

FÚVÁSSAL ELŐÁLLÍTOTT PET PALACKOK KRISTÁLYOS SZERKEZETÉNEK MÓDOSÍTÁSI LEHETŐSÉGE

POSSIBILITY OF MODIFYING THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF BLOW-MOLDED PET BOTTLES

Gerse Péter^{0009-0006-5036-3936 1; 2*}, Medgyesi Dániel^{1; 2}, Bata Attila^{0009-0001-0022-0906 2}

¹ Óbudai Egyetem Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola, Magyarország

² Innovatív Anyagok és Járművek Tanszék, Neumann János Egyetem, Magyarország

<https://doi.org/10.47833/2026.2.ENG.005>

Kulcsszavak:

liner
PET
kristályosság
hidrogén
SIC

Keywords:

liner
PET
crystallinity
hydrogen
SIC

Cikktörténet:

Beérkezett 2026. január 26.

Átdolgozva 2026. augusztus 25.

Elfogadva 2026. augusztus 28.

Absztrakt

A vizsgálatok során PET palackokat gyártottunk, amelyeket a későbbiekben hidrogéntároló tartályok polimer béléseként (liner) szeretnénk felhasználni. A gyártás során változtattuk az előformák előmelegítési hőmérsékleteit, valamint a fúvás során alkalmazott szerszámhőmérsékletet és tartózkodási időt, majd elemeztük ezen paraméterek hatását a kialakuló kristályszerkezetre és a mechanikai tulajdonságokra. Az eredmények alapján az előmelegítési hőmérséklet növelése jelentősen fokozta a kristályossági fokot. A fúvott palackok amorfnak tűnő palástfelületei valójában magas kristályossággal rendelkeztek, amelyet a paraméterek jelentősen befolyásoltak. A DSC és DMA vizsgálatok eredményei alapot szolgáltatnak a PET alapú fúvott termékek további optimalizálásához, különös tekintettel a hidrogéntárolási alkalmazásokra.

Abstract

During the tests, we manufactured PET bottles, which we would like to use later as polymer liners for hydrogen storage tanks. During production, I varied the preheating temperatures of the preforms, as well as the tool temperature and dwell time used during blowing, and then analyzed the effect of these parameters on the resulting crystal structure and mechanical properties. Based on the results, increasing the preheating time significantly increased the degree of crystallinity. The seemingly amorphous surface of the blown bottles actually had a high degree of crystallinity, which was significantly influenced by the parameters. The results of the DSC and DMA tests provide a basis for further optimization of PET-based blown products, with particular regard to hydrogen storage applications.

* Kapcsolattartó
gerse.peter@nje.hu

1 Bevezetés

A poli(etilén-tereftalát) (PET) egy részben kristályos hőre lágyuló poliészter, amelynek üveges átmeneti hőmérséklete (T_g) 74 °C, egyensúlyi olvadáspontja (T_m) pedig 280 °C [1]. Lassú kristályosodási kinetikája miatt a félkristályos szerkezet kialakulása jelentős energia- és időigénnyel jár, ugyanakkor ez a tulajdonság lehetővé teszi az amorf, átlátszó termékek egyszerű előállítását is [2]. A PET széles körű ipari alkalmazása kedvező kémiai stabilitásának, alacsony tömegének, jó hőállóságának és mechanikai tulajdonságainak köszönhető [3], [4], [5].

A PET kristályos szerkezete nagymértékben függ a feldolgozási és hőkezelési feltételektől. A kristályosodási folyamat szabályozásával különböző mikrostruktúrák alakíthatók ki, amelyekben a kristályméret, térfogati arány, orientáció és kristálytökéletesség egyaránt módosítható [6]. A polimerek így a PET kristályosodása általában három szakaszban zajlik: elsődleges nukleációval indul, majd kristálynövekedés, végül másodlagos kristályosodás és kristálytökéletesedés követi [2], [7]. A feldolgozás során alkalmazott mechanikai igénybevételek szintén jelentős hatással vannak a PET kristályosodására. Számos kísérleti és elméleti kutatás foglalkozott a húzás által indukált kristályosodás (strain induced crystallization, SIC) jelenségével PET és más flexibilis láncú polimerek esetében [5-9]. Ezek a vizsgálatok elsősorban az orientált amorf anyag hőkezeléssel vagy túlhűtött olvadékból történő kristályosítását elemezték. Kimutatták, hogy a feszültség hatására létrejövő kristályosodás eltérő konformációs állapotokat eredményez a nyugalmi kristályosodáshoz képest, amit a láncok kinyúlása és tömörödése okoz [11], [13]. A T_g feletti, de a hő által indukált kristályosodás szempontjából még alacsony hőmérsékleti tartományban (80–105 °C) az amorf PET viszkoelasztikus viselkedése erősen függ a húzási sebességtől és a hőmérséklettől, ami közvetlenül befolyásolja a kristályosság kialakulását [13], [14], [15].

A kutatás eredményei különösen relevánsak a nagynyomású gáztárolás területén, ahol az elmúlt évtizedekben a type IV hidrogéntartályok alkalmazása egyre elterjedtebbé vált [16-18]. Ezek a tartályok polimer bélést és szénszál-erősítésű kompozit szerkezetet alkalmaznak, amely kedvező tömegcsökkentést, korróziómentességet és rövid feldolgozási időt biztosít [19], [20]. A polimer bélések szemben a fémekkel nem szenvednek hidrogén okozta ridegedéstől, ugyanakkor a gyors gáztöltés során fellépő hőterhelés komoly kihívást jelent. A PET kedvező feldolgozhatósága és mechanikai tulajdonságai révén ígéretes alternatívát jelent a hagyományosan alkalmazott poliamidokkal szemben, amit korábbi kísérleti eredmények is alátámasztanak [16], [21], [22]. Ennek megfelelően a jelen munka hosszú távú célja olyan feldolgozási paraméterek meghatározása, amelyek révén a PET alapú fúvott termékek kristályszerkezete és ezáltal mechanikai és gázzáró tulajdonságai optimalizálhatók hidrogéntárolási alkalmazások számára.

Annak ellenére, hogy a SIC jelenségét széles körben vizsgálták, a fúvás során fellépő nyújtás hatására kialakuló kristályosodás részletes elemzése kevés figyelmet kapott. A fúvott PET palackok gyakran amorfnak tűnő palástfelülete azonban jelentős kristályos részhányadot tartalmazhat, amely hőkezeléssel tovább növelhető. Jelen munka célja ezért a fúvás során fellépő orientáció, valamint az üvegesedési hőmérséklet feletti hőkezelés hatásának vizsgálata a PET kristályszerkezetére. A kísérletek során különböző szerszámhőmérsékleteken és tartózkodási idők mellett fúvott palackokat állítottam elő, majd differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC) és dinamikus mechanikai analízissel (DMA) elemeztük a kristályosodási és viszkoelasztikus tulajdonságokat.

