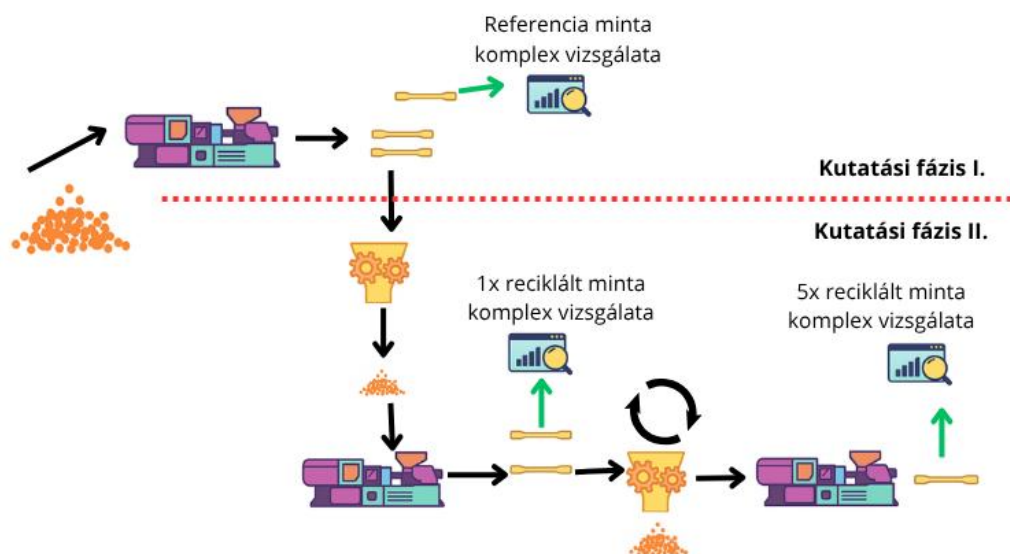
4.2. Mintaelőkészítés folyamata

A kutatás során granulátum formájában beszerzett alapanyagot fröccsöntési technológiával dolgoztam fel, amely során az ISO 20753 szabvány szerinti B1 típusú próbatesteket állítottam elő (80 mm × 10 mm × 4 mm méretben)[66]. A fröccsöntést megelőzően a granulátumokat a gyártó által megadott műszaki adatlap (TDS) előírásainak megfelelően 80 ± 10 °C-on, 4 órán keresztül szárítottam légkeringetési szárítószekrényben.

A próbatestek gyártása egy FANUC fröccsöntő gépen történt. A különböző összetételű anyagok (töltetlen poliketon, valamint 15 és 30 tömeg% üvegszállal erősített kompozitok) feldolgozása azonos fröccsöntési paraméterek alkalmazásával történt annak érdekében, hogy a vizsgálati eredmények közötti különbségek kizárólag az anyagösszetétel változásából adódjanak. Az alkalmazott feldolgozási paraméterek a következők voltak: 600 bar fröccsnyomás, 900 bar utónyomás, valamint $80 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ fröccssebesség. A csigazónák hőmérsékletprofilja 230 °C, 235 °C, 240 °C, 240 °C és 235 °C értékekre volt beállítva, míg a szerszám hőmérséklete 85 °C volt [67]. A fenti eljárással egységes feldolgozási feltételek mellett előállított próbatestek biztosítják, hogy a későbbi mechanikai, termo-mechanikai és kémiai vizsgálatok során kapott eredmények közvetlenül összehasonlíthatók legyenek.



6. ábra Előállított próbatestek alifás poliketon (fehér), 15% üvegszállal (sárga) és 30% üvegszállal (fekete)



7. ábra Mintaelőkészítés folyamata a kutatási fázis I. és a kutatási fázis II.-ben[65].

A kutatás második fázisában a vizsgálatok középpontjában a mechanikai újrahasznosítás hatásának elemzése állt. Ennek során a korábban fröccsöntéssel előállított próbatesteket mechanikai aprításnak vettem alá, majd az így kapott regranulált anyagot ismét fröccsöntéssel dolgoztam fel. A reciklási folyamatot különböző ciklusszámok mellett végeztem el, amelynek során egyszeresen és ötszörösen újrahasznosított mintákat állítottam elő. A fröccsöntési paraméterek és a vizsgálati módszerek minden esetben megegyeztek a kutatás első fázisában alkalmazott feltételekkel, amely biztosítja, hogy a megfigyelt különbségek kizárólag a mechanikai újrahasznosítás hatásának tudhatók be. Az így kapott próbatestek komplex vizsgálata lehetővé tette a többszöri feldolgozás hatásának részletes értékelését és a degradáció során létrejövő szerkezetváltozás közötti kapcsolat feltárását.

4.3. Alkalmazott mérési módszerek

A vizsgált polimer és kompozit rendszerek átfogó jellemzéséhez több, egymást kiegészítő analitikai és vizsgálati módszer került alkalmazásra. A mérési program célja az volt, hogy az anyagok mechanikai, termo-mechanikai, kémiai, reológiai és szerkezeti tulajdonságait komplex módon értékelje, valamint feltárja a töltőanyag beépülés és a mechanikai újrahasznosítás hatását a szerkezet és a tulajdonság közötti összefüggést. A vizsgálati módszerek kiválasztásánál elsődleges szempont volt, hogy azok alkalmasak legyenek a degradációs folyamatok kimutatására molekuláris, mikroszerkezeti és makroszkopikus szinten egyaránt. Ennek megfelelően a mechanikai vizsgálatok a mechanika, ütésállóság és a termo-mechanikai módszerek a hőhatásra bekövetkező szerkezeti átalakulásokat, míg a kémiai és

spektroszkópiai eljárások a polimerláncszerkezet esetleges módosulásait követték nyomon. A reológiai vizsgálatok a feldolgozhatóság és a molekulatömeg változás megfigyelésére szolgáltak, míg a kémiai ellenállósági és öregítési tesztek az autóiipari alkalmazhatóság szempontjából releváns hosszú távú stabilitást vizsgálták.

4.3.1. Mechanikai módszerek

A mechanikai vizsgálatok kiemelt szerepet játszanak a polimer és kompozit rendszerek értékelésében, mivel közvetlen információt szolgáltatnak az anyag terhelhetőségéről, szilárdságáról és alakváltozási viselkedéséről. A kutatás során alkalmazott mechanikai módszerek lehetővé tették annak meghatározását, hogy a töltőanyag-beépülés, illetve a mechanikai újrahasznosítás milyen mértékben befolyásolja a merevséget, a szakítószilárdságot és az ütésállóságot. Ezek a vizsgálatok különösen fontosak voltak a szerkezet–tulajdonság összefüggések feltárásában, valamint annak megítélésében, hogy az anyagok megfelelnek-e a tervezett – különösen műszaki vagy autóiipari – alkalmazási követelményeknek.

4.3.1.1. Szakítószilárdsági vizsgálat

A vizsgált polimer és kompozit rendszerek mechanikai jellemzésére egytengelyű húzóvizsgálatot alkalmaztam az anyagok feszültség–nyúlás összefüggésének meghatározására. A módszer célja a rugalmassági modulus, a húzószilárdság és a szakadási nyúlás kvantitatív értékelése volt. Polimerek esetében a mechanikai válasz idő- és hőmérsékletfüggő, ezért a mérési körülmények szabványosítása alapvető fontosságú.

A próbatestek B1 típusú geometriával készültek közvetlen fröccsöntéssel az ISO 527-1 b [68] szabvány előírásainak megfelelően. A vizsgálatokat az ASTM D638 szabvány szerint végeztem [69]. A mérések a Miskolci Egyetem Polimer Alkalmazástechnológiai Laboratóriumában történtek, egy Instron 5560 univerzális anyagvizsgáló géppel, 1 kN névleges kapacitású erőmérő cella alkalmazásával. A próbatesteket 23 ± 2 °C hőmérsékleten és $50 \pm 5\%$ relatív páratartalom mellett mértem, $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ keresztfej-sebességgel. A mérés során a berendezés a terhelőerőt (F) és a próbatest hosszváltozását (ΔL) rögzítette. A mérési feszültség (σ) és nyúlás (ϵ) az alábbi összefüggések alapján került meghatározásra:

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

ahol A_0 a próbatest kezdeti keresztmetszete, L_0 a mérőhossz. A feszültség–nyúlás görbe lineáris szakaszából a rugalmassági modulus (E) került meghatározásra, míg a maximális feszültség és a szakadás pillanatában mért nyúlás a húzószilárdságot (σ_{max}) és a szakadási nyúlást (ϵ_b) adta [70].

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

Minden anyagösszetétel esetében öt próbatestet vizsgáltam azonos körülmények között, az eredmények átlagértékként kerültek meghatározásra, a hozzájuk tartozó szórással (SD) együtt.

4.3.1.2. Charpy-féle ütőmunka vizsgálat

Polimer rendszerek esetében az ütésállóság kiemelt jelentőségű mechanikai jellemző, mivel a viszkoelasztikus viselkedés, a molekulatömeg, a kristályosság foka, valamint a diszperz fázis jelenléte jelentősen befolyásolja az energiaelnyelési mechanizmusokat, melyek a felhasználás során kiemelt jelentőséggel bírnak. A vizsgálat során a próbatestek törése dinamikus terhelés alatt következik be, így az eredmények a rideg–képlékeny átmenet, illetve a repedésterjedési mechanizmus változásainak érzékeny indikátorai lehetnek. Az ütésállósági vizsgálatokat Charpy-féle elrendezésben végeztem, a vonatkozó szabványi előírásoknak megfelelően (ISO 179-1)[71]. A Charpy-féle ütőmunka vizsgálat során egy meghatározott geometriájú és támaszközű próbatestet egy lengőkalapács egyetlen ütéssel tör el, miközben a berendezés a töréshez szükséges energiaelnyelést méri. A mért ütőmunka az anyag repedésindítási és repedésterjedési ellenállásának együttes jellemzője, amely különösen érzékeny a szerkezeti inhomogenitásokra, a mátrix–töltőanyag kölcsönhatásra, valamint az esetleges degradációs folyamatokra. A kísérleti munka I. részében a töltőanyag hatását elemeztem az ütőmunka értékére. A töltőanyag jelenléte a rendszerben egyrészt merevítő hatást eredményezhet, másrészt befolyásolhatja a repedésindítás helyét és a repedésterjedés útját, ami az elnyelt energia változásában tükröződik. A kísérleti munka II. részében a reciklálási ciklusok hatását vizsgáltam, ahol a többszöri feldolgozásból eredő esetleges lánchasadás, molekulatömeg módosulás vagy szerkezeti átrendeződés az ütésállóság módosulásában is megnyilvánul. Az ütőmunka vizsgálat ezért alkalmas volt annak megítélésére, hogy a szerkezeti változások milyen mértékben befolyásolják a dinamikus terheléssel szembeni ellenállást. A mérési eredmények megbízhatóságának biztosítása érdekében minden összetétel esetében több

párhuzamos próbatest vizsgálatát végeztem el, és az eredményeket átlagérték formájában adtam meg. A Charpy-féle ütőmunka által a töltőanyag hatása és a reciklálás következtében fellépő szerkezeti változások nyomon követésére is alkalmas.

4.3.2. Termo-mechanikai módszerek

Az anyagok alkalmazhatóságát, feldolgozhatóságát és hosszú távú viselkedését alapvetően meghatározzák azok hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező szerkezeti és mechanikai átalakulásai. Különösen igaz ez a polimer alapú, illetve komplex anyagrendszerek esetében, ahol a mechanikai tulajdonságok erősen függenek az anyag termikus előéletétől, a fázisszerkezettől, valamint az üvegesedési és olvadási hőmérsékletektől.. Ennek megfelelően a vizsgált anyagok teljes körű jellemzéséhez elengedhetetlen olyan termo-mechanikai vizsgálati módszerek alkalmazása, amelyek képesek az anyag hőhatásra bekövetkező fizikai és szerkezeti változásait kvantitatív módon leírni [72].

A termo-mechanikai módszerek közös jellemzője, hogy kontrollált hőprogram mellett vizsgálják az anyag válaszreakcióit, miközben különböző fizikai mennyiségek : például hőáram, mechanikai modulus vagy tömegváltozás kerülnek mérésre, valamint változásuk információt ad az anyag szerkezeti változásairól egyaránt. Ezek az eljárások lehetőséget biztosítanak az olyan alapvető anyagjellemzők meghatározására, mint az üvegesedési hőmérséklet, az olvadási és kristályosodási folyamatok, a fázisátalakulások, valamint az anyag viszkoelasztikus viselkedése és hőstabilitása- melyek ismerete elengedhetetlen a felhasználásukat tekintve. A kapott eredmények nemcsak az anyagszerkezet mélyebb megértését szolgálják, hanem közvetlen összefüggésbe hozhatók az anyag gyakorlati felhasználhatóságával és feldolgozási paramétereivel is [73].

Jelen fejezetben a vizsgált anyagok termo-mechanikai tulajdonságainak elemzésére három, egymást kiegészítő módszer került alkalmazásra: differenciális pásztázó kalorimetria (DSC), dinamikus mechanikai analízis (DMA), valamint derivatográfia. A DSC vizsgálatok elsősorban az anyagban lejátszódó hőeffektussal járó folyamatok feltérképezését teszik lehetővé, míg a DMA módszer a mechanikai válasz hőmérsékletfüggését és a viszkoelasztikus tulajdonságokat írja le [74], [75]. A derivatográfiai mérések pedig az anyag hőstabilitására, valamint a tömegváltozással járó folyamatokra nyújtanak kiegészítő információt. A különböző módszerekkel nyert eredmények együttes értelmezése lehetőséget ad az anyagok komplex, több

szempontú jellemzésére, valamint az egyes termo-mechanikai jelenségek közötti összefüggések feltárására, amely alapvető fontosságú a dolgozat célkitűzéseinek teljesítése szempontjából.

4.3.2.1. Differenciális Pásztázó Kalorimetria- DSC

A differenciális pásztázó kaloriméter segítségével (DSC –Differential Scanning Calorimeter) az anyagokban lejátszódó, hőeffektussal járó folyamatokról kaphatunk információkat [76]. A mérés során az adott minta és egy termikusan inaktív referencia minta adott hőprogramnak van kitéve, amit fokozatosan, például 0,1 °C lépéssel adott idő alatt felfűtünk adott hőmérsékletre úgy, hogy a hőmérséklet szigorú betartása mellett folyamatosan mérjük az adott hőmérsékletet és annak tartásához szükséges pillanatnyi teljesítményt [77]. A DSC a pillanatnyi teljesítményekből a vizsgált anyagra jellemző hőáram görbét állítja elő. Amely során az anyagban különböző hőmérsékleten különféle endoterm vagy exoterm folyamatok lejátszódásáról ad egy termogram görbét, mint például olvadás, üvegesedés, az egyéb szennyező vagy adalék anyagokra jellemző hőáram változásokból tevődik össze [78], [79] [80].

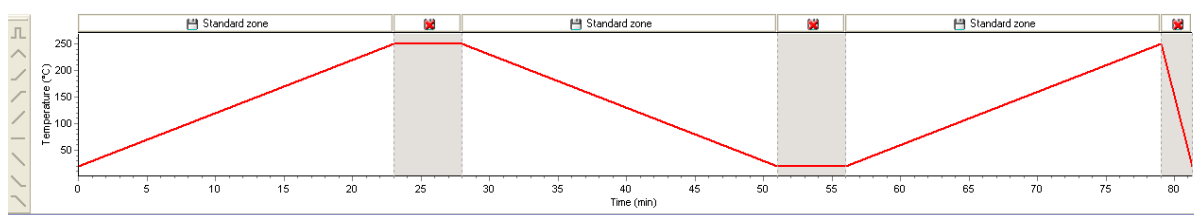
A DSC görbe alapján meghatározható adatok:

- üvegesedési átmenet, üvegesedési hőmérséklet (T_g [°C]),
- olvadási tartomány, olvadási hőmérséklet (T_m [°C]),
- kristályos részarány (X_c [%]),
- fázisátalakulások,
- kristályosodási ill. térhálósodási kinetika,
- fajhő, (c_p [J/kg*K]),
- feszültségi állapot (termikus előélet, feszültség relaxáció),
- illetve a görbe alkalmazható minőségellenőrzési célokra is.

A mérés elve egyszerű, de a berendezés kivitelezése precíziós alkatrészeket igényel, hogy érzékelní lehessen a néhány milligrammos minta minden hőáram változását. A

mérés eredményét befolyásolja a fűtési sebesség. A kisebb sebesség nagyobb pontosságot eredményez, viszont nagyobb sebesség nagyobb jelet eredményez, mert az átalakuláshoz szükséges hőt rövidebb idő alatt kell befektetni vagy elvonni. Ez azt jelenti, hogy kis átalakulási hővel járó folyamatok nagyobb fűtési/hűtési sebesség mellett jobban érzékelhetők, viszont a nagyobb sebesség esetén nő az alapvonal bizonytalansága[81].

Az elvégzett mérések azonos program beállításokkal készültek minden minta esetében ami 6 standard zónát tartalmazott. Az kezdeti szakaszban szobahőmérsékletre (20 °C) indulva 250 °C-ra felfűtöttem 23 perc alatt, amit egy hőn tartás követett 5 percig. A harmadik zónában szobahőmérsékletre (20 °C) vissza hűtöttem 23 perc alatt, majd a következő zónában megint az adott (20 °C) hőmérsékleten tartottam 5 percig. A második felfűtési szakasz szintén 250 °C-ig lett beállítva 23 perc felfűtési idővel és a mérés utolsó szakaszában a szobahőmérsékletig hűtöttem vissza a mintákat.



8. ábra DSC mérés során alkalmazott zóna beállítások.

Az eredmények értékelésekor megkülönböztetjük az 1. felfűtési görbét, illetve a 2. felfűtési görbét. Az 1. felfűtés során értékelt adatok a vizsgált anyag termikus előéletével (feldolgozással) kapcsolatban nyújtanak információt, amíg a 2. felfűtési görbe esetében (azonos, szabályozott hűtési fázist követően), összehasonlításra van lehetőségünk felhasználni, ekkor az anyagra jellemző tulajdonságokat tudjuk értékelni [82]. A dolgozatban a 2. felfűtési diagrammon következő változásokat használtam ezek alapján.

4.3.2.2. Dinamikus Mechanikai Analízis- DMA

A dinamikus mechanikai analízis (DMA – *Dynamic Mechanical Analysis*) olyan termomechanikai vizsgálati módszer, amely az anyag mechanikai válaszát vizsgálja kis amplitúdójú, periodikus terhelés hatására, kontrollált hőmérséklet és frekvenciatartományban. A módszer alkalmas a polimer alapú és viszkoelasztikus anyagok hőmérsékletfüggő mechanikai tulajdonságainak részletes elemzésére. Emellett az anyag szerkezeti átalakulásainak nyomon követésére [83]. A mérés során a mintát szinuszos mechanikai gerjesztésnek tesszük ki, miközben a deformáció és a terhelés közötti fáziseltolódást vizsgáljuk. Ennek eredményeként

meghatározható az anyag tárolási modulusa (E'), amely az elasztikus viselkedést jellemzi, valamint a veszteségi modulus (E''), amely az anyag belső súrlódásából és energiaveszteségéből adódó disszipatív folyamatokat jellemzi. A két modulus hányadosából számítható a veszteségi tényező ($\tan \delta$), amely érzékeny az anyag szerkezeti relaxációs folyamataira. A DMA egyik legfontosabb előnye, hogy rendkívül nagy érzékenységgel képes kimutatni az üvegesedési átmenetet (T_g), gyakran olyan esetekben is, amikor a DSC módszerrel az átmenet csak korlátozottan vagy egyáltalán nem detektálható. Emellett a módszer alkalmas másodlagos relaxációs folyamatok, fázisátmenetek, valamint a térhálósodás és kristályosodás hatásának vizsgálatára is [84]. A DMA mérések eredményei közvetlen kapcsolatba vannak az anyag viszkoelasztikus viselkedésével, ilyen például a merevség, a csillapítási tulajdonság az és alkalmazási hőmérséklet-tartomány mely a feldolgozás során fontos. Ennek köszönhetően a módszer fontos kiegészítő információkat szolgáltat a DSC vizsgálatok során nyert termikus adatok értelmezéséhez, különösen a mechanikai szempontból releváns átmenetek azonosítása esetén valamint a kristályos struktúra jellemzésére.

4.3.2.3. Derivatográfias (TG–DTG–DTA) vizsgálatok

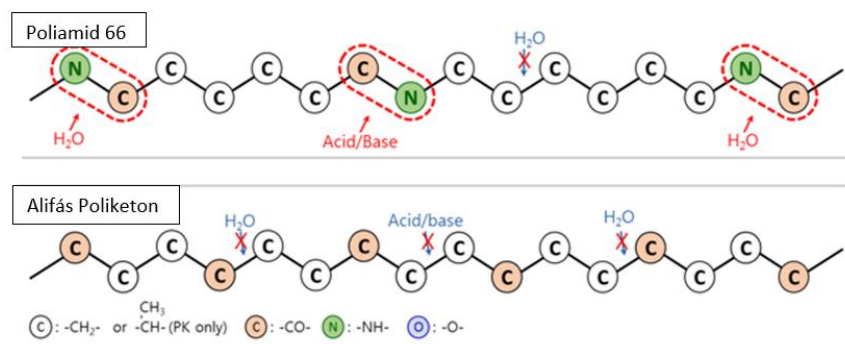
A derivatográfia olyan termoanalitikai módszer, amely az anyag tömegének és hőhatásainak változását vizsgálja a hőmérséklet függvényében, jellemzően folyamatos felfűtés során. A módszer egyidejűleg képes szolgáltatni termogravimetriás (TG), differenciális termogravimetriás (DTG) és differenciál termoanalitikai (DTA) információkat, így átfogó képet ad az anyag hőstabilitásáról és bomlási folyamatairól [74]. A mérés során a mintát meghatározott fűtési sebességgel melegítjük, miközben folyamatosan rögzítjük annak tömegváltozását és az ahhoz kapcsolódó hőeffektusokat. A TG görbe az anyag tömegének csökkenését vagy növekedését mutatja, amely összefüggésbe hozható például nedvességtartalom távozásával, illékony komponensek elbomlásával, oxidációval vagy termikus degradációval [73]. A DTG görbe segítségével pontosabban meghatározhatók az egyes bomlási lépések hőmérséklet-tartományai és intenzitása. A derivatográfias vizsgálatok különösen fontosak az anyag hőstabilitásának, lebomlási mechanizmusainak és alkalmazhatósági hőmérséklet-tartományának meghatározása szempontjából. A kapott eredmények kiegészítik a DSC és DMA mérések során nyert információkat, lehetővé téve annak elkülönítését, hogy egy adott hőmérséklet-tartományban bekövetkező jelenség fizikai átalakulás (például üvegesedés vagy olvadás), vagy már kémiai bomláshoz köthető folyamat. A különböző termoanalitikai módszerek együttes alkalmazása révén az anyagok viselkedése

széles hőmérséklet-tartományban, több fizikai szempontból értelmezhető, ami megbízható alapot szolgáltat az anyagszerkezet és a gyakorlati felhasználás közötti összefüggések feltárásához.

4.3.3. Kémiai-hidrolízis rezisztencia VW TL 52682 szerinti vizsgálat

A polimer alapú műszaki műanyagok autóiipari alkalmazhatóságát alapvetően a kémiai és hidrolitikus ellenállóságuk határozza meg. Különösen fontos ez olyan üzemi környezetekben, ahol az anyagokat tartósan magas hőmérséklet és kémiaileg aktív közeg éri egyidejűleg, például a motortér és a hűtőrendszerek komponenseiben. Az ilyen igénybevétel hosszú távon a polimerláncok degradációjához, valamint a mechanikai tulajdonságok csökkenéséhez vezethet, ezért a kémiai ellenállóság vizsgálata kulcsfontosságú az anyagminősítés és validáció során. A kémiai ellenállósági vizsgálatok célja nem csupán a rövid távú viselkedés feltérképezése, hanem a gyorsított öregítési eljárások segítségével a hosszú távú tulajdonságváltozások előrejelzése. Az ilyen tesztek lehetővé teszik a polimer mátrixban és az esetleges erősítőfázisban zajló degradációs folyamatok értékelését, amelyek közvetlenül befolyásolják a mechanikai teljesítményt és az alkatrészek hosszú távú megbízhatóságát.

Az autóiiparban jelenleg legelterjedtebb talán az egyetlen olyan anyagcsoport a PA66 üvegszállal erősített poliamidok, melyek kedvező mechanikai tulajdonságaik és jó hőállóságuk miatt széles körben alkalmazottak a hűtőrendszerek kritikus alkatrészeinél. Ezek anyagtulajdonságait nagymértékben a főláncban található amid-csoportok és a kristályos szerkezet határozzák meg, amelyek a mechanikai szilárdságot és a hőstabilitást képesek biztosítani. Ugyanakkor az amid-csoportok potenciálisan érzékenyek hidrolitikus bomlásra hosszú távú, emelt hőmérsékletű igénybevétel esetén- így fokozott validációs eljárásokon keresztül kell vizsgálni. Az alifás poliketonnal ellenben egy új molekuláris szerkezettel rendelkező anyagcsoport kerül vizsgálat alá, amelyben a fő láncban ismétlődő ketoncsoportok találhatóak. Ez a kémiaileg stabilabb szerkezet alacsonyabb polaritással és csökkent vízfelvételi hajlammal rendelkezik, ami potenciálisan kedvezőbb kémiai ellenállást eredményezhet, különösen etilén-glikol alapú közegben, magas hőmérséklet mellett.



9. ábra A poliamid 6.6 és az alifás poliketón fő láncszerkezetének összehasonlítása a hidrolízis és sav-bázis reakciók szempontjából.

A VW TL 52682 egy a Volkswagen-csoport által meghatározott anyagminősítési és validációs vizsgálat, amelyet elsősorban poliamid alapú műszaki műanyagok autóiipari alkalmazhatóságának értékelésére alkalmaznak[85]. A vizsgálat célja annak meghatározása, hogy az adott anyag hosszú távon mennyiben képes megőrizni mechanikai tulajdonságait olyan környezeti feltételek mellett, amelyek a járművek motortéri és hűtőrendszeri üzemi környezetét reprezentálják. A teszt egy gyorsított öregítési eljárás, amely során a vizsgált próbatesteket etilén-glikol alapú hűtőfolyadék jelenlétében, emelt hőmérsékleten kezelik. Az alkalmazott hőmérséklet 135°C, míg az öregítési idő elérheti az 1000 órát. Ezek a körülmények alkalmasak a poliamid alapú anyagokban lejátszódó termikus és hidrolitikus degradációs folyamatok gyorsított kiváltására, amelyek hosszú távon a mechanikai tulajdonságok romlásához vezethetnek. A vizsgálat egyik legfontosabb kiértékelési paramétere az öregítést követően mért hajlítószilárdság. A specifikáció előírásai szerint a vizsgált anyagnak az öregítési ciklus végén legalább 25 MPa hajlítószilárdságot kell elérnie, amely a mechanikai integritás elfogadható szintjét jelzi. E követelmény teljesítése igazolja, hogy az anyag az alkalmazott környezeti terhelések hatására sem szenved el olyan mértékű szerkezeti károsodást, amely a funkcionális alkalmazhatóságot veszélyeztetné. A poliamid alapú műszaki műanyagok, különösen az üvegszál-erősített PA66 rendszerek, kedvező hő- és hidrolízisállósági tulajdonságaik miatt széles körben alkalmazott alapanyagok az autóiiparban. Tipikus felhasználási területeik közé tartoznak a járművek hűtőrendszereinek elemei, például radiátor végtartályok, hűtőcsövek, olajsűrő-házak, valamint egyéb folyadékkal érintkező alkatrészek. Ezekben az alkalmazásokban az anyagokat tartósan magas hőmérséklet és kémiai aktív közeg terheli egyidejűleg, ami fokozottan igénybe veszi a polimer mátrixot és az erősítőfázist egyaránt. A VW TL 52682 vizsgálat jelentősége abban rejlik, hogy nem csupán az anyag kezdeti mechanikai tulajdonságait értékeli, hanem azok időbeli változását is (1000 óra), amely közvetlen információt szolgáltat az anyag öregedési és degradációs mechanizmusairól valamint

élettartamáról is. A vizsgálat eredményei ezért szoros összefüggésbe hozhatók a polimerek molekuláris szintű átalakulásaival, valamint az ezekből fakadó makroszkopikus tulajdonságváltozásokkal, amelyek meghatározzák az anyag hosszú távú alkalmazhatóságát az autóiipari környezetben. Ezen információk ismerete kiemelt, mert egy későbbi reklamációt elkerülhetünk ezáltal.

4.3.4. Anyagszerkezeti és kémiai vizsgálatok

Az anyagszerkezeti és kémiai vizsgálatok alapvető eszközei a polimer és polimerkompozit rendszerek karakterizálásának, mivel lehetővé teszik a mikroszerkezet, a töltőanyagok eloszlása és a kémiai szerkezet változásainak feltárását. E vizsgálatok kiemelt jelentőségűek a feldolgozás, a töltőanyag-tartalom, valamint a reciklált anyagok értékelése során, mivel közvetlen összefüggést mutatnak a mechanikai és fizikai tulajdonságokkal [86]. A következő alfejezetekben részletesen ismertetésre kerül a pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) és a Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR) alkalmazása a vizsgált próbatestek mikro- és kémiai szerkezetének elemzésére.

4.3.4.1. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) vizsgálatok

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat vékonyrétegek felszínének egyik elterjedt módszere. A fókuszált elektronsugár pásztázásán alapuló mérési technika ma már lehetővé teszi az ultranagy nagyításokat és nanométeres minták analizálást. Alapelve egyszerűen magyarázható: Egy elektronágyúval vékony elektronnyalábot állítunk elő, majd ennek segítségével végig pásztázzuk a minta felszínét. A kilépő jelek intenzitásával létrehozunk egy szinkronban pásztázó katódsugárcső képét. A mikroszkóp fontosabb egységei: elektronforrás, objektív lencse, pásztázó tekercesek, detektor(ok), mintatartó. A minta felületét pásztázó elektronnyalábot a pásztázó generátor vezérli. A nyaláb által kiváltott elektronok vagy röntgen fotonok intenzitását az adott termékre érzékeny detektor érzékeli. A detektorok jele modulálja a megjelenítő képernyő képpontjainak intenzitását. Ha a minta felületének emissziója változik, akkor ez a változás látszik a képernyőn, és így alakul ki a képernyőn pontról-pontra a minta felületének emisszióját jellemző kép. A próbatestek egy plusz előkészítési lépéseken estek át a pásztázó elektron mikroszkópos vizsgálatok előtt, hogy a mérés elvégezhető legyen. Az töltetlen minták esetében töretfelület elemzésére folyékony nitrogénben lehűtve készítettem a mintákat, amit a továbbiakban pásztázó elektronmikroszkópos módszerrel vizsgáltam. Az

üvegszállal töltött mintákban az üvegszálak degradációjának megismerése érdekében 600 °C-on hamvasztással készítettem elő. A folyamat 4 óra hőn tartást jelentett felfűtést követően. Így a pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken tisztán detektálhatók az üvegszálak helyzete és tördelődésének mértéke a reciklálást követően.

4.3.4.2. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia- (FT-IR)

A polimer alapanyagok és kompozit rendszerek szerkezeti jellemzésében az infravörös spektroszkópia kiemelt jelentőséggel bír, különösen mechanikai újrahasznosítás során, ahol a többszöri hő- és nyírási igénybevétel kémiai szerkezetváltozás nyomon követhetőek. A feldolgozás hatására bekövetkező lánchasadás, oxidáció vagy funkciócsoport-módosulás kimutatására a Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR) alkalmas, mivel közvetlen információt szolgáltat a polimer makromolekulák kémiai kötéseiről [87]. Az infravörös spektroszkópia alapja, hogy a többatomos molekulák rezgési energiaszintjei közötti átmenetek az infravörös tartományba esnek. Amennyiben a molekulát olyan frekvenciájú elektromágneses sugárzás éri, amely megfelel valamely kötés sajátrezgési frekvenciájának, az adott hullámszámnál abszorpció következik be, és a kötés rezgési állapota megváltozik. A spektrum így az abszorbancia és a hullámszám függvényében ábrázolható [88].

A Fourier-transzformációs technika lényege, hogy a teljes infravörös tartományból származó sugárzás egyidejűleg éri a mintát. A készülék optikai rendszere egy Michelson-interferométerből áll, amely egy fényosztót, egy álló és egy mozgó tükröt tartalmaz. A mozgó tükör helyzetének változtatásával interferogram keletkezik, amely az intenzitás és az útkülönbség függvényében tartalmazza a spektrális információt. Az interferogram matematikai feldolgozása Fourier-transzformációval valósul meg, melynek eredménye a hullámszám (cm^{-1}) szerinti abszorpciós spektrumkép. Az infravörös tartomány három fő részre osztható: távoli ($10\text{--}300\text{ cm}^{-1}$), közép ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) és közeli ($4000\text{--}14000\text{ cm}^{-1}$) infravörös tartományra. Polimer rendszerek vizsgálata során a közép-infravörös tartomány alkalmazása a legelterjedtebb, mivel ebben a régióban található a molekulák alaprezgései. A $1500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ tartomány a vegyértékrezgések régiója, ahol a jellegzetes funkciócsoportok (pl. karbonil-, metilén-csoportok) azonosíthatók, míg a $1500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ közötti úgynevezett „ujjlenyomat-tartomány” [89], [90]. A méréseket egy Bruker Tensor 27 típusú FT-IR spektrométeren történtek, amelyhez Gladi ATR gyémántkristályos ATR (Attenuated Total Reflectance) feltét került alkalmazásra. Az ATR technika előnye, hogy szilárd polimer minták előkészítés nélkül,

közvetlenül vizsgálhatók, így különösen alkalmas fröccsöntött és újrahasznosított próbatestek összehasonlító elemzésére. A spektrumokat abszorbancia módban rögzítettem $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ hullámszám-tartományban, 4 cm^{-1} spektrális felbontással végeztem. Egy spektrum 128 szkennelés átlagolásával került meghatározásra szobahőmérsékleten a vizsgálatok során. A detektálás deutérium-triglicin-szulfát (DTGS) detektorral történt, KBr nyalábosztó alkalmazásával, amely a közép-infravörös tartományban biztosít megfelelő optikai teljesítményt. Az adatgyűjtés és -feldolgozás OPUS szoftver segítségével történt. A vizsgálatok kiterjedtek a referencia PK, valamint a 15 és 30 tömeg% üvegszál-tartalmú kompozit rendszerek referencia mintáira, továbbá az egy- és ötciklusú mechanikai újrahasznosításon átesett (100% visszaforgatott anyagból készült) próbatestekre. Az FT-IR analízis célja a feldolgozási ciklusok során esetlegesen fellépő kémiai szerkezetváltozások azonosítása – különösen oxidációs folyamatok vagy karbonil-intenzitás változások kimutatása és összehasonlító értékelése volt.

4.3.5. Reológiai vizsgálat- Melt Flow-Index (MFI)

A műanyag-feldolgozó üzemek laboratóriumaiban az egyik leggyakoribb mérés az alapanyagok folyásindexe, közismertebb nevén az MFI meghatározása. Az MFI-t sokszor alkalmazzák a különböző tételek minőségének ellenőrzésére, de ezen kívül akár a termék várható tulajdonságaira is utalást ad [91]. Az alakadás elérése érdekében a hőre lágyuló műanyagok legtöbb esetében is az ömledékállapot létrehozása elengedhetetlen feltétel [92]. Ezen típusú feldolgozástechnológiára jellemző a nagyon nagy termelékenység és a kis mennyiségben előforduló gyártás során képződő hulladék. Abban az esetben ha a feldolgozás nagyon rugalmas állapotba történik, termoformázásról beszélünk. Szilárd állapotban történő feldolgozásnál már mechanikai megmunkálás technológiai csoportjába soroljuk.

A polimer ömledék viselkedése fontos tényező a feldolgozás során, amelyet a struktúrviszkózus modell jellemez. Az ömledék állapotú polimer folyásgörbéje a következőképpen képzelhető el az előbb említett modell által: A polimer ömledék extrém kis terhelés és extrém magas terhelés esetén newtoni folyadékként viselkedik, míg abban a tartományban, amelyben általában feldolgozzák egy hatványfüggvény írja le [93]. Az ismert folyásgörbe alapján felírható a polimer ömledék viszkozitásgörbéje is. A folyási mutatószám (Melt Flow-Index, MFI) a polimer ömledék folyóképességét jellemzi állandó hőmérséklet és nyírófeszültség mellett. A folyóképesség pedig szorosan összefügg a vizsgált polimer átlagos

molekulatömegével is, tehát az MFI a molekulatömeget is jellemzi- ebben a tanulmányban kifejezetten kihasználva ezen jellemzőt. A reciklás során bekövetkező degradációt molekulahossz módosulásról (tördelődés következtében) kaphatunk információt [94]. Minél nagyobb átlagos molekulatömegű a vizsgált polimer, annál nagyobb lesz a viszkozitása és így kisebb lesz a mért MFI érték- tehát a molekulatömeg csökkenésével a viszkozitás csökken, az MFI érték nő, ami a feldolgozás során további akadályokat gördíthet elénk [95]. A gyárak és a laboratóriumok számára a folyóképesség vizsgálatának a legegyszerűbb, legköltséghatékonyabb és időben is a legkedvezőbb módja az MFI mérése, ezért majdnem minden műanyag megmunkálással foglalkozó gyárban és laboratóriumban megtalálható, hiszen ezen mutatószám is befolyással bír a technológiai paraméterek beállításánál a nedvességtartalom és egyéb tényező mellett [96].

A folyási tulajdonságok alapvetően függenek :

- a molekulatömegetől,
- a polimer láncszerkezetétől, pl. lineáris (HDPE, PP, PS) vagy elágazó (LDPE),
- a feldolgozás hőmérsékletétől,
- a nyomás,
- az idő,
- degradáció (molekulalánc tördelődés),
- nyírási sebességtől.

A mérés során Melt-Flow Junior típusú mérőeszközön használt paraméterek a tanulmány során :

MFI mérés során alkalmazott paraméterek

Előfűtési idő	180 másodperc
vágási idő	10 másodperc
terhelés	2.16 kg
hőmérséklet	240 °C

5. Kísérleti rész I. -Alifás poliketon és kompozitának vizsgálatának eredményei

Jelen fejezet célja az alifás poliketon és üvegszállal erősített kompozitjainak referencia jellegű vizsgálata, amely megalapozza a Kísérleti rész II. kísérleti értékelését. A mechanikai, termo-mechanikai, kémiai, szerkezeti és reológiai vizsgálatok segítségével feltérképeztem az

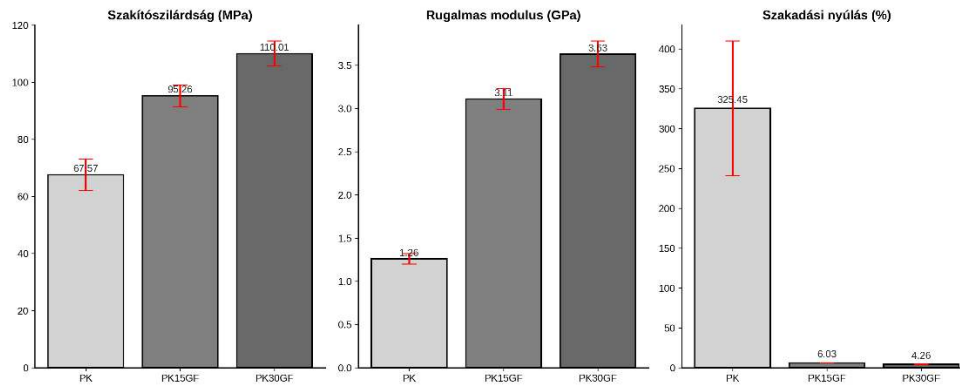
alapanyagok kiindulási állapotát, a makromolekuláris láncok, a kristályos fázis és a töltőanyag–mátrix kölcsönhatások szerepét a rendszer viselkedésében. A vizsgálatok lehetővé teszik a referencia anyagok szerkezeti és reológiai profiljának megismerését, amely alapvető a töltőanyagtartalom komplex hatásainak értelmezéséhez, a kísérleti adatok összehasonlításához és a későbbi újrafeldolgozási ciklusok során bekövetkező változások előre jelzéséhez. Ezáltal a fejezet nemcsak a kiindulási állapot rögzítését szolgálja, hanem a kompozitok teljes teljesítményének, stabilitásának és feldolgozhatóságának mélyebb megértését is biztosítja.

5.1. Mechanikai tulajdonságok vizsgálata

A mechanikai vizsgálatok eredményeinek elemzése lehetőséget biztosít az alifás poliketon és az üvegszállal erősített kompozit rendszerek válaszreakcióinak megismerésére mechanikai igénybevétel esetében. A szakító és az ütésállósági vizsgálatokból származó eredmények együttes értékelése révén feltárható a töltőanyag által biztosított terhelésátadás hatékonysága. Emellett a polimer mátrix és az erősítőfázis kölcsönhatás szerepe meghatározható a mechanikai tulajdonságokra. Az eredmények továbbá információt adnak a törési mechanizmusok változásáról, a repedésindítás és terjedés energetikai feltételeiről [97]. A meghatározott mechanikai referencia alapot teremt a későbbi újrafeldolgozási ciklusok során bekövetkező molekulatömeg változásokból és szerkezeti átrendeződésekből eredő tulajdonságok módosulásáról.

5.1.1. Szakítószilárdsági tesztek eredményei

Ebben a fejezetben követhetjük nyomon, hogyan változik a szakítószilárdság, a rugalmassági modulus és a szakadási nyúlás a töltőanyagtartalom alkalmazásával és növelésével egyaránt.