2 Felhasznált anyagok és berendezések

2.1 Palckfúvás paramétereinek bemutatása

A kutatásban a palack, fúvást 37 g tömegű PET előformákat felhasználásával, amely magassága 140 mm falvastagsága 3,15 mm, ami az előmelegítés hatására bekövetkező relaxáció során minimálisan megváltozott, egyszeres előmelegítés esetén 135 mm magasság és 3,4 mm falvastagság, kétszeres esetén 125 mm magasság és 3,75 mm falvastagság volt mérhető.

A fúvás minden esetben egyszeresen előmelegített előformából történt. Az előmelegítési hőmérséklet feldolgozott irodalmat figyelembe véve történt, T_g hőmérséklet feletti 110°C-ra volt beállítva [23]. A méréseim során három különböző, egy hőkezeletlen, egy egyszer, valamint egy kétszer előmelegített előformát vizsgáltuk. Az előmelegítés során kb. 90 másodpercet töltenek az

az előmelegítő egységben majd azonnal a fúvószerszámba kerülnek. A kétszeres előmelegítés hatására az előforma falfelülete opálossá vált.

Mivel a berendezés maximális zavartatási ideje 8 s volt, készítettem olyan mintákat, amelyek kétszer, valamint háromszor estek át a fúvási folyamaton, azaz 16, valamint 24 másodpercet töltöttek a temperált szerszámban.

Mindezt annak érdekében, hogy megvizsgáljuk hogyan reagál a palack kristályszerkezete arra, ha több időt tartózkodik a beállított szerszámhőmérsékleten. A fent leírt beállításokkal készült P1 (egyszer fújt); P2(kétszer fújt), valamint P3 (háromszor fújt) minta 90°C és 120°C szerszámhőmérséklet mellett. Az elkészült palackok magassága 135 mm-ről 200 mm-re nőtt; palást menti falvastagságuk 0,4 mm-re csökkent, valamint űrtartalmuk 0,5l. A készített palackokat az 1. táblázatban mutatjuk be, ránézésre teljesen amorf, áttetsző, a vizsgálatnak alávetett palackok mindegyike kitöltötte a formaüreget.

1. táblázat: A fúvott palackok jelölése és gyártási paramétereik

Minta neve	Szerszámhőmérséklet [°C]	Fúvási ciklusok [db]	Tartózkodási idő [s]
P1_90°C	90	1	8
P1_120°C	120	1	8
P2_90°C	90	2	16
P2_120°C	120	2	16
P3_90°C	90	3	24
P3_120°C	120	3	24

Minden beállítási paraméter mellett legalább három palack került legyártásra, szemmel látható eltérés nincs a termékek között. A DSC vizsgálatok esetében minden mintából egy ellenőrző mérés is készült, ami a kiértékelés részbe nem került be, csak az eredmények validálására szolgáltak.

A kísérleti részben összehasonlítjuk az előformák kristályolvadási és kristályossági fokát egymással valamint a fújt palackokból vett mintákkal, megfigyeljük a fúvás valamint a különböző szerszámhőmérsékletek hatását a palack kristályosságának változására továbbá DMA vizsgálatok végzünk a különböző beállításokkal gyártott palackokon és vizsgáljuk hogyan befolyásolták a gyártási paraméterek a tárolási valamint veszteségi modulust, valamint, hogy hatással vannak-e a beállítások a palack T_g értékeire.

2.2 Dinamikus Pásztázó Kalorimetria (DSC) ismertetése

A TA Instruments DSC Q200 DSC berendezéssel mértük a PET előformák, valamint az eltérő körülmények mellett fújt palackokat hőátmeneteinek mérésére.



1. ábra: DSC Q200 mérőberendezés

Minden mérés során közel 5 mg tömegű mintát egy lezárt alumínium mérőtálcába helyeztük majd ennek lezárása után indítottuk a méréseket, semleges nitrogénáramban (25 mL/perc), 10 °C/perc felfűtési sebességgel, 30 és 310 °C közötti hőmérsékleten, egy fűt-hűt-fűt programmal majd vizsgáltuk a mérés során kapott DSC görbék jellegét összehasonlítottam ezeket, továbbá meghatároztuk a minták kristályossági mértékét az alábbi egyenlet szerint:

$$X_c = 100 \times \left(\frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{m0}} \right) \quad (1)$$

Ahol, ahol ΔH_m az olvadási entalpiája a mintának az első felfűtés során (J/g), ΔH_{cc} a minta idegkristályosodási entalpiája (J/g) ΔH_{m0} pedig a 100%-ban kristályos PET-nek az elméleti termodinamikai olvadási entalpia értéke (140 J/g).

3.1 Dinamikus Mechanikai Analízis (DMA) ismertetése

A dinamikus mechanikai analízist húzó feltételével végeztünk el, a Ta Instruments által gyártott Q800 -as típusú mérőberendezést használva. A minták minden esetben a fűvott palack palástfelületéből, egységes méretű kivágóval lettek kimetszve: 50x6x0,4 mm.