10. ábra Mechanika tulajdonságok töltetlen és töltött poliketon alapú kompozit-rendszerben

A mechanikai vizsgálatok eredményei egyértelműen igazolják, hogy az üvegszálás erősítés hatékonyan növeli az alifás poliketon alapú kompozitok teherbírását és merevségét egyaránt. Ezzel egyidejűleg jelentős mértékben módosítja a mátrix deformációs és törési viselkedését egyidejűleg. A töltetlen PK mátrix 67.57 MPa-os szakítószilárdsága, 1.26 GPa-os rugalmassági modulusa és 325.45%-os szakadási nyúlása alapján a poliketonra jellemző szívós, energiaelnyelő viselkedést állapíthatunk meg. Párosul mellé nagy alakváltozási kapacitás, amelyet a láncmozgékonyosság és a kristályos/amorf fázisok közötti kölcsönhatások határoznak meg.

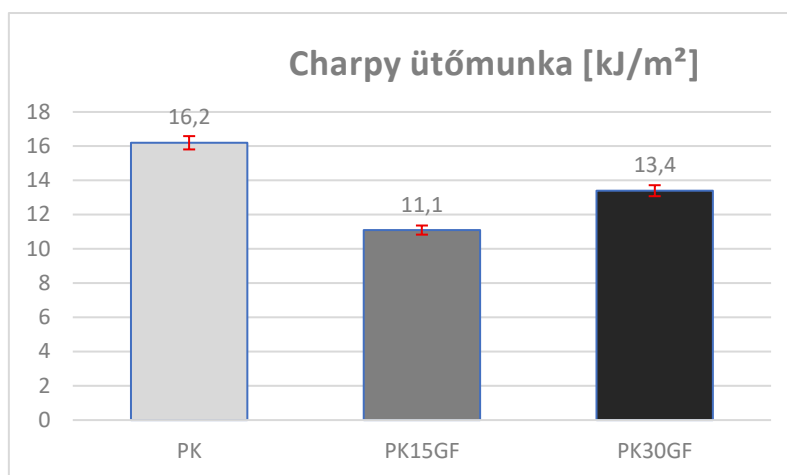
A 15 és 30 tömeg% üvegszál hozzáadása azonban jelentős mértékben módosítja a terhelési választ az alifás poliketon esetében. A 15% üvegszállal töltött minták esetében mért átlagos 95.26 MPa-os szakítószilárdság és 3.11 GPa-os modulus, valamint a PK30GF minták 110.01 MPa-os szakítószilárdság és 3.63 GPa-os modulus tapasztalható. Ez arra enged következtetni, hogy az üvegszálás erősítés hatékonyan tudja növelni a kompozitok teherbírását és merevségét. A mért eredmények alapján valószínűsíthető, hogy a 15 tömeg% körüli töltőanyag tartalom már megközelíti a perkolációs küszöböt. Mivel a kialakult hálózat a szálak között olyan struktúrát eredményez már ami, ugrásszerűen javítja a teherviselő és teherátadó hatékonyságot. Ez magyarázza, hogy a PK15GF mintákban tapasztalt tulajdonságjavulás nem lineáris, hanem enyhe lépcsővel következik be a töltetlen PK-hoz képest. A PK30GF esetében a további töltőanyag növelés már mérsékeltebb javulást eredményez, ami arra utal, hogy a rendszer a perkolációs tartomány felett stabilizálódik, és a mechanikai válaszokat elsősorban a szálorientáció, a lokális tömörödés és a mátrix és a szál közötti adhézió határozza meg. A szakadási nyúlás alakulása jól szemlélteti a merevség és szívósság egyezését. A töltetlen PK rendkívül magas alakváltozási tulajdonsága az üvegszálás mintákban drasztikusan lecsökken (PK15GF: 6.03%; PK30GF: 4.26%), ami a merev erősítőfázis jelenlétéből adódó deformáció

következményének tudható be. A törési folyamatot ekkor már nem a mátrix szívós deformációs mechanizmusai, hanem a szál és a mátrix határfelülete mentén kialakuló mikrorepedések, száلكihúzóds és száltörés indukálják [98]. A kis szórásértékek arra utalnak, hogy a kompozitok törési viselkedése jól reprodukálható, és a repedésterjedés energetikai feltételeit a szálhálózat stabilizáló hatása dominálja. A hibásávok összehasonlítása tovább erősíti ezt a hipotézist, hogy a töltetlen PK esetében a nagyobb variancia a deformációfüggő, lokálisan változó mikroszerkezeti folyamatoknál, addig az üvegszálás kompozitoknál a lényegesen kisebb szórás a merevebb, kevésbé alakváltozó szerkezetből és az üvegszálak által stabilizált repedésterjedési mechanizmusból adódik. Ez arra utal, hogy az üvegszálás rendszerek mechanikai válasza kevésbé érzékeny a szerkezeti inhomogenitásokra, és a szakadási folyamatot elsősorban a szálak teherátadási hatékonyságát prezentálja.

A fenti ábrán bemutatott értékek alapján megállapítható, hogy az üvegszálás erősítés jelentősen tudja javítja a poliketon alapú rendszerek teherbírását és merevségét. Miközben a törési mechanizmus a mátrix vezérelt, szívós deformációs viselkedésből egyre inkább egy száolvezérelt, mondhatni rugalmas törési mód felé tolódik el. A perkolációs jelenség figyelembevételre fontos, hogy a szerkezet és a tulajdonság közötti összefüggést feltárjuk. Mivel jól magyarázza a 15 tömeg% körüli töltöttség esetén tapasztalt ugrásszerű növekedést. A meghatározott mechanikai referenciaállapot kiváló alapot biztosít a későbbi újrafeldolgozási ciklusok során bekövetkező molekulatömeg-módosulás, kristályosságváltozás és mikroszerkezeti átrendeződések hatásainak kvantitatív értékeléséhez.

5.1.2. Charpy ütőmunka eredményei

Ebben a fejezetben a vizsgált alifás poliketon alapú rendszerek ütésállóságának értékelése kerül bemutatásra a Charpy-féle ütővizsgálat eredményeinek felhasználásával. A vizsgálatok célja annak feltárása, hogy az üvegszálás erősítés milyen módon befolyásolja a repedésindítási és repedésterjedési mechanizmusokat, valamint az anyag energiaelnyelő képességét.



11. ábra A PK, PK15GF és PK30GF minták Charpy-féle ütőmunkája 23 °C-on. Az értékek bemetszett próbatesteken, az ISO 179 szabvány szerint

A 11. ábra A PK, PK15GF és PK30GF minták Charpy-féle ütőmunkája 23 °C-on. Az értékek bemetszett próbatesteken, az ISO 179 szabvány szerinti értékeit prezentálja 5-5 minta átlagai alapján. Az által bemutatott ütővizsgálati eredmények alapján jól látható, hogy az üvegszáltartalom növelése nem lineáris hatást gyakorol a PK alapanyag ütőállóságára. A töltetlen PK minta magas ütőmunka értéke a mátrixanyag jelentős alakváltozási képességének és duktilis törési viselkedésének jele. Ütés hatására az energia jelentős része plasztikus deformáció révén nyelődik el, ami magas Charpy értékek detektálásánál tapasztalható.

A 15 tömeg% üvegszállal erősített minta (PK15GF) esetében az ütőmunka jelentős csökkenése tapasztalható. Ennek háttérében az üvegszálak merevítő hatása van, amely a mátrix deformációs képességének csökkenéséhez vezet egyúttal. Ebben az esetben ugyanis a töltőanyag jelenléte korlátozza a mátrixláncok mozgását. Így a becsapódás során kevesebb energia képes plasztikus alakváltozás formájában elnyelődni. Tehát a törési viselkedés sokkal ridegebbé válik, és az anyag ütőállósága csökken.

A 30 tömeg% üvegszál-tartalmú minta (PK30GF) esetében azonban az ütőmunka ismét növekedést mutat a PK15GF mintához képest, viszont továbbra is elmarad a töltetlen PK értékétől. Ez a részleges visszafejlés arra utal, hogy magasabb száltartalom esetén az ütési viselkedést már nem kizárólag a mátrix ridegése határozza meg. A nagyobb üvegszál-koncentráció következtében megnő a szál és a mátrix határfelület szerepe, valamint a szálak által biztosított repedésterjedést gátló mechanizmusok jelentősége. Ütés során a repedés kialakulása és terjedése közben a rövid üvegszálak képesek részben átadni és elosztani a terhelést. Emellett a nagyobb merevség növeli a repedésindításhoz szükséges energiát is. Ezek

a hatások együttesen magyarázzák, hogy a PK30GF minta ütőmunka értéke meghaladja a PK15GF mintáét, annak ellenére, hogy az anyag összességében ridegebb szerkezetű.

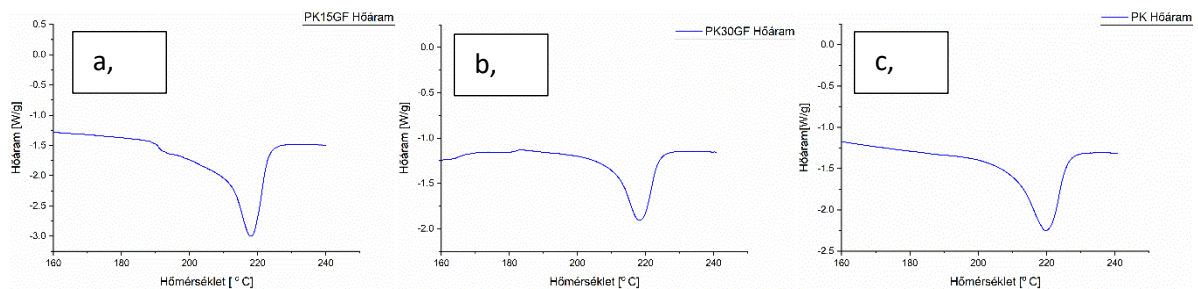
Fontos hangsúlyozni, hogy a vizsgált trend tipikusnak tekinthető rövid üvegszállal erősített termoplasztok esetében, ahol az alacsony közepes száltartományban a ridegedés dominál, míg magasabb száltartalomnál a repedésmechanikai hatások részben kompenzálhatják az ütésállóság csökkenését. A Charpy-féle ütővizsgálatok eredményei ezért jól összhangban vannak a szakítóvizsgálatok során tapasztalt növekvő merevséggel és csökkenő alakváltozási képességgel, és megerősítik, hogy az üvegszál-erősítés komplex, több tényező által meghatározott módon befolyásolja a mechanikai viselkedést.

5.2. Termo-mechanikai tulajdonságok vizsgálata

Az előző fejezetben bemutatott mechanikai vizsgálatok által tapasztalt eredmények kiegészítése céljából a PK alapanyag és az üvegszállal erősített kompozit rendszerek termo-mechanikai viselkedését is elemeztem. Ezen csoportba sorolható analitikai módszerek lehetővé teszik a hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező szerkezeti átalakulások vizsgálatát. Ezen módszerek segítségével kapott eredmények közvetlen kapcsolatban állnak az anyag mechanikai tulajdonságaival.

5.2.1. Differenciális Pásztázó Kalorimetria

Ebben a fejezetben kerül bemutatásra a töltetlen alifás poliketon és az üvegszálás kompozitrendszerek DSC vizsgálat során nyert mérési eredményei. A vizsgálat során kapott DSC termogrammok és a belőlük számított kristályosság változás összehasonlító elemzése kerül bemutatásra. Mely feltárja a kristályos szerkezet és a kialakult olvadási viselkedés közötti összefüggéseket.



12. ábra DSC termogrammok - a, alifás poliketon, b, 15% üvegszállal erősített alifás poliketon, c, 30% üvegszállal erősített alifás poliketon esetében.

1. táblázat DSC során mért kristályosság változás alifás poliketon és 15% valamint 30% üvegszálerősítéssel.

Anyag típusa	Kezdeti olvadási hőmérséklet (°C)	Olvadási csúcshőmérséklet (°C)	Végző olvadási hőmérséklet (°C)	Olvadáshő ΔH_m (J/g)	Kristályosság X_c (%)
Poliketon	205.97	219.74	226.01	67.04	33.52
Poliketon 15% üvegszállal	206.04	216.26	221.69	56.95	33.50
Poliketon 30% üvegszállal	205.41	216.99	222.93	54.17	38.69

A három referenciaanyag, a töltetlen poliketon, valamint a 15 és 30 tömeg% üvegszállal erősített kompozitok DSC termogrammainak összehasonlítása egyértelműen bizonyítja, hogy a töltőanyagtartalom befolyásolja a poliketon kristályos szerkezetét és olvadási viselkedését. A töltetlen poliketon mintán mért 219.74 °C-os olvadási csúcshőmérséklet, valamint, a 67.04 J/g olvadáshő, homogén lamelláris kristályszerkezetnek a jele. A csúcs éles, szimmetrikus alakja alapján megállapítható, hogy a kristályméret-eloszlás viszonylag szűk, a lamellák rendezettek.

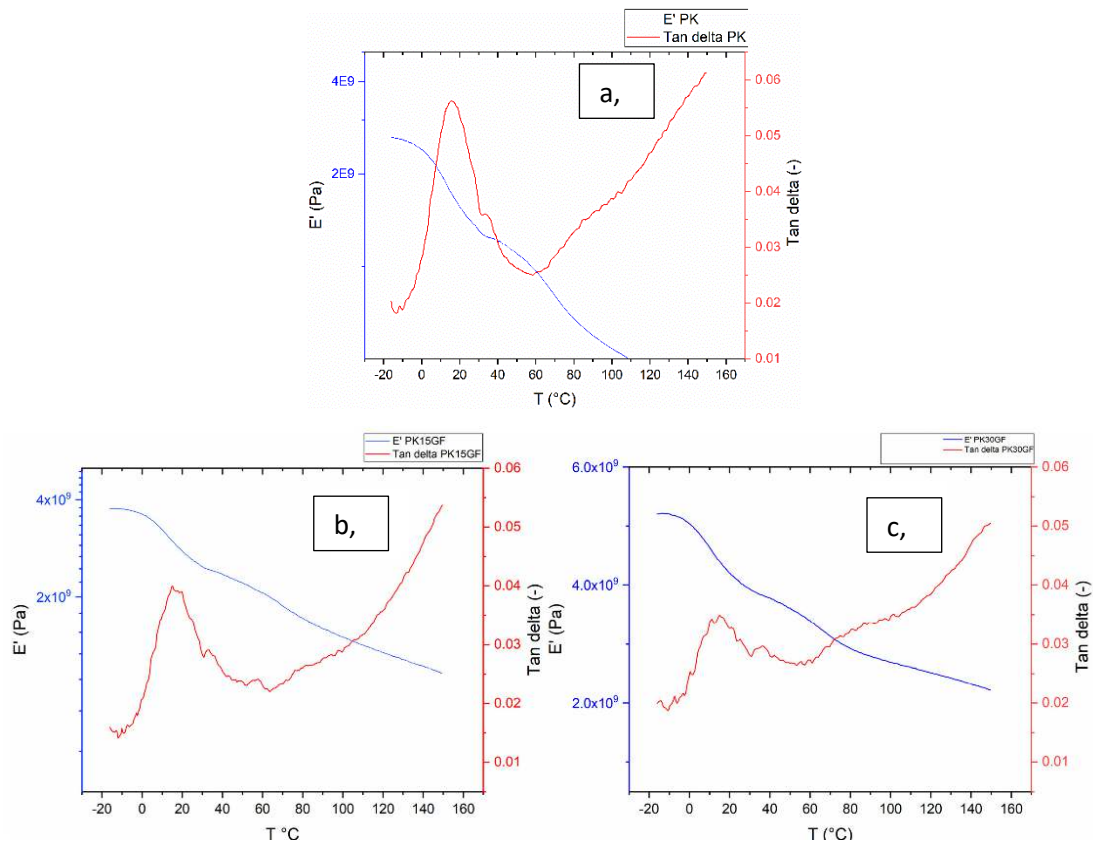
A 15% üvegszáltartalom hozzáadásával a olvadási csúcs 216.26 °C-on detektálható, amelyhez 56.95 J/g olvadáshő tartozik. Mivel a csúcs enyhe csökkenése látható és az olvadáshő mérséklődik- így valószínű, hogy az üvegszálak részben gátolják a nagyobb lamellák kialakulását.

A poliketon 30% üvegszállal mintán mért 216.99 °C-os olvadási csúcshőmérséklet és 54.17 J/g olvadáshő ugyanakkor már stabilabb kristályos szerkezetet jelent. A mért adatok alapján megállapítható, hogy az olvadáshő tovább csökkent. Ez arra enged következtetni, hogy a magasabb töltőanyag tartalom elősegíti a heterogén nukleáció általi vastagabb lamellák létrejöttét[99]. A kristályos szerkezet különbségei szempontjából fontos, hogy a 15% üvegszállal erősített poliketon még a perkolációs küszöb alatt helyezkedik el. Tehát az üvegszálak nem tudnak egy folytonos, egymással érintkező hálózatot létrehozni. Ilyen esetben a kristályosodás kevésbé irányított, valamint a kialakuló kristályok stabilitása is sokkal alacsonyabb. Ezzel szemben a 30% üvegszállal erősített poliketon már a perkolációs küszöb közelében vagy felette található. Ilyenkor az üvegszálak részben folytonos szerkezetet tudnak már alkotni. Ez a hálózat

képes stabilizálni a kristályos fázist. Mellette fontos, hogy irányítottabb kristályosodást is biztosít. Ezek a szerkezeti sajátosságok meghatározzák, hogy a különböző anyagok milyen kiindulási állapotból indulnak tovább, amikor később hő és/ vagy mechanikai igénybevétel éri őket. A kristályos szerkezet stabilitása, a lamellák fejlettsége és az üvegszálak hálózatosodási foka mind olyan tényezők, amelyek később eltérő viselkedést meghatározzák. Valamint eltérő degradációs mechanizmusokhoz vezethetnek. A jelen fejezet tehát fontos alapot teremt annak megértéséhez, hogy a későbbi feldolgozási ciklusok során miért viselkedhet miért tapasztalható.

5.2.2. Dinamikus Mechanikai Analízis (DMA)

A dinamikus mechanikai analízis a poliketon alapú referenciaanyagok – a töltetlen poliketon, valamint a 15 és 30 tömeg% üvegszállal erősített kompozitok -viszkoelasztikus tulajdonságainak feltárására szolgált. A vizsgálat különösen fontos, mivel a tárolási modulus (E'), a csillapítás ($\tan\delta$) és az üveges átmeneti hőmérséklet (T_g) olyan alapvető szerkezeti jellemzőket tükröznek, amelyek meghatározzák a polimerláncok mozgékonyágát, a mátrix–szál kölcsönhatást és a kompozit hő-mechanikai stabilitását. Ezek az adatok a későbbi reciklási ciklusok hatásainak értelmezéséhez szükséges kiindulási állapotot adják.



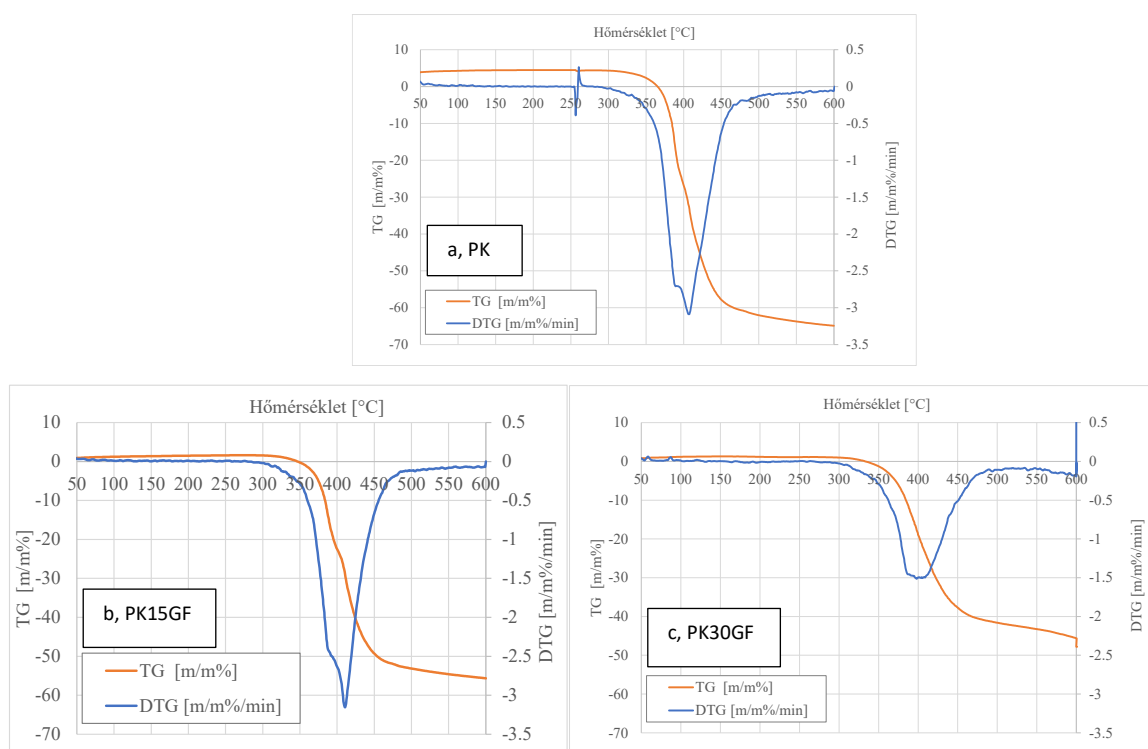
13. ábra DMA mérések eredményei a töltetlen és töltött poliketon alapú kompozit rendszereknek a- töltetlen PK, b- PK15GF 15% üvegszál tartalommal erősített poliketon, c- PK30GF poliketon 30% üvegszállal erősítve.

A töltetlen poliketon E' - T görbéje a termoplasztikus műanyagokra jellemző viselkedést mutatja. Az üveges tartományban magas modulusértékek figyelhetők meg, amelyek az üveges átmenet közelében meredeken csökkennek, majd a nagyrugalmas tartományban alacsonyabb, de még mérhető merevséget tapasztalhatunk. A tan δ görbe jól definiálható, magas intenzitású csúcsot mutat, amelyhez a $T_g = 16$ °C értéken jelenik meg. Ez a viselkedés a poliketon amorf szegmenseinek nagyobb mozgékonyására és a belső súrlódás jelentős mértékére utal. A tan δ görbén megjelenő kisebb „puklik” másodlagos relaxációs folyamatokra engednek következtetni (β - és γ -relaxációk), amelyek a lokális láncmobilitásból, oldallánc-mozgásokból vagy a kristályos–amorf határfelületek mikrodinamikájából is erednek. Ezek a jelenségek a töltetlen mátrix heterogénebb, kevésbé korlátozott szerkezete miatt látható. A 15 tömeg% üvegszállal erősített poliketon esetében a tárolási modulus teljes hőmérséklet-tartományban magasabb, mint a töltetlen mátrixé, ami az üvegszálak teherátadó és merevítő hatásának közvetlen következménye. A tan δ csúcs kissé alacsonyabb és enyhén eltolódik, a $T_g = 15.1$ °C értékre esik. Ez arra utal, hogy az üvegszálak részben korlátozzák az amorf láncszegmensek mozgását, így a relaxációs folyamatok kevésbé intenzívek. A tan δ görbe kisebb mellékcsúcsai

(másodlagos relaxációk) már kevésbé kifejezettek, ami a mátrix mozgékonyosságának csökkenésére és a szerkezet homogenizálódása miatt látható. A szálak jelenléte tehát nemcsak a merevséget növeli, hanem a lokális szegmensmozgásokat is gátolja. A 30 tömeg% üvegszállal erősített poliketon mutatja a legnagyobb mértékű merevségnövekedést. A tárolási modulus mind az üveges tartományban, mind az üveges átmenet felett jelentősen magasabb, mint a töltetlen vagy a 15% üvegszál minták esetében. A $\tan\delta$ csúcs alacsonyabb és élesebb, a $T_g = 15.15$ °C értékkel gyakorlatilag változatlan marad. Ez a viselkedés erősen korlátozott szegmensmozgásra utal, amely összhangban van azzal, hogy a 30% üvegszál már a perkolációs küszöb közelében vagy felette helyezkedik el. Ilyenkor a szálak részben folytonos hálózatot alkotnak, amely hatékonyan képes stabilizálni a mátrixot. Mellette csökkenti a belső súrlódást és minimalizálja a relaxációs folyamatok mértékét. A $\tan\delta$ görbe sima, mellékcúcsok nincsenek. Elmondható, hogy a lokális relaxációk jelentős része elnyomódik a szálhálózat miatt. Mivel a DSC vizsgálatok alapján a 30% üvegszál minta magasabb kristályossági fokkal rendelkezik, mint a töltetlen vagy a 15% üvegszál minta. Így ebben az esetben a kristályos fázis nagyobb aránya tovább tudja növelni a rendszer merevségét, és csökkenti tudja az amorf régiók mozgékonyosságát. Ez vissza köszön a DMA eredményekben, ahol magasabb E' értékek, alacsonyabb $\tan\delta$ és stabil T_g látható. A 15% üvegszál minta kristályosság még nem emelkedik olyan mértékben, mint a 30% üvegszál esetben. Viszont a szálak már képesek növelni a modulus értékét és csökkentik a csillapítást. A statikus mechanikai vizsgálatokban mért modulus- és szilárdságnövekedés korrelál a DMA eredményekkel. A töltetlen poliketon nagyobb csillapítása és alacsonyabb dinamikus modulus értékei magyarázzák a kisebb statikus merevséget és a nagyobb alakváltozási képességet melyeket a szakítószilárdsági vizsgálatoknál figyelhetünk meg. Ezzel szemben a 30% üvegszál minta magas E' -alacsony $\tan\delta$ kombinációja a nagy merevség alacsony alakváltozással áll összhangban. A T_g , a tárolási modulus és a csillapítás viselkedése alapvető információt ad arról, hogyan fog reagálni a polimer a későbbi feldolgozási ciklusok során. A reciklálás során a lánchossz módosulhat, a kristályossággal egyaránt, a mátrix és a szál közötti adhézió változhat, és a szegmensmozgás lehetősége nőhet vagy csökkenhet. Ezek a változások csak akkor értelmezhetők helyesen, ha a referenciaanyagok viskoelasztikus viselkedése feltárt. A referencia DMA adatok tehát elengedhetetlenek ahhoz, hogy a reciklálási ciklusok hatását helyesen értelmezzük: ha a reciklálás után a T_g csökken, a $\tan\delta$ nő és az E' csökken, az degradációra utal; ha viszont a T_g nő vagy stabil marad, a $\tan\delta$ nem nő, és az E' stabil, akkor a rendszer inkább strukturálisan stabilizálódik, nem pedig szétesik.

5.2.3. Derivatográfias (TG–DTG–DTA) vizsgálatok eredményei

A derivatográfias vizsgálatok célja a töltetlen poliketon (PK), valamint a 15 és 30 tömeg% üvegszállal erősített kompozitok (PK15GF és PK30GF) – hőbomlási viselkedésének feltárása volt. Ez lehetővé teszi a degradációs mechanizmusok megismerését. A TG-görbék által a tömegvesztés hőmérsékletfüggését. Míg a DTG-görbék segítségével a tömegvesztés sebességéről kapunk információt. Ezáltal a bomlási folyamatok kinetikáját, a bomlási maximumot és a maradéktartalmat is megismerjük [100], [101]. Mivel a hőbomlási tartományok és a bomlási sebesség mértéke közvetlenül utal a mátrix stabilitására, a töltőanyag hatására és a kompozit szerkezetének termikus stabilitására.



14. ábra Derivatográfias vizsgálatok eredményei a, - a töltetlen alifás poliketon PK, b, -15% üvegszállal töltött alifás poliketon PK15GF és a c, - 30% üvegszállal töltött alifás poliketon PK30GF esetében

A töltetlen poliketon (a, PK) TG görbéje egyetlen tömegvesztési lépcsőt mutat. A tömegvesztés meredek szakasza 380–430 °C között látható, amelyhez a DTG-görbén egy éles, nagy intenzitású bomlási csúcs tartozik ($T_{\max} = 410$ °C). A bomlás kezdetét jelző $T_s = 370$ °C, míg $T_{10} = 385$ °C, a tömeg felének elvesztése pedig $T_{50} = 410$ –415 °C körüli hőmérséklettartományban detektálhatjuk. A töltetlen poliketon maradéktartalma gyakorlatilag nulla, vagyis a minta teljesen elbomlik, és szeretlen komponenst nem tartalmaz. A DTG görbe

sima lefutása és a mellékcsúcsok hiánya miatt megállapítható, hogy egy homogén de domináns lépésből álló bomlási mechanizmus szerint történik a folyamat.

A 15 tömeg% üvegszállal erősített poliketon (b,-PK15GF) hőbomlási viselkedése hasonló fő bomlási tartományt mutat, mint a referencia töltetlen mintán detektált. Ennek ellenére megfigyelhető, hogy a tömegvesztés meredeksége csökkent, és a DTG-csúcs intenzitásának mérséklődése is bekövetkezett. A bomlás kezdetét jelző $T_s = 372\text{--}375\text{ °C}$, $T_{10} = 388\text{--}390\text{ °C}$, míg a tömeg felének elvesztése $T_{50} = 415\text{--}420\text{ °C}$ körül következik be. A DTG-görbén megjelenő bomlási maximum $T_{max} = 410\text{--}412\text{ °C}$. Így már látható, hogy enyhén magasabb hőmérséklet felé tolódik a töltetlen mátrixhoz képest. Egyértelmű, hogy stabilabb termikusan tehát az üvegszállal a szerkezet. A maradéktartalom a vizsgálat végén megközelítőleg 15%-ot mértem. Ez megfelel az üvegszál töltőanyag mennyiségének. A DTG-görbén megfigyelhető kisebb vállak is. Ez a mátrix lokális bomlási folyamataira, illetve a kristályos és amorf fázisok eltérő hőbomlási viselkedése miatt tapasztalható. A stabilitás növekedése az üvegszálak jelenlétével magyarázható, amelyek nem csak korlátozzák a polimerláncok mobilitását, hanem képes elősegíteni a hő elvezetését a rendszerből.

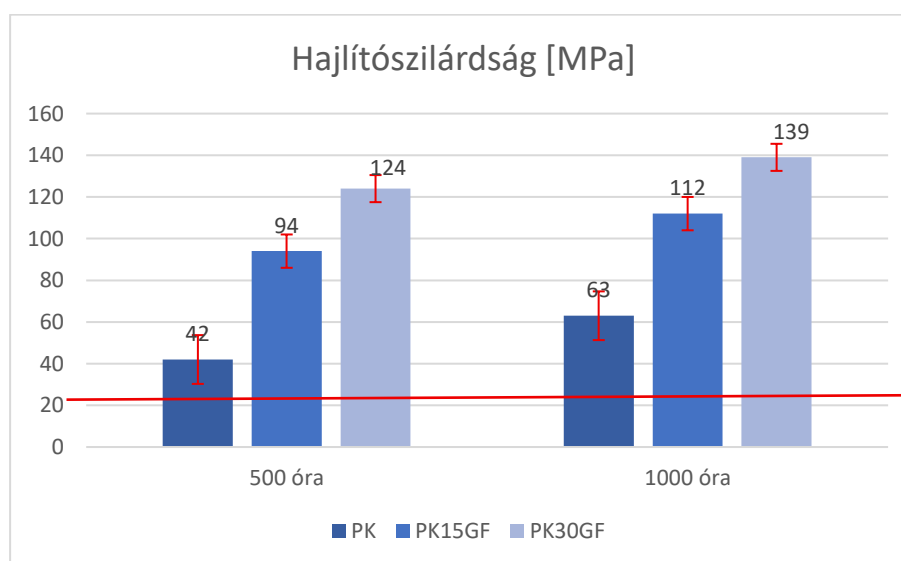
A 30 tömeg% üvegszállal erősített poliketon (c,-PK30GF) esetében a TG-görbe tovább laposodik. A tömegvesztés sebessége pedig jelentősen lecsökken. A bomlás kezdetét jelző $T_s = 370\text{--}373\text{ °C}$, $T_{10} = 385\text{--}388\text{ °C}$, míg a tömeg felének elvesztése $T_{50} = 420\text{--}425\text{ °C}$ közötti hőmérséklettartományban látható. A DTG-csúcs intenzitása jelentősen kisebb, mint a töltetlen vagy a 15% üvegszálás minták esetében,. A bomlási maximum pedig $T_{max} = 405\text{--}408\text{ °C}$ értékre esik. Bár a T_{max} értéke nem mutat egyértelmű növekvő tendenciát, a T_{50} növekedése és a bomlási sebesség csökkenése alapján a kompozit hőstabilitása tovább javul. A maradéktartalom körülbelül 30%, amely megfelel az üvegszál töltőanyag mennyiségének. A DTG-görbe sima lefutása arra utal, hogy a bomlás továbbra is egy mechanizmus mentén zajlik, miközben a szálhálózat homogén módon befolyásolja a folyamatot.

A töltőanyagtartalom növelésével tehát csökkenteni tudjuk a bomlási sebességet és javítani a kompozitok hőstabilitását.[102] A derivatográfias vizsgálatok így megerősítik, hogy az üvegszálás erősítés nemcsak mechanikai, hanem termikus szempontból is stabilizálja a poliketon mátrixot.

5.3. Kémiai-hidrolízis rezisztencia VW TL 52682 szerinti vizsgálat

A vizsgált poliketon alapanyag és az üvegszállal erősített kompozitok kémiai ellenállóságának jellemzésére ipari környezetben alkalmazott szabványos vizsgálatokat végeztem. A mérések célja az volt, hogy az anyagok különböző, járműiparban releváns kémiai közegekkel szemben milyen mértékű ellenállást képes elviselni.

Ebben az esetben az anyag hosszú távú mechanikai viselkedésének megismerése céljából egy felgyorsított termikus és kémiai öregítési eljárást alkalmaztam. A kísérlet a VW TL 52682 validációs standard alapján történt. A vizsgálatok során a próbatesteket 135 °C hőmérsékleten, G12evo/víz 50/50 térfogatarányú hűtőfolyadék közegben tároltam. Összesen 1000 órás kezelési időtartamig. Fontos megjegyezni, hogy ezek a paraméterek a valós üzemi környezetnél kedvezőtlenebb. Az értékelés során a hajlítószilárdság figyelembevétele volt a fontos a diagrammokon 5-5 minta átlagértékéit láthatjuk. Az előírásai szerint akkor tekinthető megfelelőnek a vizsgált anyag ha az öregítés után mért hajlítószilárdság eléri vagy meghaladja a 25 MPa értéket. Ez alatti érték esetében nem alkalmazható az alapanyag.



15. ábra VW TL 52682 szerinti vizsgálat eredményei a töltetlen alifás poliketon, a 15% üvegszállal töltött és a 30% üvegszállal töltött kompozit esetében.

A töltetlen alifás poliketon, valamint a 15 és 30 tömeg% üvegszállal erősített kompozitok hajlítószilárdságának alakulását mutatja az öregítési idő függvényében. A töltetlen PK esetében a hajlítószilárdság 500 óra után 42 MPa, míg 1000 óra elteltével 63 MPa értéket mutat. A szabvány által előírt 25MPa hajlítószilárdság értéket minden minta teljesítette. Ez a

viselkedés összhangban van a korábbi szakító- és DMA-vizsgálatokkal, amelyek a töltetlen PK alacsonyabb merevségét és nagyobb láncmobilitását igazolták.

A 15 tömeg% üvegszállal erősített poliketon esetében a hajlítószilárdság lényegesen magasabb értékeket mutat. Az 500 órás öregítést követően mért 94 MPa, illetve az 1000 óra után kapott 112 MPa értékek nemcsak jelentősen meghaladják a szabványkövetelményt, hanem egyértelműen jelzik az üvegszál-erősítés stabilizáló hatását a hidrolitikus és termikus igénybevétellel szemben. Ez a megfigyelés jól illeszkedik a DMA-eredményekhez, ahol a PK15GF minták stabilabb tárolási modulus-értékeket mutattak.

A 30 tömeg% üvegszállal erősített poliketon mutatja a legkedvezőbb viselkedést a vizsgált anyagok közül. A hajlítószilárdság 500 óra után 124 MPa, míg 1000 óra elteltével 139 MPa értéket ér el. Ezek az értékek nemcsak jelentősen meghaladják a VW TL 52682 által előírt határértéket, hanem a hosszabb expozíciós idő ellenére is stabil, sőt növekvő mechanikai teljesítményt jeleznek. Egyértelmű, hogy az üvegszáltartalom hatékonyan képes tehermentesíteni a kompozitot. Valószínű, hogy a hidrolízis során a kémiai kötések terhelése mérséklődik. A megfigyelés összhangban van a korábbi FT-IR vizsgálatokkal is. Ugyanis nem detektálható jelentős kémiai degradációt. A DSC eredmények pedig egy stabilabb kristályos szerkezetet mutattak.

A fent bemutatott diagrammok alapján megállapítható, hogy a VW TL 52682 szerinti hidrolízis rezisztencia vizsgálatok alapján mindhárom vizsgált anyag megfelel az autóiipari alkalmazásokkal szemben támasztott követelményeknek. Az üvegszál jelenléte pedig döntő szerepet játszik a hosszú távú mechanikai stabilitásban. A 30 tömeg% üvegszállal erősített poliketon ebben a vizsgálati módszerben is kiemelkedő teljesítményt eredményezett. A korábbi eredményekkel együttesen egyértelműen jelzi, hogy ez az anyagösszetétel a legalkalmasabb a tartósan magas hőmérsékletnek és kémiai terhelésnek kitett autóiipari alkalmazásokhoz.

5.4. Anyagszerkezeti és kémiai vizsgálatok

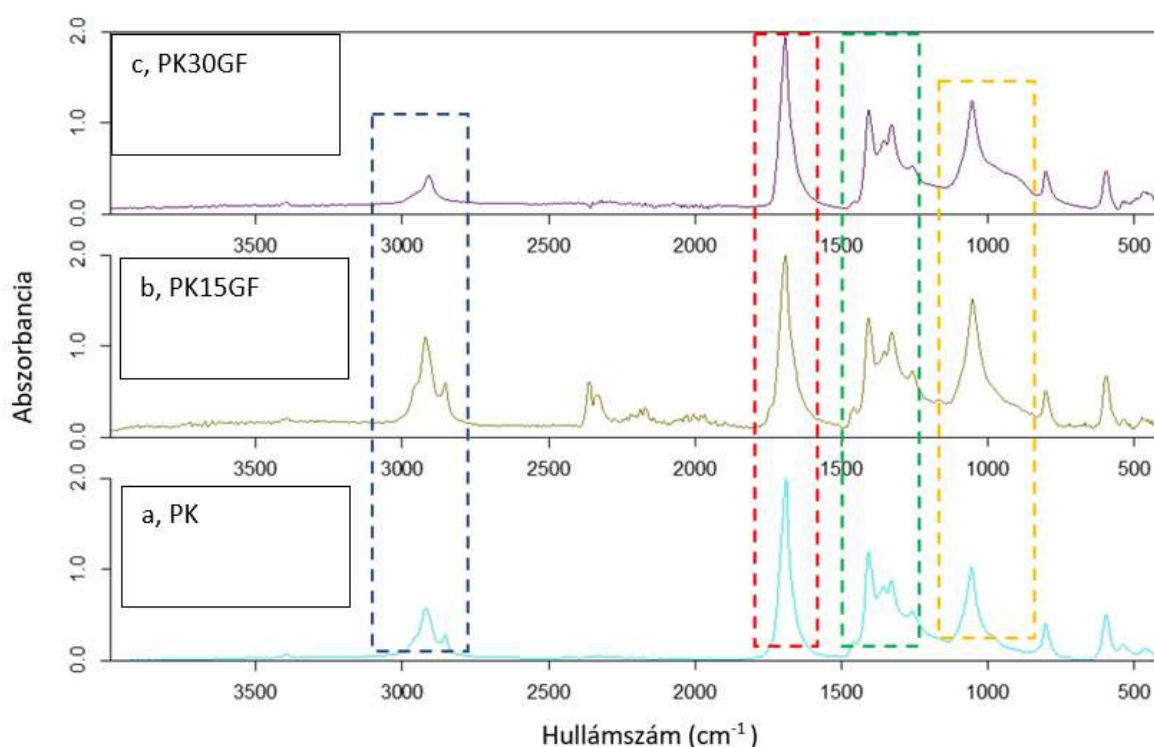
A polimer alapú kompozit rendszerek viselkedésének megértéséhez elengedhetetlen az a kémiai struktúra elemzése. A makroszkopikus tulajdonságok a molekuláris szintű szerkezetből adódnak. A vizsgálatok középpontjában a kémiai szerkezeten kívül az üvegszál erősítés szerepe is kiemelt feladat volt. Mely során arra kerestem választ, milyen mértékben befolyásolja a mátrix kémiai szerkezetét, illetve hogy a feldolgozási és reciklási folyamatok során

bekövetkeznek-e olyan molekuláris szintű módosulások, amelyek hatással lehetnek az anyag későbbi alkalmazhatóságára.

A fejezetben bemutatott analitikai módszerek, elsősorban az FT-IR spektroszkópia. Ezzel az analitikai módszerrel lehetőség nyílik a funkciós csoportok azonosítására a kémiai kötések nyomon követését,. Valamint az esetleges degradációs folyamatok feltérképezésére[103]. Az felvett spektrumképek referenciaként szerepelnek majd a későbbi fejezetekben tárgyalt reciklási hatások értelmezéséhez.

5.4.1. Kémiai struktúra- FT-IR vizsgálat

A kutatási fázis I. célja annak feltárása volt, hogy a poliketon alapú referenciaanyagok, a töltetlen PK, valamint a 15 és 30 tömeg% üvegszállal erősített kompozitok milyen molekuláris szerkezeti jellemzőkkel rendelkeznek, és hogy az üvegszálal erősítés okoz-e bármilyen kémiai változást a mátrixban. A FT-IR spektrumok a három referenciaanyag összehasonlítását teszik lehetővé, és egyértelműen meghatározzák azt a kémiai kiindulóállapotot, amelyhez a későbbi reciklási ciklusok során bekövetkező változások viszonyíthatók.



16. ábra FT-IR spektrumok a: a,- töltetlen alifás poliketon PK, b,- 15% üvegszállal töltött alifás poliketon PK15GF és c,- a 30% üvegszállal erősített alifás poliketon PK30GF esetében.

A spektrumok lefutása mindhárom mintánál rendkívül hasonlóan detektálhatók a 16. ábra alapján, ami arra utal, hogy az üvegszálás erősítés nem hoz létre új funkciós csoportokat, és a mátrix–szál kölcsönhatás fizikai jellegű, nem pedig kémiai. A fő abszorpciós sávok az alifás poliketonra jellemző kötéseket jeleníti meg, és a csúcsok pozíciója, alakja valamint intenzitása alapján a polimerláncok kémiai szerkezete teljes mértékben stabil.

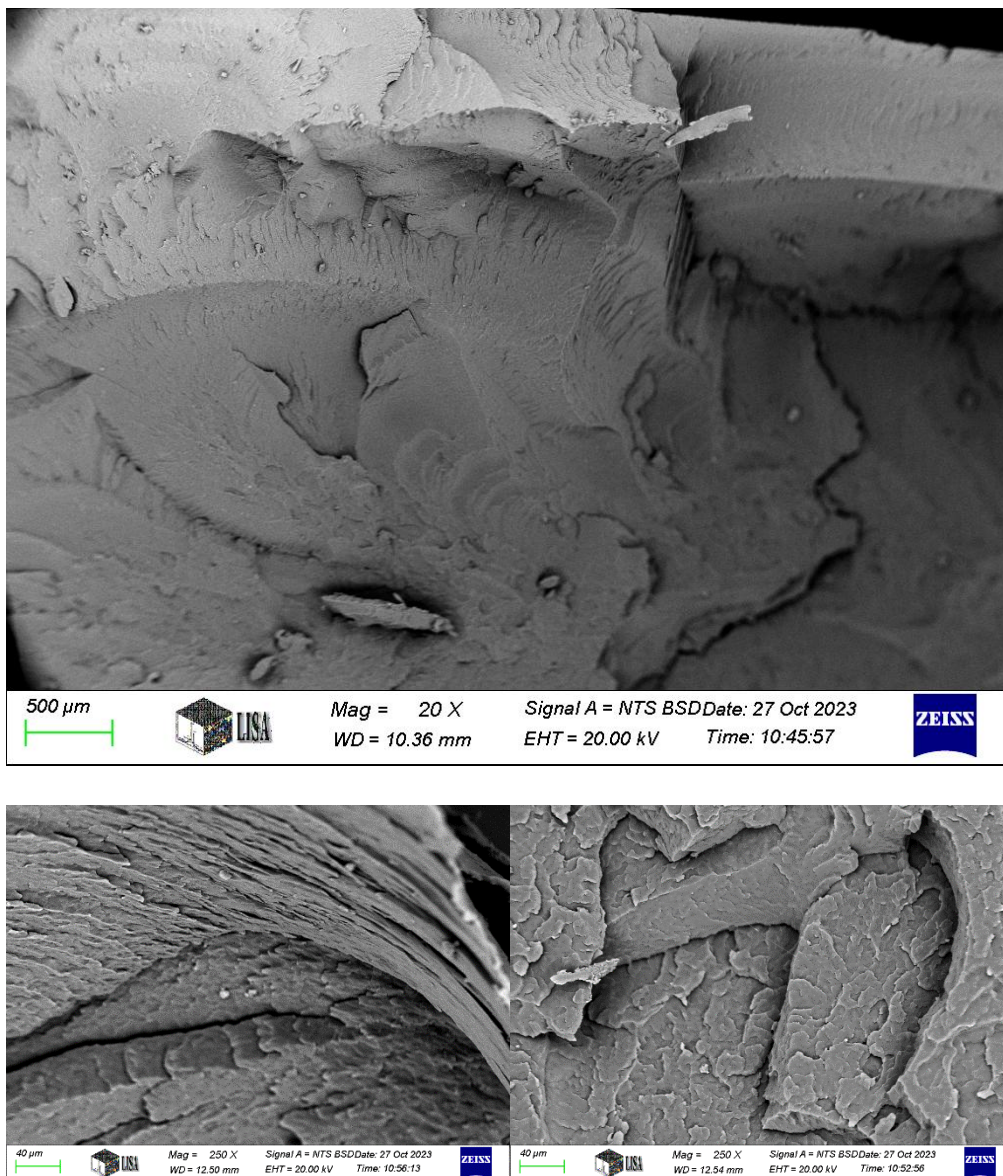
A késsel jelzett régió- 3000–2800 cm^{-1} tartományban megjelenő intenzív sávok a C–H vegyértékrezgésekhez köthetőek. A szimmetrikus és aszimmetrikus nyúlási módusok jól elkülöníthetők, és mindhárom mintánál hasonló intenzitással jelennek meg. A PK15GF és PK30GF minták esetében megfigyelhető enyhe intenzitáscsökkenés nem kémiai eredetű, hanem az üvegszálak miatt csökkenő effektív mátrix-térfogat következménye.

A poliketonra jellemző karbonil (C=O) vegyértékrezgés, melyet a pirossal jelzett régióban detektálható, a 1725–1660 cm^{-1} tartományban a spektrum legintenzívebb sávját adja [104]. A csúcs pozíciója és intenzitása mindhárom referenciaanyag esetében gyakorlatilag azonos, ami azt jelzi, hogy a poliketon mátrix nem szenvedett oxidációt, nem alakultak ki új funkciós csoportok, és nem történt lánchasadás. Ez akár a nem megfelelő fröccsöntési eljárás során is kialakulhat a helytelen paraméterek használatával is megtörténhet [105]. A karbonilsáv stabilitása különösen fontos, mivel ez a kötés a poliketon szerkezetének egyik legérzékenyebb indikátora. A zölddel jelölt 1470–1370 cm^{-1} tartományban található a CH_3 és CH_2 deformációs rezgések, amelyek a poliketon alifás gerincének jelenlétét igazolják, itt található a polipropilén jelenlétéből származó esernyőrezgések is [106] [107]. A sávok intenzitása és alakja mindhárom mintánál hasonló, és nem utalnak kémiai módosulásra. A PK15GF mintánál megfigyelhető enyhe intenzitásváltozás szintén fizikai eredetű, a mátrix–szál arány változásából adódik, nem pedig új kötéstípus megjelenéséből. A sárgával jelölt hullámszám tartomány az ujjlenyomat tartomány (1000–600 cm^{-1}) a poliketon szerkezetének legkarakterisztikusabb része. A három referenciaanyag spektrumában ebben a tartományban azonos csúcsok, azonos pozíciók és azonos csúcsalakok figyelhetők meg. Ez a legmeggyőzőbb bizonyíték arra, hogy az üvegszálás erősítés nem módosítja a poliketon kémiai szerkezetét, és a kompozitokban a mátrix molekuláris felépítése változatlan marad. Az FT-IR vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a töltetlen PK, a PK15GF és a PK30GF minták kémiai szerkezete teljes mértékben stabil és azonos, valamint az üvegszálás erősítés nem eredményez új funkciós csoportokat, oxidációs melléktermékeket vagy degradációra utaló sávokat. A referencia spektrumok tehát olyan kiindulópontot biztosítanak, amelyhez a reciklált minták esetleges változásai egyértelműen hozzárendelhetők a későbbiekben, mely a kutatás másid fázisában lesznek jelentősek. Ez a

stabilitás különösen fontos, mivel a későbbi reciklási ciklusok során megjelenő esetleges új sávok, intenzitásváltozások vagy eltolódások egyértelműen a polimerláncok kémiai átalakulására, oxidációjára vagy degradációjára engednek majd következtetni.

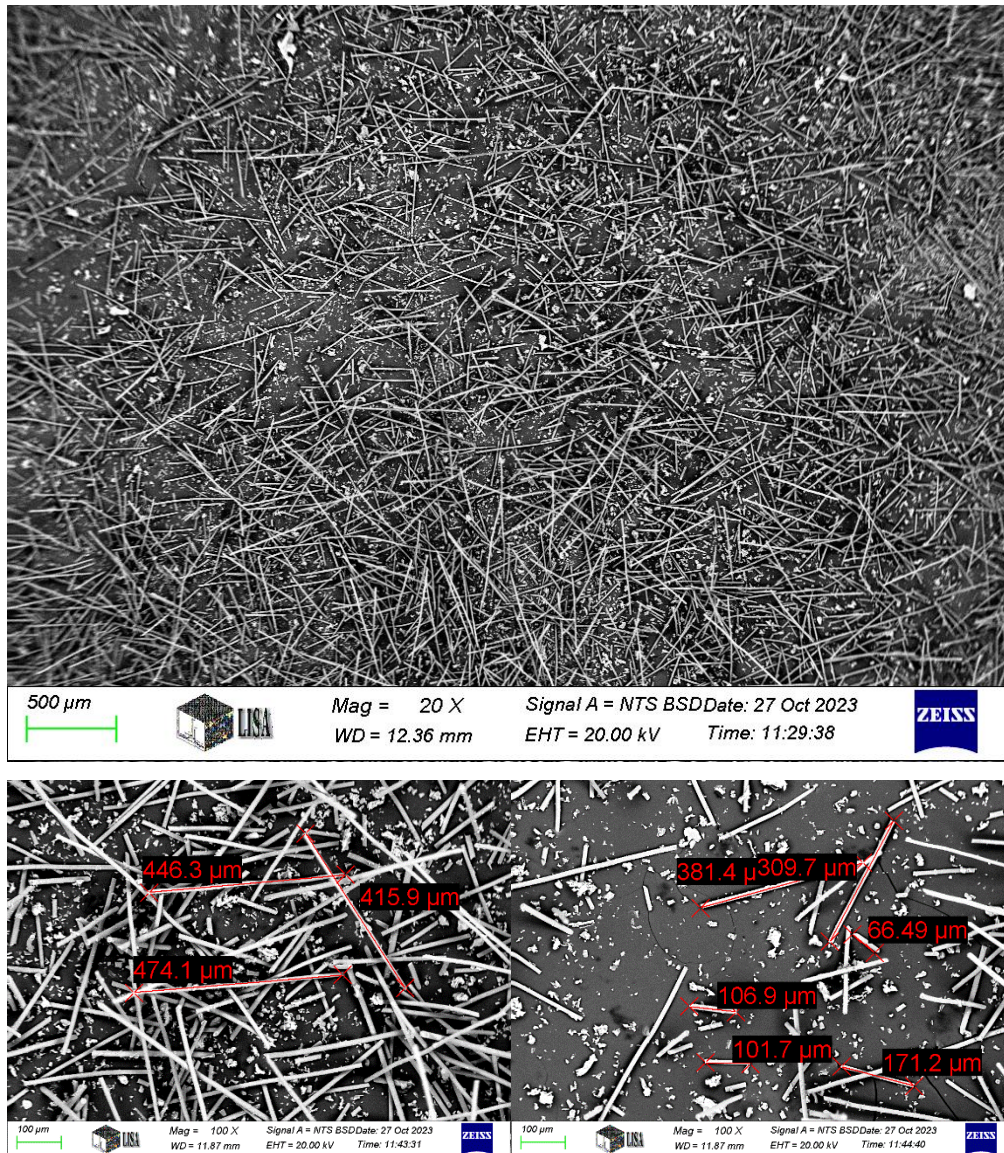
5.4.2. Pásztázó Elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatok

A SEM-vizsgálatok alapján a három referencia minta (töltetlen PK, PK15GF és PK30GF) mikroszerkezete jól elkülöníthető, és különböző szerkezeti szerepet tölt be a kompozitrendszerben.



17. ábra Pásztázó elektronmikroszkópos töretfelületen felvételei alifás poliketon esetében

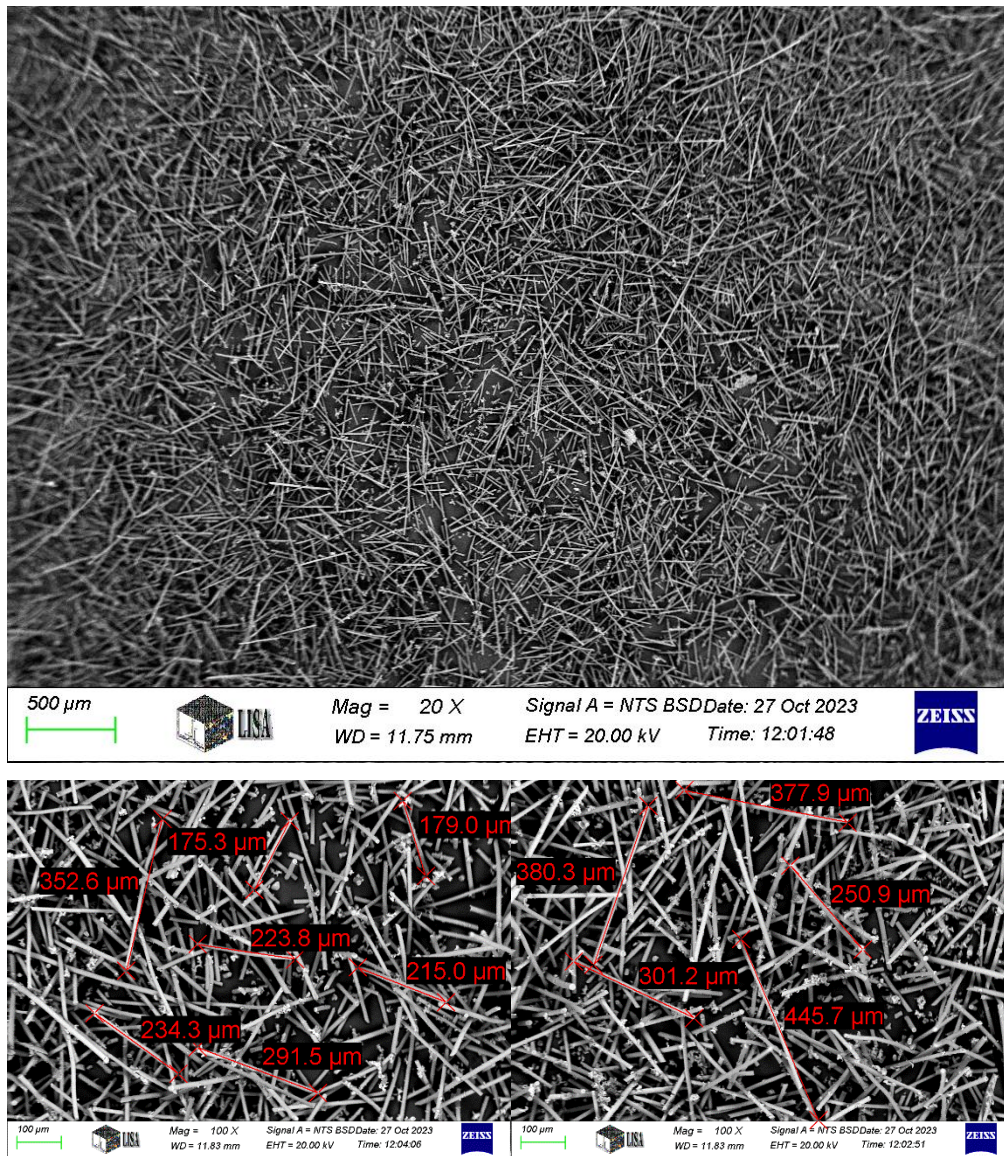
A 17. ábra pásztázó elektronmikroszkópos felvételei alapján a töltetlen alifás poliketon törési felületei kifejezetten duktilis jellegűnek tekinthetők. A réteges, érdes és lépcsőzetes morfológia jelentős plasztikus deformáció, valamint energiaelnyelő törési mechanizmus esetében látható[108]. A repedésterjedés megfigyelhető, hogy több szakaszban, irányváltásokkal zajlott, ami kizárja a rideg törési viselkedést. A megfigyelt morfológia jól összhangban van a szakító és ütőmunka vizsgálatok eredményeivel, ahol a töltetlen poliketon jó deformációs képességét és ütésállóságát tapasztalhattuk.



18. ábra SEM felvételek különböző nagyításban a 15% üvegszálak kompozitrendszernek hamvasztott minták esetében

A 15% üvegszállal erősített kompozit (PK15GF) hamvasztott mintáin a SEM-felvételek jól diszpergált, de még viszonylag szálhálózatot mutatnak a 18. ábra alapján. A szálhosszak

szórása elég széles tartományban mozog. Ugyanis láthatóak több rövidebb szálak is a képmezőbe. Ennek oka, hogy valószínűleg a fröccsöntés során a szálak egy része jelentősebben rövidült és tördelődhetett. Itt még nem beszélhetünk arról, hogy a hálózat egy sűrű, kvázifolytonos vázszerkezettel rendelkezne. A kompozitban a szálak hosszúságú 100–400 μm tartomány egyaránt megjelenik. Láthatóak azonban hogy rövidebb, körülbelül 70–170 μm nagyságrendű szálak is megjelennek jelen vannak a kompozitrendszerben. Ebben az esetben már a terhelésátadás korlátozottabb lehet, különösen a rövidebb szálak esetében, mivel nem érik el a kritikus szálhosszt. Így az erősítőhatás még nem maximális. A képek alapján megfigyelhető, hogy a szálvégeken törések, illetve törési felületek láthatóak, melyek a későbbi újragranulálás és feldolgozás során tovább sérülhetnek.[109]. Ez a jelenség nemcsak a szálhossz további csökkenéséhez, hanem a szál és a mátrix közötti adhézió romlását is okozhatja. Ebben az esetben a szálhálózat kialakulása még nem teljesen optimális. A rendszer jól diszpergált, viszont a szálhossz eloszlás arra enged következtetni, hogy az erősítőfázis nem képez teljes mértékben hatékony mechanikai vázszerkezetet. Ez a mikroszerkezeti sajátosság kulcsfontosságú a mechanikai és termikus tulajdonságok megismerése szempontjából, különösen a magasabb száltartalmú és többször reciklált rendszerekkel történő összehasonlítás esetén.



19. ábra SEM felvételek 30% üvegszálás poliketon kompozit esetében különböző nagyításban.

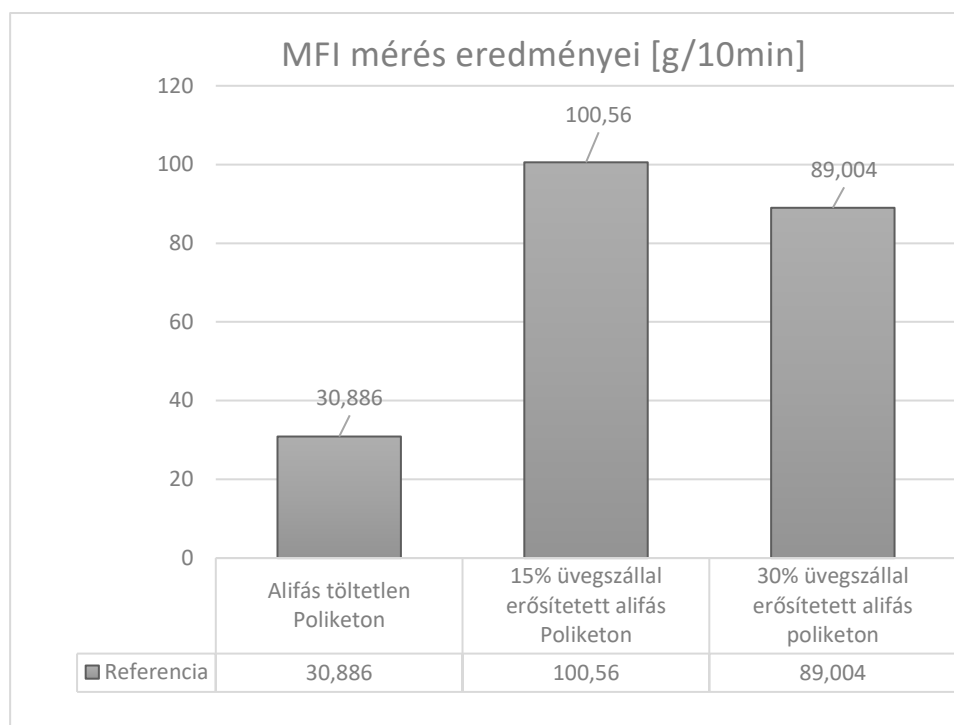
A 30% üvegszállal erősített kompozit rendszerek (PK30GF) hamvasztott mintáin a a töltőanyag lényegesen sűrűbb hálózatot alkot. A szálhossz eloszlását tekintve megállapítható, hogy a rövid szálak aránya nem nő drasztikusan. Miközben sok közepes és hosszabb szál is jelen van egyszerre a képmezőben. Ebből következően itt is elmondható, hogy a magasabb üvegszáltartalomnál a rendszer inkább stabil, teherhordó vázként viselkedik. A közepes és hosszabb szálak jelenléte arra utal, hogy a szálak jelentős hányada eléri vagy megközelíti a kritikus szálhosszt, amely már hatékony feszültségátadás tud elősegíteni. A sűrűbb szálhálózat jelenléte következtében a kompozit viselkedése egyre inkább teherhordó, erősítő struktúra irányába tolódik el. Ez a mikroszerkezeti állapot lényegesen javult mechanikai hatékonysággal rendelkezik. Mivel a terhelés nem lokálisan, hanem több szálon és azok kölcsönhatásán

keresztül oszlik el valószínűleg. Ezzel párhuzamosan a mátrix deformációja korlátozottabbá válik. Ez a hőállóság és a merevségi tulajdonságokkal is korrelál.

Fontos megjegyezni, hogy a hamvasztott minták a mintapasztára véletlenszerűen kerültek fel, ezért a szálak térbeli orientációja nem értelmezhető kvantitatív módon ebben az esetben. A SEM képek így elsősorban a szálak hosszára, kondíciójára, szórására és relatív sűrűségéről adnak információt, nem pedig az eredeti kompozitban fennálló orientációs állapotra. Ennek ellenére a szálhossz-eloszlás és a szálhálózat sűrűsége alapján látható trend, hogy a 30% üvegszál kompozitban a szálak kevésbé töredezett, sűrűbb hálózatot képesek alkotni. Míg a kevesebb töltőanyagtartalmú, 15% üvegszál kompozitban a hálózat sokkal lazább, a szálrövidülés mértéke nagyobb. Ez a mikroszerkezeti kép jól illeszkedik ahhoz a hipotézisedhez, hogy a magasabb üvegszáltartalomnál a szálak nemcsak a merevséget növelik, hanem a belső feszültségek átvételét is módosítják. Ezáltal a szálak törése és szóródása kevésbé módosul a feldolgozás során. A kutatás második fázisban ez kifejezetten fontos alapot ad majd, a reciklált minták értelmezésénél.

5.5. Reológiai tulajdonságok vizsgálata- Melt-Flow Index

Az alifás poliketon alapanyagok olvadáskaramlási tulajdonságai alapvető jelentőséggel bírnak a későbbi újrafeldolgozási ciklusok során bekövetkező szerkezeti és reológiai változások értelmezésében. A mérési eredmények azt mutatják, hogy a töltetlen poliketon viszonylag alacsony MFI értékkel rendelkezik. Ennek hátterében a makromolekuláris láncok magas kohéziója, a jelentős kristályos fázis, valamint a láncok közötti másodlagos kölcsönhatások állnak. Ebben az állapotban a polimerláncok még nem szenvedtek el termikus vagy mechanikai degradációt. Így a mért érték a kiindulási szerkezetről ad információt. Amelyben a lánchossz eloszlás és a kristályosság mértéke meghatározó szerepet játszik az olvadék viszkozitásának alakulásában.



20. ábra Melt- Flow Index mérés eredményei a töltetlen, a 15% üvegszál és 30% üvegszálás poliketon kompozitrendszer esetében.

A referencia alifás poliketon alapanyagok olvadékáramlási tulajdonságai jól tükrözik a kiindulási makromolekuláris szerkezetet. És a töltőanyag által indukált folyás-index módosulását. A töltetlen poliketon esetében mért 30.886 g/10 min MFI értékének háttérében a magas kristályossági fokra és a láncok közötti másodlagos kölcsönhatások erőssége állhat. Ez viszonylag alacsony olvadékáramlási sebességben nyilvánul meg, melyben a viszkozitás magas.

A 15% üvegszállal erősített alifás poliketon esetében az MFI-érték 100.56 g/10 min-re emelkedik, ami több mint háromszorosa a töltetlen poliketon értékének. Oka , hogy a töltőanyag jelenléte ebben a koncentrációtartományban nem gátolja az áramlást ezzel segítve a reológiai viselkedését. Az üvegszálak és a poliketon mátrix közötti mérsékelt adhézió áll, ahol nincs akkora ellenállás, amely befolyásolná a makromolekulák áramlását[110]. Mindemelett töltőanyag valószínűleg befolyásolhatja a kristályosodási kinetikát. Csökkentve a kristályosságot, ami által az olvadék mobilitása és növekedhet[111], [112]. A 15% töltőanyag tartalom tehát messze elmarad attól a kritikus térkitöltéstől, ahol a töltőanyaghálózat mechanikailag dominánssá válna, így a rendszer reológiai válasza a mátrix mobilitásának fokozódásában jelenik meg.

A 30% üvegszállal erősített kompozit esetében az MFI-érték 89.004 g/10 min-re csökkent. A mért érték még mindig meghaladja a töltetlen poliketon értékét, de körülbelül egy 11,5%-os visszaesést jelent a kevesebb üvegszáltartalomhoz képest. Háttérben valószínű, hogy a rendszer már közelíthet a perkolációs küszöbhez. Ebben a töltőanyag tartományban az üvegszálak térbeli elrendeződése részben folytonos, mondhatni hálózatos struktúrát képes ki alakítani. A polimerláncok makroszkopikus áramlása már korlátozottabb, a rendszer sokkal merevebb és csökken a rendszer mobilitása is. A perkolációs küszöb elérése és meghaladására tehát egyértelmű jel, hogy a 15% töltőanyag tartalmú rendszer MFI értéke drasztikusan megnövekedett ellenben már a 30% töltőanyag tartalomnál a reológiai válasz megfordult.

A referencia anyagok esetében a rekombinációs folyamatok és a keresztkötések kialakulása elhanyagolható. Mivel ezek elsősorban a többszöri termikus ciklusok során válnak valószínű egyértelművé. Ugyanakkor nem zárható ki, hogy a gyártási folyamat során fellépő lokális hőterhelés minimális mértékű láncösszekapcsolódás létrejön. Amit akár a töltetlen poliketon viszonylag alacsony MFI értékét is indukálhatja. Ezek a hatások azonban nem tekinthetők dominánsnak; a friss kompozitok reológiai viselkedését sokkal inkább a töltőanyag mátrix kölcsönhatások, a kristályosodási folyamatok módosulása és a perkolációs küszöb közelében kialakuló mikrostruktúra határozza meg. A mért értékek számszerű jól prezentálja a töltőanyagtartalom nemlineáris hatását az olvadékáramlási tulajdonságokra.

6. Kísérleti rész II. – Mechanikai reciklálás hatásának vizsgálata

A kutatás második fázisában az alifás poliketon és üvegszállal erősített kompozitjainak mechanikai újrafeldolgozása során létrejövő szerkezeti változások és a közte feltárható anyagtulajdonságokra fókuszál. A többszöri feldolgozás hatására indukált degradációs folyamatok a mechanikai, termo-mechanikai és reológiai tulajdonságokat nagymértékben képes befolyásolni a kristályszerkezettel együtt.

Az ismételt hő- és nyíróterhelés következtében a polimer mátrixban létre jöhet lánchasadás. A kompozitok esetében számíthatunk szálhossz-csökkenésre és határfelületi gyengülésre. Ezek együttesen módosíthatják a tulajdonságokat [96]. A vizsgálatok célja , hogy a degradációs mechanizmusok milyen mértékben módosítják a tulajdonságokat, valamint hogy

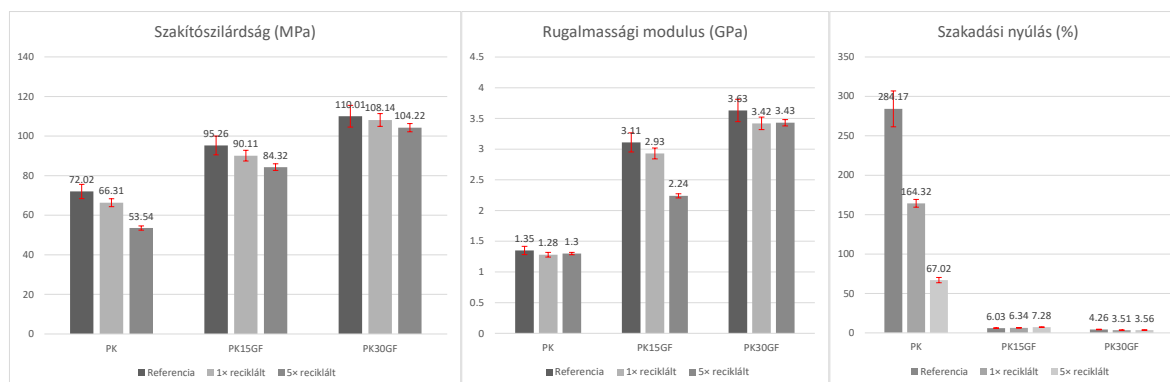
az így nyert összefüggések alapján előre jelezhetővé váljanak az anyagviselkedés módosulásai ismételt feldolgozás során [113].

6.1. Mechanikai tulajdonságok vizsgálata

Ebben a fejezetben a vizsgált alifás poliketon és üvegszállal töltött kompozit rendszerek mechanikai vizsgálati eredményeit mutatom be a mechanikai reciklálást követően. A mechanikai tulajdonságok megismerése alap követelmény a műanyagiparban is.

6.1.1. Szakítószilárdság eredményei

A szakítószilárdság vizsgálata által mért értékek arról nyújtanak információt, hogy a reciklási ciklusok hogyan képesek befolyásolni a kompozitok teherbírását [114]. A terhelésre adott mechanikai válasz megmutatja történt-e a szerkezetben olyan módosulások akár lánc törések, vagy kristályos fázis leépülés, vagy akár a szál és a mátrix közötti kölcsönhatások, amelyek a mechanikai tulajdonságokat módosították.



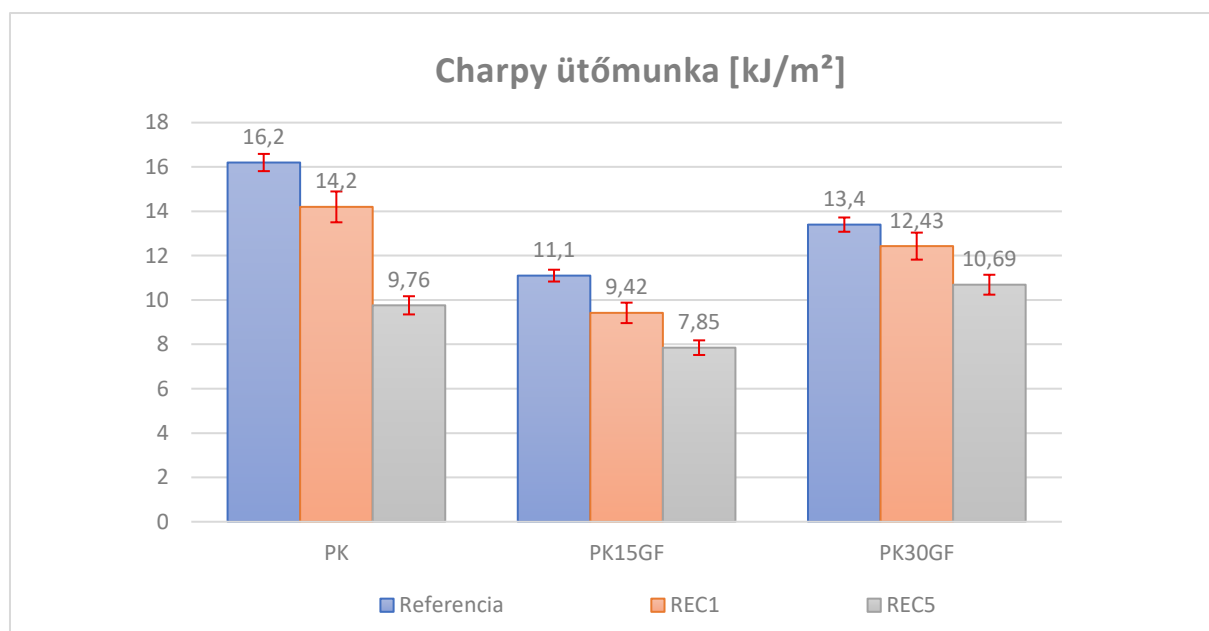
21. ábra A mechanikai tulajdonságok változása az egyszeres és ötszörös mechanikai reciklálás hatására az alifás poliketon és üvegszállal töltött kompozitrendszerek esetében.

A mechanikai vizsgálatok eredményei alapján feltételezhető, hogy a reciklási ciklusok ismétlésével a polimerláncok szerkezetében olyan átalakulások mennek végbe, amelyek csökkentik a láncmobilitást és rontják a mechanikai tulajdonságokat. A szakítószilárdsági eredmények alapján megállapítható, hogy minden vizsgált anyag típus esetében csökkenő tendenciát eredményez a reciklálás. A töltetlen poliketon esetében a diagram alapján nyomon követhetjük, hogy az egyszeres reciklálás után 14%-os, majd az ötszörös feldolgozás után több mint 30%-os szakítószilárdsági csökkenést. Az üvegszál alkalmazásával a változás viszont sokkal mérsékeltebb. A szakadási nyúlás, különösen a töltetlen PK esetében mutat drasztikus

csökkenést. Ebben az esetben a deformációs képesség jelentős romlását detektálhatjuk. A láncok mobilitása ugyanis korlátozódik. A változások háttérében valószínűleg lánctörések, illetve az amorf és kristályos fázis arányának módosulása állhat. A láncmobilitás romlása miatt, a reciklálás során a polimerláncok részben degradálódnak. Nem zárható ki rekombináció vagy keresztkötés kialakulása. Ez később úgy detektálható ha az olvadék viszkozitás növekedni fog vagyis az MFI érték csökken. A kristályos/amorf szegmensek arányának változása DSC-vizsgálatokban megerősít majd, hogy a kristályos fázisok leépülnek. Így az olvadáshő és a kristályossági fok csökken. A DMA vizsgálatokban várhatóan a tárolási modulus növekedése és a veszteségi csúcs csökkenése. Ezen mért adatok alapján a mechanikai eredmények, olyan szerkezeti folyamatokra utalnak, amelyek a DSC, MFI és DMA vizsgálatokban mért eredményekben is feltárhatóak.

6.1.2. Charpy féle ütőmunka eredményei

A Charpy-féle ütőmunka vizsgálat eredményeit láthatjuk ebben a fejezetben a reciklálást követően, mely információval szolgál a polimer és kompozit rendszerek ütésállóságáról, illetve a hirtelen terheléssel szembeni ellenállásáról. Ezen módosulások, különösen érzékenyek a láncmobilitás és a mátrix rugalmasságának változásaira. A reciklálási ciklusok során bekövetkező szerkezeti átalakulások – különösen a kristályosság csökkenése és a lánchossz rövidülése, mely közvetlenül befolyásolják az anyag energiaelnyelő képességét vizsgálja mely a termékadatlap alap műanyagipari termékek tulajdonságai közé tartozik.



22. ábra Charpy-féle ütőmunka eredményei a reciklás hatására alifás poliketon rendszerben.

A fent bemutatott diagrammok alapján a Charpy-féle ütőmunkájának változását mutatja a mechanikai újrahasznosítás hatására. Az eredmények egyértelműen jelzik, hogy a reciklási ciklusok számának növekedésével az ütésállóság minden vizsgált rendszerben csökken, azonban a csökkenés mértéke jelentősen függ az anyagösszetételtől.

A töltetlen poliketon (PK) esetében a referencia állapotban mért 16,2 kJ/m² érték a jelentős plasztikus deformációra képes, duktilis viselkedésre utal. Az első reciklási ciklus után az ütőmunka lecsökken 14,2 kJ/m²-re, majd az ötször újrafeldolgozott állapotban már 9,76 kJ/m² értéket eredményez. Ez közel 40%-os csökkenést jelent, amely a lánc törésből, oxidációból és a kristályos szerkezet részleges leépüléséből adódó rideggedéssel magyarázható. A csökkent lánc hossz és a növekvő lánc mobilitás következtében a repedésindítás könnyebbé válik, miközben az energiaelnyeléshez szükséges plasztikus deformáció mértéke jelentősen lecsökken.

A 15 tömeg% üvegszállal erősített rendszer (PK15GF) esetében a referencia érték 11,1 kJ/m², amely már eleve merevebb, korlátozott deformációs képességű szerkezetet jelez - ez az üvegszál jelenlétéből adódik. A reciklás hatására az ütőmunka 9,42 kJ/m²-re, majd 7,85 kJ/m²-re csökken. A csökkenés mértéke ebben az esetben is jelentős, azonban kisebb, mint a töltetlen rendszerben. A jelenség hátterében egyrészt a szálhossz csökkenése és a mátrix-szál adhézió romlása áll, amely rontja a hatékony terhelésátadást, másrészt azonban az üvegszálak továbbra is részben képesek korlátozni a repedésterjedést.

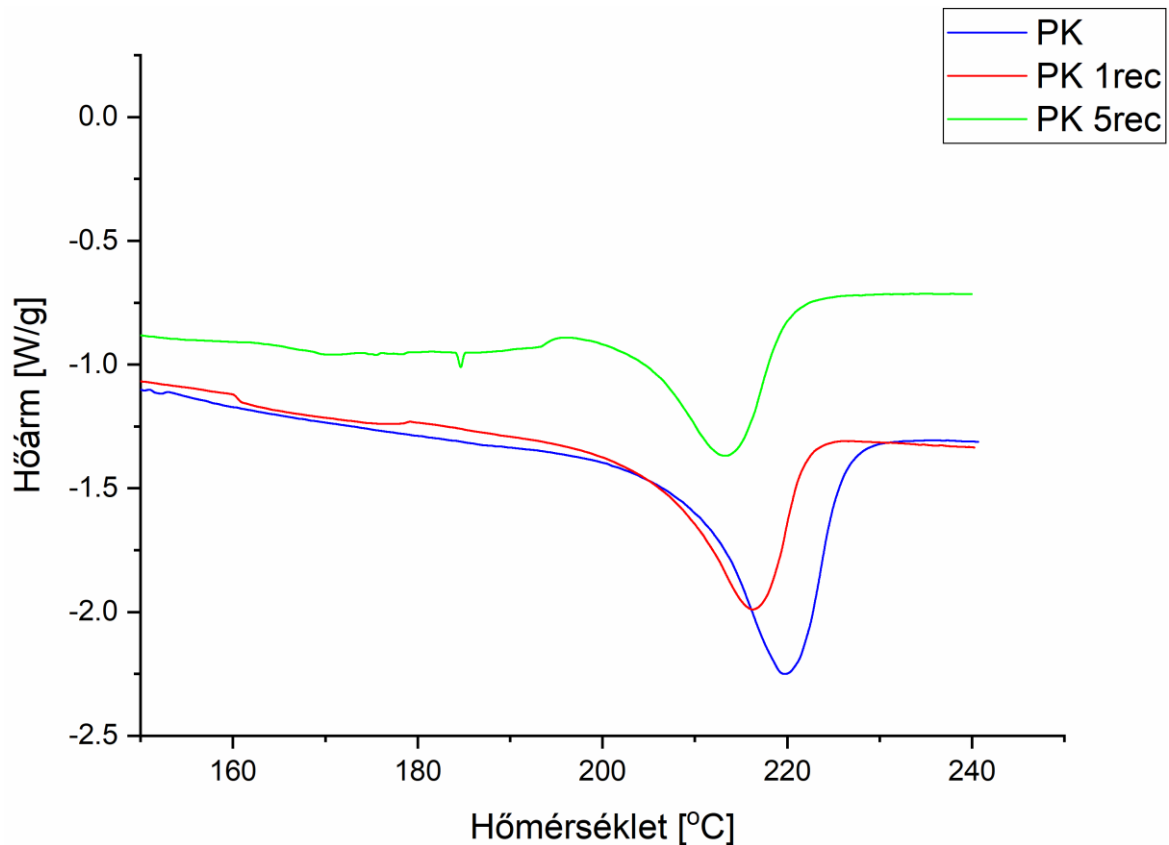
A 30 tömeg% üvegszál-tartalmú kompozit (PK30GF) mutatja a legnagyobb stabilitást a reciklási ciklusokkal szemben. A referencia állapotban mért $13,4 \text{ kJ/m}^2$ érték az üvegszálak által biztosított repedésáthidaló mechanizmusokra utal. Az ütőmunka az első reciklás után $12,43 \text{ kJ/m}^2$ -re, majd az ötször reciklált állapotban $10,69 \text{ kJ/m}^2$ -re csökken, amely mérsékeltebb degradációt jelez. A magasabb száltartalom következtében kialakuló kvázi-folytonos szálhálózat stabilizáló hatása ebben az esetben is érvényesül, így a repedés terjedése továbbra is energetikailag kedvezőtlenebb marad.

6.2. Termo-mechanikai tulajdonságok vizsgálata

A termo-mechanikai vizsgálatok célja, hogy megismerjük a hőmérsékletváltozás és a dinamikus terhelés miként képes módosítani a polimer és kompozit rendszerek szerkezeti stabilitását. Ezek a mérések segítenek a reciklás során fellépő lánc-törések, kristályosság változások és mátrixban létrejövő szerkezeti átalakulások feltárására.