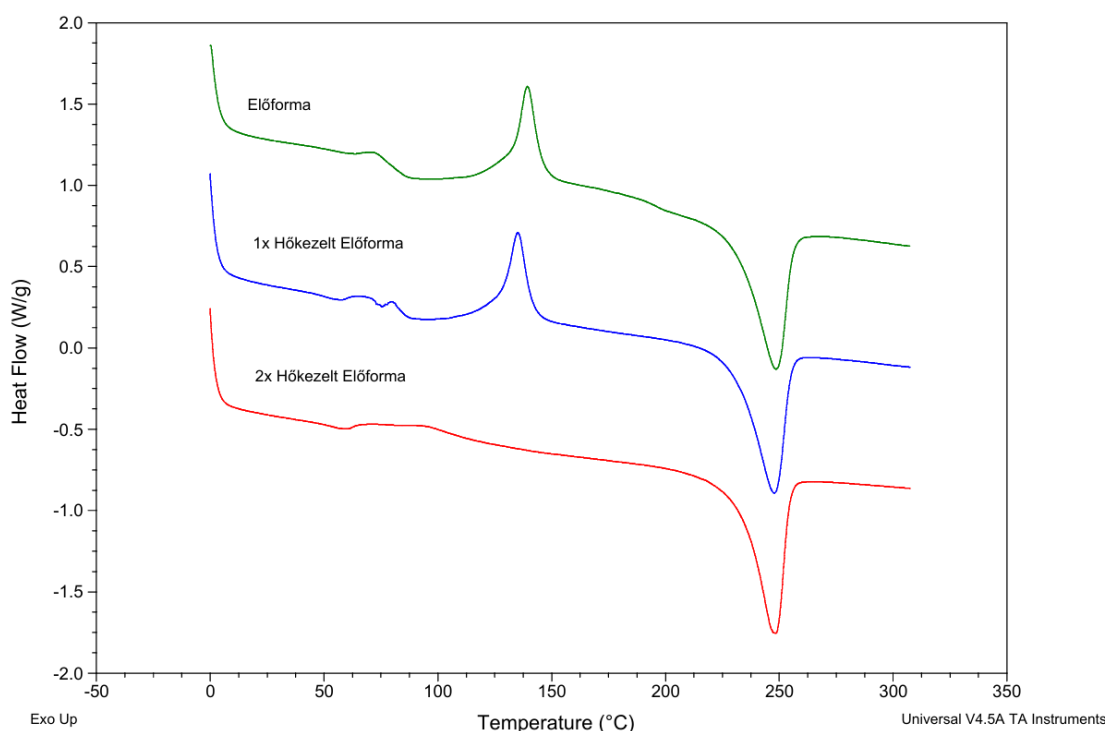
2. ábra: Dinamikus Mechanikus Analízátor DMA Q800 húzó befogó

A mintákat 30-150°C-os hőmérséklettartományban vizsgáltuk, a fűtési sebesség 3°C/perc volt. A méréseket 1 Hz-es frekvencián 15 μ m amplitúdójú beállítással végeztünk. A mért minták tárolási, valamint veszteségi modulusát értékeltünk ki továbbá a $\tan \delta$ értékek csúcspontját figyeltem meg, amely a vizsgált minta T_g értékét adja meg.

3 Eredmények kiértékelése

3.1 DSC vizsgálat eredményei

A vizsgált előformák DSC vizsgálatok első felfűtési görbéit elemeztük, a 3. ábrán megfigyelhető, hogy a hőkezeletlen és az egyszer hőkezelt előforma hidegkristályosodás csúcsa a második körös előmelegítés során teljesen eltűnik, valamint a kristályolvadási görbéje függőlegesen megnyúlik, viszont az előformák kristályolvadási hőmérséklete nem változik jelentősen.



3. ábra a PET előformák DSC görbéinek összehasonlítása

Az előformák, amelyek kettő körös hőkezelésen esnek át, több időt töltenek T_g hőmérséklet felett, amely során az anyag, képes a rendezett kristályos szerkezet kialakítására, ennek eredménye a hidegkristályosodás megszűnése. Mindez a kristályolvadás entalpiájának, valamint az ebből származtatott kristályossági fok változásából is látható, amit az 2. táblázatban mutatok be.

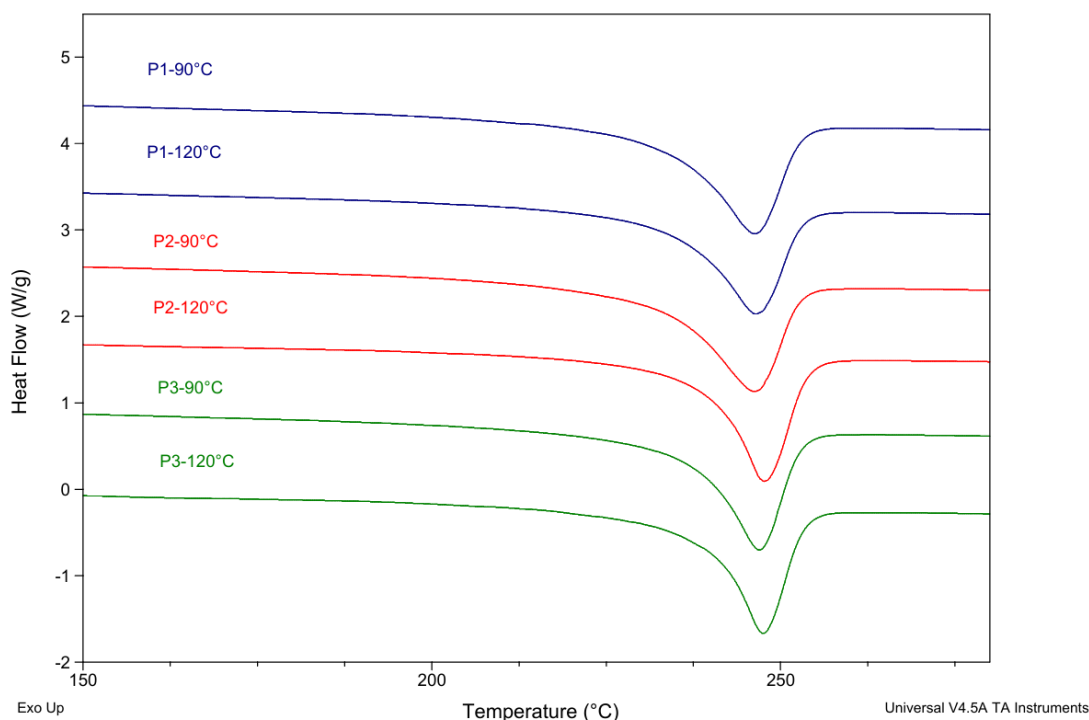
2. táblázat: Az előformák kristályolvadási hőmérsékletének, valamint a kristályossági fok változása az előmelegítés ciklusok függvényében

MINTA	Hidegkristályosodás			Oladási csúcs	
	T_{cc} [°C]	ΔH_{cc} [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	X_c [%]
Előforma	139,3	25,4	248,3	58,9	24
Előforma 1xHőkezelt	135,1	23,4	247,7	46,0	16
Előforma 2xHőkezelt	-	-	248,2	50,1	36

T_{cc} a hidegkristály olvadási csúcshőmérséklete (amennyiben volt), ΔH_{cc} a hidegkristály olvadási entalpiája, T_m a kristályolvadás csúcshőmérséklete, ΔH_m a kristály olvadási entalpia és X_c a kristályossági fok.

A 2. táblázat értékeiből egyértelműen látható, hogy az előmelegítés hatására a hidegkristály és kristályolvadás entalpiája megváltozik, a kristályossági fok lecsökkent 24%-ról 16%-ra, majd a kétszeresen előmelegített előforma esetében teljesen eltűnik hidegkristályosodási csúcs, aminek köszönhetően a minta kristályossági foka megnőtt 36%-ra. Valószínűleg a második előmelegítés során az anyag kialakította a számára kedvező kristályrendeződést.