6.2.1. Differenciál Scanning Kalorimetria (DSC)

Ebben a fejezetben bemutatott eredmények alapján nyomon követhetjük, hogy milyen mértékben módosul a kristályos szerkezet a reciklást követően, valamint milyen mértékben befolyásolja a szerkezeti módosulásokat a töltőanyag-tartalom és annak a mértékének növelése.



23. ábra DSC termogramm alifás poliketon mechanikai reciklás következtében

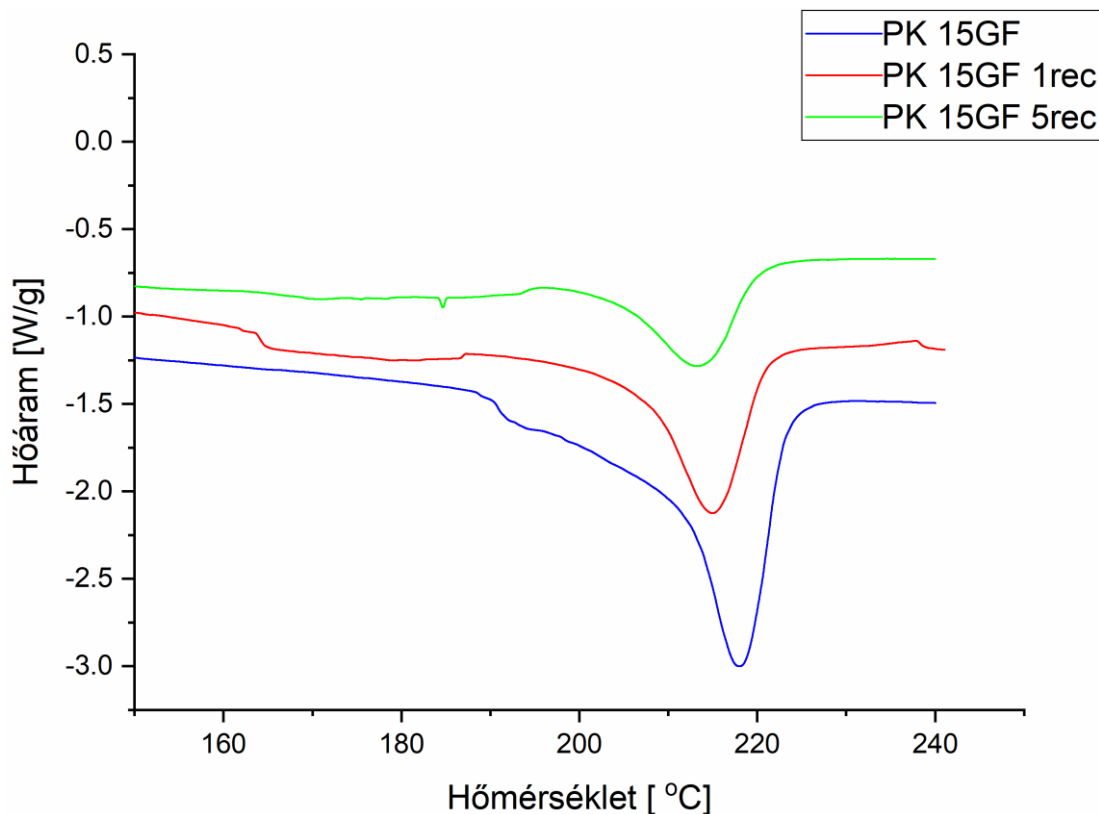
A referencia PK minta olvadási csúcsa a legmagasabb hőmérsékleten jelenik meg, a csúcshőmérséklet: 219,7 °C körül jelenik meg. A hozzá tartozó olvadáshő :67,0 J/g, amely a kristályos fázis magas arányára és a kristallitok nagy átlagos méretére utal. A csúcs szűk, alakja homogén kristálméret-eloszlást jelez, ami a szűz anyag rendezett, stabil kristályos szerkezetének jele[115].

Az egyszeresen reciklált PKREC1 minta olvadási csúcsa már alacsonyabb hőmérsékleten jelenik meg, a csúcshőmérséklet körülbelül 216,3 °C, míg az olvadáshő :56,9 J/g. Kiváltó oka lehet, hogy a kristályosság mérsékelten de csökkent, a kristallitok méretei csökkenhettek és a kristályosodási kinetikai is részlegesen de romolhatott. A csúcs alakja éles marad. Ami arra utal, hogy a degradáció ebben a fázisban elsősorban az amorf tartományokat érinthette, és a kristályos fázis szerkezet nagyrészt megmarad.

Az ötszörösen reciklált PKREC5 minta esetében kapott termogramm alapján megfigyelhető , hogy a kristályos fázis leépülése tovább folytatódott. A csúcshőmérséklet körülbelül 217,0 °C-on látható, az olvadáshő pedig: 54,2 J/g értékkel detektálható. A kristályosodásra képes szegmensek száma valószínűleg csökken, de a kristályos fázis alapvető

szerkezete továbbra is megmarad. A csúcs enyhe szélesedése és laposodása heterogénebb kristályméret eloszlást jelez már mint az egyszeres reciklálást követően. Feltételezve, hogy a lánc törések tovább folytatva a kristályosodási kinetikát tovább lassítják.

A reciklálási folyamat során a PK után a PKREC1 majd a PKREC5 sorrend egy jól követhető, mérsékelt degradációs trendet mutat. Az olvadási csúcs hőmérsékletének csökkenése, az olvadáshő 67,0 -ról 56,9-re majd 54,2 J/g értékre történő visszaesése, valamint a csúcs alakjának fokozatos heterogenizálódását a kristályos fázis részleges leépülésére enged következtetni. A kristályosság változása ugyanakkor nem drasztikus. Ez arra enged következtetni, hogy a degradáció elsősorban az amorf tartományokat érinti. A kristályos fázis a reciklálási ciklusok előrehaladtával is képes stabil maradni. Ez a jelenség megerősíti azt a hipotézist, hogy a töltött rendszerekben a kristályosodási lehetőség stabilabb, és a degradáció már egy térben korlátozott módon zajlik le.



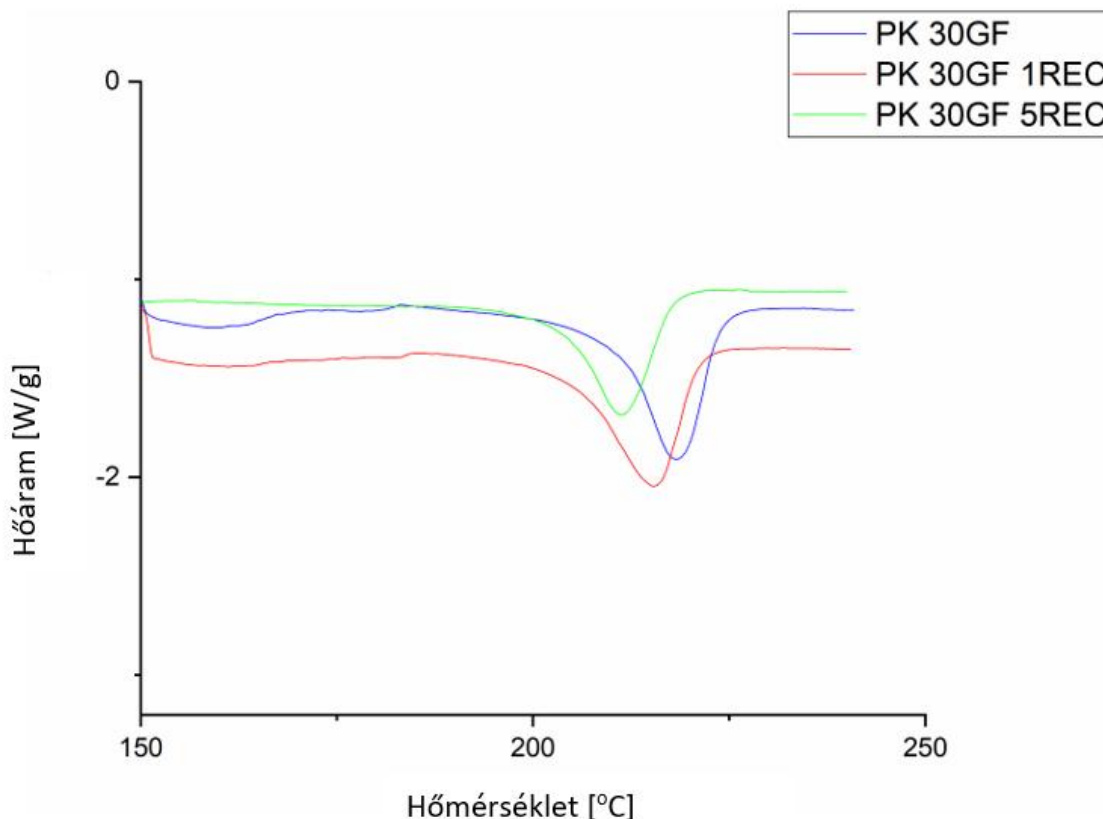
24. ábra DSC termogramm a 15% üvegszállal erősített alifás poliketon mechanikai reciklálás következtében

A 15 tömegszázalékos üvegszállal erősített alifás poliketon (PK15GF) DSC vizsgálata egyértelműen mutatja a fenti ábra alapján, hogy az ismételt feldolgozási ciklusok jelentős mértékben képesek befolyásolni a mátrix kristályos szerkezetét. A referencia PK15GF minta

olvadási hőmérséklete: 217.98 °C, olvadáshője: 117.60 J/g értékkel detektálható a termogrammon. A számított $X_c=58.80\%$ kristályossági fokkal együtt ez a szerkezet egy nagy arányú kristályos fázisra utal. Az egyszeresen reciklált minta esetében az olvadási csúc $T_m=214.97$ °C értékre csökken, az olvadáshő pedig $\Delta H_m=60,18$ J/g. A számított kristályosság pedig $X_c=30.09\%$ csak. Az ötszörösen reciklált minta tovább követi ezt a trendet, mivel a $T_m=212.26$ °C, $\Delta H_m=48.35$ J/g, $X_c=24,18\%$ értékeket eredményezett a referencia értékekhez képest. Az olvadáshő és a kristályosság több mint 50%-os csökkenése arra enged következtetni, hogy a reciklálási ciklusok során a kristályos fázis jelentős mértékben leépül és degradálódik.

A T_m fokozatos, 6 °C-os csökkenése a krisztallitok átlagos méretének csökkenésére és a kristályos tartományok rendezettségének romlásából ered. A DSC görbék csúcsain látható laposodások és kiszélesedések a kristályosodási folyamat heterogenizálódására engednek következtetni. A lánc törések következtében valószínű, hogy a makromolekulák egyre kevésbé képesek fejlett nagy krisztallitokba rendeződni. A kristályolvadás entalpiájának ilyen mértékű csökkenése egyértelmű jele a lánc törés általi degradációnak. Ezt a FT-IR vizsgálatok is alátámasztják, hiszen a karbonilsáv szélesedése, CH_2 esernyőrezgések módosulása, ujjlenyomat tartomány elmosódását tapasztalhatjuk. A reciklálás során keletkező rövidebb láncok csökkent kristályosodási képessége a kristályos fázis arányának és minőségének romlásához vezet. Ez várhatóan, hogy a makroszkopikus tulajdonságokban is megjelenik. Ugyanis a kisebb kristályosság alacsonyabb hőállóságot a és merevséget, valamint nagyobb amorf hányadot eredményezhet. [116]

A vizsgálati eredmények alapján a PK15GF rendszer DSC termogrammok azt mutatják, hogy a 15% üvegszál-erősítés csak részben képes stabilizálni a kristályos fázist, a reciklálási ciklusok során a kristályosság jelentős leépülése figyelhető meg, amely szorosan illeszkedik a lánchasadás vezérelt degradációs mechanizmushoz.



25. ábra DSC termogramm 30% üvegszálas kompozit esetében a reciklálást követően.

A 30% üvegszállal erősített alifás poliketon DSC-eredményei a 25. ábra alapján azt mutatják, hogy a magas töltőanyagtartalom alapvetően módosítja a kristályosodási viselkedést és a degradáció lefutását. A referencia PK30GF minta olvadási hőmérséklete $T_m=218,28$ °C, olvadáshője $\Delta H_m=45,14$ J/g, kristályossága pedig $X_c=22,57\%$. Ezek az értékek arra engednek következtetni, hogy a 30% erősítés mellett a mátrix kristályosodási lehetőségei már sokkal korlátozottabbak. Mivel a szálak jelentős térfogatot foglalnak el, és a kristályosodás számára rendelkezésre álló szabad tér is kisebb. A megfigyelt viselkedés mögött valószínűleg az áll, hogy a magasabb üvegszáltartalom esetén a polimer mátrix térfogati aránya jelentősen lecsökken. Ennek következtében a rendszer már a kiindulási állapotban is egy fix kristályos fázissal rendelkezik. Ez kulcsfontosságú, mivel így kevésbé érzékeny a további degradációs folyamatokra. Ennek oka, hogy a további molekulatömeg csökkenés kisebb mértékű változást fog eredményezni a kristályos fázis arányában. Ezzel megállapítható, hogy a magas üvegszáltartalom tehát nemcsak mechanikai értelemben biztosít stabilizáló hatást, hanem a kristályos szerkezet degradációval szembeni szenzitivitást is mérsékli.

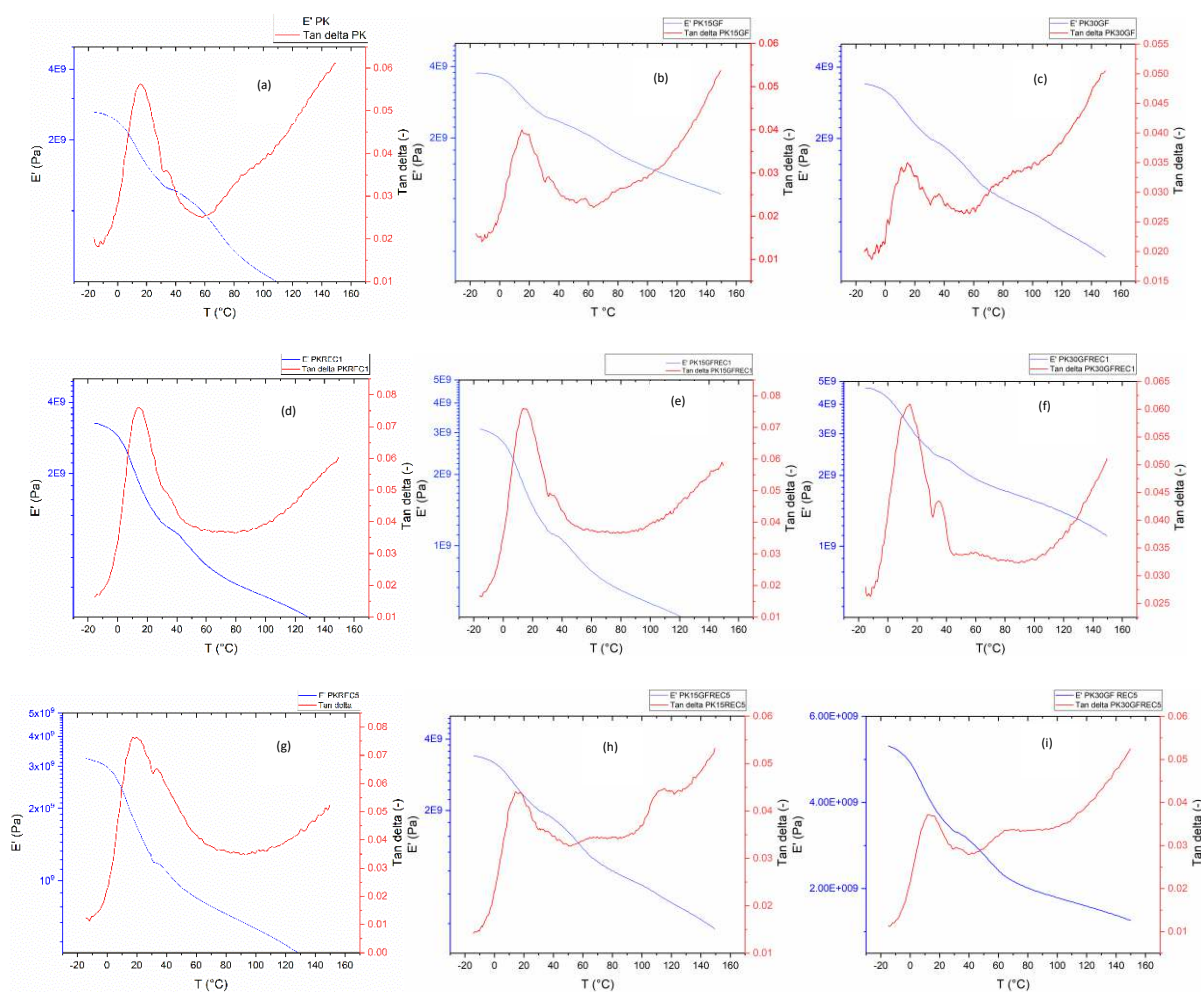
2. táblázat A reciklálás követő számított kristályosság változás értékei a töltetlen és töltött alifás poliketon esetében.

Minta megnevezése	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PK	219.74	67.04	33.52
PKREC1	216.26	56.95	28.48
PKREC5	216.99	54.17	27.09
PK15GF	217.98	117.60	58.80
PK15GF1REC	214.97	60.18	30.09
PK15GF5REC	212.26	48.35	24.18
PK30GF	218.28	45.14	22.57
PK30GF1REC	215.36	43.28	21.64
PK30GF5REC	211.35	31.21	15.61

Az egyszeres reciklált minta esetében a változások minimálisak: $T_m=215.36$ °C, $\Delta H_m=43.28$ J/g, $X_c=21.64\%$. Ez azt jelzi, hogy a degradáció első ciklusa csak nagyon korlátozottan érinti a kristályos fázist. A kristályosság mindössze körülbelül 1%-kal csökken, ami lényegesen kisebb mértékű, mint a PK15GF esetében tapasztalt drasztikus leépülés. Az 5× reciklált minta már nagyobb változást mutat ($T_m=211.35$ °C, $\Delta H_m=31.21$ J/g, $X_c=15.61\%$), de a kristályosság csökkenése még így is mérsékelt marad. A kristályos fázis tehát a 30% GF rendszerben lényegesen ellenállóbb, mint a 15%-os kompozitban.

6.2.2. Dinamikus Mechanikai Analízis (DMA)

Ebben a fejezetben a mechanikai újrahasznosítás és az üvegszálerősítés együttes hatását követhetjük nyomon a mechanikai reciklálást követően. A DMA vizsgálatok által vizsgált viszkoelasztikus tulajdonságokra fókuszálva, a polimerlánc mobilitásáról, a merevségről, valamint az energiaelnyelő képességéről kapunk információkat. Az eredmények feltárják az üvegszálak szerepét a reciklálási ciklusok alatt. Valamint, hogy hogyan módosulnak a relaxációs folyamatok valamint az üvegesedési hőmérsékletek a töltetlen és az üvegszállal erősített kompozitok esetében a különböző reciklálási ciklusok során.



26. ábra A mechanikai újrahaznosítás hatásának vizsgálata dinamikus mechanikai analízissel (DMA) alifás poliketon alapú anyagokon. A tárolási modulus (E' , kék görbe) és a csillapítási tényező ($\tan \delta$, piros görbe) hőmérsékletfüggése: (a) PK, (b) PK15GF, (c) PK30GF (d) töltetlen PKREC1 (e) PK15GFREC1 (f) PK30GFREC1 (g) töltetlen PKREC5 (h) PK15GFREC5 (i) PK30GFREC5

Az 26. ábra alapján a tárolási modulus (E') és a csillapítási tényező ($\tan \delta$) hőmérsékletfüggése látható. A vizsgálat során nyert diagrammok információval szolgálnak a polimerlánc mobilitásáról, a merevségéről és az energiaelnyelő képesség változásairól is. A referencia minták esetében a tárolási modulus hőmérsékletfüggése egy jól detektálható, üvegszerű tartományt mutat alacsony hőmérsékleten. A hőmérséklet emelkedésével fokozatos moduluscsökkenést tapasztalhatunk. Az üvegszállal erősített kompozitok esetében viszont (PK15GF és PK30GF) minden vizsgált mintánál lényegesen magasabb E' értékeket detektálhatunk. Ez megerősíti az üvegszálak hatékony merevítő hatását. Ez összhangban van a szakítóvizsgálatok során nyert adatokkal, ahol növekvő rugalmassági modulus és a ütővizsgálat során megfigyelt ridegebb viselkedést tapasztalhatunk.

Az egyszerűen mechanikailag újrahaznosított minták esetében az E' értékek mérsékelt csökkenése figyelhető meg, különösen a töltetlen PK esetében. Ez arra utal, hogy a mechanikai

újrahasznosítás során részleges lánchasadás és szerkezeti rendezetlenség alakul ki, amely csökkenti a polimer mátrix hatékony teherátadó képességét. Az üvegszállal erősített minták esetében ez a hatás kevésbé észlelhető, mivel az erősítőfázis részben kompenzálja a mátrix gyengülését. Az ötszörösen újrahasznosított minták esetében a tárolási modulus csökkenése tovább folytatódik. Ez a jelenség összhangban van az FT-IR vizsgálatok által kapott spektrumképekkel, amelyek szerint a többszöri feldolgozás során a láncszerkezet fokozatosan sérül, még akkor is, ha új kémiai kötéstípusok nem jelennek meg. A $\tan \delta$ görbék csúcsai a polimer relaxációs folyamatait tükrözik, és jól közelítik az üvegesedési átmenet hőmérsékletét (T_g). A referencia minták esetében a $\tan \delta$ csúcsok jól definiáltak és viszonylag keskenyek, ami homogén szerkezetre és jól meghatározott relaxációs mechanizmusokra utal. Az egyszeresen újrahasznosított minták esetében a $\tan \delta$ csúcsok kiszélesedése és enyhe eltolódása figyelhető meg, különösen a töltetlen PK esetében. Ez a jelenség a lánchossz-eloszlás szélesedésére és a szerkezeti heterogenitás növekedésére utal, amely a mechanikai újrahasznosítás során kialakuló szerkezeti változások következménye. Ez jól illeszkedik a szakítóvizsgálatok során tapasztalt csökkenő szakadási nyúláshoz és az ütőmunka csökkenéséhez. Az ötszörösen újrahasznosított minták $\tan \delta$ csúcsai már jelentősebb szélesedést és változást mutatnak, ami fokozott belső súrlódásra és energiaelnyelésre utal alacsonyabb hőmérsékleteken. Ugyanakkor magasabb hőmérsékleten ridegebb viselkedés figyelhető meg. Ez a viselkedés a láncsérülések és a csökkent molekuláris mobilitás miatt tapasztalható.

3. táblázat DMA mérések során meghatározott üvegesedési hőmérsékletek a reciklálás hatására az üvegszáltartalommal

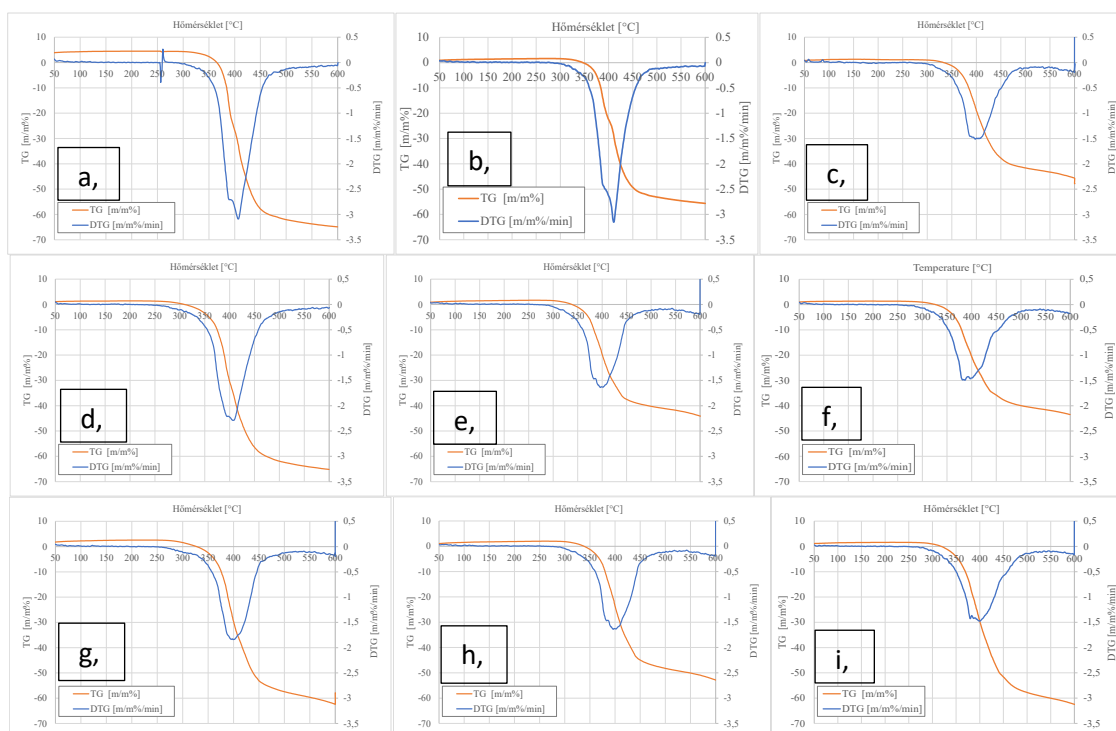
Reciklálás mértéke	PK töltetlen	PK 15% GF	PK 30% GF
0 (referencia)	$T_g = 16.1 \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_g = 15.1 \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_g = 15.15 \text{ } ^\circ\text{C}$
1. reciklált	$T_g = 14.3 \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_g = 16.23 \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_g = 15.20 \text{ } ^\circ\text{C}$
5. reciklált	$T_g = 22.2 \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_g = 17.4 \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_g = 15.60 \text{ } ^\circ\text{C}$

A DMA eredmények adatai összefüggést mutatnak az FT-IR és DSC vizsgálatok során tapasztalt jelenségekkel. Ezzel szemben a reciklált minták esetében az FT-IR-rel kimutatott szerkezeti rendezetlenség és az ujjlenyomat tartományban megfigyelt intenzitásváltozások jól

korrelálnak a DMA-ban tapasztalt moduluscsökkenéssel és tanδ csúcscsúszeléssel. A DSC vizsgálatok során megfigyelt kristályossági és olvadáshő változások szintén alátámasztják, hogy a mechanikai újrahasznosítás elsődlegesen az amorf fázist érinti, amely a DMA-ban a relaxációs viselkedés módosulásában is detektálható.

6.2.3. Derivatográfias (TG–DTG–DTA) vizsgálatok eredményei

A derivatográfias vizsgálatok célja a vizsgált polimer rendszerek termikus stabilitásának és bomlási mechanizmusának feltárása, különös tekintettel az üvegszál-erősítés és a többszöri reciklálás hatására. A TG, DTG és DTA (differenciális termoanalízis) görbék együttesen biztosítják változások vizsgálatát. Amely kiterjed az anyagok tömegvesztési folyamataiban lejátszódó bomlási lépcsők megismerésére. Az összehasonlító elemzés során szintén kiemelt fókuszban áll az üvegszáltartalom szerepe és az újrafeldolgozási ciklusok számának összefüggései a termikus viselkedésre.



27. ábra Derivatográfias (TG–DTG–DTA) vizsgálatok eredményei a reciklást követően (a) PK, (b) PK15GF, (c) PK30GF (d) töltetlen PKREC1 (e) PK15GFREC1 (f) PK30GFREC1 (g) töltetlen PKREC5 (h) PK15GFREC5 (i) PK30GFREC5 esetében.

A kiindulási, töltetlen PK (a.) esetében a TG görbe egyetlen domináns tömegvesztési lépcsőt mutat, amely viszonylag szűk hőmérséklettartományban, körülbelül 350–450 °C között következik be. Ez a viselkedés arra utal, hogy a polimer degradációja alapvetően homogén mechanizmus szerint történik ebben az esetben. Ugyanis a DTG görbén megjelenő éles és intenzív maximum is detektálható. A DTG csúcs jelenléte egy jól definiált bomlási

hőmérsékletre utal, mivel valószínű a fő láncdegradáció jele. A reciklálás hatására (d és g jelű minták) a bomlási viselkedés módosultak. A TG görbe kezdő tömegvesztési pontja alacsonyabb hőmérsékleten következik be, míg a DTG görbe maximuma kis mértékben csökkenő hőmérsékleten jelentkezik, ami egyúttal szélesedik is. Többszöri reciklálás (REC5) esetén a hatás tovább erősödik, ami azt jelzi, hogy az anyag termikus stabilitása fokozatosan romlik. A megfigyelt változások alapján megállapítható, hogy a töltetlen rendszerben a reciklálás dominánsan lánchasadásos degradációt indukál, amely következtében a termikus bomlás korábbi hőmérsékleten megindul, és kevésbé jól definiált mechanizmus szerint zajlik.

Az üvegszál hozzáadása (PK15GF és PK30GF rendszerek esetében) jelentős mértékben módosítja a bomlási mechanizmust ezek alapján. A TG görbéken egyértelműen látható a maradéktartalom tömegnövekedése, amely jelen esetben az üvegszáltartalomra vezethető vissza. Ezzel együtt a tömegvesztési görbék meredeksége is csökken, ami a degradáció lassulására enged következtetni. A fent bemutatott eredmények alapján elmondható, hogy az üvegszállal erősített rendszerek esetében a bomlási maximum:

- magasabb hőmérsékletre felé tolódik,
- alacsonyabb intenzitású lesz,
- szélesebb hőmérséklettartományban figyelhető meg.

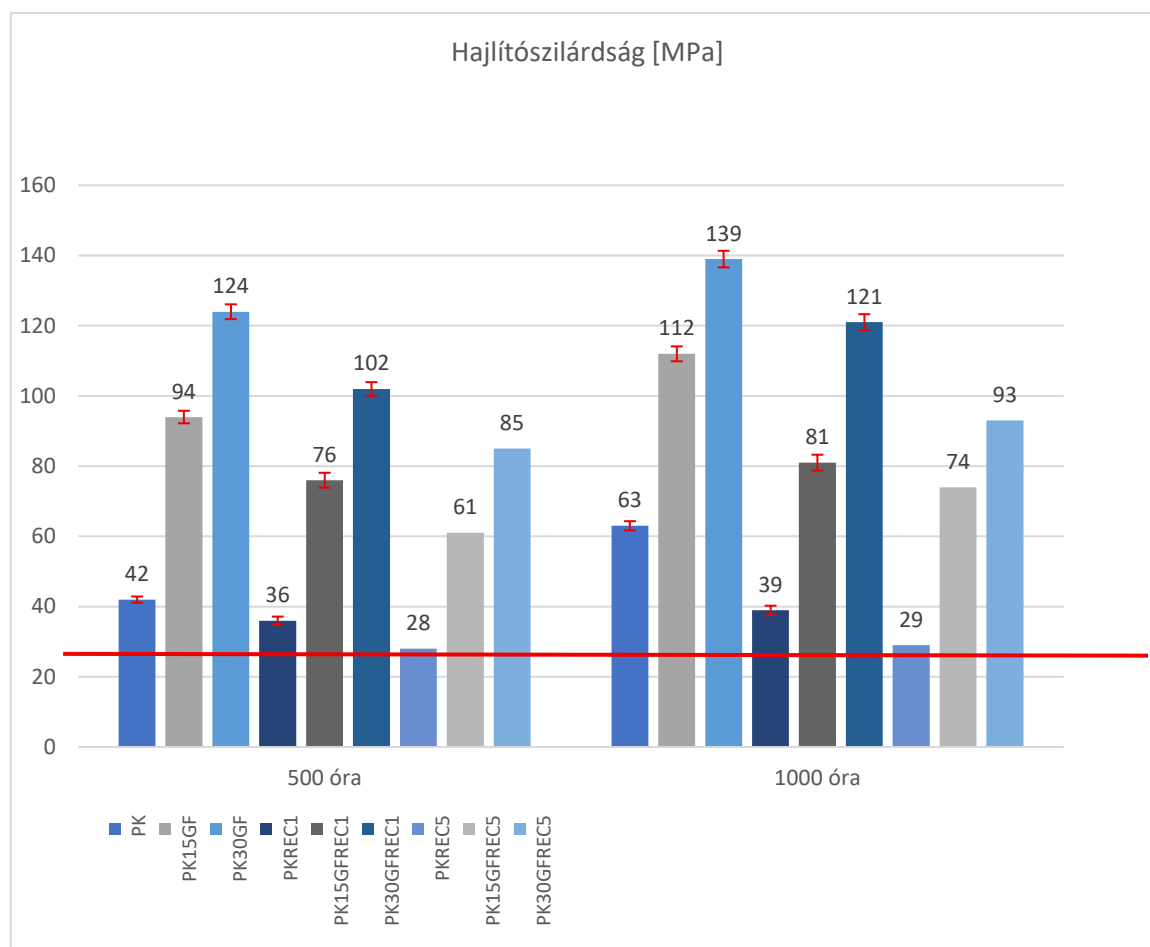
Így a mért eredmények alapján tovább erősíti azt a hipotézist a vizsgálat, hogy az üvegszál jelenléte nem csupán passzív töltőanyagként viselkedik, hanem aktívan befolyásolja a degradáció kinetikáját az alifás poliketon esetében. A töltőanyag tehát fizikai gátként képes működni a reciklálás során. Korlátozva a polimer láncok mobilitását, valamint egyidejűleg lassítják a bomlástermékek diffúzióját. Ennek következtében a degradáció nem egyetlen folyamatként, hanem egy elnyújtott, részben diffúzió kontrollált mechanizmus szerint zajlik.

A derivatográfias vizsgálatok eredményei alapján megállapítható, hogy a töltetlen alifás poliketon viszonylag gyors egy lépcsőben zajló degradációt szerint bomlik. Viszont, kifejezetten érzékeny az újrafeldolgozási ciklusok számára. Ezzel szemben az üvegszálerősítésnél már másabb mechanizmus alapján történik a termikus bomlás, sokkal elnyújtottabb és komplexebb folyamat szerint történik. A reciklálás hatása minden vizsgált rendszerben a termikus stabilitás csökkenését eredményezte, ugyanakkor ez a kedvezőtlen változás az üvegszál jelenlétében mérséklődött. Ez is megerősíti azt a hipotézist, hogy az erősítőfázis tovább stabilizálja a rendszert. Továbbá kimutatható, hogy az üvegszáltartalom

növelése hatékonyan képes kompenzálni a többszöri feldolgozásból során indukált degradációt. Kiemelendő, hogy az üvegszállal erősített rendszerek nemcsak magasabb termikus stabilitással rendelkeznek, hanem a reciklálás során fellépő szerkezeti és molekuláris szintű károsodásokkal szemben is nagyobb ellenállást mutatnak.

6.3. Hidrolízis rezisztencia VW TL 52682 szerinti vizsgálat eredményei

Ebben a fejezetben a vizsgált alifás poliketon alapú rendszerek hidrolitikus és termikus stabilitásának értékelése kerül bemutatásra. A vizsgálat a VW TL 52682 szabvány szerinti lett megvalósítva 5-5 mért próbatest átlagértékeivel szemléltetve a reciklálást követően. A mérések célja az volt, hogy hogyan tudja megőrizni mechanikai tulajdonságait hosszan tartó, agresszív közegben történő öregítés során a 100%-ban reciklált akár többszörös újrafeldolgozás során átesett alapanyag. Az eredmények lehetőséget biztosítanak az alifás poliketon és üvegszállal erősített kompozitok autóiipari hosszútávú alkalmazására.



28. ábra VW TL 52682 szerinti öregítési vizsgálat a recikálás hatására az alifás poliketon rendszerekben.

A 28. ábrán látható eredmények alapján megállapítható, hogy 500 órás öregítési idő után a referencia minták hajlítószilárdsága 42 MPa (PK), 94 MPa (PK15GF) és 124 MPa (PK30GF) értékkel rendelkeznek. Az egyszerűen reciklált minták esetében 36 MPa (PKREC1), 76 MPa (PK15GFREC1) és 102 MPa (PK30GFREC1) hajlítószilárdságot detektálhatunk. Az ötszörösen reciklált anyagoknál további csökkenést láthatunk a 28 MPa (PKREC5), 61 MPa (PK15GFREC5) és 85 MPa (PK30GFREC5) értékekre. A változás háttérében a degradáció során lezajló lánctörések, oxidációk, valamint a töltött kompozit rendszerek esetében szálhossz csökkenések állnak. Ezen adatok mindegyike teljesíti a szabvány által előírt 25MPa hajlítószilárdságot- így a mérés tovább folytatódott a szabvány által meghatározott teljes vizsgálati periódusra.

Az 1000 órás öregítés befejeztével a referencia esetében további növekedés figyelhető meg (PK: 63 MPa, PK15GF: 112 MPa, PK30GF: 139 MPa), ami a szerkezeti relaxációja és akár az utókristályosodás miatt következett be. Ezzel szemben a reciklált mintáknál a

hajlítószilárdság növekedése sokkal mérsékeltebb. Az egyszeresen reciklált minták 39 MPa (PKREC1), 81 MPa (PK15GFREC1) és 121 MPa (PK30GFREC1), míg az ötszörösen reciklált rendszerek 29 MPa (PKREC5), 74 MPa (PK15GFREC5) és 93 MPa (PK30GFREC5) értéket mutatnak.

Az fent bemutatott eredmények alapján megállapítható, hogy az öregítés hatására a mechanikai újrahasznosítás a kedvező hatás mérséklődik az alifás poliketon esetében. A degradáció hatása a töltetlen poliketon esetében a legdrasztikusabb. Míg a magas üvegszáltartalmú kompozit (PK30GF) még többszöri reciklálás után is alkalmazható.

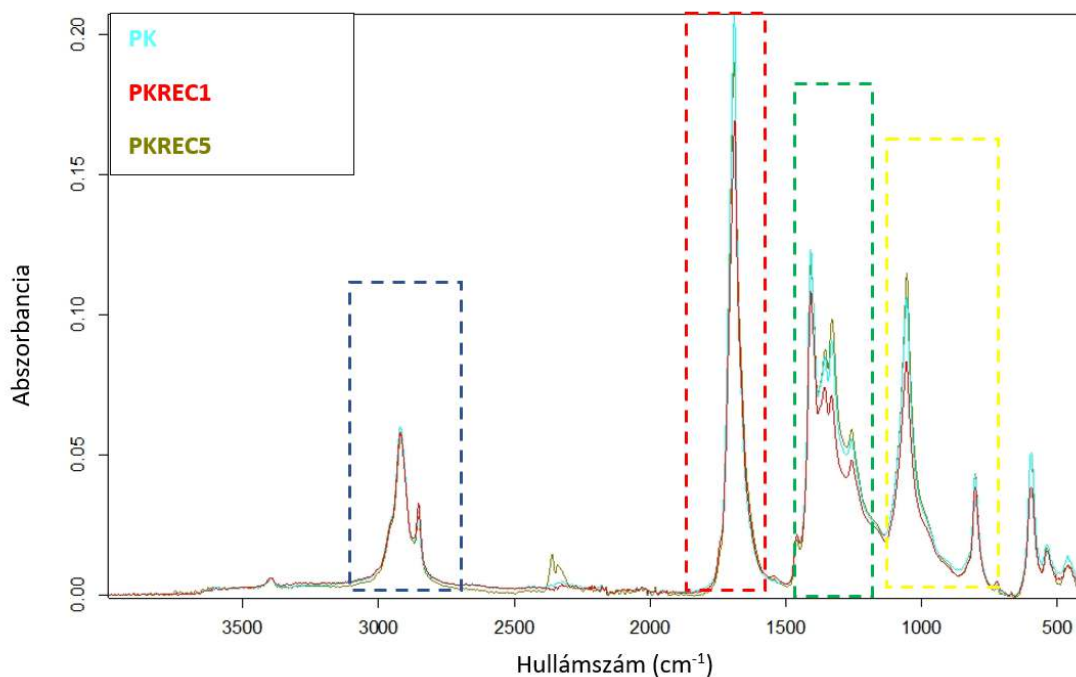
Fontos kiemelni, hogy még az ötszörösen reciklált minták is teljesítik a VW TL 52682 szabvány által megkövetelt minimális hajlítószilárdság (25 MPa) értékét. Az üvegszálás erősítés tehát nemcsak a kezdeti mechanikai tulajdonságokat javítja, hanem a reciklálás és öregítés kombinált hatásával szemben is képes stabilizáló hatást kifejteni.

6.4. Anyagszerkezeti és kémiai vizsgálatok

Ebben az alfejezetben a vizsgált poliketon alapú rendszerek anyagszerkezeti és kémiai jellemzésére alkalmazott analitikai módszerek kerülnek bemutatásra. A vizsgálatok célja a polimer mátrix, valamint az üvegszálás erősítőfázis közötti kölcsönhatások feltárása, illetve a mechanikai újrahasznosítás során bekövetkező szerkezeti és kémiai változások azonosítása. Az alkalmazott módszerek lehetővé teszik a mikroszerkezet, a fáziseloszlás és a kémiai kötésrendszer változásainak komplex értékelését. A kapott eredmények közvetlen összefüggésbe hozhatók a mechanikai, termo-mechanikai és reológiai tulajdonságok alakulásával. Ezáltal átfogó kép nyerhető a szerkezet–tulajdonság összefüggésekről a vizsgált rendszerekben.

6.4.1. Kémiai struktúra- FT-IR vizsgálat eredményei

Az FT-IR spektroszkópia alkalmazásával vizsgáltam a kémiai szerkezet felépítését és az esetleges szerkezetváltozásokat követtem nyomon. A módszer segítségével a kötéstípusok és azok változásai azonosítottam, mely a degradáció során létrejött. Mértéke pedig hatással van a kialakult tulajdonságokra.

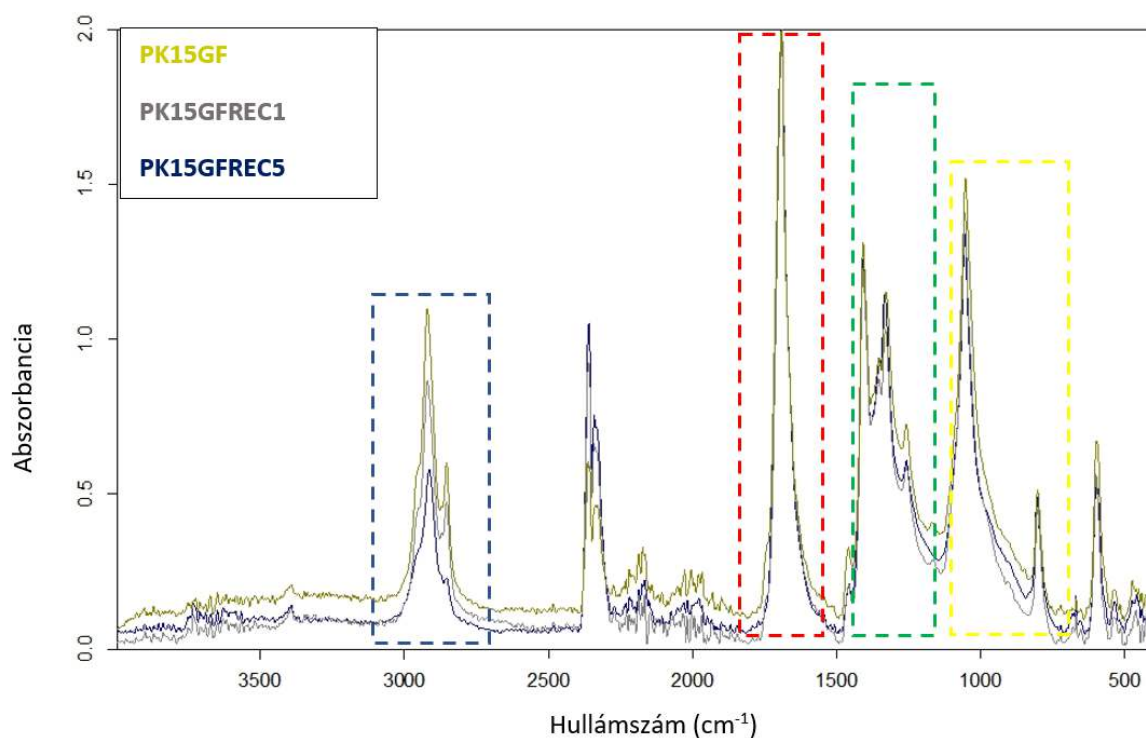


29. ábra A töltetlen poliketon FT-IR spektruma referencia, egyszeresen és ötszörösen reciklált állapotban.

A töltetlen poliketon FT-IR spektruma alapján a reciklási ciklusok előrehaladtával egyértelműen azonosítható a mátrix előrehaladó kémiai degradációja, amely több tartományban is markáns spektrális változások formájában jelenik meg. A 2800–3200 cm^{-1} közötti alifás C–H nyúlási tartomány gyakorlatilag változatlan marad, ami arra utal, hogy a fő lánc alifás szegmensei nem oxidálódnak jelentős mértékben, és a degradáció elsődleges helye nem a C–H kötéseknel keresendő. Ezzel szemben a karbonilsáv (kb. 1715–1680 cm^{-1}) intenzitásának csökkenése, a sáv szélesedése és a csúcs aszimmetriájának fokozódása arra utal, hogy a lánc törések következtében új, eltérő környezetű karbonil csoportok keletkeznek, illetve a kristályos tartományok leépülése miatt a karbonil csoportok rezgési környezete heterogénebbé válik [117]. A reciklált mintákban megjelenő finom váll a fő karbonilcsúcs magasabb hullámszámú oldalán oxidációs eredetű karbonil végcsoportok kialakulására utal, ami a töltetlen rendszerben különösen kifejezett, mivel a mátrix teljes mértékben ki van téve a termikus-mechanikai igénybevételnek.

A degradáció egyik legérzékenyebb indikátora a 1450 cm^{-1} körüli CH_2 esernyőrezgések tartománya, amely a töltetlen poliketonban jelentős mértékben módosul a reciklás hatására. A sáv intenzitása csökken, ezzel együtt alakja szélesedik, valamint elmosódik. Ezek valószínűleg a láncmobilitás növekedése, az amorf fázis arányának növekedése és a polimerváz gerincének rendezetlenségének fokozódása miatt látható. Így valószínűleg a

degradáció elsődlegesen az alifás szegmenseket érinti, ahol a lánc törések kinetikailag kedvezőbben mennek végbe, és a szabad láncvégek oxidációja gyorsan új vibrációs adszorpciós sávokat eredményez. A ujjlenyomat tartomány ($1000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) sávjainak elmosódása és szélesedése tovább erősíti azt a feltételezést, hogy a szerkezet egyre inkább amorfabbá válik. A spektrumok alapján egyértelműen megállapítható, hogy a töltetlen poliketon degradációja nem keresztkötés vezérelt, mivel sem új C–O–C vagy C–C kötések, sem a karbonilsáv szűkülése, sem a CH_2 esernyőrezgések élesedése nem láthatjuk. A degradáció tehát dominánsan lánc törés és oxidáció jellegű, amelyet a kristályosság csökkenése és a láncmobilitás növekedése kísér. A 1450 cm^{-1} tartomány drasztikus módosulása, valamint a karbonilsáv finom mellék vállképződése egyértelműen jelzi, hogy a töltetlen rendszerben a degradáció nemcsak intenzívebb, hanem minőségileg is eltérő a töltött rendszerekhez képest, ahol az üvegszálak jelenléte a láncmozgást és a lokális hőterhelést is jelentősen korlátozza. Ez a különbség a degradációs mechanizmusok eltérésére utal, és jól alátámasztja azt a tézist, hogy a töltőanyag hiánya a poliketon mátrixot lényegesen érzékenyebbé teszi a reciklási ciklusok során fellépő termikus-mechanikai degradációval szemben.



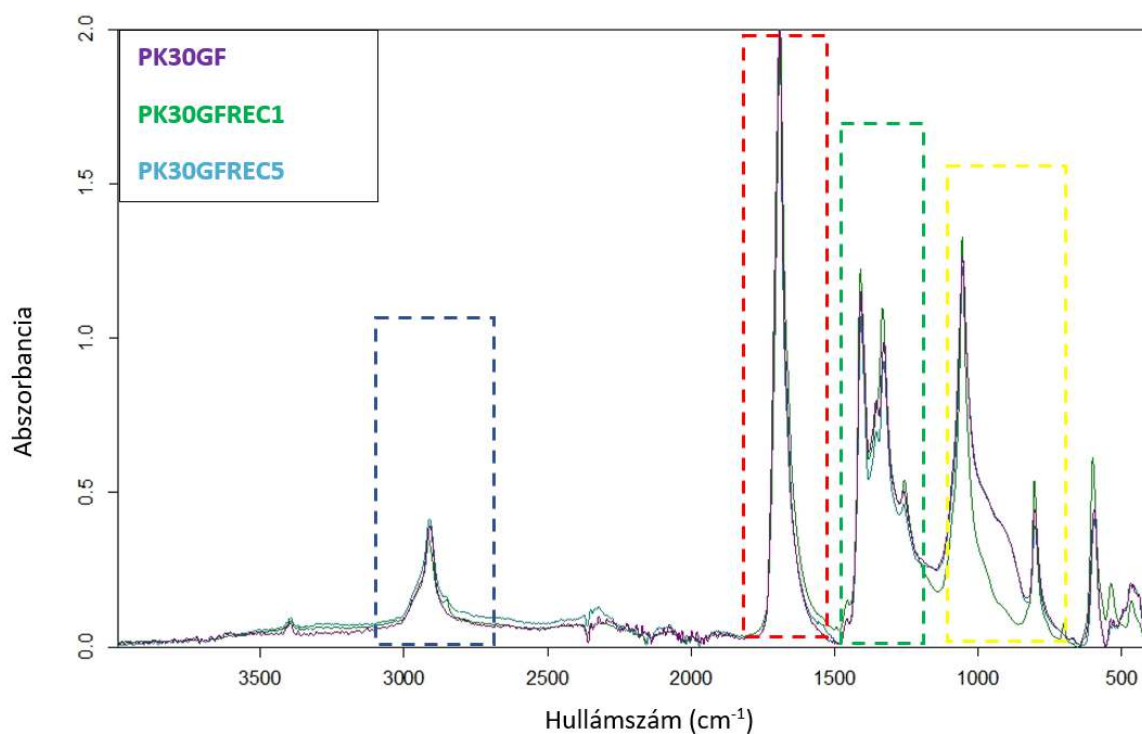
30. ábra A 15% üvegszállal erősített poliketon FT-IR spektrumai különböző reciklási ciklusok után.

A 15% üvegszállal erősített poliketon FT-IR spektrumai alapján a reciklási ciklusok előrehaladtával a mátrix kémiai szerkezetében bekövetkező változások egyértelműen

kimutathatók, ugyanakkor ezek mértéke és jellege jelentősen eltér a töltetlen poliketonban megfigyelhető degradációs mintázattól. A 2800–3200 cm^{-1} közötti alifás C–H nyúlási tartomány ebben a rendszerben is gyakorlatilag változatlan marad, ami arra utal, hogy a fő lánc alifás szegmensei a töltetlenhez hasonlóan nem oxidálódnak jelentős mértékben. A karbonilsáv (kb. 1715–1680 cm^{-1}) azonban csak mérsékelt intenzitáscsökkenést és csekély szélesedést mutat, ami arra utal, hogy a lánc törések és az oxidáció mértéke korlátozottabb, és a kristályos tartományok leépülése kevésbé kiterjedt, mint a töltetlen rendszerben. A karbonilsáv magasabb hullámszámú oldalán megjelenő finom váll jóval kevésbé hangsúlyos, ami arra utal, hogy az oxidációs eredetű karbonil végcsoportok kialakulása a kompozitban kisebb mértékű.

A degradáció talán legérzékenyebb mutatója a 1450 cm^{-1} körüli CH_2 esernyőrezgések tartománya a PK15GF esetében lényegesen stabilabb, mint a töltetlen poliketonban. A sáv csak mérsékeltten szélesedik, intenzitása kevésbé csökken, és alakja jobban megmarad, ami arra utal, hogy a láncmobilitás növekedése és az amorf fázis arányának növekedése korlátozottabb lehet ebben az esetben. Így valószínűleg, a degradáció elsődlegesen nem az alifás szegmensek gyors lánc törésével indul, hanem inkább lokális, szál-mátrix kölcsönhatások által befolyásolt, kinetikailag gátolt folyamatként mehet végbe. Az ujjlenyomat régió (1000–600 cm^{-1}) sávjai is sokkal stabilabbak, kevésbé mosódnak el, ami arra utal, hogy a kristályos tartományok integritása a kompozitban jobban megmarad, és a szerkezet amorfizálódása lassabb ütemű a 15% üvegszállal erősített kompozitban.

Ezek alapján megállapítható, hogy a PK15GF degradációja nem kereszt kötés-vezérelt, mivel sem új C–O–C vagy C–C kötések, sem a karbonilsáv szűkülése, sem a CH_2 esernyőrezgések élesedése nem látható a spektrumképeken. A 1450 cm^{-1} tartomány mérsékelt módosulása, valamint a karbonilsáv enyhe szélesedése jelzi, hogy a 15% üvegszál rendszerben a degradáció nemcsak kisebb mértékű, hanem minőségileg is eltérő a töltetlen poliketonhoz képest. Ugyanis a szálak csökkentik a hő és feszültségcsúcsokat. Ezzel egyidejűleg korlátozzák a láncmozgást, és ezáltal lassítják az alifás szegmensek degradációját. Ez a különbség is bizonyítja azt a hipotézist, hogy a töltőanyag jelenléte megváltoztatja a degradáció mértékét és mechanizmusát is.



31. ábra A 30% üvegszállal erősített poliketon FT-IR spektrumai referencia, egyszeresen és ötszörösen reciklált állapotban

A 30% üvegszállal erősített poliketon FT-IR spektrumai alapján látható, hogy a reciklási ciklusok során a mátrix kémiai szerkezetében bekövetkező változások rendkívül korlátozottak. Ami arra utal, hogy a magas töltőanyagtartalom nem csupán lassítja, hanem térben is lokalizálja a degradációs folyamatokat. A 2800–3200 cm⁻¹ közötti alifás C–H nyúlási tartomány teljes stabilitása azt jelzi, hogy a fő lánc alifás szegmensei gyakorlatilag érintetlenek maradnak, és a degradáció nem terjed át a gerinc alifás részeire. A karbonilsáv (1715–1680 cm⁻¹) csak minimális intenzitáscsökkenést és enyhe szélesedést mutat, vállképződés pedig alig detektálható, ami arra utal, hogy a lánc-törések és az oxidáció nem képesek kiterjedt szerkezeti átrendeződést okozni a mátrixban. Ez a viselkedés jól összhangban áll azzal, hogy a szálak közvetlen környezetében kialakuló feszültség- és hőmérséklet-gradiens a degradációt helyhez kötött, izolált eseményekké teszi.

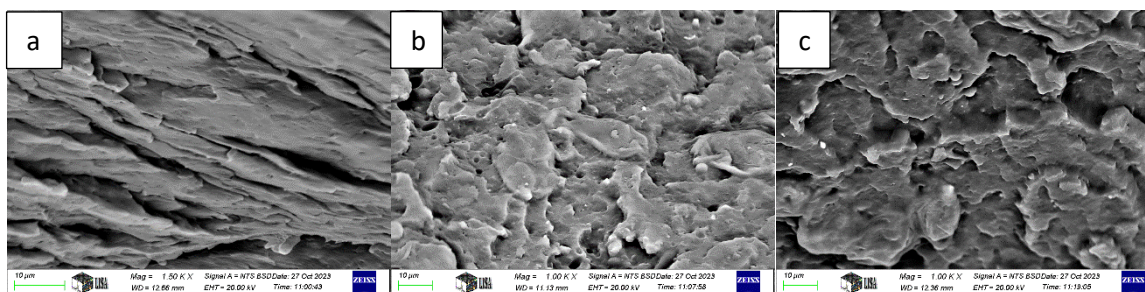
A 1450 cm⁻¹ körüli CH₂ esernyőrezgések tartománya a PK30GF esetében szinte változatlan marad a reciklás során, ami arra utal, hogy a láncmobilitás növekedése és az amorf fázis arányának növekedése csak minimális mértékben következik be és kinetikailag stabilabb rendszer áll rendelkezésre. Míg a töltetlen poliketonban ez a tartomány a degradáció egyik legérzékenyebb indikátora, addig a 30% üvegszál rendszerben a sáv élessége és pozíciója gyakorlatilag változatlan, ami azt jelzi, hogy a szálak által létrehozott mechanikai rögzítettség

és korlátozott láncmozgás hatékonyan gátolja az alifás szegmensek degradációját. Az ujjlenyomat tartomány ($1000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) sávjai is feltűnően stabilak, ami arra utal, hogy a kristályos tartományok integritása nagyrészt megmarad, és a szerkezet amorfizálódása csak igen korlátozott mértékben következik be a reciklálás hatására.

A spektrumok alapján megállapítható, hogy a PK30GF degradációja nem keresztükötés vezérelt, ugyanis a rekombinációs folyamatok nem detektálhatóak olyan mértékben, mint a töltetlen vagy a kevesebb töltőanyagtartalommal rendelkező kompozit esetében. A magas töltőanyagtartalom ugyanis korlátozza a láncok mozgását, ezek alapján a degradáció mechanizmusa elsősorban lokális lánctörésekre és enyhe oxidáció által megy végbe. Ezek viszont nem képesek makroszkopikus szerkezeti átrendeződést vagy új kötéstípusok kialakulását eredményezni. A 1450 cm^{-1} tartomány stabilitása miatt, valamint a karbonilsáv minimális módosulása miatt, a 30% üvegszálal rendszerben a degradáció sokkal kisebb mértékű, és minőségileg is eltérő, mint a töltetlen és a 15% töltőanyaggal rendelkező kompozit esetében. A szálak által létrehozott mikrokörnyezet a degradációt izolált folyamatokká tesz, mely már nem képes a mátrix egészére kiterjedni. Ezen eredmények alapján létjogosultá teszi azt a tézist, hogy a magas töltőanyagtartalom nem csupán a degradáció kinetikáját lassítja, hanem annak térbeli lefutását és mechanizmusát is módosítja.

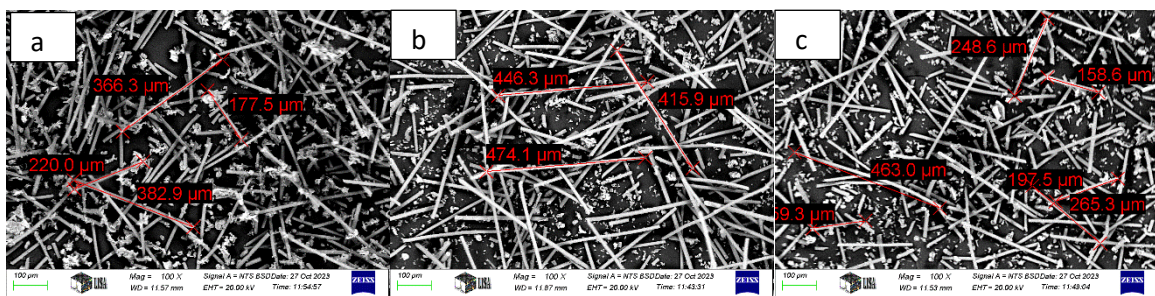
6.4.2. Pásztázó Elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatok- reciklálás hatásra

A töltetlen alifás poliketon törési felületének vizsgálatát pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) végeztem $1000\times$ nagyításon, 20 kV gyorsítófeszültség mellett, visszaszórt elektron detektorral (BSD). A felvételek segítségével a mechanikai újrahasznosítás hatására kialakuló morfológiai változások követhető nyomon.



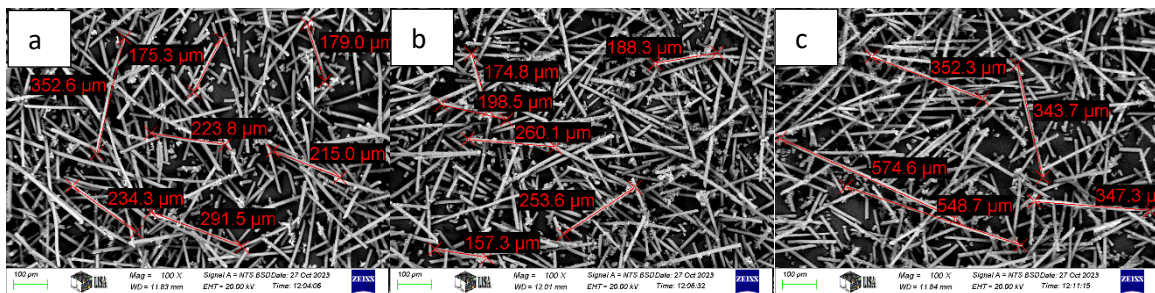
32. ábra A töltetlen alifás poliketon törési felületének SEM felvételei különböző újrahasznosítási ciklusok után: a- töltetlen PK, b- PKREC1, c- PKREC5.

A SEM felvételek alapján megfigyelhető, hogy a mechanikai újrahasznosítás jelentős hatással van a töltetlen alifás poliketon morfológiájára. A nem reciklált minta esetében jól definiált réteges fibrilláris szerkezetet láthatunk, mely réteges törési vonallakkal rendelkezik kevés hibás üreges részekkel. Az egyszeresen reciklált szerkezet viszont módosult pelyheződött, mikroüregek jelentek meg, lokális összeolvadásokkal egyaránt. Ez a szerkezet vélhetőleg már heterogénebb, mint a referencia minta esetében detektál SEM képek. Az ötszörösen újrafeldolgozott mintákban a szerkezet erősen roncsolttá válik, összeesett amorfabb területekkel, mely rendezetlen törési vonalakkal rendelkezik. Ez a módosulás szintén igazolja a nagyfokú degradációs folyamatot a reciklálás során.



33. ábra Az alifás poliketon hamvasztott mintái 15% üvegszáltartalom SEM felvételei különböző újrahasznosítási ciklusok után: a- PK15GF, b- PK15GFREC1, c- PK15GFREC5

Az üvegszállal erősített alifás poliketon kompozitok hamvasztott mintáit pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltam, 100× nagyításon, 20 kV gyorsítófeszültség mellett, visszaszórt elektron detektor (BSD) alkalmazásával. A SEM felvételek alapján megfigyelhető, hogy a mechanikai újrahasznosítás jelentős hatással van az üvegszálak hosszára. A nem reciklált mintában elsősorban hosszú, folytonos üvegszálak figyelhetők meg, míg az újrahasznosítás hatására a szálak fokozatosan darabolódnak. Az ötszörösen reciklált mintában már jelentős mértékű száltörés fedezhető fel. Ennek oka valószínűleg a feldolgozás közbeni nyíró igénybevétel az oka. Ennek következtében, módosulnak a kompozit mechanikai tulajdonságait, mert a rövidebb szálak csökkent teherviselő képességet biztosítanak.



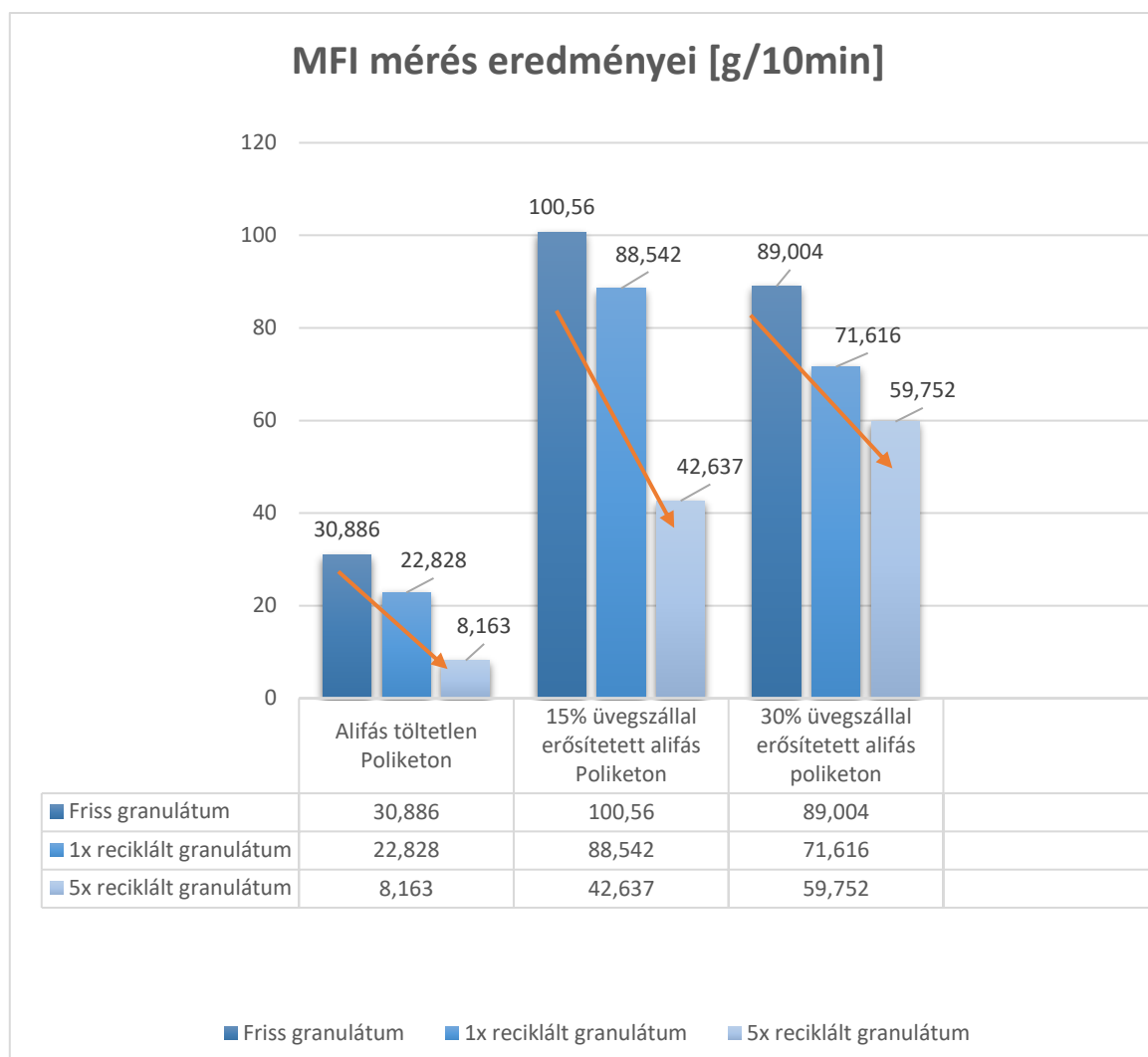
34. ábra Az alifás poliketon hamvasztott mintái 30% üvegszáltartalom SEM felvételei különböző újrahasznosítási ciklusok után: a- PK30GF, b- PK30GFREC1, c- PK30GFREC5

A SEM felvételek alapján megállapítható, hogy a mechanikai újrahasznosítás hatására az üvegszálak hossza és eloszlása jelentős mértékben módosul a nagyobb üvegszáltartalom esetében. A nem reciklált 30% üvegszáltartalmú mintában (a) a szálhosszok viszonylag szűk tartományban helyezkednek el. Valószínűleg a szerkezet homogénebb. Az egyszeresen reciklált mintában (b) a szálhosszok egyértelmű csökkenése tapasztalható. Ez a feldolgozás során fellépő nyíró igénybevétel következtében kialakuló száltörésre enged következtetni. Ebben a fázisban a fragmentáció domináns mechanizmus, ami a szálak darabolódását és az átlagos hossz csökkenését eredményezi. Ezzel szemben az ötszörösen reciklált mintában (c) a szálhossz eloszlás jelentős mértékben kiszélesedik, és a képmezőben az átlagosnál hosszabb szálak is megjelennek. Ez arra utal, hogy a száltörés folyamata nem lineáris, és a rendszerben heterogén szerkezet alakul ki. A magas üvegszáltartalom következtében kialakuló sűrű szálhálózat módosítja az áramlási és deformációs viszonyokat.

A vizsgálat alapján megállapítható, hogy a 30% üvegszáltartalmú kompozitokban a száltörés folyamata összetettebb, mint a kevesebb üvegszáltartalom esetén. Ennek eredménye, hogy a kölcsönhatások jelentős hatással lehetnek a szálhossz kondíciójára. A kialakuló heterogén száleloszlás hatással van a kompozit mechanikai viselkedésére és reológiai tulajdonságára együttesen.

6.5. Reológiai tulajdonságok vizsgálata

Az olvadáskáramlási index (MFI) vizsgálata alap mérési módszerként használjuk a műanyagiparban. A reciklási ciklusok során bekövetkező molekulatömeg változások, melyek lánchasadásból és az esetleges szerkezeti átalakulásokból adódik közvetlenül megjelenhetnek a viszkozitásban. Az alábbi diagram a töltetlen és üvegszállal erősített alifás poliketon folyásindexeit és annak változásait szemlélteti az újrafeldolgozási ciklusok függvényében.



35. ábra Reciklálást követő folyásindex meghatározása alifás poliketon , 15% üvegszál és 30% üvegszál esetében.

Az ismételt feldolgozási ciklusok során bekövetkező reológiai változások, melyet a 35. ábrán tapasztalhatunk, elsődleges oka a polimerláncok szerkezetének módosulása. Melyek az újragranulálás és az újra fröccsöntés során indukálódik. Az feldolgozás során alkalmazott emelt hőmérséklet és nyíróterhelés hatására a makromolekulák képesek a lánchasadásra. A molekulatömeg csökkenése elméletileg az olvadék viszkozitásának csökkenéséhez vezet, mely az jelentené, hogy az MFI értéke növekszik. Az oka, hogy a rövidebb láncok kisebb belső súrlódással rendelkeznek és nagyobb mobilitással ezáltal. Ugyanakkor a feldolgozási ciklusok során nem kizárólag lánchasadás zajlik le ebben az esetben. Hanem az oxidatív környezetben vagy a magas hőmérsékleten reaktív láncvégek képződhetnek mondhatni aktív gyökök, amelyek másodlagos reakciók révén rekombinálódhatnak. Ez a folyamat részleges keresztkötés képződéshez vagy elágazásokat alkotnak. A keresztkötések jelenléte a láncmobilitás csökkenését és a viszkozitás növekedését okozza, ami az MFI csökkenésével igazolható. A

viszkozitás és a molekulatömeg közötti kapcsolat jól ismert összefüggéssel írható le. Miszerint a polimer olvadék viszkozitása az átlagos molekulatömeg hatványfüggvénye ($\eta \sim M_w^a$). Amely alapján elmondható, hogy már viszonylag kis mértékű molekulatömeg-változás is képes jelentős reológiai változásra. Ezzel párhuzamosan az olvadék folyási index és a viszkozitás között kapcsolat inverz ($MFI \sim 1/\eta$). A mért adatok alapján feltételezhető, hogy a rendszerben a degradáció nem tisztán lánchasadási mechanizmus szerint zajlik. Hanem a lánctöredezés és a rekombináció együttesen történhet. A töltetlen alifás poliketon esetében jelentős MFI-csökkenés detektálhatunk. A reciklálás során létrejött szerkezetben valószínűleg olyan változások következnek be, amelyek az olvadék viszkozitását képesek növelni. Ennek a növekedésnek a mértéke jóval nagyobb, mint a töltőanyag jelenlétével. Ez összefügghet részleges keresztkötés kialakításával vagy a láncszegmensek közötti másodlagos kölcsönhatások kialakulásával és erősödésével egyaránt. Magasabb üvegszáltartalom esetén a kompozit viszkozitása a referencia mintánál is jelentősen eltér a töltetlen alifás poliketontól. Az üvegszálak orientációja, hosszcsökkenése és a rendszer stabilitása képes befolyásolni az áramlási viselkedést. Az ismételt feldolgozás során a szálhossz csökkenése képes csökkenteni a hidrodinamikai ellenállást. Mellette a mátrix esetlegesen kialakított keresztkötései növelni tudják ebben az esetben a viszkozitást.

A 30 % üvegszálerősítés esetében tapasztalt mérsékeltebb relatív MFI-változás arra enged következtetni, hogy a szál, mint erősítőfázis részben átveszi a mechanikai és reológiai terhelést a mátrixtól. A nagyobb száltartalom csökkenti az egységnyi térfogatra jutó polimer mennyiségét, így a degradáció által érintett frakció aránya is kisebb természetesen. Emellett a szálak teherhordó szerepe mérsékli a mátrixot érő nyíróigénybevételt, ami csökkentheti a lánctöredezés mértékét- ez kifejezetten előnyös az autóipari alkalmazásnál, ahol egyre gyakrabban alkalmazunk üvegszálás alapanyagokat. Az eredmények alapján megállapítható, hogy az alifás poliketon rendszerek reológiai stabilitása reciklálási ciklusok során összetett mechanizmus eredménye, amelyben a lánchasadás, a rekombinációs folyamatok, az esetleges keresztkötésképződés, valamint a kompozitszerkezeti áramlási sajátosságok együttesen határozzák meg az viszkozitás változását. Az üvegszálerősítés nem csupán mechanikai szempontból releváns, hanem a reológiai stabilitás fenntartásában és a feldolgozhatóság megőrzésében is kulcsszerepet játszik, mely alkalmazásával a feldolgozási paraméterek módosítási is mérsékeltebb lehet, mint a referencia nem reciklált granulátumok feldolgozása esetén.

Az MFI vizsgálatok eredményei alapján megállapítható, hogy az alifás poliketon rendszerek reológiai stabilitása ismételt feldolgozási ciklusok során nem írható le egyetlen degradációs mechanizmussal. A lánchasadás, a láncvégi rekombináció, valamint az esetleges részleges kereszt kötésképződés együttesen alakítják a molekulatömeg-eloszlást és ezáltal az olvadék viszkoelasztikus viselkedését. Ezek alapján megállapítható, hogy az üvegszál-erősítés jelenléte nem csupán mechanikai szempontból meghatározó a kutatásban, hanem a reológiai stabilitás fenntartásában is fontos a jövőben. A nagyobb száltartalmú kompozitok esetében a terhelés részben az erősítőfázisra tevődik át, miközben az effektív mátrixfrakció csökken. Ez mérsékli a polimerláncokat érő termikus és nyíró igénybevétel relatív hatását a reciklálás és az újrafeldolgozás közben. Ennek eredményeként a magasabb üvegszál tartalommal rendelkező rendszerek reológiai paraméterei a reciklálási ciklusok során kiegyensúlyozottabb változást mutatnak minden esetben.

7. Konklúziók

A doktori kutatás célja az alifás poliketon (PK) és rövid üvegszállal erősített kompozitjainak (PK15GF és PK30GF) komplex szerkezet tulajdonság kapcsolatának feltárása. Kiemelt fókuszát képezte a kutatásnak a mechanikai újrahasznosíthatóság vizsgálata. Melyek kiterjedtek az alap granulátumból előállított illetve az egyszeresen és ötszörösen 100%-ban újragranulált és újrafeldolgozott anyagok elemzésére.

Mechanikai viselkedés és üvegszál-erősítés hatása

A mechanikai vizsgálatok eredményei alapján megállapítható, hogy az üvegszálás erősítés jelentős mértékben képes növelni az alifás poliketon teherbírását. A szakítószilárdság a töltetlen PK esetében 67 MPa értékről 95 MPa-ra (PK15GF) emelkedett 15% üvegszáltartalommal. Abban az esetben ha 30% üvegszálás erősítést alkalmazunk ez az érték 110 MPa-ra (PK30GF) emelkedett. Ezzel párhuzamosan a szakadási nyúlás lecsökkent. A duktilis mátrix vezérelt viselkedésből egy szálvezérelt, ridegebb törési viselkedés felé tolódott a rendszer.

Az eredmények alapján megállapítható, hogy a 15 tömeg%-os üvegszáltartalom közelíti a perkolációs küszöböt, ahol a szálak között kialakuló részben folytonos hálózat ugrásszerű javulást biztosít a terhelésátadásban. A további üvegszáltartalom növelése (30%) esetén a

mechanikai tulajdonságok javulása mérséklődik, és valószínűleg a legmeghatározóbb a szálorientáció, valamint az adhézió a szál és a polimermátrix között.

Az ütővizsgálatok eredményei alapján feltételezhető, hogy az üvegszálás erősítés hatása nemlineáris tendencia alapján módosíthatjuk a tulajdonságot. Ugyanis az alacsonyabb töltőanyaggal rendelkező kompozit esetén az ütésállóság lecsökken. Viszont a 30% üvegszállal erősített mintáknál mért ütőmunka eredményei alapján valószínű, hogy a repedésáthidaló mechanizmusok részben kompenzálják ezt a hatást.

Termo-mechanikai és szerkezeti összefüggések

A termo-mechanikai vizsgálatok eredményei alapján megállapítható hogy az alpifás poliketon esetében az üvegszálak nem csak mechanikai erősítő szereppel rendelkeznek. A DSC, DMA és termo-gravimetriás mérések során tapasztalt kristályosság változás, valamint a lamelláris szerkezet módosulásának mértéke alapján. Sokkal összetettebb módon tudja befolyásolni a polimer szerkezetét.

A DMA eredmények alapján, az üvegszálak jelenléte csökkenteni tudja a polimerláncok mozgékonyosságát is. Ennek egyik jele, hogy a $\tan\delta$ csúcsok csökkennek és az üvegesedési átmenet enyhe eltolódása is megfigyelhető a kompozit rendszerben.

A termogravimetriás vizsgálatok alapján megállapítható, hogy az üvegszál alkalmazása növeli a hőstabilitást és lassítani képes a degradáció kinetikáját. A töltetlen PK esetében a bomlás egy domináns lépcsőben történik, míg üvegszál jelenlétében a folyamat szélesebb hőmérséklet tartományban jelenik meg. Ennek hátterében valószínűleg egy diffúzió-korlátozott mechanizmus áll.

Mechanikai újrahasznosítás hatása

A mechanikai reciklálás hatásának vizsgálata során megállapítást nyert, hogy a degradáció mértéke erősen függ az anyagszerkezettől. A töltetlen PK esetében a többszöri feldolgozás jelentős molekulatömeg-csökkenést, lánchasadást és kristályosság-csökkenést eredményez, amely a mechanikai tulajdonságok romlásában is megjelenik. A szakítószilárdság mechanikai reciklálást követően akár 30%-os csökkenést eredményezett.

Üvegszállal erősített kompozit rendszereknél a degradáció mértéke lényegesen kisebb volt, mint a töltetlen mintákon mért eredmények. A szálak jelenléte mechanikai és szerkezeti

stabilizáló szerepet képes betölteni. Ezzel képesek vagyunk korlátozni a polimerláncok mobilitását. Lassítani tudjuk a degradációs folyamatokat.

A DSC és DMA vizsgálatok alapján a reciklálás hatására a kristályosság csökkenésével kell számolnunk. A stabilitás, különösen a töltetlen rendszer esetében nagyobb. A kompozitokban ezek a változások mérsékeltebbek. Ennek oka a töltőanyagtartalom alkalmazása.

Reológiai viselkedés és MFI

A Melt Flow Index vizsgálatok egyértelműen igazolták, hogy a mechanikai újrahasznosítás jelentős hatással van a polimer ömledék viselkedésére. A töltetlen PK esetében az MFI jelentős csökkenése arra utal, hogy a degradáció során nem kizárólag lánchasadás, hanem részleges láncösszekapcsolódás és szerkezeti átrendeződés is bekövetkezik.

Az üvegszálalás rendszerek esetében az MFI változása mérsékeltebb, ami a szálhálózat stabilizáló hatásával magyarázható. A perkolációs küszöb elérése felett, a rendszerekben az ömledékáramlást már nem kizárólag a molekulatömeg határozza meg. Hanem a szálhálózat által kialakított szerkezet is.

Kémiai és mikroszerkezeti változások

Az FT-IR vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a mechanikai újrahasznosítás során a töltetlen PK-ban kimutatható kémiai szerkezetváltozás következik be, elsősorban a karbonilcsoportok és a láncszerkezet módosulásával. Az üvegszállal erősített kompozitokban már a változások lényegesen kisebbek, ami a degradáció kinetikájának változására utal.

A SEM vizsgálatok megerősítették, hogy a reciklálás során az üvegszálak hosszúsága csökken, valamint a szál–mátrix határfelület állapota romlik. Mindazonáltal a magasabb száltartalmú rendszer (PK30GF) esetében egy stabilabb, sűrűbb szálhálózat marad fenn, amely továbbra is hatékony terhelésátadást biztosít.

Ipari alkalmazhatóság és jelentőség

Az autóiipari validációs vizsgálat eredményei alapján megállapítható, hogy a vizsgált anyagok, ideértve a reciklált rendszereket is, megfelelnek ez elvárt minimum követelménynek. Különösen kiemelkedő a 100%-ban reciklált PK30GF rendszer teherbírása és teljesítménye.

A vizsgált alapanyagok főleg a magas üvegszáltartalommal rendelkező alifás poliketon megfelelő biztonsággal alkalmazható nagy igénybevételű autóiipari alkalmazásokra. Akár

100%-ban mechanikailag újrahasznosított formában is. A töltőanyag jelenléte nem elhanyagolható, mivel olyan pozitív hatásokat képes kifejteni ami nemcsak a primer tulajdonságokat javítja, hanem a reciklálás során fellépő degradációs reakciókat és folyamatokat is képes lassítani

8. Summary

The aim of my PhD research was the investigation of aliphatic polyketone (PK) and its glass fibre reinforced composites (15 wt% and 30 wt%) from the point of view of mechanical performance and recyclability. Special focus was given to their potential use in automotive applications, where both high performance and sustainability are required.

The research work was divided into two main parts. In the first phase, the virgin materials were characterised to define a clear reference state. In the second phase, the effect of mechanical recycling was analysed by reprocessing 100 % of the materials once and five times. All specimens were prepared by injection moulding using identical processing parameters to ensure reliable comparison. Several analytical methods were applied, including tensile testing, Charpy impact testing, DSC, DMA, thermogravimetric analysis, FT-IR, SEM and melt flow index measurements, as well as an automotive standard ageing test (VW TL 52682).

The results clearly showed that the addition of glass fibres significantly increases the stiffness and tensile strength of the material, while the elongation at break decreases. The mechanical behaviour changes from a ductile response to a more fibre-controlled, rigid behaviour. The impact strength does not follow a simple trend, since it depends on the interaction between the matrix and the reinforcing phase. The thermo-mechanical and structural analyses confirmed that glass fibre reinforcement improves the stability of the material. The fibres restrict molecular mobility and contribute to better thermal resistance. During repeated recycling, degradation processes such as chain scission, reduction of molecular weight and fibre shortening can be observed. However, these effects are less pronounced in the reinforced composites compared to the unfilled polymer. Based on the automotive ageing tests, all investigated materials including the recycled ones, fulfilled the required mechanical limits, which is essential for industrial application. The composite with higher fibre content (30 wt%) showed the best overall performance and long-term stability.

In conclusion, the results demonstrate that glass fibre reinforced aliphatic polyketone materials can be mechanically recycled multiple times, even with 100% recycled materials, while maintaining acceptable properties. The research provides a better understanding of the structure and the property relationships and defines important limits for the industrial application of these materials in a circular economy approach.