Annak érdekében, hogy megfigyeljük a fűtés hogyan hat a PET kristályosságára az egyszerűen hőkezelt előformából fűvott palackokon DSC vizsgálatokat végeztünk, amelyek a 4. ábrán láthatóak, a kristályolvadási, valamint kristályossági fok értékeket pedig 3. táblázatban összegeztük.



4. ábra a fűt palackok DSC görbéinek összehasonlítása

A szerszámhőmérséklet, valamint a szerszámban töltött idő a DSC görbék jellegét jelentősen nem befolyásolták, a háromszor fűt minták kristályolvadási hőmérséklete minimálisan (a 3. táblázat értékeit megfigyelve 1°C-al) eltolódtak, hidegkristályosodás egyik minta esetében sem volt megfigyelhető.

3. táblázat a fúvott palackok DSC vizsgálatainak eredménye

MINTA	Szerszám hőmérséklet [°C]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	X_c [%]
P1_90°C	90	246,4	62,7	44,7
P1_120°C	120	246,2	55,3	39,5
P2_90°C	90	246,2	62,9	44,9
P2_120°C	120	247,6	56,1	40,1
P3_90°C	90°C	246,7	62,2	44,4
P3_120°C	120°C	247,4	56,7	40,5

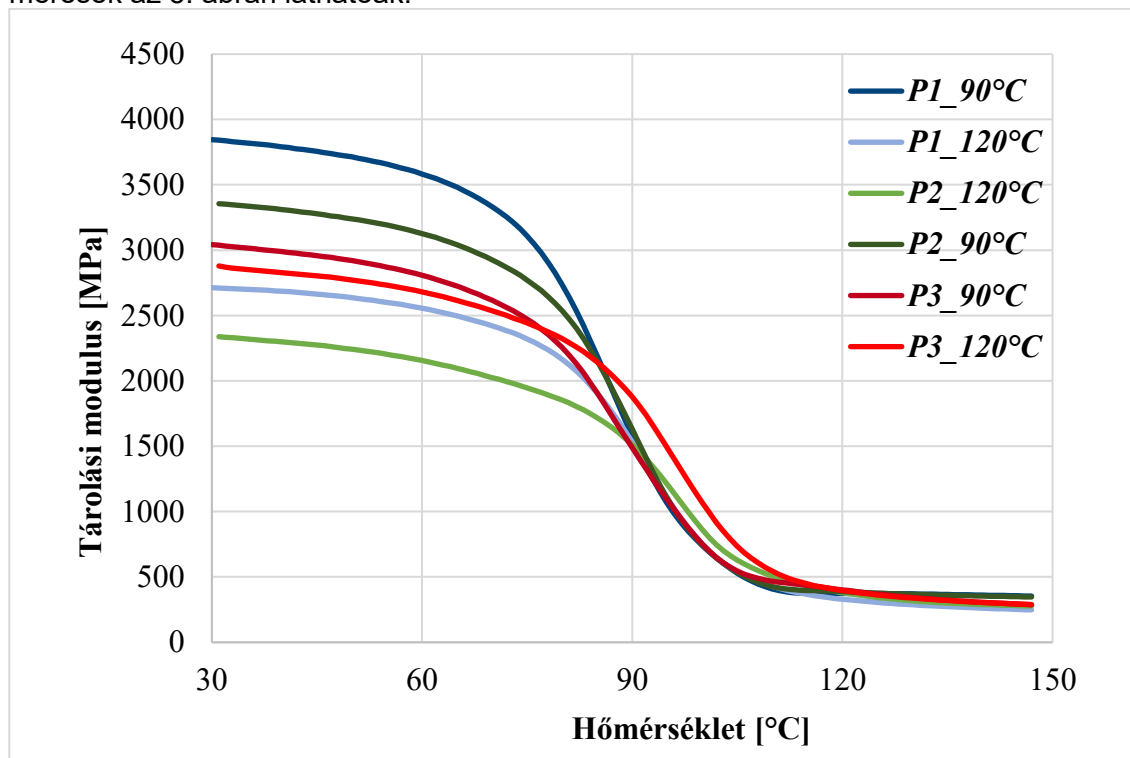
T_m a kristályolvadás csúcshőmérséklete, ΔH_m a kristály olvadási entalpia és X_c a kristályossági fok.

A palackok kristályossági fok értékei jelentősen megemelkedtek, több mint 2,5-szeresére az előformához képest, amelyből a fúvás megtörtént (16%) és még a kétszeresen hőkezelt előforma 36%-os kristályossági értékét is felülmúlja. A fúvás körülményeitől függetlenül 40% vagy az fölötti kristályossági érték mérhető, az egyébként látszatra amorf falvastagság mentén, ami azt bizonyítja, hogy a magas deformációsebesség és az orientáció hatására bekövetkezik a kristályosodás (SIC), viszont ez a palack vizuális megjelenésén egyáltalán nem változtat. Valószínűleg a vékony falvastagságból és a létrejött kristályok méretéből adódóan nem törik meg a fény a kristályszerkezeten ezért teljesen amorf-nak tűnik a palack.

Emellett vizsgáltuk a szerszámhőmérséklet hatását, érdekes módon az alacsonyabb, T_g közeli szerszámhőmérséklet mellett fújt palackok kristályossági fok értékei a magasabbak 4-5%-kal és a többszöri fúvás, valamint az abból adódó megnövelt tartózkodási idő szinte egyáltalán nem befolyásolja az eredményeket. Valószínűleg nem elegendő az az idő, amit a megnövelt szerszámhőmérséklete tölt, így a későbbiekben mindenképp érdemes ezzel még kísérletezni.

3.2 DMA vizsgálat eredményei

DMA mérések segítségével is összehasonlítottam a palackokból vételezett mintákat a szerszámhőmérséklet és a fúvások számának függvényében, és a DSC vizsgálatokkal ellentétben jelentős eltérések vehetők észre mind a tárolási és veszteségi modulus értékekben. Ezek a mérések az 5. ábrán láthatóak.