9. Tézisek

1. TÉZIS – Az üvegszál erősítés multiszintű szerkezeti stabilizációt hoz létre a poliketonban.

Az üvegszál erősítés hatására az alifás poliketon rendszerekben egy multiszintű szerkezeti stabilizáció alakul ki. Ez egyidejűleg befolyásolja a kristályosságot, a molekuláris mobilitást, a hőbomlási kinetikát és az olvadék reológiai viselkedését együttesen.

A DSC termogrammmokon látható kristályosságváltozás, a DMA-ban tapasztalt $\tan\delta$ csökkenés és T_g stabilizáció, valamint a TGA vizsgálatok során mért magasabb bomlási hőmérsékleti értékek konzisztensen igazolják azt, hogy az üvegszálak nem csupán mechanikai töltőanyagként képesek viselkedni, hanem a polimer mátrix szerkezetét is módosítják.

A reológiai vizsgálatok eredményei alapján megállapítható, hogy az üvegszál erősítés hatására a MFI folyásindex jelentős változáson megy keresztül. (PK: 30.89 g/10 min-ről PK15GF: 100.56 g/10 min-re). A növekedés arra utal, hogy a rendszerben molekulatömegcsökkenés is bekövetkezhetett, amely a feldolgozás során fellépő termikus és mechanikai degradáció következménye a molekulatömeg változás. Az MFI alakulása nem vezethető vissza tehát egyetlen mechanizmusra.

Az alkalmazott analitikai módszerek által mért eredmények alapján (DSC, DMA, TG–DTG–DTA, MFI) igazolt, hogy az üvegszál erősítés alkalmazása egy komplex, többfázisú stabilizáló hatást képes kifejteni alifás poliketon kompozit rendszerben.

2. TÉZIS– A magas üvegszál-tartalom perkoláció közeli állapotot hoz létre, amely több szinten módosítja a viselkedést.

Kimutattam, hogy a 30% m/m üvegszállal erősített poliketon kompozit (PK30GF) esetében a rendszer eléri, illetve meghaladja a perkolációs küszöböt, amely a viszkoelasztikus, termikus és reológiai tulajdonságok egyidejű és konzisztens megváltozásában nyilvánul meg a mért adatok alapján.

A dinamikus mechanikai analízis során megfigyelhető, hogy a tan δ csúcs intenzitása jelentősen csökken, miközben a másodlagos relaxációs jelenségek elnyomódnak vagy eltűnnek. Ez arra utal, hogy a polimerláncok mozgása nagymértékben korlátozottá válik, amely egy folytonos szálhálózat jelenlétével magyarázható. A termogravimetriás vizsgálatok során a bomlási maximum eltolódása, valamint a DTG csúcs alacsonyabb intenzitása és szélesebb hőmérséklet tartománya a degradáció kinetikájának lassulását és diffúzió kontrollált jellegének erősödésére enged következtetni. Ez összefügg azzal, hogy a szálhálózat akadályozza a bomlási termékek diffúzióját és a hőtranszportot egyaránt alifás poliketon esetében.

Az MFI értékek alapján igazoltam, hogy a 30% üvegszál alkalmazása a 15% üvegszálhoz képest csökkenteni tudja az olvadékáramlást (a referencia töltetlen poliketon tendenciája módosult) (100.56 -ról 89.00-re [g/10 min]). Alifás poliketon üvegszállal erősített kompozit esetében az olvadékáramlásra már nem csak a molekulatömeg bír hatással, hanem a kialakuló töltőanyag szálhálózata is. A perkolációs küszöb elérésével módosítani tudjuk a viszkoelasztikus tulajdonságokat, a hőbomlási folyamatok és az olvadékáramlást egyaránt.

Kovács, A.P.; Firew Minale, Y.; Hegedűs, M.É.; Szabó, T.J. Study of the Mechanical Recycling on the Properties of Glass Fiber-Reinforced Aliphatic Polyketone Composites. *Polymers* **2025**, *17*, 2743. <https://doi.org/10.3390/polym17202743> *Journal Rank: JCR - Q1 (Polymer Science)*

3. TÉZIS – A kompozit rendszerek többfázisú szerkezete alapvetően módosítja a degradáció és a reológia mechanizmusát.

Kimutattam, hogy a töltetlen alifás poliketonhoz képest az üvegszállal erősített rendszerek (PK15GF, PK30GF) többfázisú, strukturált anyagként viselkednek, melyben a polimer mátrix és a szál közötti kölcsönhatás alapvetően meghatározza a termikus degradáció és a reológiai viselkedés jellegét.

A töltetlen PK esetében a termogravimetriás vizsgálatok egy éles DTG csúcsot mutatnak ($T_{\max} = 410$ °C), amely kvázi homogén degradációs mechanizmusra utal. Ezzel szemben az üvegszálalás rendszerekben a DTG csúcs intenzitása csökken és szélesebb hőmérséklet-tartományban jelenik meg, miközben a bomlási jellemzők (pl. T_{50}) magasabb hőmérsékletre tolódnak. Ez arra utal, hogy a degradáció több lépcsőben, részben diffúzió-korlátozott módon zajlik, amelyet a szálhálózat jelenléte befolyásol.

A dinamikus mechanikai analízis során megfigyelhető E' növekedés és $\tan\delta$ csökkenés azt igazolja, hogy a mátrix molekuláris mobilitása korlátozott, amely a szál és a polimer mátrix határfelületek által létrehozott mechanikai rögzítettség következménye. Ez a korlátozás közvetlen hatással van a rendszer relaxációs folyamataira és a polimer rendszer viszkoelasztikus viselkedésére.

Kovács, A.P.; Firew Minale, Y.; Hegedűs, M.É.; Szabó, T.J. Study of the Mechanical Recycling on the Properties of Glass Fiber-Reinforced Aliphatic Polyketone Composites. *Polymers* **2025**, *17*, 2743. <https://doi.org/10.3390/polym17202743> *Journal Rank: JCR - Q1 (Polymer Science)*

4. TÉZIS A négy vizsgálati módszer eredményei konzisztens módon igazolják, hogy az üvegszálalás erősítés a poliketon szerkezetét molekuláris szinten is átrendezi, amely a kristályosság növekedésében, a szegmensmozgások gátlásában, a hőbomlási hőmérsékletek emelkedésében és az olvadékáramlás módosulásában egyaránt megnyilvánul.

A DSC módszerrel mért kristályosság növekedés, a DMA-val detektált üvegesedési hőmérséklet stabilizálás és veszteségi tényező csökkenése, valamint a derivatográfiai vizsgálat során megfigyelt magasabb $T_5/T_{10}/T_{50}$ bomlási értékek, együttesen az MFI által kimutatott olvadékáramlási változásokkal igazolják, hogy az üvegszálalás erősítés molekuláris szinten képes módosítani a poliketon szerkezetét. Ami egyszerre érinti a láncok közötti kölcsönhatásokat, a kristályos fázis kialakulását, a hőbomlási folyamatokat lezajlását és az olvadék reológiáját. A négy módszer eredményei egyértelműen bizonyítják, hogy az alifás poliketon és az üvegszál közötti kölcsönhatás úgynevezett multiszintű de stabilizáló mechanizmust eredményez.

5. tézis A degradáció mechanizmusa eltér a töltetlen és az üvegszálás rendszerekben.

Kimutattam, hogy a töltetlen alifás poliketon degradációja mechanikai újrahasznosítás során dominánsan lánctörés és oxidáció által vezérelt, amely a kristályosság csökkenésével és a mechanikai tulajdonságok romlásával jár. Az FT-IR és termoanalitikai vizsgálatok alapján a láncrekombináció és keresztkötés kialakulása nem meghatározó, a degradáció fő mechanizmusa a lánchossz csökkenése.

Az üvegszállal erősített alifás poliketon kompozit rendszerekben ezzel szemben a degradáció mértéke mérsékeltebb, amely a szálak láncmobilitásnak és a szerkezeti módosulásnak következménye. A szálak jelenléte képes csökkenteni a reakcióképes láncvégek kapcsolódási lehetőségét, így ezáltal a degradáció sebessége lassul.

A disszertációban bemutatott eredmények alapján megállapítható, hogy a degradációs folyamatok jellegét befolyásolhatjuk a üvegszálás töltőanyag jelenlétével alifás poliketon esetében ahol a mátrix–szál kölcsönhatás kulcsszerepet játszik a folyamat szabályozásában.

10. Publikációk

Folyóiratcikkek: MTMT azonosító: 10083590

1. **Polyákné Kovács Annamária**; Minale, Yitbarek Firew; Hegedűs, Mariann Éva; Szabó, Tamás József, Study of the Mechanical Recycling on the Properties of Glass Fiber-Reinforced Aliphatic Polyketone Composites Polymers, 17(20), Article 2743 (2025), 16 p. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym17202743> Scopus Q1
2. **Polyákné Kovács Annamária**; Hajjalilou, Solmaz; Tomin, Márton; Minale, Yitbarek Firew; Györe, Balázs; Szabó, Tamás József, Investigation of Behavior of Aliphatic Polyketone under the Effects of Recycling and UV, Solid State Phenomena, 371, pp. 25–35 (2025), 11 p. DOI: <https://doi.org/10.4028/p-I4EXkN>, Scopus Q4

Konferencia kiadványok

1. **Polyákné Kovács Annamária** Effect of mechanical recycling on aliphatic polyketone as an engineering plastic In: Molnár, Dániel; Molnár, Dóra (szerk.) Tavasz Szél

- Konferencia / Spring Wind Conference 2025. Absztrakt kötet Budapest: Doktoranduszok Országos Szövetsége (2025), pp. 296–296, 1 p.
2. **Polyákné, Kovács Annamária** ; Szabó, Tamás József MŰSZAKI MŰANYAGOK ÚJRAFELDOLGOZHATÓSÁGÁNAK VIZSGÁLATA AUTÓIPARI TEKINTETBEN, Műszaki, Technológiai és Gazdasági Kihívások a XXI. században : MűTeGaKi 2025. Konferencia Absztraktfüzet Szeged, Magyarország : Szegedi Tudományegyetem Mérnöki Kar (2025) 106 p. pp. 100-101. , 2 p.
 3. **Polyákné, Kovács Annamária** ; Dr. Szabó, Tamás József, Investigation of Aliphatic Polyketone Degradation under the Influence of UV, 10th International Scientific Conference on Advances in Mechanical Engineering (ISCAME 2024) Bäch, Svájc : Trans Tech Publications (2024) 234 p. pp. 158-159. <https://doi.org/10.4028/b-gZHse4> , 2 p.
 4. **Polyákné, Kovács Annamária** ; Dr. Szabó, Tamás, Investigation of the properties of polyketone under the influence of glass fiber reinforcement, XI. Interdiszciplináris Doktorandusz Konferencia 2022 Tanulmánykötet : 11th Interdisciplinary Doctoral Conference 2022 Conference Book, Pécs, Magyarország : Pécsi Tudományegyetem Doktorandusz Önkormányzat (2023) 692 p. pp. 475-482. , 8 p.
 5. **Polyákné, Kovács Annamária** ; Szabó, Tamás József, Investigation of the Effect of Moisture Content on Mechanical Properties in the case of Aliphatic Polyketone with Glass Fiber Reinforced Composites, Polyamide 6 and Polyamide 66 (2023), 7th International Polymer Science and Composite Materials 2023-10-05-06 Rome,

11. Irodalomjegyzék

- [1] S. Chen and Y. H. Hu, "Advancements and future directions in waste plastics recycling: From mechanical methods to innovative chemical processes," *Chemical Engineering Journal*, vol. 493, p. 152727, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152727>.
- [2] E. Slezák, F. Ronkay, and K. Bocz, "Development of an Engineering Material with Increased Impact Strength and Heat Resistance from Recycled PET," *J. Polym. Environ.*, vol. 31, no. 12, 2023, doi: [10.1007/s10924-023-02945-4](https://doi.org/10.1007/s10924-023-02945-4).

- [3] Y.-C. Guo, X.-M. Li, J. Zhang, and J.-X. Lin, "A review on the influence of recycled plastic aggregate on the engineering properties of concrete," *Journal of Building Engineering*, vol. 79, p. 107787, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2023.107787>.
- [4] K. E. El-Aidy, M. Ellithy, M. H. Mahmoud, and T. F. El-Shafiey, "Mechanical and physical properties of eco-friendly recycled plastic concrete (RPC)," *Journal of Building Engineering*, vol. 97, p. 110907, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2024.110907>.
- [5] A. Vavasori and L. Ronchin, "Polyketones: Synthesis and Applications," in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Ltd, 2017, pp. 1–41. doi: <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst273.pub2>.
- [6] P. Diwahaar, K. Prakalathan, K. P. Bhuvana, and K. Senthilkumar, "Examining the Mechanical and Thermal Properties of a Novel Hybrid Thermoplastic Rubber Composite Made with Polypropylene, Polybutadiene, S-Glass Fibre, and Flax Fibre," *Polymers (Basel)*, vol. 16, no. 24, 2024, doi: [10.3390/polym16243599](https://doi.org/10.3390/polym16243599).
- [7] Z. Rezaei, A. S. Dinani, and H. Moghimi, "Cutting-edge developments in plastic biodegradation and upcycling via engineering approaches," *Metab. Eng. Commun.*, vol. 19, p. e00256, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mec.2024.e00256>.
- [8] Belina Károly, *Műanyagok az autóiparban*. Typotex Kiadó, 2012, ISBN 978-963-279-658-1
- [9] Bata Attila, "Járműiparban használt műanyag nanokompozitok visszadolgozhatóságának vizsgálata." Disszertáció <http://hdl.handle.net/10890/51258> 2023.
- [10] A. Király and F. Ronkay, "Effect of processing technology on the morphological, mechanical and electrical properties of conductive polymer composites," *Journal of Polymer Engineering*, vol. 33, no. 8, 2013, doi: [10.1515/polyeng-2013-0038](https://doi.org/10.1515/polyeng-2013-0038).
- [11] R. Bhattacharjee and P. Biswas, "A Review of Plastics Processing From Raw Materials to Finished Products," in *Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers*, M. S. J. Hashmi, Ed., Oxford: Elsevier, 2022, pp. 55–73. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820352-1.00055-9>.
- [12] "Polimer piramis."
- [13] H. Lin *et al.*, "Influence of hygrothermal conditioning on the chemical structure and thermal mechanical properties of aliphatic polyketone," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 179, p. 109260, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109260>.
- [14] C. Yildiz *et al.*, "Improving Flame Retardant Properties of Aliphatic Polyketone (POK)-Based Composites," *ACS Omega*, vol. 8, no. 10, pp. 9415–9422, 2023, doi: [10.1021/acsomega.2c08066](https://doi.org/10.1021/acsomega.2c08066).
- [15] R. Höfer, "10.21 - Processing and Performance Additives for Plastics," in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, K. Matyjaszewski and M. Möller, Eds., Amsterdam: Elsevier, 2012, pp. 369–381. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00272-7>.
- [16] D. Labus Zlatanovic, J. Hildebrand, and J. P. Bergmann, "The study of screw extrusion-based additive manufacturing of eco-friendly aliphatic polyketone," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 25, pp. 4125–4138, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.06.223>.

- [17] A. Polyákné Kovács, S. Hajjalilou, M. Tomin, Y. F. Minale, B. Gyore, and T. J. Szabó, "Investigation of Behavior of Aliphatic Polyketone under the Effects of Recycling and UV," *Solid State Phenomena*, vol. 371, pp. 25–35, 2025, doi: 10.4028/p-I4EXkN.
- [18] W. C. J. Zuiderduin, D. S. Homminga, H. J. Huétink, and R. J. Gaymans, "Influence of molecular weight on the fracture properties of aliphatic polyketone terpolymers," *Polymer (Guildf)*., vol. 44, no. 20, pp. 6361–6370, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00635-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00635-9).
- [19] A. A. Smaardijk and E. Drent, "Polyketones: Aliphatic," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K. H. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilchner, E. J. Kramer, S. Mahajan, and P. Veyssièrre, Eds., Oxford: Elsevier, 2001, pp. 7194–7196. doi: <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01277-8>.
- [20] H. Lin *et al.*, "Influence of hygrothermal conditioning on the chemical structure and thermal mechanical properties of aliphatic polyketone," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 179, p. 109260, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109260>.
- [21] F.-R. Zeng *et al.*, "Aliphatic polyketones via cross-metathesis polymerization: Synthesis and post-polymerization modification," *Polymer (Guildf)*., vol. 185, p. 121936, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121936>.
- [22] H. Lin *et al.*, "Influence of hygrothermal conditioning on the chemical structure and thermal mechanical properties of aliphatic polyketone," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 179, p. 109260, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109260>.
- [23] I. Ben Amor, O. Klinkova, M. Baklouti, R. Elleuch, and I. Tawfiq, "Mechanical Recycling and Its Effects on the Physical and Mechanical Properties of Polyamides," *Polymers (Basel)*., vol. 15, no. 23, 2023, doi: 10.3390/polym15234561.
- [24] I. Ben Amor, O. Klinkova, M. Baklouti, R. Elleuch, and I. Tawfiq, "Mechanical Recycling and Its Effects on the Physical and Mechanical Properties of Polyamides," *Polymers (Basel)*., vol. 15, no. 23, 2023, doi: 10.3390/polym15234561.
- [25] D. V. Rosato, "Tracing the History of Polymeric Materials: Part 19," *Plastics Technology Online*.
- [26] Y. Dong, J. B. Matson, and K. J. Edgar, "Olefin Cross-Metathesis in Polymer and Polysaccharide Chemistry: A Review," *Biomacromolecules*, vol. 18, no. 6, pp. 1661–1676, 2017, doi: <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.7b00364>.
- [27] B. A. Alshammari *et al.*, "Comprehensive Review of the Properties and Modifications of Carbon Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites," *Polymers (Basel)*., vol. 13, no. 15, 2021, doi: 10.3390/polym13152474.
- [28] M. Y. Khalid, Z. Arif, W. Ahmed, and H. Arshad, "Recent trends in recycling and reusing techniques of different plastic polymers and their composite materials," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 31, p. e00382, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.susmat.2021.e00382.
- [29] Y. Yang *et al.*, "Progress in polyketone materials: blends and composites," *Polym. Int.*, vol. 67, no. 11, pp. 1478–1487, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/pi.5624>.
- [30] J. Cho, S.-K. Lee, S.-H. Eem, J. G. Jang, and B. Yang, "Enhanced mechanical and thermal properties of carbon fiber-reinforced thermoplastic polyketone composites," *Compos. Part A*

- Appl. Sci. Manuf.*, vol. 126, p. 105599, 2019, doi:
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105599>.
- [31] J. You, Y. M. Lee, H.-H. Choi, T. A. Kim, S.-S. Lee, and J. H. Park, "Thermally stable and highly recyclable carbon fiber-reinforced polyketone composites based on mechanochemical bond formation," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 142, p. 106251, 2021, doi:
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106251>.
- [32] S. Karuppanan Gopalraj and T. Kärki, "A Finite Element Study to Investigate the Mechanical Behaviour of Unidirectional Recycled Carbon Fibre/Glass Fibre-Reinforced Epoxy Composites," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 18, 2021, doi: 10.3390/polym13183192.
- [33] E. Drent, J. A. M. Van Broekhoven, and M. J. Doyle, "Efficient palladium catalysts for the copolymerization of carbon monoxide with olefins to produce perfectly alternating polyketones," *J. Organomet. Chem.*, vol. 417, no. 1, pp. 235–251, 1991, doi:
[https://doi.org/10.1016/0022-328X\(91\)80176-K](https://doi.org/10.1016/0022-328X(91)80176-K).
- [34] E. Drent, J. A. M. Van Broekhoven, and M. J. Doyle, "Efficient palladium catalysts for the copolymerization of carbon monoxide with olefins to produce perfectly alternating polyketones," *J. Organomet. Chem.*, vol. 417, no. 1, pp. 235–251, 1991, doi:
[https://doi.org/10.1016/0022-328X\(91\)80176-K](https://doi.org/10.1016/0022-328X(91)80176-K).
- [35] X. Xiao *et al.*, "Recent Advances in Synthesis of Non-Alternating Polyketone Generated by Copolymerization of Carbon Monoxide and Ethylene," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 25, no. 2, 2024, doi: 10.3390/ijms25021348.
- [36] HYOSUNG CHEMICAL, "KR20150031852A – Method for preparing polyketone resin," 2015
- [37] HYOSUNG CHEMICAL LTD, "KR20160024552A – Polyketone resin and method for manufacturing same," 2016
- [38] Sung Kyouon YoonJong LeeJong In ChoiKyung Tae CHOJong Chul HongKa Young Kim, "US20160354652A1 – Polyketone resin composition," 2017
- [39] O. Ohsawa, K.-H. Lee, B.-S. Kim, S. Lee, and I.-S. Kim, "Preparation and characterization of polyketone (PK) fibrous membrane via electrospinning," *Polymer (Guildf)*, vol. 51, no. 9, pp. 2007–2012, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.02.045>.
- [40] "<https://www.hyosungchemical.com/kr>."
- [41] T. Stachowiak, D. Kwiatkowski, M. Chmielarz, and D. Grzesiczak, "Analysis of Selected Properties of Polymer Mixtures Derived from Virgin and Re-Granulated PP with Glass Fibers," *Materials*, vol. 17, no. 6, 2024, doi: 10.3390/ma17061433.
- [42] E. Sahiner and Y. Altin, "In-Process Recycling of 35% Glass Fiber-Reinforced Polyamide 6,6 Runners: Effects on Thermomechanical Properties and Viability for Diesel Injector Socket Production," *Polymers (Basel)*, vol. 17, no. 19, 2025, doi: 10.3390/polym17192569.
- [43] T. Qu *et al.*, "Structure–Property Relationship, Glass Transition, and Crystallization Behaviors of Conjugated Polymers," 2023. doi: 10.3390/polym15214268.
- [44] P. Mora, S. Rimdusit, and C. Jubsilp, "Characteristic Evaluation and Finite Element Analysis of a New Glass Fiber Post Based on Bio-Derived Polybenzoxazine," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 26, no. 6, 2025, doi: 10.3390/ijms26062444.

- [45] G. D. SIMS and W. R. BROUGHTON, "2.05 - Glass Fiber Reinforced Plastics—Properties," in *Comprehensive Composite Materials*, A. Kelly and C. Zweben, Eds., Oxford: Pergamon, 2000, pp. 151–197. doi: <https://doi.org/10.1016/B0-08-042993-9/00181-9>.
- [46] Y. Chen, "Glass Fiber Reinforced Polymer Composites for Power Equipment," in *Polymer Composites for Electrical Engineering*, 2022, pp. 377–417. doi: [10.1002/9781119719687.ch13](https://doi.org/10.1002/9781119719687.ch13).
- [47] P. van den Tempel and F. Picchioni, "Polymer Recycling: A Comprehensive Overview and Future Outlook," *Recycling*, vol. 10, no. 1, 2025, doi: [10.3390/recycling10010001](https://doi.org/10.3390/recycling10010001).
- [48] P. van den Tempel and F. Picchioni, "Polymer Recycling: A Comprehensive Overview and Future Outlook," *Recycling*, vol. 10, no. 1, 2025, doi: [10.3390/recycling10010001](https://doi.org/10.3390/recycling10010001).
- [49] P. van den Tempel and F. Picchioni, "Polymer Recycling: A Comprehensive Overview and Future Outlook," *Recycling*, vol. 10, no. 1, 2025, doi: [10.3390/recycling10010001](https://doi.org/10.3390/recycling10010001).
- [50] R. Tuladhar and S. Yin, "4 - Production of recycled polypropylene (PP) fibers from industrial plastic waste through melt spinning process," in *Use of Recycled Plastics in Eco-efficient Concrete*, F. Pacheco-Torgal, J. Khatib, F. Colangelo, and R. Tuladhar, Eds., in Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. , Woodhead Publishing, 2019, pp. 69–84. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102676-2.00004-9>.
- [51] L. Helm, E. Murphy, A. McGivern, and S. Borrelle, "Impacts of plastic waste management strategies," *Environmental Reviews*, vol. 31, Aug. 2022, doi: [10.1139/er-2021-0117](https://doi.org/10.1139/er-2021-0117).
- [52] S. Diego, J. Casado, I. Carrascal, J. Sainz-Aja, and D. Ferreño, "Mechanical Performance of Recycled Reinforced Polyamide from Rejected Railway Fastenings Flanged Plates," *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 22, 2022, doi: [10.3390/polym14224940](https://doi.org/10.3390/polym14224940).
- [53] Z. O. G. Schyns and M. P. Shaver, "Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 42, no. 3, Feb. 2021, doi: [10.1002/marc.202000415](https://doi.org/10.1002/marc.202000415).
- [54] C. Meyer, "The greening of the concrete industry," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 31, no. 8, pp. 601–605, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2008.12.010>.
- [55] U. Lahl and B. Zeschmar-Lahl, "Material Recycling of Plastics—A Challenge for Sustainability," *Sustainability*, vol. 16, no. 15, 2024, doi: [10.3390/su16156630](https://doi.org/10.3390/su16156630).
- [56] A. Lamtai, S. Elkoun, M. Robert, F. Mighri, and C. Diez, "Mechanical Recycling of Thermoplastics: A Review of Key Issues," *Waste*, vol. 1, no. 4, pp. 860–883, 2023, doi: [10.3390/waste1040050](https://doi.org/10.3390/waste1040050).
- [57] F. Ronkay, "Effect of recycling on the rheological, mechanical and optical properties of polycarbonate," *Acta Polytechnica Hungarica*, vol. 10, no. 1, 2013, doi: [10.12700/aph.10.01.2013.1.12](https://doi.org/10.12700/aph.10.01.2013.1.12).
- [58] M. J. PUKÁNSZKY BÉLA, MŰANYAGOK Typotex Kiadó ISBN: 978 963 279 481 5 2011.
- [59] W. Zhang *et al.*, "Comprehensive Investigation into the Impact of Degradation of Recycled Polyethylene and Recycled Polypropylene on the Thermo-Mechanical Characteristics and Thermal Stability of Blends," *Molecules*, vol. 29, no. 18, 2024, doi: [10.3390/molecules29184499](https://doi.org/10.3390/molecules29184499).

- [60] G. Suzuki *et al.*, “Global discharge of microplastics from mechanical recycling of plastic waste,” *Environmental Pollution*, vol. 348, p. 123855, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.123855>.
- [61] “Megoldások és gondolatok az élelmiszeripari műanyag csomagolások ... <https://quattroplast.hu/muanyagipariszemle/2021/04/megoldasok-es-gondolatok-az-elelmiszeripari-muanyag-csomagolasok-visszaforgatasarol-ugyanebbe-az-15.pdf> MŰANYAGOK ÉS A KÖRNYEZET Megoldások és gondolatok az élelmiszeripari műanyag csomagolások .”
- [62] A. Lamtai, S. Elkoun, M. Robert, F. Mighri, and C. Diez, “Mechanical Recycling of Thermoplastics: A Review of Key Issues,” *Waste*, vol. 1, no. 4, pp. 860–883, 2023, doi: 10.3390/waste1040050.
- [63] I. Ben Amor, O. Klinkova, M. Baklouti, R. Elleuch, and I. Tawfiq, “Mechanical Recycling and Its Effects on the Physical and Mechanical Properties of Polyamides,” *Polymers (Basel)*, vol. 15, no. 23, 2023, doi: 10.3390/polym15234561.
- [64] “<https://www.scmonitor.hu/hir/20210802/az-egyszer-hasznaltos-muanyagok-ujrahasznositasa-valsag-es-lehetoseg>.”
- [65] A. P. Kovács, Y. Firew Minale, M. É. Hegedűs, and T. J. Szabó, “Study of the Mechanical Recycling on the Properties of Glass Fiber-Reinforced Aliphatic Polyketone Composites,” *Polymers (Basel)*, vol. 17, no. 20, 2025, doi: 10.3390/polym17202743.
- [66] “ISO 20753:2023,” 2023.
- [67] Akro-Plastic GmbH, “PK TDS .”
- [68] “ISO 527-1 b standard.”
- [69] “ASTM D638 standard.”
- [70] T. , N. P. , G. J. Czvikovszky, *A polimertechnika alapjai*. Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2000.
- [71] “ISO 179-1:2026 standard.”
- [72] N. M. Nurazzi *et al.*, “Thermogravimetric Analysis Properties of Cellulosic Natural Fiber Polymer Composites: A Review on Influence of Chemical Treatments,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 16, 2021, doi: 10.3390/polym13162710.
- [73] P. Budrugaac and E. Segal, “Thermal analysis in the evaluation of the thermal lifetime of solid polymeric materials,” *Thermochim. Acta*, vol. 211, pp. 131–136, 1992, doi: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(92\)87013-Z](https://doi.org/10.1016/0040-6031(92)87013-Z).
- [74] C. M. Gorovei, M. Bunea, A. Cîrciumaru, and I. G. Bîrsan, “Thermal analysis of polymer blends,” *Materiale Plastice*, vol. 56, 2019, doi: 10.37358/mp.19.4.5253.
- [75] D. H. Chan Sze On, “An Overview of Thermal Analysis of Polymers,” *ASEAN Journal on Science and Technology for Development*, vol. 3, no. 1, 2017, doi: 10.29037/ajstd.220.
- [76] A. Riga and G. Patterson, *Oxidative Behavior of Materials by Thermal Analytical Techniques*. 1997. doi: 10.1520/stp1326-eb.

- [77] S. Cho, J. S. Lee, H. Jang, S. Park, J. H. An, and J. Jang, "Comparative Studies on Crystallinity, Thermal and Mechanical Properties of Polyketone Grown on Plasma Treated CVD Graphene," *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 6, 2021, doi: 10.3390/polym13060919.
- [78] H. Yoshida, "Dynamic analysis of the melting behavior of polymers showing polymorphism observed by simultaneous DSC/X-ray diffraction measurements," *Thermochim. Acta*, vol. 267, pp. 239–248, 1995, doi: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)02482-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02482-4).
- [79] J. Koszkuł, "A study on the degree of crystallinity of thermoplastics after injection molding and annealing," *Polimery/Polymers*, vol. 44, no. 4, 1999, doi: 10.14314/polimery.1999.255.
- [80] W.-S. Bae, S. Lee, and B. C. Kim, "Effect of shear condition on the thermal stabilization of ethylene–propylene–carbon monoxide terpolymer," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 105, pp. 160–165, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.001>.
- [81] W.-S. Bae, S. Lee, and B. C. Kim, "Effect of shear condition on the thermal stabilization of ethylene–propylene–carbon monoxide terpolymer," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 105, pp. 160–165, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.001>.
- [82] L. Baltés, L. Costiuc, S. Patachia, and M. Tiorean, "Differential scanning calorimetry—a powerful tool for the determination of morphological features of the recycled polypropylene," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 138, no. 4, pp. 2399–2408, 2019, doi: 10.1007/s10973-019-08679-7.
- [83] A. L. Margolin, N. V. Vorontsov, T. V. Monakhova, and A. A. Popov, "Thermal oxidation of blends of polypropylene and polyamide 6/66. Effect of inhibition," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 220, 2024, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110627.
- [84] Z. Dobkowski, "Lifetime prediction for polymer materials using OIT measurements by the DSC method," *Polimery/Polymers*, vol. 50, no. 3, 2005, doi: 10.14314/polimery.2005.213.
- [85] "VW TL 52682 standard."
- [86] J. H. Wendorff, "The structure of amorphous polymers," 1982. doi: 10.1016/0032-3861(82)90094-5.
- [87] K. Chaitanya, "Molecular structure, vibrational spectroscopic (FT-IR, FT-Raman), UV–vis spectra, first order hyperpolarizability, NBO analysis, HOMO and LUMO analysis, thermodynamic properties of benzophenone 2,4-dicarboxylic acid by ab initio HF and density functional method," *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 86, pp. 159–173, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.09.069>.
- [88] S. A. Bortolato, K. E. Thomas, K. McDonough, R. W. Gurney, and D. M. Martino, "Evaluation of photo-induced crosslinking of thymine polymers using FT-IR spectroscopy and chemometric analysis," *Polymer (Guildf)*, vol. 53, no. 23, pp. 5285–5294, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.09.007>.
- [89] V. S. Escribano, C. del Hoyo Martínez, E. Fernández López, J. M. Gallardo Amores, and G. Busca, "Characterization of a ceria-zirconia-supported Cu oxides catalyst: An FT-IR study on the catalytic oxidation of propylene," *Catal. Commun.*, vol. 10, no. 6, pp. 861–864, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.12.024>.

- [90] X. Chen, M. Xu, L. Yuan, G. Huang, X. Chen, and W. Shi, "Degradation degree analysis of environmental microplastics by micro FT-IR imaging technology," *Chemosphere*, vol. 274, p. 129779, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129779>.
- [91] BALIKA Róbert-Márton, "A hőre lágyuló polimerek folyási mutatószámának (MFI) mérésére alkalmas kapilláris plaztométer tervezése és kivitelezése Design and implementation of a laboratory melt-flow indexer," *Műszaki Szemle – Fiatal műszakiak különszáma • 2022*, 2022.
- [92] L. Csutorka, "A folyásindex (MFI) nemcsak az ömledék tulajdonságainak mérőszáma.," *Műanyagipari szemle 2014/3 szám., Quattroplast kft..*
- [93] R. J. Crawford and P. J. Martin, "Chapter 5 - Analysis of polymer melt flow," in *Plastics Engineering (Fourth Edition)*, Fourth Edition., R. J. Crawford and P. J. Martin, Eds., Butterworth-Heinemann, 2020, pp. 411–488. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100709-9.00005-4>.
- [94] D. T. S. K. Anita Rácz, "Determination of melt flow index and polymer additives in polyethylene based on IR spectra and multivariate modeling," *Mater. Today Chem..*
- [95] J. P. Beaumont, "2 - Rheology and Melt Flow in an Injection Mold," in *Runner and Gating Design Handbook (Third Edition)*, Third Edition., J. P. Beaumont, Ed., Hanser, 2019, pp. 7–32. doi: <https://doi.org/10.3139/9781569905913.002>.
- [96] R. Dewi, N. Sylvia, Zulnazri, and M. Riza, "Melt flow Index (MFI) analysis of sago based thermoplastic starch blend with polypropylene and polyethylene," *Mater. Today Proc.*, vol. 87, pp. 396–400, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.173>.
- [97] Q. T. H. Shubhra, A. Alam, and M. A. Quaiyyum, "Mechanical properties of polypropylene composites: A review," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 26, no. 3, pp. 362–391, 2013, doi: [10.1177/0892705711428659](https://doi.org/10.1177/0892705711428659).
- [98] K. Babaremu, A. Adediji, N. Olumba, S. Okoya, E. Akinlabi, and M. Oyinlola, "Technological Advances in Mechanical Recycling Innovations and Corresponding Impacts on the Circular Economy of Plastics," *Environments*, vol. 11, no. 3, 2024, doi: [10.3390/environments11030038](https://doi.org/10.3390/environments11030038).
- [99] M. Schmid and S. Affolter, "Interlaboratory tests on polymers by differential scanning calorimetry (DSC): Determination and comparison of oxidation induction time (OIT) and oxidation induction temperature (OIT)," *Polym. Test.*, vol. 22, no. 4, 2003, doi: [10.1016/S0142-9418\(02\)00122-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00122-8).
- [100] G. I. Kirtovskaya, R. K. Vechena, V. P. Karlivan, and R. A. Deshko, "Derivatographic study of modified polyethylene," *Polymer Science U.S.S.R.*, vol. 12, no. 10, pp. 2548–2552, 1970, doi: [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(70\)90048-1](https://doi.org/10.1016/0032-3950(70)90048-1).
- [101] N. N. Smirnova *et al.*, "Heat capacity and thermodynamic functions of poly(1-(hydroxyimino)trimethylene)," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 159, p. 106475, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106475>.
- [102] A. Lamtai, S. Elkoun, M. Robert, F. Mighri, and C. Diez, "Mechanical Recycling of Thermoplastics: A Review of Key Issues," *Waste*, vol. 1, no. 4, pp. 860–883, 2023, doi: [10.3390/waste1040050](https://doi.org/10.3390/waste1040050).

- [103] R. Kizil and J. Irudayaraj, "Chapter 6 - Spectroscopic Technique: Fourier Transform Raman (FT-Raman) Spectroscopy," in *Modern Techniques for Food Authentication (Second Edition)*, Second Edition., D.-W. Sun, Ed., Academic Press, 2018, pp. 193–217. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814264-6.00006-2>.
- [104] K. Zhu *et al.*, "Identification of Aged Polypropylene with Machine Learning and Near-Infrared Spectroscopy for Improved Recycling," *Polymers (Basel)*., vol. 17, no. 5, 2025, doi: 10.3390/polym17050700.
- [105] A. Schweighuber, J. Fischer, and W. Buchberger, "Differentiation of Polyamide 6, 6.6, and 12 Contaminations in Polyolefin-Recyclates Using HPLC Coupled to Drift-Tube Ion-Mobility Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry," *Polymers (Basel)*., vol. 13, no. 12, 2021, doi: 10.3390/polym13122032.
- [106] P. He *et al.*, "Thermal degradation of syndiotactic polypropylene and the influence of stereoregularity on the thermal degradation behaviour by in situ FTIR spectroscopy," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 88, no. 3, pp. 473–479, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.008>.
- [107] P. Larkin, "Chapter 1 - Introduction: Infrared and Raman Spectroscopy," in *Infrared and Raman Spectroscopy*, P. Larkin, Ed., Oxford: Elsevier, 2011, pp. 1–5. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386984-5.10001-1>.
- [108] S. Doroudiani, C. B. Park, and M. T. Kortschot, "Effect of the crystallinity and morphology on the microcellular foam structure of semicrystalline polymers," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 36, no. 21, 1996, doi: 10.1002/pen.10664.
- [109] F. Detrez, S. Cantournet, and R. Séguéla, "A constitutive model for semi-crystalline polymer deformation involving lamellar fragmentation," *Comptes Rendus - Mécanique*, vol. 338, no. 12, 2010, doi: 10.1016/j.crme.2010.10.008.
- [110] <https://quattroplast.hu/muanyagipariszemle/muanyagok>, "Kulcsmérőszám a műanyagfeldolgozásban: a folyóképesség," *MŰANYAGIPARI SZEMLE* .
- [111] A. Gradys *et al.*, "Crystallization of polypropylene at various cooling rates," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 413–414, pp. 442–446, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.167>.
- [112] X. Z. Q. Z. C. Y. W. N. T. W. G. Sun, "Oxidation and polymer degradation characteristics of high viscosity modified asphalts under various aging environments," *Sci. Total Environ.*, 813 (2022).
- [113] O. V. Semperger and A. Suplicz, "The degradation during recycling of polyamide 6 produced by anionic ring-opening polymerization of ϵ -caprolactam," *Sci. Rep.*, vol. 13, no. 1, p. 17130, 2023, doi: 10.1038/s41598-023-44314-0.
- [114] "Czvikovszky, T., Nagy, P., Gaál, J. A polimertechnika alapjai, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2000".
- [115] K. Oikawa *et al.*, "A Comparative Study of the Crystallite Size and the Dislocation Density of Bent Steel Plates using Bragg-edge Transmission Imaging, TOF Neutron Diffraction and EBSD," *Phys. Procedia*, vol. 88, pp. 34–41, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2017.06.004>.

- [116] C. Leyva-Porras *et al.*, “Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) in Food and Drug Industries,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 1, 2020, doi: 10.3390/polym12010005.
- [117] T. Lu, E. Solis-Ramos, Y. Yi, and M. Kumosa, “UV degradation model for polymers and polymer matrix composites,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 154, pp. 203–210, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.06.004>.

11. Mellékletek

- I. Melléklet: Felhasznált alapanyagok technikai adatlapjai (TDS adatlapok)



General-purpose injection moulding grade (Food Contact)

POKETONE Polymer M630F

POKETONE Thermoplastic Polymers are aliphatic polyketones, a revolutionary new class of semi-crystalline thermoplastics. Hyosung developed new catalyst to produce this unique polymer in 2013 and constructed commercial plant in 2015, in Ulsan, Korea.

POKETONE Polymer M630F is a general purpose injection moulding grade with mechanical properties which classify it as an engineering thermoplastic. This grade has an excellent balance of stiffness and toughness over a broad temperature range, high resilience and good wear resistance. This grade exhibits very good processability, good impact resistance, high resilience and good creep performance. POKETONE Polymer M630F can also withstand short-term exposure to elevated temperatures. Moreover this polymer exhibits a high resistance to hydrocarbons, solvents, salt solutions, weak acids and weak bases.

POKETONE Polymer M630F is easy to process on standard injection moulding equipment. Cycle times are generally short. Parts show good mould definition with glossy mar-resistant surfaces. POKETONE Polymer's low moisture-sensitivity means that no conditioning of parts before assembly or use is necessary.

Applications for POKETONE Polymer M630F may be found in water related part, food contact applications, industrial and consumer appliance markets.