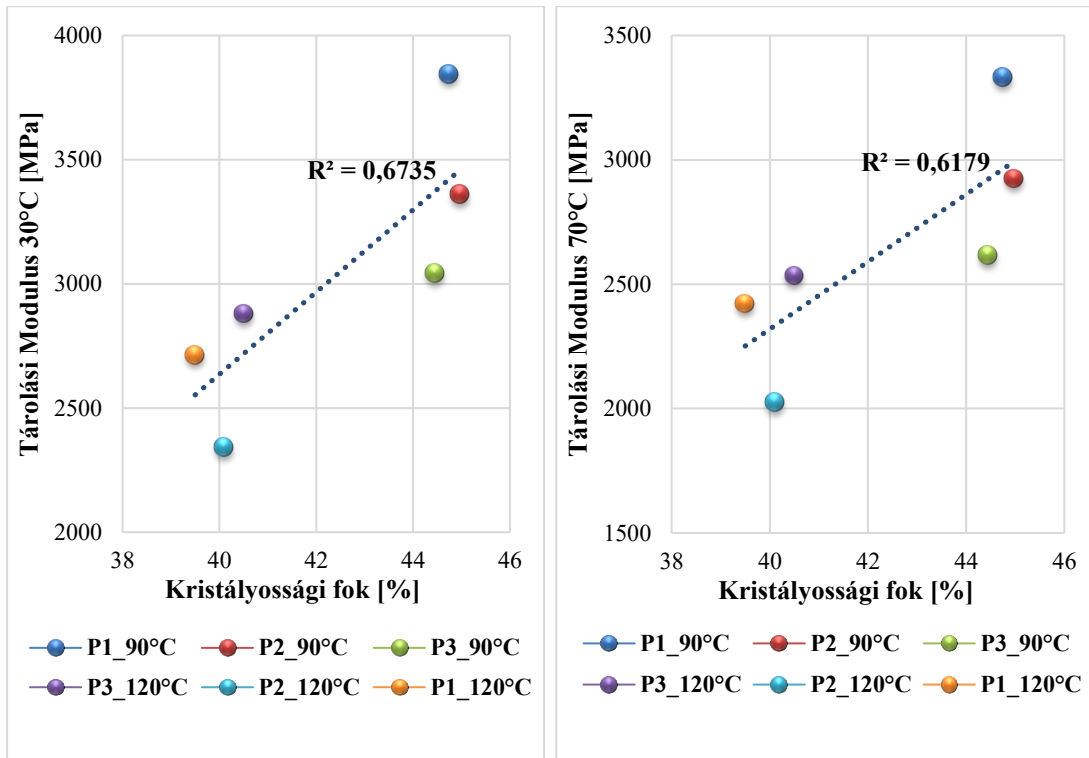
5. ábra: A palackokból vett mindák tárolási modulusának változása

Megfigyelhető, hogy a 90°C-os szerszámba fűjt minták megnövekedett tárolási modulus értéket mutatnak, azok közül is legmagasabb az egyszeresen fűjt palack eredménye, ami összefüggésbe hozható a DSC eredményekkel, a magasabb kristályossági fokkal rendelkező minták megnövekedett tárolási modulusal rendelkeznek, amely eredmény összefügg az irodalomkutatásban feldolgozott eredményekkel is. A Tárolási modulus értékeit (amelyek a 4. táblázatban kerültek összefoglalásra) szobahőmérséklethez közeli 30°C-on, valamint a hidrogén tartályok töltése során jelentkező legmagasabb 70°C-on vizsgáltuk.

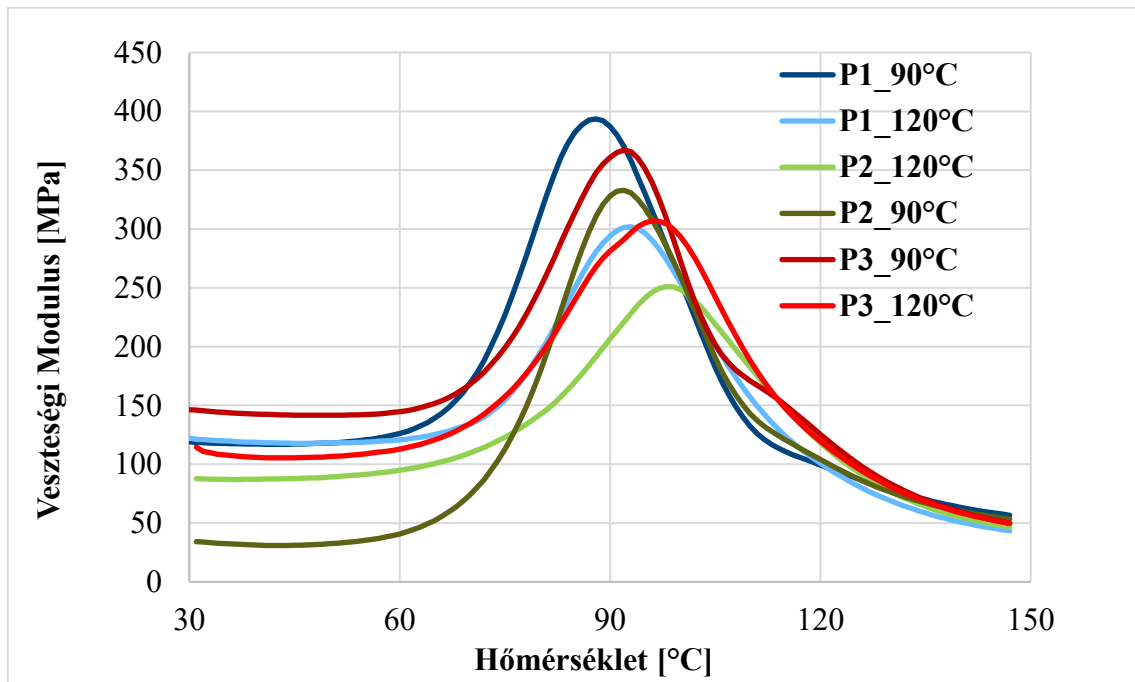
4. táblázat: A tárolási modulus értékei 30 és 70°C hőmérsékleten

MINTA	Szerszámhő	Tárolási Modulus 30°C [MPa]	Tárolási Modulus 70°C [MPa]
Egyszer fűjt (P1)	90°C	3845	3333
Egyszer fűjt (P1)	120°C	2713	2421
Kétszer fűjt (P2)	90°C	3360	2925
Kétszer fűjt (P2)	120°C	2342	2025
Háromszor fűjt (P3)	90°C	3042	2616
Háromszor fűjt (P3)	120°C	2879	2535

A tárolási modulus eredményeit (amelyek a 6. és 7. ábrán láthatóak) jelentősen befolyásolja a kristályos részhányad: a 90°C-on temperált szerszámmal fújt palackok a megnövelt kristályosság miatt mindkét vizsgált hőmérsékleten magasabb tárolási modulus értéket mutatnak. Ugyanakkor, 70°C-on, ami közelebb van a T_g -hez, a tárolási modulus értékek közelebb kerülnek egymáshoz.



6. ábra: A tárolási modulus értékek a kristályosság függvényében

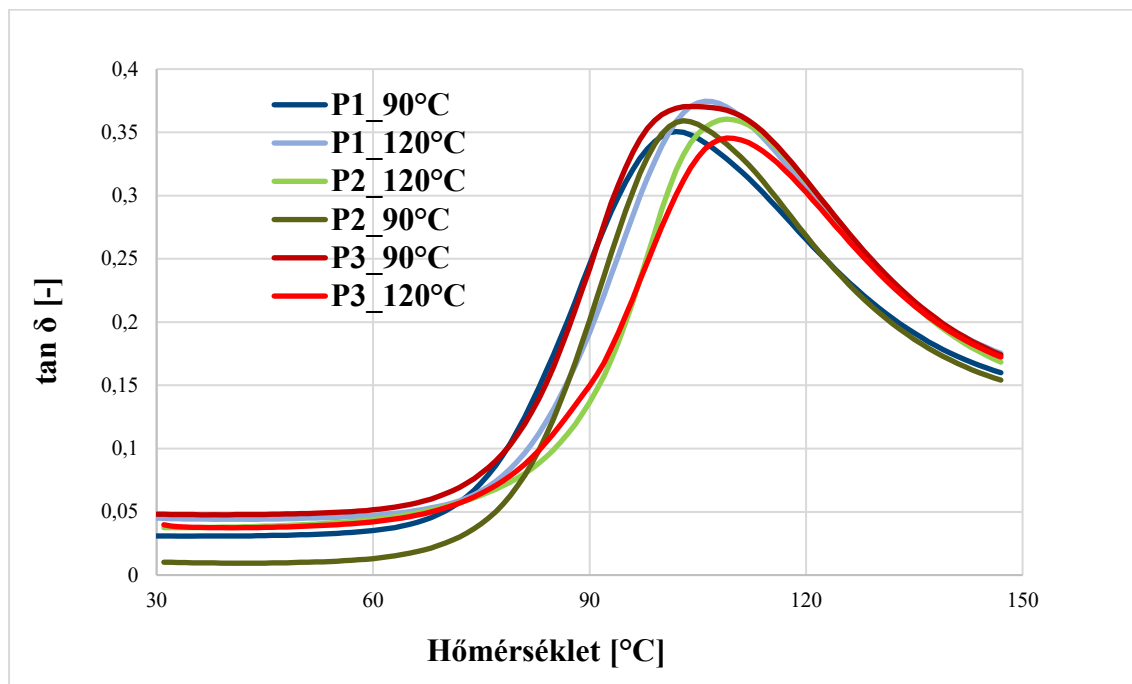


7. ábra: A palackból vett minták veszteségi modulus értékei

A tárolási modulus esetén tapasztalt tendencia figyelhető meg a veszteségi modulus értékein is, az alacsony szerszámhőmérsékleten fújt palackok veszteségi modulus értékei a legmagasabbak

ezek közül P1_90°C, amelynek veszteségi modulusa 393,5MPa, legalacsonyabb a P2_120°C minta, értéke 250,7 MPa. Az is megfigyelhető, hogy a veszteségi modulus csúcspontjai az x tengelyen eltolódnak, a megnövelt szerszámhőmérséklet hatására a veszteségi magasabb hőmérsékleten, éri el a maximumát, mint az alacsonyabb szerszámhőmérsékleten fűjt mintáké.

Hasonló jelenség figyelhető meg a $\tan \delta$ értékek csúcspontjaihoz tartozó hőmérsékleteknél (8.ábra), azaz a minták T_g értékeinél. A 120°C-os szerszámba fűjt palackok üvegesedési átmenet hőmérséklete 2-8 °C-al megemelkedik a 90°C-os szerszámba fűjt mintákhoz képest. A legmagasabb T_g értékkel a P3_120°C minta (109,94 °C), a legalacsonyabbal pedig a P3_90°C minta (101,9 °C) rendelkezik.

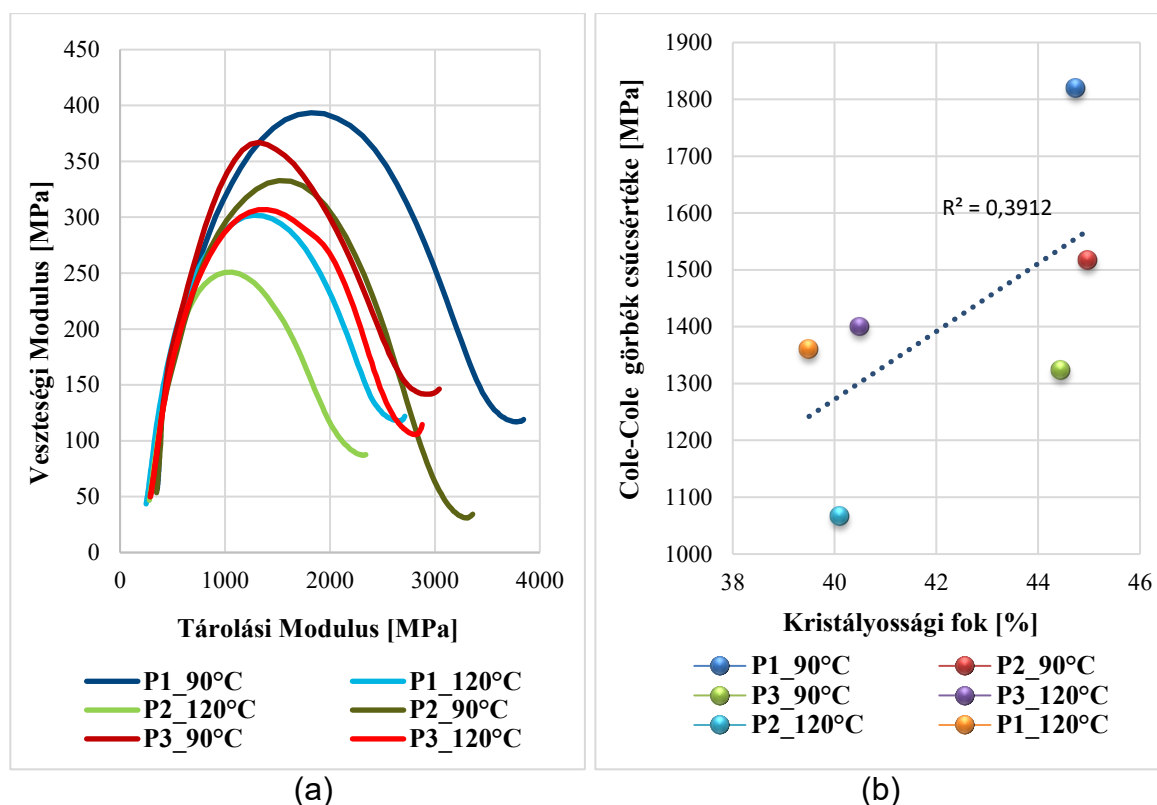


8. ábra: A palackból vett minták $\tan \delta$ értékei

Az összehasonlíthatóság érdekében a tárolási, valamint veszteségi modulus csúcspontjait, és a T_g hőmérsékletek a 5. táblázatban összegeztük. Elmondható, hogy a magasabb kristályossági fokkal rendelkező minták tárolási és veszteségi modulus értékei is megnöttek.