TABLE 1: TYPICAL MECHANICAL PROPERTIES OF POKETONE POLYMER M630F – Measured at 23 °C (74 °F)

Test Method & Conditions	ASTM Values		ISO Values	
	ASTM	ISO	SI	SI
Tensile strength at yield	D638	527-1	58 MPa	58 MPa
Tensile modulus	D638	527-1	1,450 MPa	1,350 MPa
Tensile elongation at yield	D638	527-1	22%	22%
Tensile elongation at break	D638	527-1	300%	300%
Flexural strength	D790	178	53 MPa	53 MPa
Flexural modulus	D790	178	1,350 MPa	1,250 MPa
Unnotched Izod impact strength	D256	180/U	N.B.	N.B.
Notched Izod impact strength at 23 °C	D256	180/A	220 J/m	15 kJ/m ²
-10 °C			65 J/m	6 kJ/m ²
-30 °C			52 J/m	4 kJ/m ²
Unnotched Charpy impact strength	-	179/1eU	-	N.B.
Notched Charpy impact strength at 23 °C	D256	179/1eA	-	17 kJ/m ²
-10 °C			-	4 kJ/m ²
-30 °C			-	3 kJ/m ²
Falling Dart impact strength at 23 °C	-	6603-2	-	50J

TABLE 2: TYPICAL PHYSICAL PROPERTIES OF POKETONE POLYMER M630F – Measured at 23 °C (74 °F)

Test Method & Conditions	ASTM Values		ISO Values	
	ASTM	ISO	SI	SI
Specific gravity	D792	1183	1.24g/cm ³	1.24g/cm ³
Shore D hardness	D2240	868	-	76
Hardness Rockwell	D785	-	110	-
Water absorption equilibrium at 50% RH	D570	62	0.5%	0.5%
Water absorption at saturation	D570	62	2.1%	2.1%

TABLE 3: TYPICAL THERMAL PROPERTIES OF POKETONE POLYMER M630F

Test Method & Conditions	ASTM Values		ISO Values	
	ASTM	ISO	SI	SI
Melting temperature	D3418	11357	222 °C	222 °C
Coefficient of linear thermal Expansion, 25 °C to 55 °C	E831	-	1.0*10 ⁻⁴	-
Vicat softening point	D1525	306/B50	192 °C	190 °C
Heat deflection temperature (Start Temp. : 25 °C)	D648(8.4mm)	75 (4mm)	195 °C	185 °C
		66psi / 264psi	182 °C	90 °C



TABLE 4: TYPICAL WEAR & ABRASION RESISTANCE OF POKETONE POLYMER M630F – Measured at 23 °C (74 °F)

Test Method & Conditions	Pin on Disk		Thrust Washer	
	Pin on Disk	Thrust Washer	SI	SI
Dynamic coefficient of Friction against self	1.3 MPa / 0.06 m/sec	0.4 MPa / 0.12 m/sec	0.21	0.34
Dynamic coefficient of Friction against steel	1.3 MPa / 0.06 m/sec	0.4 MPa / 0.12 m/sec	0.36	0.60
Wear factor against self (mm ³ /N.km)	1.3 MPa / 0.06 m/sec	0.4 MPa / 0.12 m/sec	0.0074	0.0044
Wear factor against steel (mm ³ /N.km)	1.3 MPa / 0.06 m/sec	0.4 MPa / 0.12 m/sec	0.073	0.04
Taber abrasion 1 kg load, CS-17 wheel	D1044	-	12 mg/1,000cycle	-

TABLE 5: TYPICAL PROCESS RELATED PROPERTIES OF POKETONE POLYMER M630F

Test Method & Conditions	ASTM Values		ISO Values	
	ASTM	ISO	SI	SI
Melt flow index 240 °C /2.16kg	D1238	1133	6 g/10 min	5.6ml/10min
Mould shrinkage	D955	-	MD, 3mm	2.1%
			TD, 3mm	2.1%
	MD, 2mm	-	MD, 2mm	1.6%
			TD, 2mm	1.5%

TABLE 6: TYPICAL ELECTRICAL PROPERTIES OF POKETONE POLYMER M630F

Test Method & Conditions	ASTM Values	
	ASTM	SI
Dielectric strength, Short term	D149	-
	3 mm	15 kV/mm
	2 mm	19 kV/mm
Volume resistivity	D257	10 ¹⁴ ohm cm
Surface resistivity	D257	10 ¹² ohm/sq
Dielectric constant at 60Hz	D150	6.1
Dissipation factor at 60Hz	D150	0.009

*POKETONE is a Hyosung Chemical Corporation Trademark
All products purchased from or supplied by Hyosung Chemical Corporation are subject to terms and conditions set out in the contract, order acknowledgement and/or bill of lading. Hyosung Chemical warrants only that its product will meet those specifications designed to such levels or in other publications. All other information, including that herein, supplied by Hyosung Chemical is considered accurate but is furnished upon the express condition that the customer shall make its own assessment to determine the product's suitability for a particular purpose. Hyosung Chemical makes no other warranty, either express or implied, including those regarding such other information, the data upon which the same is based, or the results to be obtained from the use thereof; that any product shall be merchantable or fit for any particular purpose; or that the use of such other information or product will not infringe any patent. Any references to this brochure as "Hyosung Chemical" refer to the entirety of Hyosung Chemical engaged in the manufacture and sale of chemical products. Particular contracts are entered into by any such company individually and any warranty, representation or any other commitment provided by Hyosung Chemical is the commitment of each individual company only.





15% Glass-reinforced high-flow injection moulding grade (Food Contact)

POKETONE Polymer M33FG3A

POKETONE Thermoplastic Polymers are aliphatic polyketones, a revolutionary new class of semi-crystalline thermoplastics. Hyosung developed new catalyst to produce this unique polymer in 2013 and constructed commercial plant in 2015, in Ulsan, Korea.

POKETONE Polymer M33FG3A is a 15 percent short glass-fiber-reinforced high-flow injection moulding grade with mechanical properties that classify it as an engineering thermoplastic. This grade shows a unique balance of toughness and high modulus combined with good creep performance, strength and elevated temperature performance.

This grade exhibits very good processability, good impact resistance, high resilience and good creep performance. POKETONE Polymer M33FG3A can also withstand short-term exposure to elevated temperatures. Moreover this polymer exhibits high resistance to hydrocarbons, solvents, salt solutions, weak acids and weak bases.

POKETONE Polymer M33FG3A is a high-flow, low-viscosity polymer that should be considered for mouldings with long flow paths or thin walls. This grade is very easy to process on standard injection moulding equipment. Cycle times are generally short. Parts show good mould definition with glossy mar-resistant surfaces. POKETONE Polymer's low moisture sensitivity means that no conditioning of parts before assembly or use is necessary.

Applications for POKETONE Polymer M33FG3A may be found in the automotive, electrical, electronics, industrial and consumer appliance markets.

	Test Method & Conditions		ASTM Values	ISO Values
	ASTM	ISO	SI	SI
Tensile strength at yield	D638	527-1	100 MPa	100 MPa
Tensile modulus	D638	527-1	4,100 MPa	4,050 MPa
Tensile elongation at break	D638	527-1	6.0%	6.0 %
Flexural strength	D790	178	140 MPa	135 MPa
Flexural modulus	D790	178	4,000 MPa	3,400 MPa
Unnotched Izod impact	D256	180-U	-	70 kJ/m ²
Notched Izod impact strength	D256	180/A	85 J/m	9 kJ/m ²
Unnotched Charpy impact strength	-	178/1eU	-	N.B
Notched Charpy impact strength	-	178/1eA	-	10 kJ/m ²

	Test Method & Conditions		ASTM Values	ISO Values
	ASTM	ISO	SI	SI
Specific gravity	D792	1183	1.35 g/cm ³	1.35 g/cm ³
Shore D hardness	D2240	868	-	79
Hardness Rockwell	D785	-	110	-
Water absorption, equilibrium at 50% RH	D570	62	0.5%	0.5 %
Water absorption at saturation	D570	62	1.9 %	1.9 %

	Test Method & Conditions		ASTM Values	ISO Values
	ASTM	ISO	SI	SI
Melting temperature	D3418	11357	222 °C	222 °C
Coefficient of linear thermal expansion, 25°C to 55°C	F831 TD	-	8.5*10 ⁻⁵	-
	MD	-	4.6*10 ⁻⁵	-
Vicat softening point	D1525 5kg	306/B50 50N	205°C	205°C
Heat deflection temperature	D648 66psi	75 0.45 MPa	215°C	215°C
	204psi	1.8 MPa	210°C	205°C



	Test Method & Conditions		ASTM Values	ISO Values
	ASTM	IEC	SI	SI
Melt flow index 240°C/2.16kg	D1238	1133	24 g/10 min	22ml/10min
Mould shrinkage	D955 MD, 3mm	-	0.4%	-
	TD, 3mm	-	1.3%	-
	MD, 2mm	-	0.4%	-
	TD, 2mm	-	1.1%	-

	Test Method & Conditions	ASTM Values
	ASTM	SI
Dielectric strength, Short term	D149 3mm	21 kV/mm
	2mm	23 kV/mm
Volume resistivity	D257	10 ¹⁴ ohm cm
Surface resistivity	D257	10 ¹⁷ ohm/sq.
Dielectric constant at 60Hz	D150	6.0
Dissipation factor at 60Hz	D150	0.011



30% Glass-reinforced high-flow injection moulding grade

POKETONE Polymer M33AG6A

POKETONE Thermoplastic Polymers are aliphatic polyketones, a revolutionary new class of semi-crystalline thermoplastics. Hyosung developed new catalyst to produce this unique polymer in 2013 and constructed commercial plant in 2015, in Ulsan, Korea.

POKETONE Polymer M33AG6A is a 30 percent short glass-fiber-reinforced high-flow injection moulding grade with mechanical properties that classify it as an engineering thermoplastic. This grade shows a unique balance of toughness and high modulus combined with good creep performance, strength and elevated temperature performance.

This grade exhibits very good processability, good impact resistance, high resilience and good creep performance. POKETONE Polymer M33AG6A can also withstand short-term exposure to elevated temperatures. Moreover this polymer exhibits high resistance to hydrocarbons, solvents, salt solutions, weak acids and weak bases.

POKETONE Polymer M33AG6A is a high-flow, low-viscosity polymer that should be considered for mouldings with long flow paths or thin walls. This grade is very easy to process on standard injection moulding equipment. Cycle times are generally short and parts show good mould definition. POKETONE Polymer's low moisture sensitivity means that no conditioning of parts before assembly or use is necessary.

Applications for POKETONE Polymer M33AG6A may be found in the automotive, electrical, electronics, industrial and consumer appliance markets.

	Test Method & Conditions		ASTM Values	ISO Values
	ASTM	ISO	SI	SI
Tensile strength at yield	D638	527-1	140 MPa	140 MPa
Tensile modulus	D638	527-1	7,700 MPa	7,500 MPa
Tensile elongation at break	D638	527-1	3.8 %	3.8 %
Flexural strength	D790	178	190 MPa	185 MPa
Flexural modulus	D790	178	6,700 MPa	6,150 MPa
Unnotched Izod impact	D256	180/U	-	104 kJ/m ²
Notched Izod impact strength	D256	180/A	120 J/m	13 kJ/m ²
Unnotched Charpy impact strength	-	179/1eU	-	N.B
Notched Charpy impact strength	-	179/1eA	-	13 kJ/m ²

	Test Method & Conditions		ASTM Values	ISO Values
	ASTM	ISO	SI	SI
Specific gravity	D792	1183	1.47 g/cm ³	1.47 g/cm ³
Shore D hardness	D2240	868	-	83
Hardness Rockwell	D785	-	113	-
Water absorption equilibrium at 50% RH	D570	62	0.4 %	0.4 %
Water absorption at saturation	D570	62	1.7 %	1.7 %

	Test Method & Conditions		ASTM Values	ISO Values
	ASTM	ISO	SI	SI
Melting temperature	D3418	11357	222 °C	222 °C
Coefficient of linear thermal expansion, 25 °C to 55 °C	E831 TD MD	-	9.7*10 ⁻³ 2.8*10 ⁻³	-
Vicat softening point	D1525 5 kg	306/B50 50N	210 °C	210 °C
Heat deflection temperature	D648 66psi	75 0.45 MPa	215 °C	215 °C
	264psi	1.8 MPa	210 °C	210 °C



	Test Method & Conditions		ASTM Values	ISO Values
	ASTM	ISO	SI	SI
Melt flow index 240°C/2.16kg	D1238	1133	14 g/10 min	13 ml/10min
Mould shrinkage	D955 MD, 3mm	-	0.2%	-
	TD, 3mm	-	1.1%	-
	MD, 2mm	-	0.1%	-
	TD, 2mm	-	0.9%	-

	Test Method & Conditions	Values
Flame resistance	UL94	HB (0.8mm)

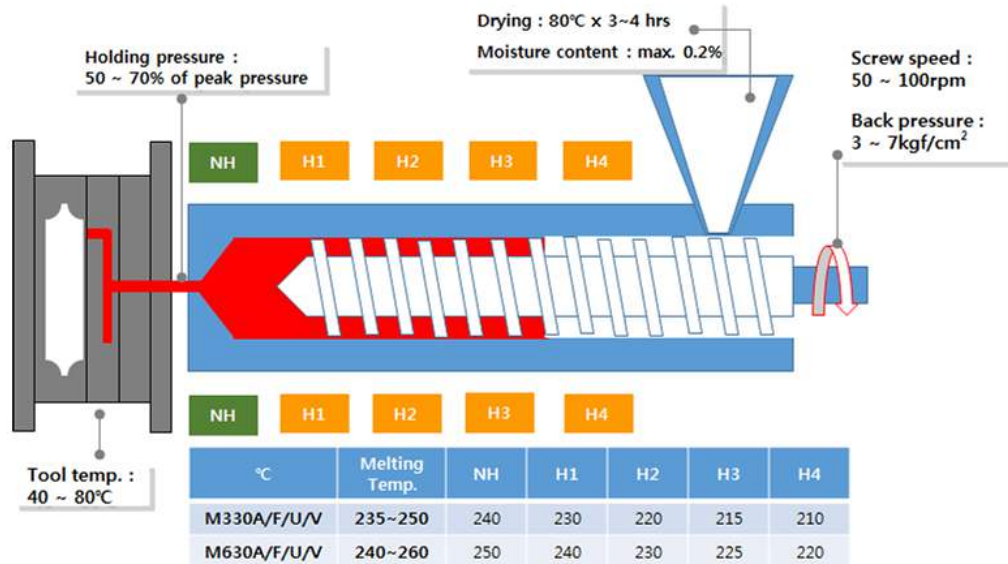
	Test Method & Conditions		ASTM Values
	ASTM	SI	SI
Dielectric strength, Short term	D149 3 mm	-	17 kV/mm
	2 mm	-	22 kV/mm
Volume resistivity	D257	-	10 ¹⁴ ohm cm
Surface resistivity	D257	-	10 ¹⁷ ohm/sq.
Dielectric constant at 60Hz	D150	-	6.3
Dissipation factor at 60Hz	D150	-	0.011

	Minimum Thickness (mm)		
	0.8	1.6	3.2
HWI	4	2	0
HAI	0	0	0
HVTR	-	-	1
CTI	-	-	0

II. Melléklet: Gyártás optimalizálási paraméterek



POKETONE Injection Processing Guide

**Setting Temperature**

- Recommended melting temperature: 235-250 °C (460-490 °F)
- Do not exceed 265 °C (509 °F). Long residence times at high end of the temperature range can cause thermal degradation & loss of physical properties.
- Mold Temperature: regarding POKETONE base grade, recommended setting temperature is at 60-80 °C. In case of POKETONE glass-fiber reinforced grades, the temperature should be higher at least over 120 °C for better surface quality.

Cleaning Guide

- Please immediately clean barrels thoroughly after producing POKETONE products. Recommend high viscosity HDPE, PCTG and PP (Hyosung R200P). Other commercial purging compounds are also available.

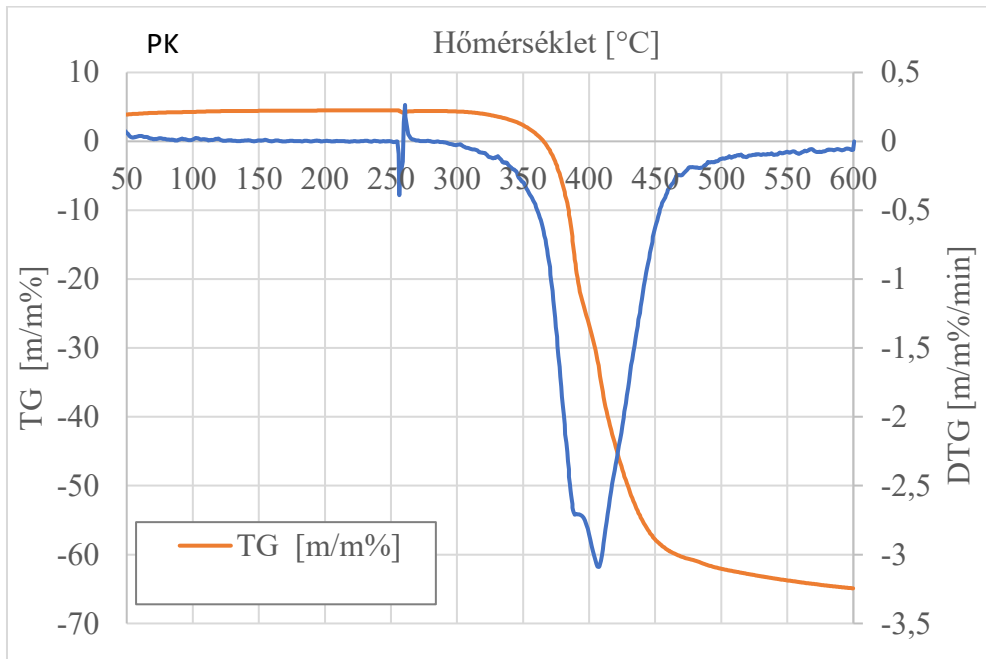
Drying

- Recommend drying POKETONE pellet at 80 °C for about 3~4 hours. POKETONE should be dried by an oven or hopper drier to prevent surface problem like silver streak, drooling or voids.
- If the drying temperature is too high or the drying time is too long, it would be able to bring about discoloration of pellets.

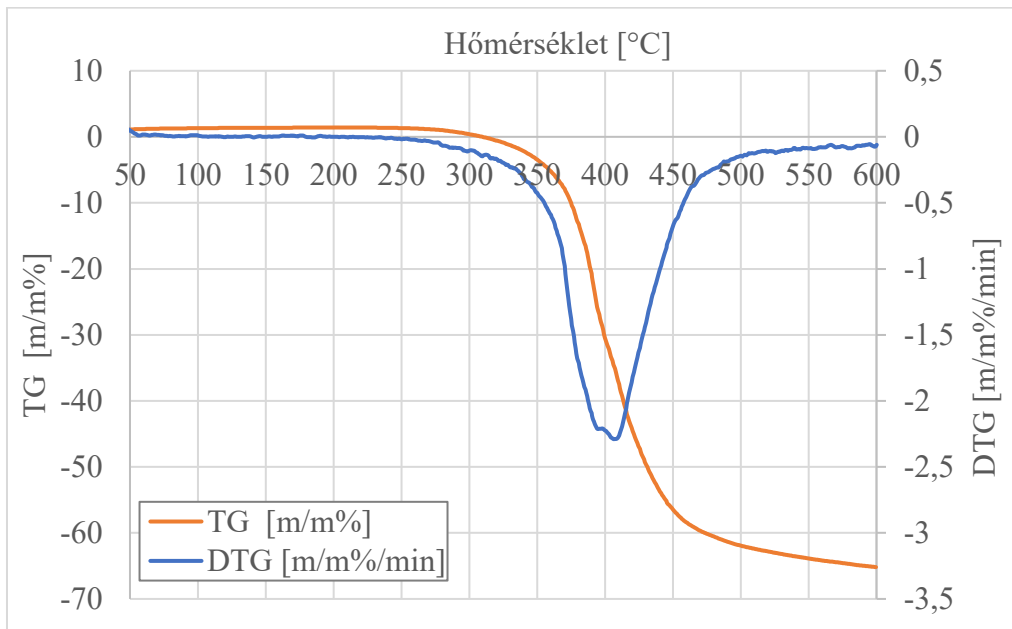
If you need any further technical information, please contact our sales or marketing team who will be happy to assist you with any questions you may have. Feel free to visit our website. www.poly-ketone.com

- III. Melléklet: Termogravimetriás mérések kiértékelése (PK, PK1REC, PK5REC, PK15GF, PK15GF1REC, PK15GF5REC, PK30GF, PK30GF1REC, PK30GF5REC)