5. táblázat: A veszteségi modulus és a $\tan \delta$ eredmények összefoglalása.

MINTA	Szerszámhőmérséklet [°C]	Veszteségi Modulus [MPa]	T_g [°C]
Egyszer fűjt (P1)	90	393	104,2
Egyszer fűjt (P1)	120	297	106,2
Kétszer fűjt (P2)	90	330	103,0
Kétszer fűjt (P2)	120	250	109,2
Háromszor fűjt (P3)	90	367	101,9
Háromszor fűjt (P3)	120	306	109,9



9. ábra: A vizsgált minták Cole-Cole görbéi (a), és a görbék csúcsainak tárolási modulus értékei a kristályossági fok függvényében (b)

A DMA vizsgálatok során kristályosodás és kristályolvadás nem figyelhető meg, a kristályos részhányad nem változott a mérés során. A 9. ábra „a” részén látható Cole-Cole görbék csúcsértékei eltolódnak, ennek x tengelyre vetített értékeit a 9. ábra „b” része mutatja be. Az ábra kezdeti szakaszában a minták görbéi szinte egybe esnek, mivel itt az amorf rész nagyrugalmas állapotban van majd a csúcsértéken túl, jelentős eltérések figyelhetők meg amelyek az inkább az amorf rész orientációjából adódnak.

A Cole-Cole görbék csúcsértékeire hatással van a minták kristályos részhányada ahogyan azt a P1_120°C; P2_120°C és P1_90; P2_90 közötti eltérésekből megfigyelhető (9. ábra „b” része) viszont nem ez az egyetlen befolyásoló tényező, a kristályok orientációja és mérete is befolyásolhatja [24]. A minták kristályszerkezetét érdemes lenne egy későbbi munka során tanulmányozni röntgendiffrakciós vizsgálat segítségével.

4 Összefoglalás

Munkánkban vizsgáltuk a poli(etilén-tereftalát), PET előforma, valamint a fúvott termékek kristályosodási folyamatainak és ezek mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatását. Az első kísérletek alapján az előforma előmelegítésének ideje jelentősen befolyásolja annak kristályszerkezet és kristályossági fokát. A megnövelt előmelegítési idő hatására az előforma külső megjelenésre opálossá válik, a fröccsöntésből adódó orientáció relaxálódott valamint a kristályos részhányad megnőtt 36%-ra. Az iparban elterjedt egyszeres előmelegítésnek kitett előforma szintén relaxálódik, kristályossági fok értéke 16%.

Az egyszeresen előmelegítésen átesett előformákon két különböző szerszámhőmérsékleten (T_g -közel és T_g feletti tartományban) valamint három eltérő tartózkodási idővel palackokat gyártottunk majd vizsgáltuk az orientáció, és a felsorolt paraméterek hatását, differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC) valamint dinamikus mechanikai analízissel (DMA). A vizsgálatokból kiderült, hogy a palackok amorfnak tűnő palástfelülete valójában rendkívül magas, még legnagyobb relaxációnak kitett előformánál is magasabb 40-45%-os kristályosodással rendelkezik, amit a szerszámhőmérséklettel befolyásolni tudtuk. Az eredményekből kiderül, hogy az alacsonyabb

szerszámhőmérséklet magasabb kristályosságot eredményez, valószínűleg a 120°C-os szerszámhőmérséklet nem megfelelően magas, avagy a tartózkodási idő nem elegendő ahhoz, hogy a palackok a lehető leg kristályosabb szerkezetet tudják kialakítani, ami további vizsgálatok elvégzését előlegezi meg.

A DMA vizsgálatok eredménye összefüggésbe hozhatóak a DSC vizsgálatok azon belül, a kristályossági fok eredményeivel. A megnövelt kristályossági fok hatására 30 és 70°C-on is magasabb a minták tárolási modulusa, valamint a veszteségi modulus csúcserőke viszont a T_g hőmérsékletet lecsökkent 3-9°C-al.

A Cole-Cole vizsgálatok eredményei alapján megfigyelhető, hogy a T_g feletti tartományban a modulus alacsonyabb értékeket mutat, ahol az amorf rész nagyrugalmas állapotban van, míg a kristályos fázis merevít. A T_g alatti, jobb oldali tartományban az amorf rész üveges állapotban található, így a merevséget valószínűleg az amorf rész orientációja befolyásolja. A görbék csúcspontjait külön értékeltük a kristályossági fok függvényében. Megfigyelhető, hogy a kristályossági fok befolyásolja a Cole-Cole görbék lefutását, de egyéb tényezők (kristály orientáció, kristály méret) is befolyásolják, amelyek teljes megismerése további vizsgálatokat igényel.

A vizsgálatok eredményei alapján érdemes lenne magasabb (130-140°C) szerszámhőmérsékleten, valamint hosszabb tartózkodási idő mellett is megismételni a gyártási és mérési folyamatokat, vizsgálni ezen paraméterek hatását a minták kristályossági fokára. A későbbiekben szeretnénk a fúvott palackokon vizsgálni kristályos szerkezet hatását robbanásellenállásra, valamint a gázáteresztő képességre. Ennek érdekében ismét palackokat szeretnénk gyártani legalább négy (az üvegesedési hőmérséklet alatti, ahhoz közeli, feletti, valamint jelentősen megnövelt 140°C) hőmérsékleten eltérő szerszám zavartatási idővel. Az így elkészült mintákon nyomásteresztet, permabilitás vizsgálatokat elvégezni, valamint a dolgozatban már szereplő DSC és DMA vizsgálatokat megismételni, utóbbit szélesebb, a hidrogén tartályok töltésére jellemző hőmérséklet tartományban. Továbbá szeretnénk a Cole-Cole vizsgálatokat befolyásoló kristályszerkezetet röntgendiffrakciós vizsgálatokkal tanulmányozni.

Acknowledgment

A projekt Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a 2025-2.1.1-EKÖP pályázati program finanszírozásában valósult meg.



References

- [1] D. Weissmann, "PET Use in Blow Molded Rigid Packaging," in *Applied Plastics Engineering Handbook*, Elsevier, 2024, pp. 809–835. doi: 10.1016/B978-0-323-88667-3.00034-5.
- [2] M. L. Di Lorenzo and M. C. Righetti, "Crystallization-induced formation of rigid amorphous fraction," *Polymer Crystallization*, vol. 1, no. 2, p. e10023, Aug. 2018, doi: 10.1002/pcr2.10023.
- [3] L. M. Vas, F. Ronkay, and T. Czigány, "Active fiber length distribution and its application to determine the critical fiber length," *Polym. Test.*, vol. 28, no. 7, pp. 752–759, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.polymertesting.2009.06.006.

- [4] 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, pp. 5296–5308, Dec. 2023, doi: 10.1007/s10924-023-02945-4.
- [5] L. Lendvai, T. Singh, and F. Ronkay, "Thermal, thermomechanical and structural properties of recycled polyethylene terephthalate (rPET)/waste marble dust composites," *Heliyon*, vol. 10, no. 3, p. e25015, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e25015.
- [6] D. Heidrich and M. Gehde, "The 3-Phase Structure of Polyesters (PBT, PET) after Isothermal and Non-Isothermal Crystallization," *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 4, p. 793, Feb. 2022, doi: 10.3390/polym14040793.
- [7] Z. Pingping and M. Dezhu, "Study on the double cold crystallization peaks of poly(ethylene terephthalate) (PET): 2. Samples isothermally crystallized at high temperature," *Eur. Polym. J.*, vol. 35, no. 4, pp. 739–742, Apr. 1999, doi: 10.1016/S0014-3057(98)00179-7.
- [8] E. Gorlier, J. M. Haudin, and N. Billon, "Strain-induced crystallisation in bulk amorphous PET under uni-axial loading," *Polymer (Guildf)*, vol. 42, no. 23, pp. 9541–9549, Nov. 2001, doi: 10.1016/S0032-3861(01)00497-9.
- [9] E. Forestier, C. Combeaud, N. Guigo, N. Sbirrazzuoli, and N. Billon, "Understanding of strain-induced crystallization developments scenarios for polyesters: Comparison of poly(ethylene furanoate), PEF, and poly(ethylene terephthalate), PET," *Polymer (Guildf)*, vol. 203, p. 122755, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.polymer.2020.122755.
- [10] M. Kattan, E. Dargent, J. Ledru, and J. Grenet, "Strain-induced crystallization in uniaxially drawn PETG plates," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, no. 14, pp. 3405–3412, Sep. 2001, doi: 10.1002/app.1797.
- [11] D. A. Şerban, G. Weber, L. Marşavina, V. V. Silberschmidt, and W. Hufenbach, "Tensile properties of semi-crystalline thermoplastic polymers: Effects of temperature and strain rates," *Polym. Test.*, vol. 32, no. 2, pp. 413–425, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.polymertesting.2012.12.002.
- [12] D. A. Şerban, G. Weber, L. Marşavina, V. V. Silberschmidt, and W. Hufenbach, "Tensile properties of semi-crystalline thermoplastic polymers: Effects of temperature and strain rates," *Polym. Test.*, vol. 32, no. 2, pp. 413–425, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.polymertesting.2012.12.002.
- [13] D. R. Salem, "Development of crystalline order during hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) film: influence of strain rate," *Polymer (Guildf)*, vol. 33, no. 15, pp. 3182–3188, Jan. 1992, doi: 10.1016/0032-3861(92)90232-L.
- [14] F. Ronkay, B. Molnar, and G. Dogossy, "The effect of mold temperature on chemical foaming of injection molded recycled polyethylene-terephthalate," *Thermochim. Acta*, vol. 651, pp. 65–72, May 2017, doi: 10.1016/j.tca.2017.02.013.
- [15] K. Dobrowszky and F. Ronkay, "Effects of SEBS-g-MA on Rheology, Morphology and Mechanical Properties of PET/HDPE Blends," *International Polymer Processing*, vol. 30, no. 1, pp. 91–99, Mar. 2015, doi: 10.3139/217.2970.
- [16] S. M. Cho, K. S. Kim, W. Kim, and S. J. Choi, "Application of PET as a non-metallic liner for the 6.8 L type-4 cylinder based on the hydrogen cycling test," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 10, pp. 6965–6973, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.12.061.
- [17] D. I. Kis and E. Kókai, "A review on the factors of liner collapse in type IV hydrogen storage vessels," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 50, pp. 236–253, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.09.316.
- [18] Y. Sun, H. Lv, W. Zhou, and C. Zhang, "Research on hydrogen permeability of polyamide 6 as the liner material for type IV hydrogen storage tank," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 46, pp. 24980–24990, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.174.
- [19] H. W. Langmi, N. Engelbrecht, P. M. Modisha, and D. Bessarabov, "Hydrogen storage," in *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications*, Elsevier, 2022, pp. 455–486. doi: 10.1016/B978-0-12-819424-9.00006-9.
- [20] N. T. Stetson, S. McWhorter, and C. C. Ahn, "Introduction to hydrogen storage," in *Compendium of Hydrogen Energy*, Elsevier, 2016, pp. 3–25. doi: 10.1016/B978-1-78242-362-1.00001-8.
- [21] D. I. Kis, A. Bata, J. Takács, and E. Kókai, "Mechanical Properties of Clay-Reinforced Polyamide 6 Nanocomposite Liner Materials of Type IV Hydrogen Storage Vessels," *Nanomaterials*, vol. 14, no. 17, p. 1385, Aug. 2024, doi: 10.3390/nano14171385.

- [22] A. Bata, P. Gerse, K. Kun, E. Slezák, and F. Ronkay, "Effect of recycling on the time- and temperature-dependent mechanical properties of PP/MWCNT composite liner materials," *Results in Engineering*, vol. 25, 2025, doi: 10.1016/j.rineng.2025.104150.
- [23] B. Demirel and F. Daver, "Experimental study of preform reheat temperature in two-stage injection stretch blow molding," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 53, no. 4, pp. 868–873, Apr. 2013, doi: 10.1002/pen.23333.
- [24] R. Androsch, M. L. Di Lorenzo, and C. Schick, "Optical Microscopy to Study Crystal Nucleation in Polymers Using a Fast Scanning Chip Calorimeter for Precise Control of the Nucleation Pathway," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 219, no. 3, Feb. 2018, doi: 10.1002/macp.201700479.