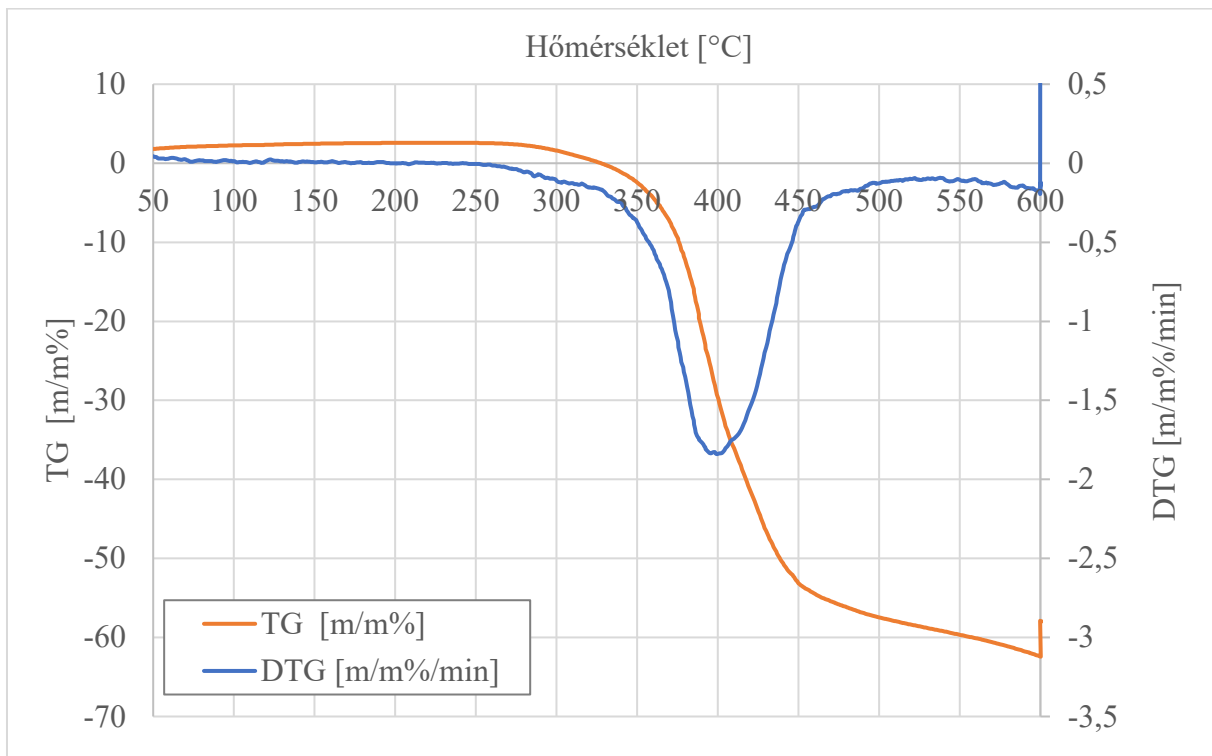
PK



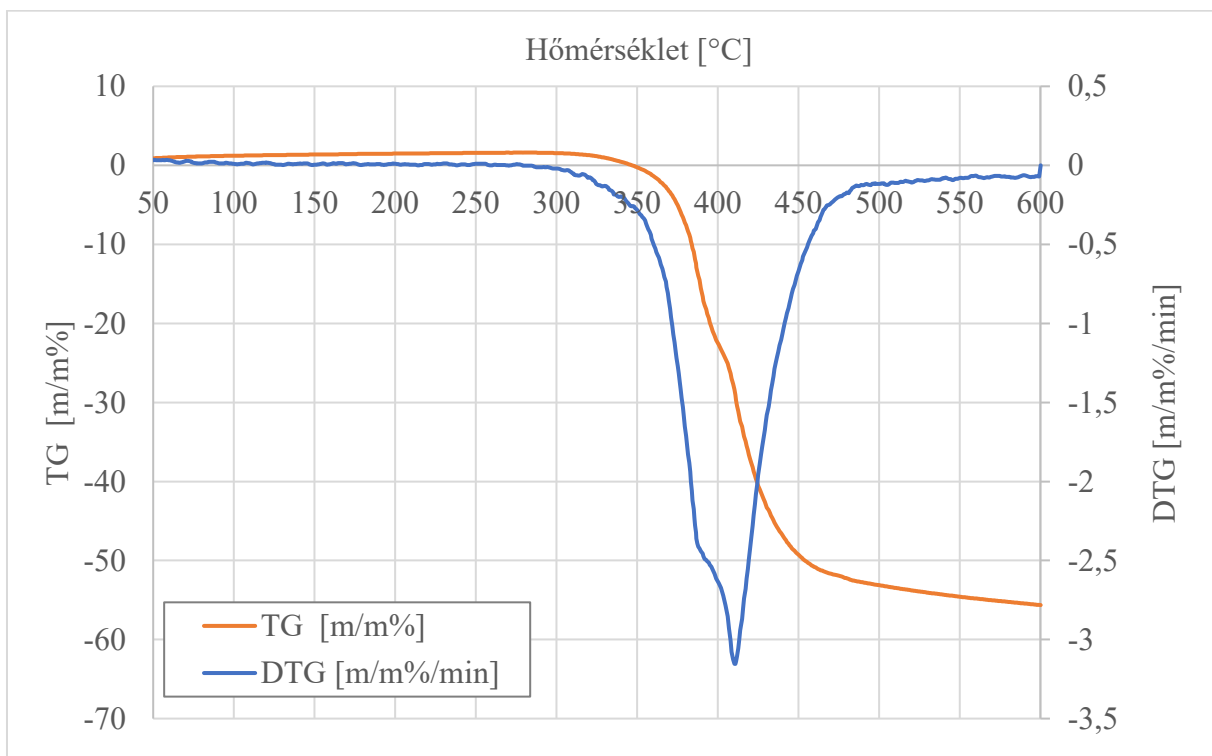
PKREC1



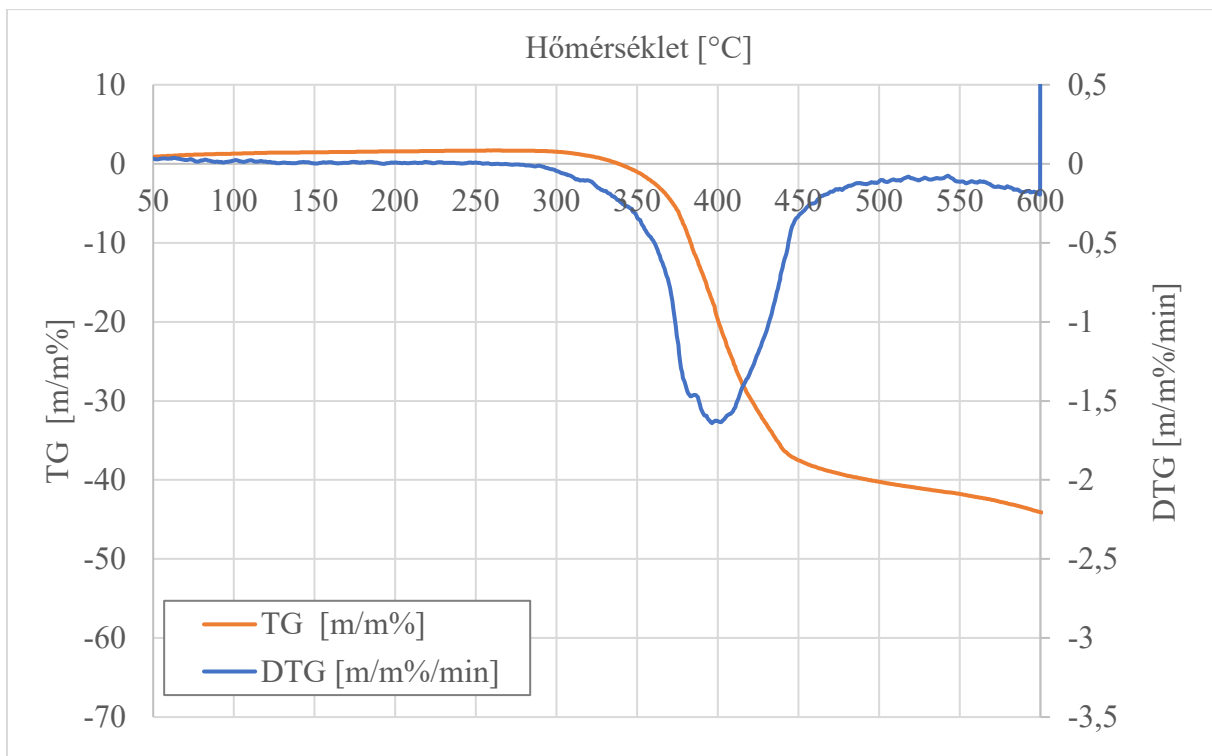
PKREC5



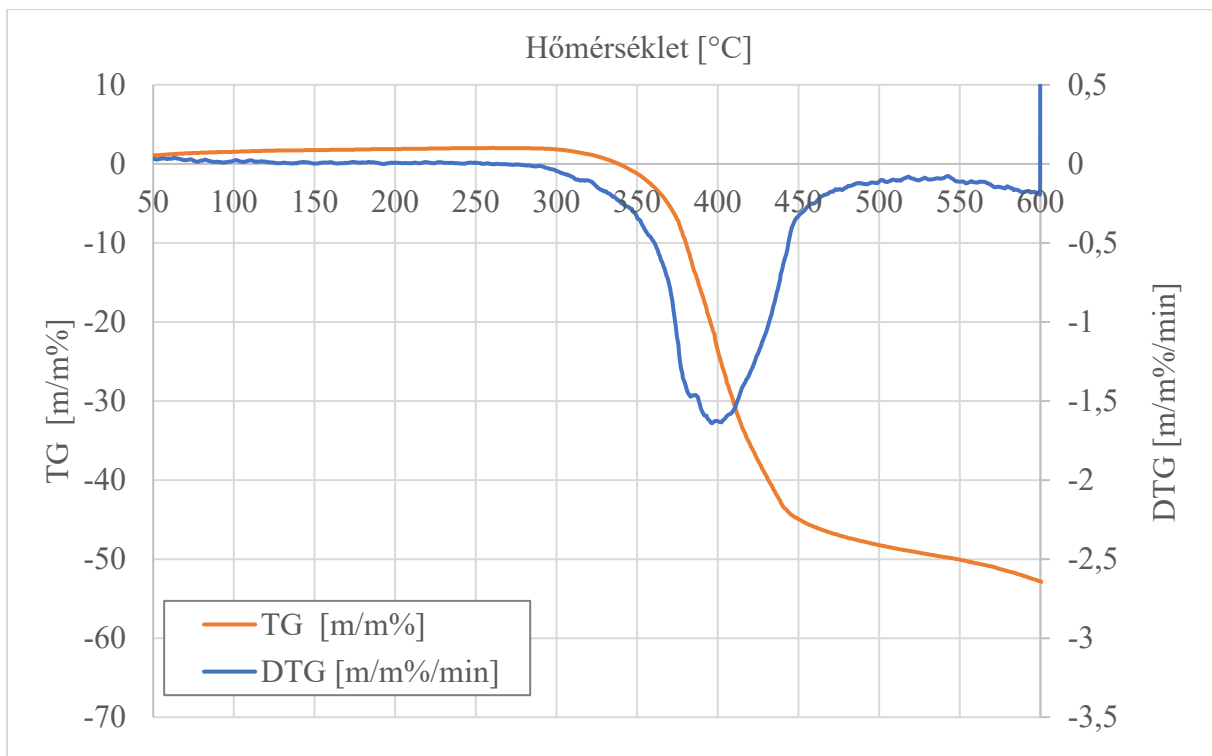
PK15GF



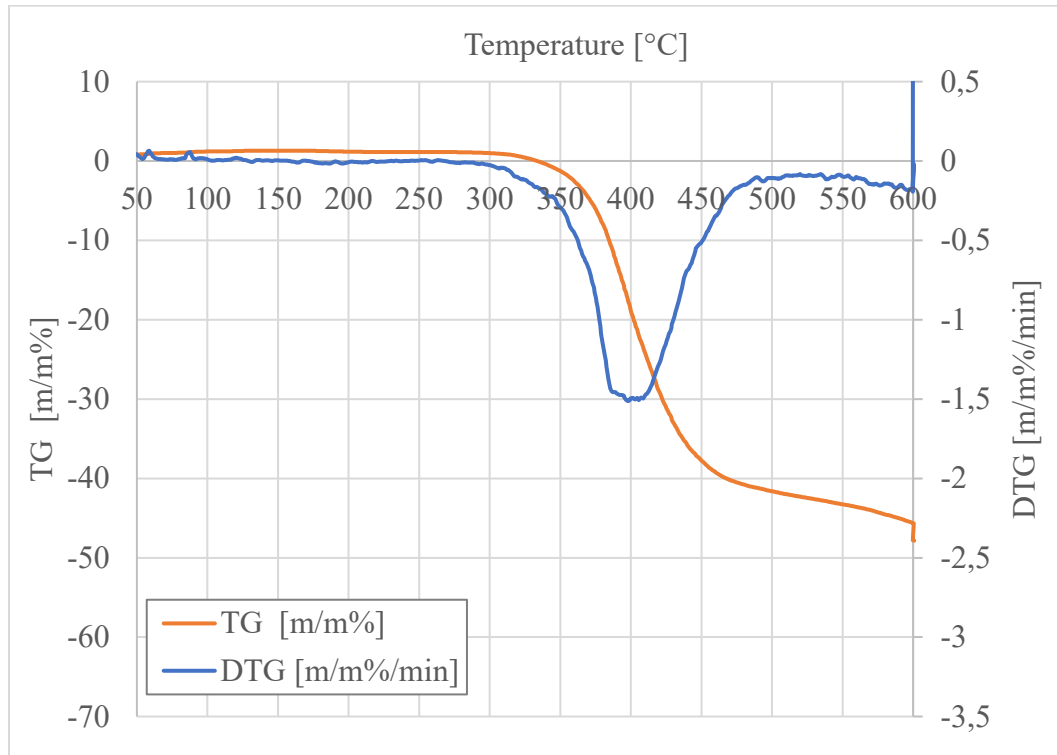
PK15GFREC1



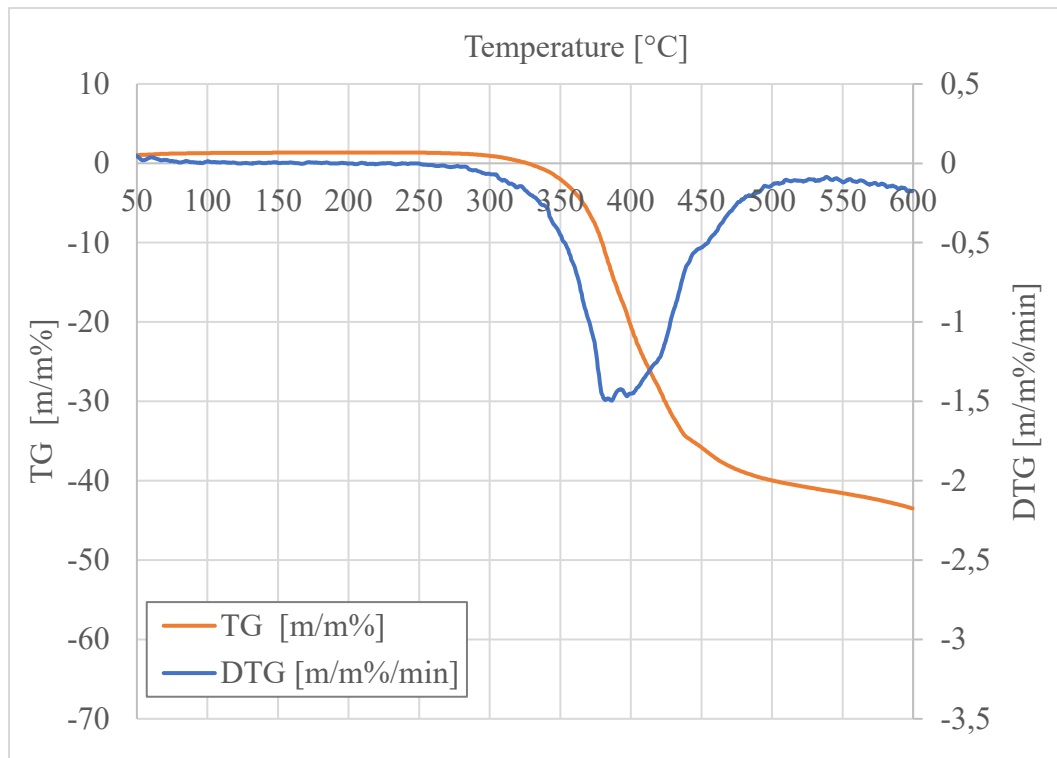
PK15GFREC5



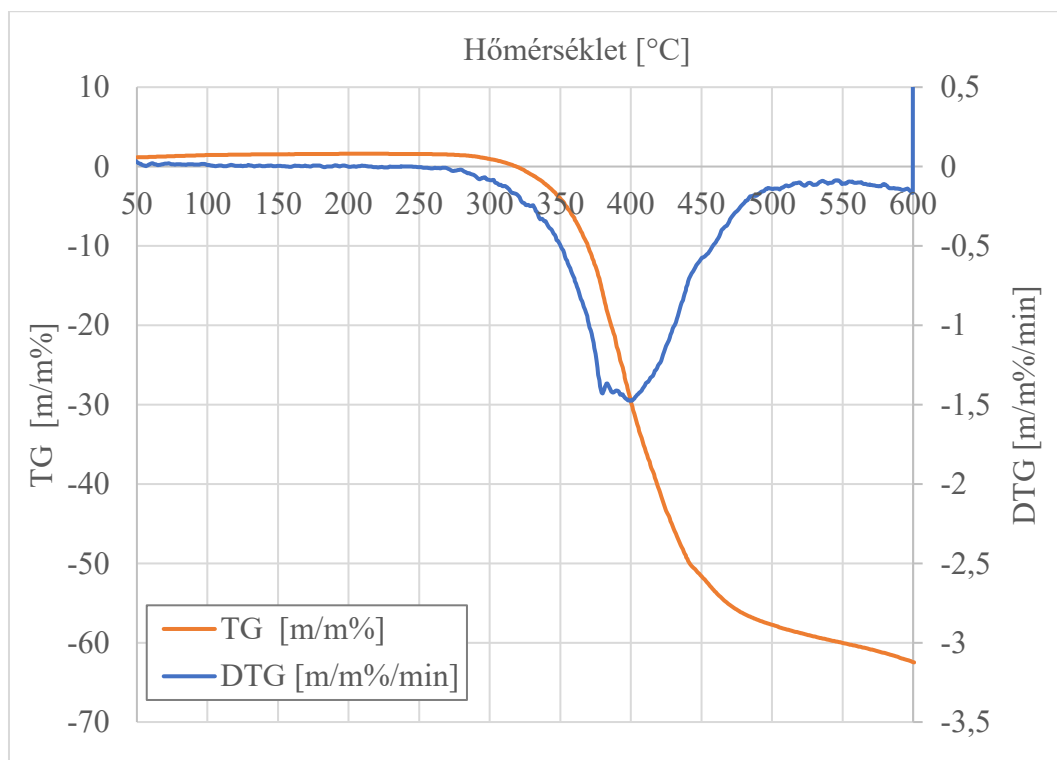
PK30GF



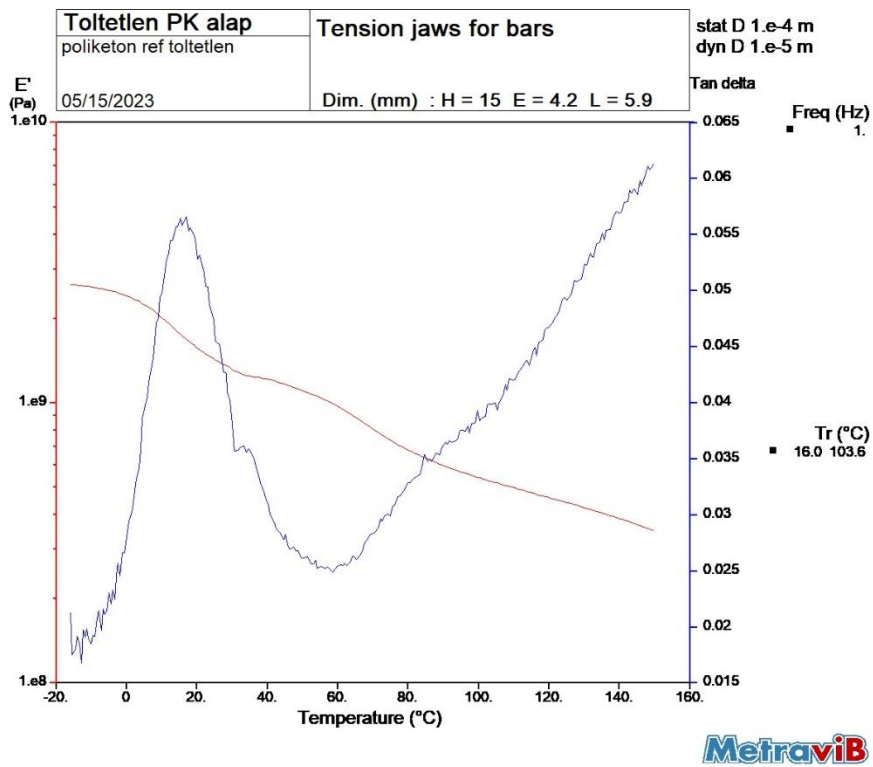
PK30GFREC1

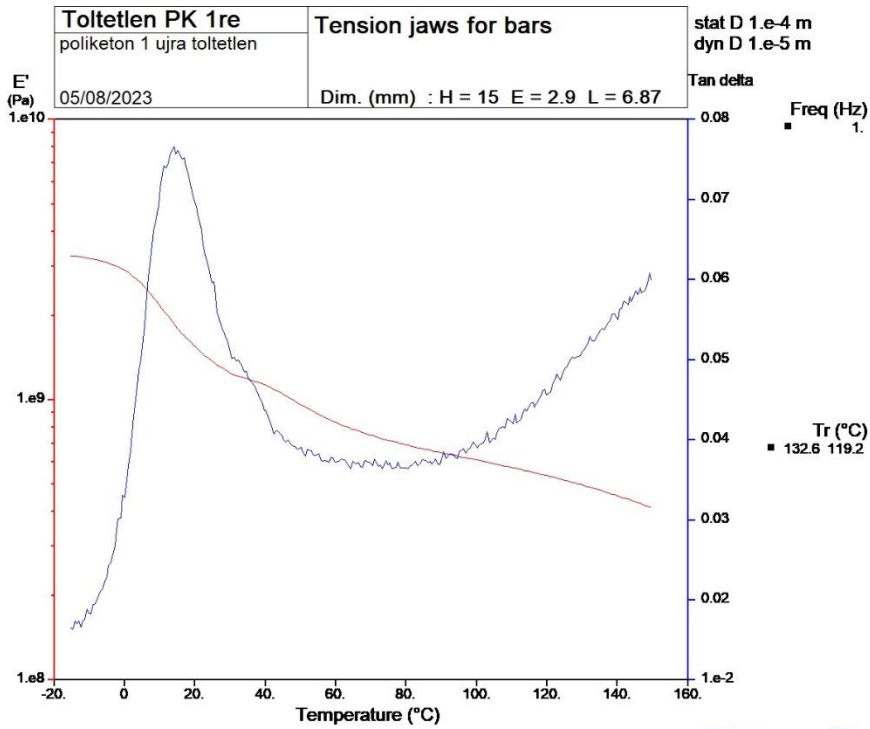


PK30GFREC5

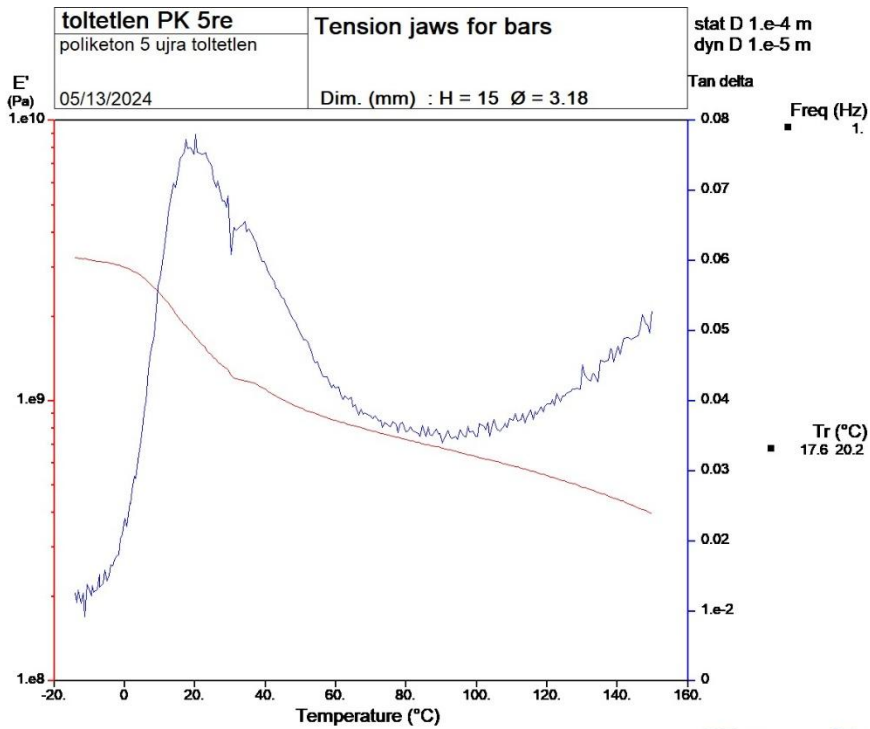


IV. Melléklet: DMA eredmények

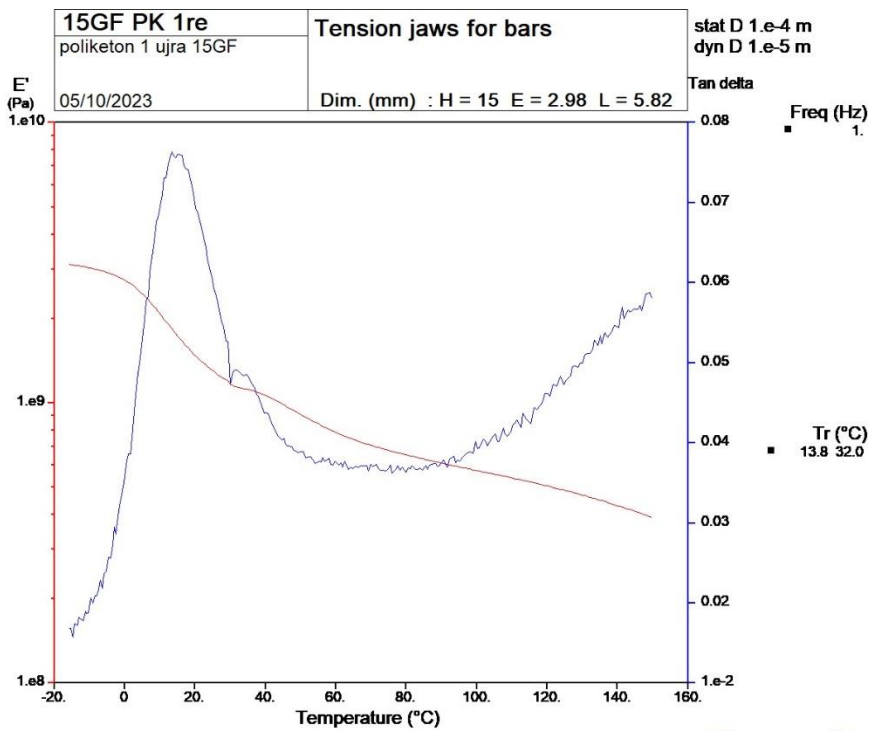
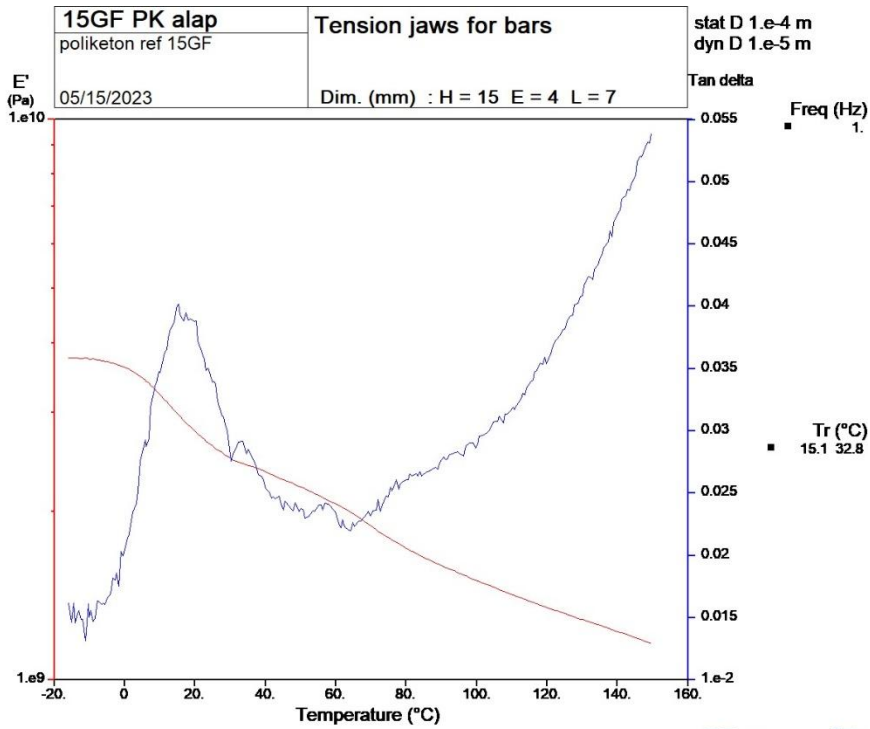


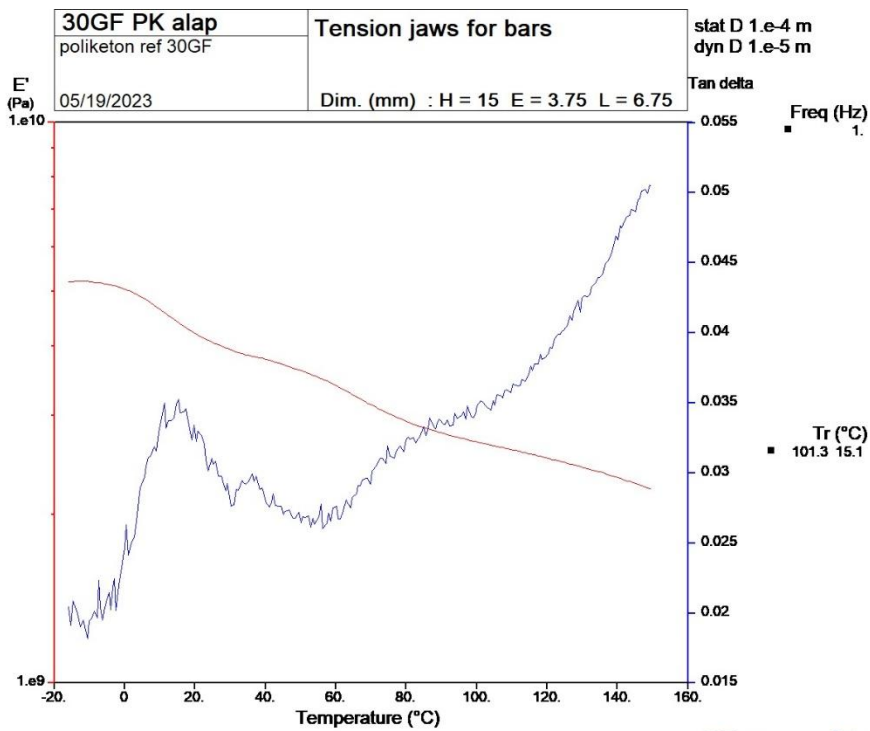
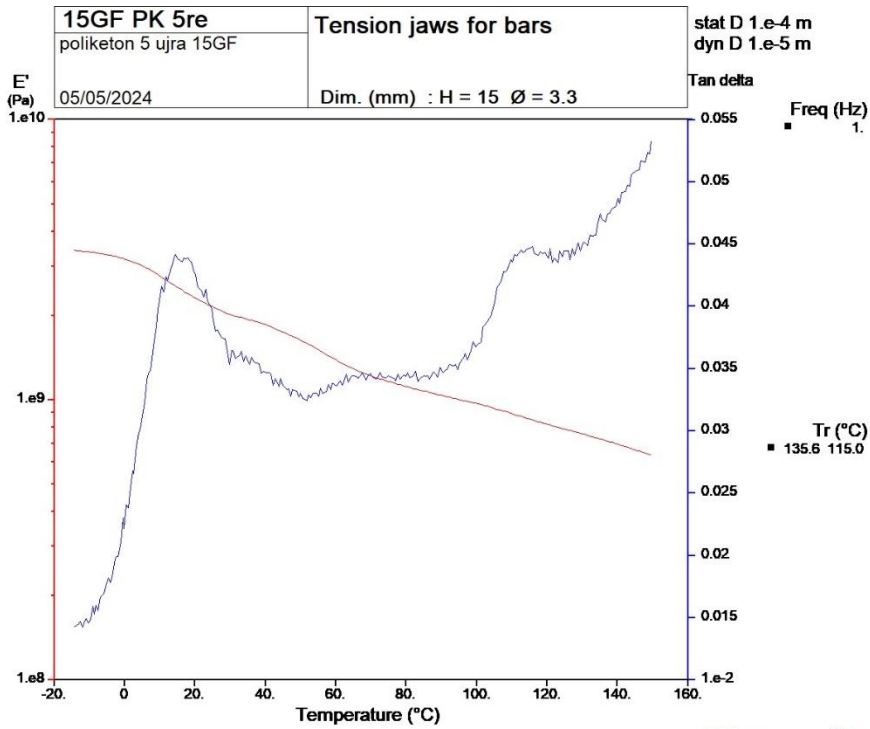


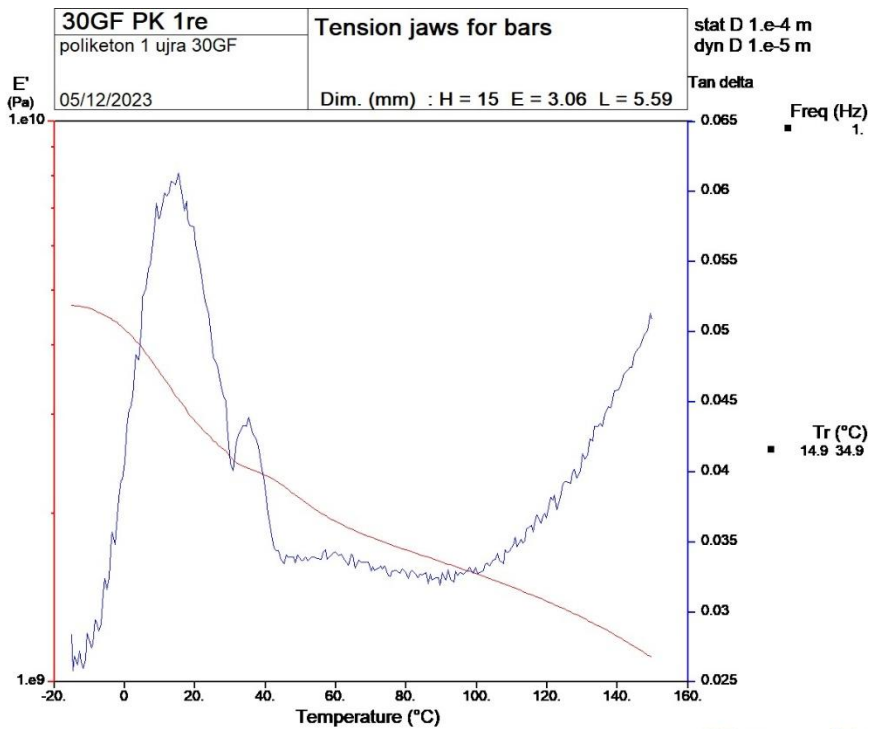
MetraViB



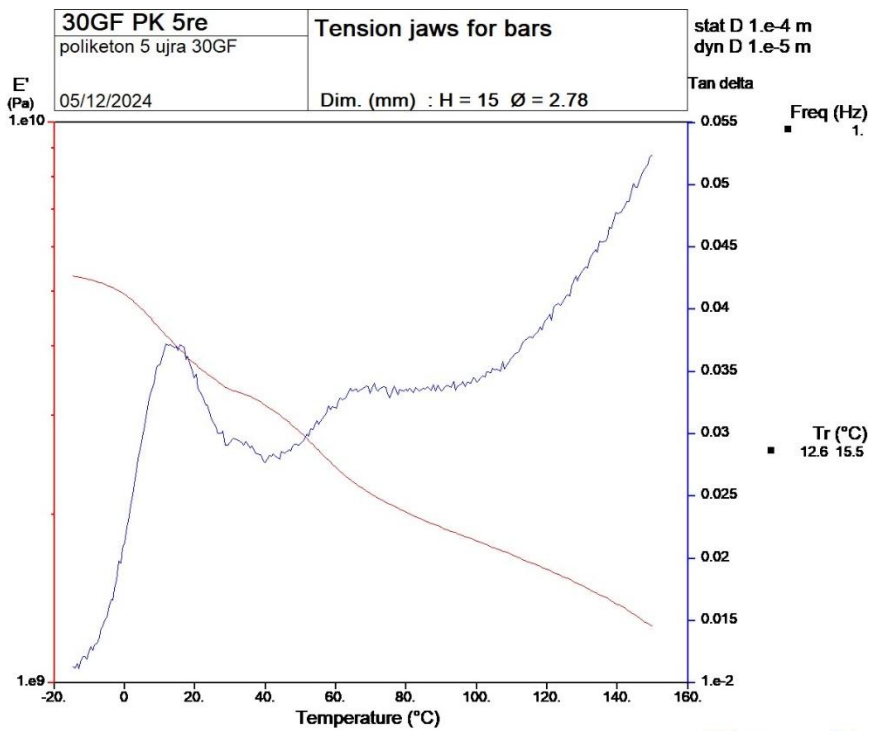
MetraViB





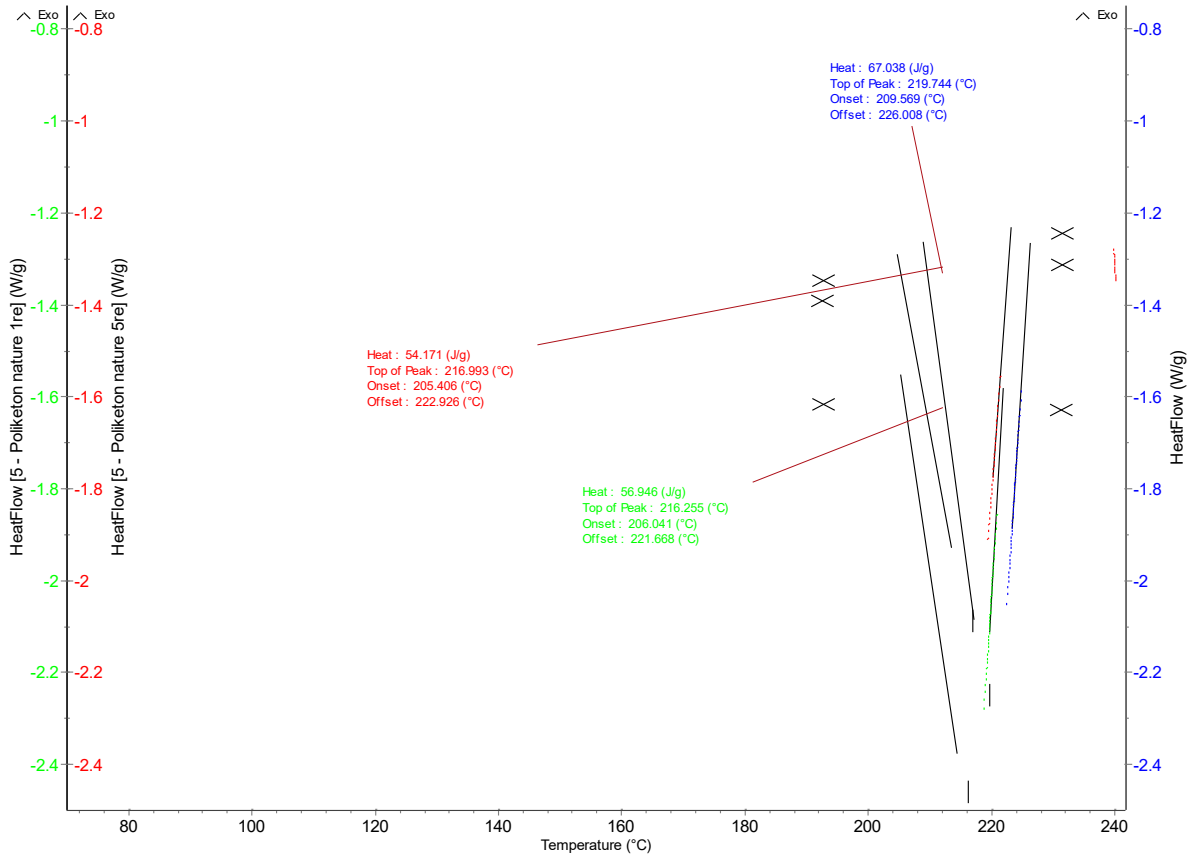
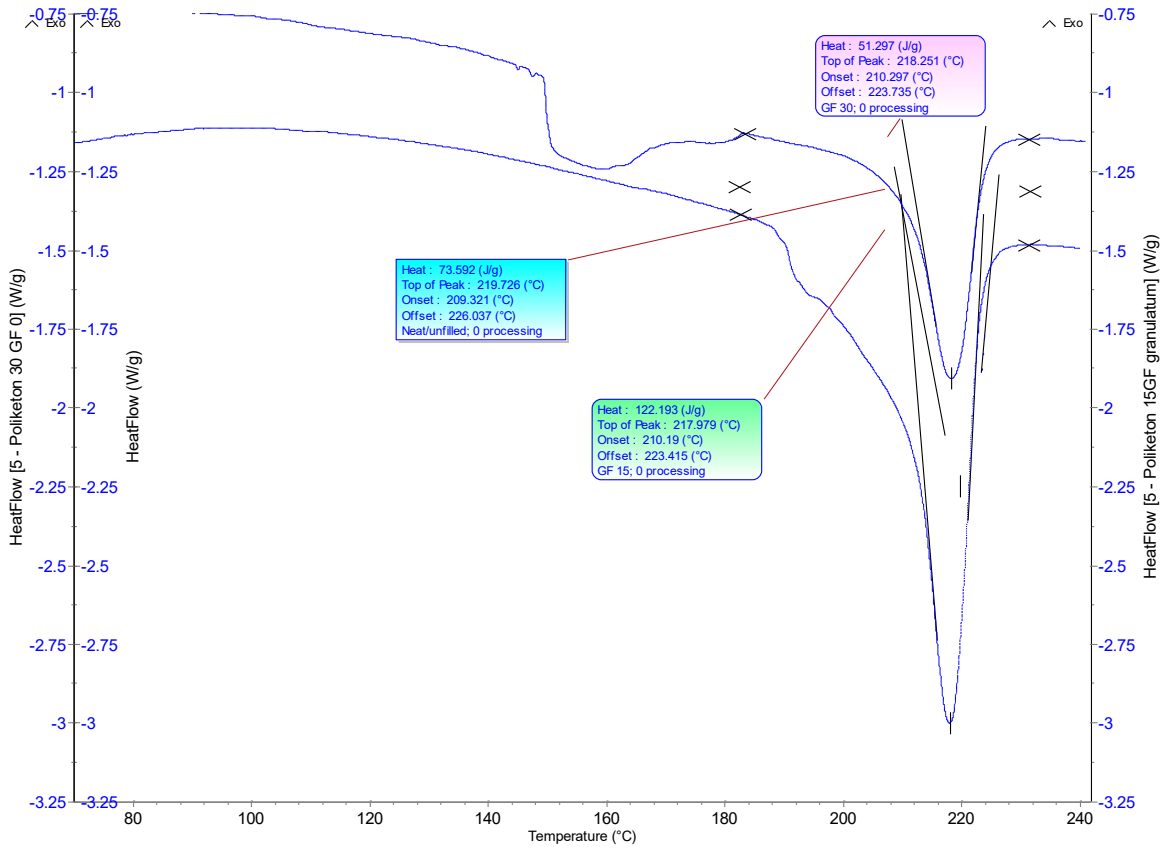


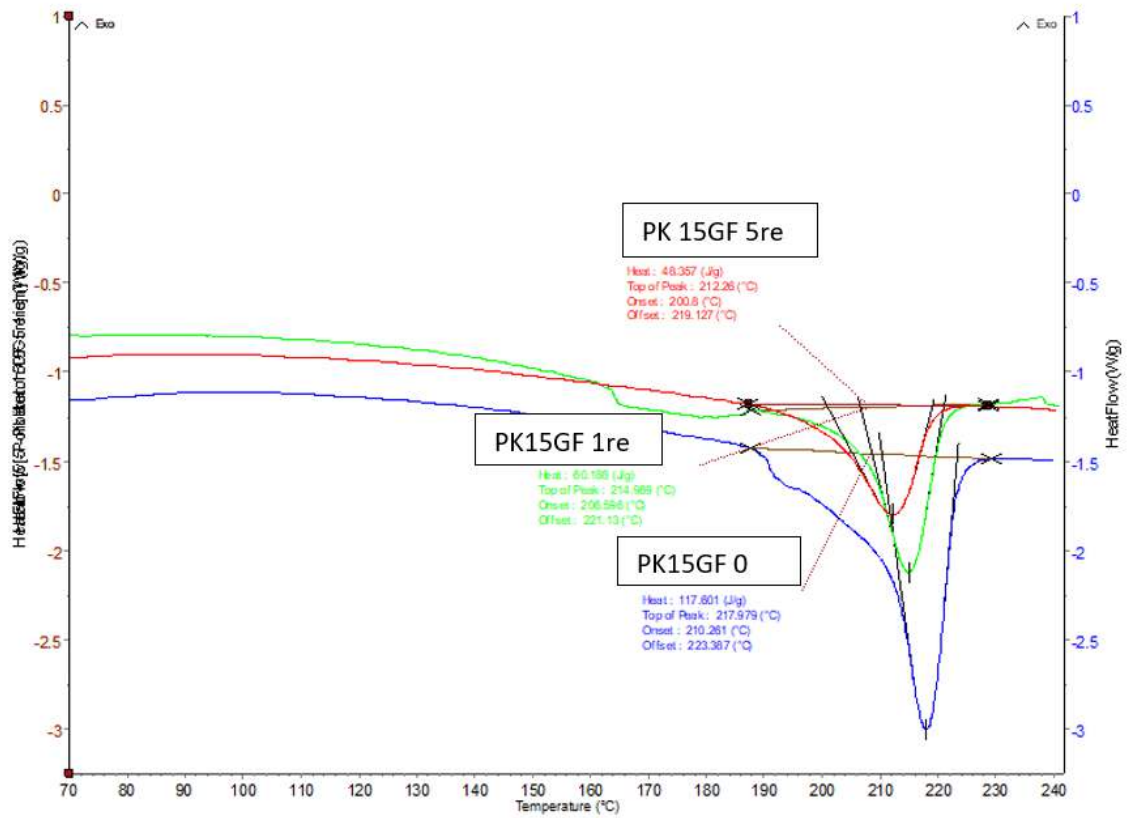
MetraViB

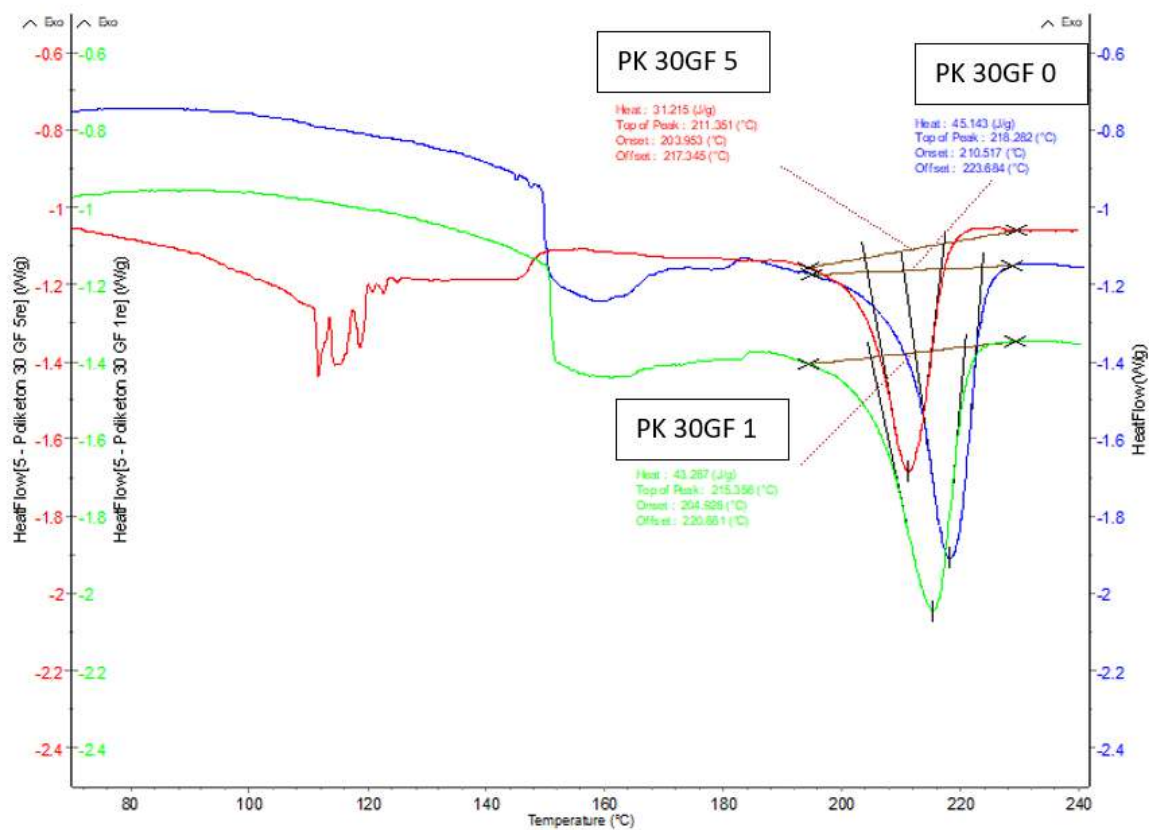


MetraViB

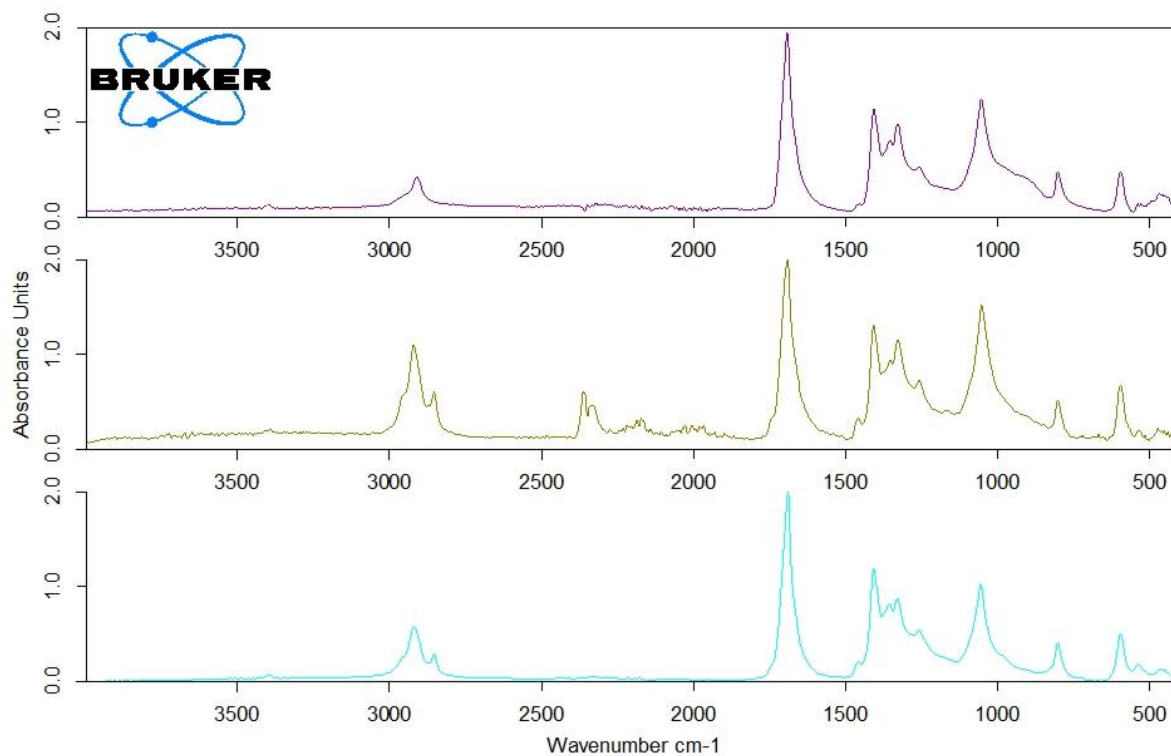
V. Melléklet: DSC eredmények exoterm görbéi



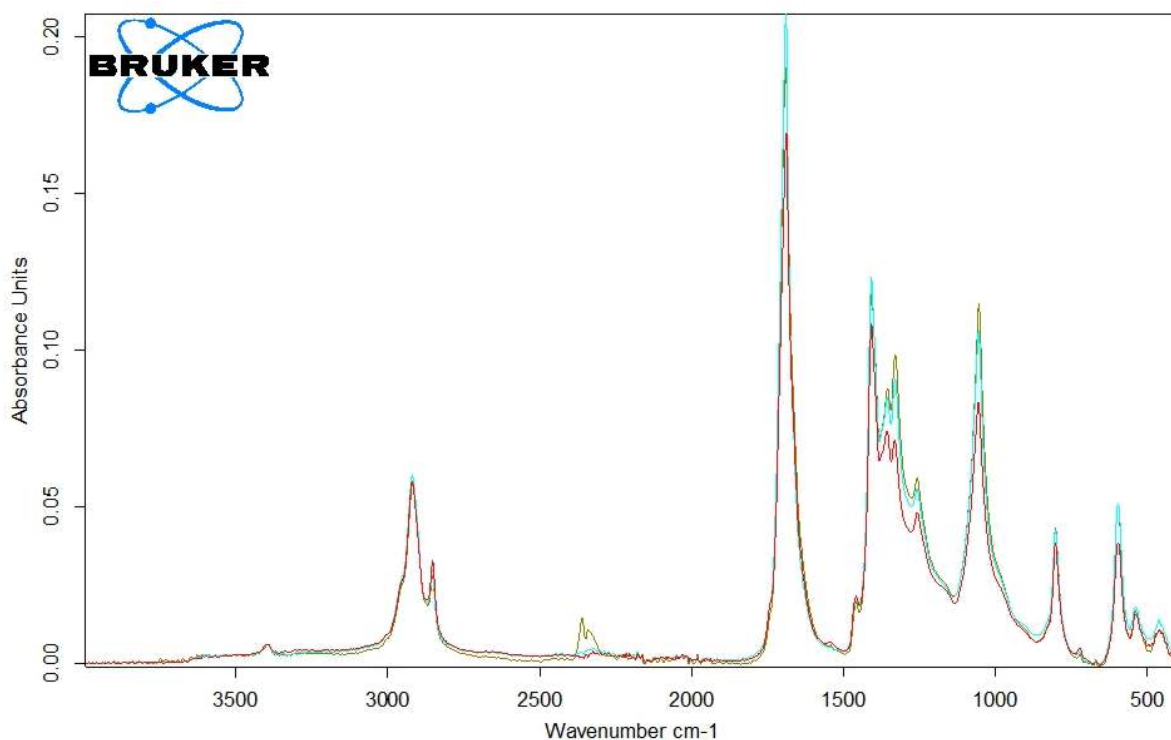




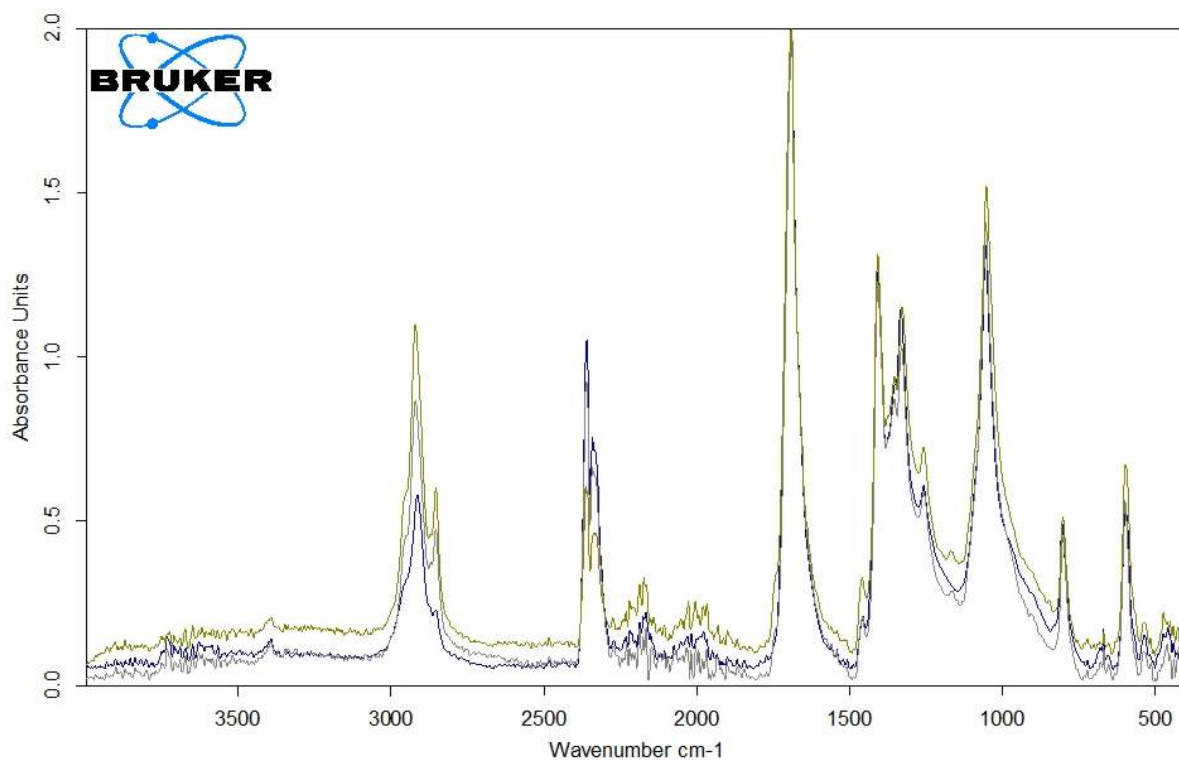
VI. Melléklet: FT-IR spektrumképek az alkalmazott alapanyagokra



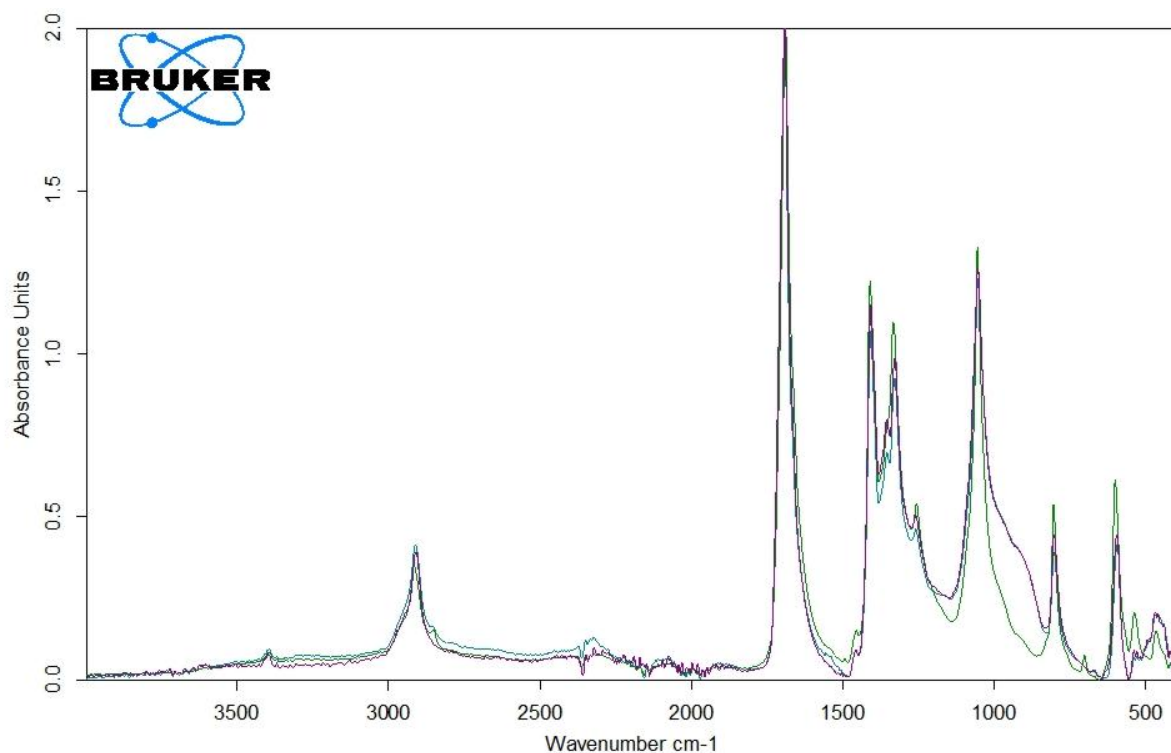
D:\ftir_ADATOK\Polyakne Kovacs Annamaria\ismetles\Poliketon GF 30 0 0	Poliketon GF 30 0	2023.12.08
D:\ftir_ADATOK\Polyakne Kovacs Annamaria\ismetles\Poliketon GF 15 0 0	Poliketon GF 15 0	2023.12.08
D:\ftir_ADATOK\Polyakne Kovacs Annamaria\ismetles\Poliketon non filled 0 0ra 0	Poliketon non filled 0 0ra	2023.12.08



D:\ftir_ADATOK\Polyakne Kovacs Annamaria\ismetles\Poliketon non filled 0 1re 1	Poliketon non filled 0 1re	2023.12.08
D:\ftir_ADATOK\Polyakne Kovacs Annamaria\ismetles\Poliketon non filled 0 0ra 0	Poliketon non filled 0 0ra	2023.12.08
D:\ftir_ADATOK\Polyakne Kovacs Annamaria\ismetles\Poliketon non filled 0 5re 1	Poliketon non filled 0 5re	2023.12.08



D:\ftir_ADATOK\Polyakne Kovacs Annamaria\ismetles\Poliketon GF 15 0.0	Poliketon GF 15 0	2023.12.08
D:\ftir_ADATOK\Polyakne Kovacs Annamaria\ismetles\Poliketon GF 15 1re.0	Poliketon GF 15 1re	2023.12.08
D:\ftir_ADATOK\Polyakne Kovacs Annamaria\ismetles\Poliketon GF 15 5re.0	Poliketon GF 15 5re	2023.12.08



D:\ftir_ADATOK\Polyakne Kovacs Annamaria\ismetles\Poliketon GF 30 0.0	Poliketon GF 30 0	2023.12.08
D:\ftir_ADATOK\Polyakne Kovacs Annamaria\ismetles\Poliketon GF 30 1.0	Poliketon GF 30 1	2023.12.08
D:\ftir_ADATOK\Polyakne Kovacs Annamaria\ismetles\Poliketon GF 30 5.0	Poliketon GF 30 5	2023.12.08

