

Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola  
**Vezetője: Dr. Roósz András egyetemi tanár, MTA rendes tagja**



# **Többfalú szén nanocső tartalmú polimer nanokompozitok előállítása és tanulmányozása**

Doktori (PhD) értekezés

**Ádámné Major Andrea**  
okleveles vegyész

Tudományos vezető  
**Dr. habil. Belina Károly**  
egyetemi tanár

Miskolci Egyetem  
Műszaki Anyagtudományi Kar  
Polimermérnöki Tanszék  
Miskolc  
2011.

## Tartalomjegyzék

|                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tartalomjegyzék.....                                                               | 2  |
| Jelölés- és rövidítésjegyzék.....                                                  | 4  |
| 1. Bevezetés.....                                                                  | 6  |
| 2. Tudományos előzmények, irodalmi áttekintés.....                                 | 7  |
| 2.1. Keverés ömledék állapotban .....                                              | 7  |
| 2.2. Nanotechnológia, nanokompozitok.....                                          | 10 |
| 2.2.1. Szén nanocső .....                                                          | 11 |
| 2.2.2. Nanokompozitok .....                                                        | 14 |
| 2.3. Nem elegyedő polimer keverékek.....                                           | 24 |
| 2.4. A polimerek kristályos állapota.....                                          | 26 |
| 2.4.1. Kristályos polimerek legfontosabb morfológiai képződményei .....            | 27 |
| 2.4.2. Olvadási tulajdonságok .....                                                | 28 |
| 2.5. Irodalom kritikai értékelése, célkitűzések.....                               | 30 |
| 3. Kísérleti rész.....                                                             | 31 |
| 3.1. A kísérletekhez felhasznált anyagok.....                                      | 31 |
| 3.2. Vizsgálati módszerek, berendezések.....                                       | 31 |
| 3.2.1. Szerkezetvizsgálatok .....                                                  | 31 |
| 3.2.2. Termikus vizsgálat .....                                                    | 32 |
| 3.2.3. Folyási tulajdonságok vizsgálata.....                                       | 32 |
| 3.2.4. Mechanikai vizsgálatok.....                                                 | 32 |
| 3.2.5. Fajlagos ellenállás mérése.....                                             | 33 |
| 3.2.6. Éghetőségi vizsgálat.....                                                   | 33 |
| 3.3. Mintakészítés.....                                                            | 34 |
| 3.3.1. Keverés.....                                                                | 34 |
| 3.3.2. Fröccsöntés.....                                                            | 39 |
| 4. Kísérleti eredmények és értékelés .....                                         | 40 |
| 4.1. Keverékek.....                                                                | 40 |
| 4.1.1. IDMX <sup>®</sup> keverő berendezés hatékonyságának vizsgálata [S1-S4]..... | 40 |
| 4.1.2. Szerkezetvizsgálat .....                                                    | 42 |
| 4.1.3. Beoldódás meghatározása .....                                               | 43 |
| 4.2. Kompozitok.....                                                               | 43 |

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.2.1. Polipropilén – szén nanocső kompozitok.....                       | 44 |
| 4.2.1.1. Kristályosodási és oladási jellemzők .....                      | 44 |
| 4.2.1.2. Mechanikai jellemzők [S5- S8, S12-S16] .....                    | 59 |
| 4.2.1.3. Folyási mutatószám [S16].....                                   | 62 |
| 4.2.1.4. Éghetőség .....                                                 | 63 |
| 4.2.1.5. Fajlagos ellenállás [S5, S8, S13-S15] .....                     | 65 |
| 4.2.2. Üvegszállal erősített polikarbonát – szén nanocső kompozitok..... | 67 |
| 4.2.2.1. Szerkezetvizsgálat [S5- S8, S12-S16].....                       | 67 |
| 4.2.2.2. Mechanikai jellemzők [S5- S8, S12-S16].....                     | 69 |
| 4.2.2.3. Folyási mutatószám [S16].....                                   | 73 |
| 4.2.2.4. Fajlagos ellenállás [S5, S8, S13-S15] .....                     | 74 |
| 4.2.3. Polikarbonát - ABS – szén nanocső kompozitok.....                 | 75 |
| 4.2.3.1. Szerkezetvizsgálat [S9-S11, S17-S19, S21].....                  | 75 |
| 4.2.3.2. Termikus vizsgálat [S9, S11, S18, S19].....                     | 78 |
| 4.2.3.3. Mechanikai jellemzők [S9-S11, S17-S19, S21].....                | 80 |
| 4.2.3.4. Folyási mutatószám meghatározása [S9, S11, S18, S19] .....      | 83 |
| 4.2.3.5. Fajlagos ellenállás .....                                       | 83 |
| 5. Összefoglalás.....                                                    | 85 |
| 6. Új tudományos eredmények.....                                         | 88 |
| 1. Tézis .....                                                           | 88 |
| 2. Tézis .....                                                           | 88 |
| 3. Tézis .....                                                           | 89 |
| 4. Tézis .....                                                           | 89 |
| 7. Summary .....                                                         | 90 |
| 8. Köszönetnyilvánítás .....                                             | 91 |
| 9. Irodalomjegyzék.....                                                  | 92 |
| 10. A dolgozatban szereplő saját publikációk.....                        | 99 |

## Jelölés- és rövidítésjegyzék

### Alkalmazott jelölések

|              |                                                      |
|--------------|------------------------------------------------------|
| $t_{1/2}$    | Kristályosodási félidő                               |
| $T$          | Hőmérséklet                                          |
| $T_g$        | Üvegesedési hőmérséklet                              |
| $w$          | Beoldódás mennyisége                                 |
| $T_m^0$      | Termodinamikai vagy egyensúlyi olvadáspont           |
| $T_m$        | Olvadáspont                                          |
| $\sigma_e$   | A hajtogatott felület felületi szabadenergiája       |
| $l$          | Lamella vastagság                                    |
| $\Delta H_m$ | Olvadáshő                                            |
| $T_c$        | Kristályosítási hőmérséklet                          |
| $\gamma$     | Lamella vastagodási tényező                          |
| $A$          | Felület                                              |
| $L$          | A folyadékelem hossza                                |
| $L_0$        | A folyadékelem kiindulási hossza                     |
| $m$          | Az álló keverőelemek száma                           |
| $N$          | A keverőelem belépési és kilépési felületének aránya |
| $x$          | Relatív kristályos hányad                            |
| $t$          | Idő                                                  |
| $k$          | A kristályosodás sebességi állandója                 |
| $n$          | Avrami kitevő                                        |
| $A$          | Preexponenciális tényező                             |
| $E_{akt}$    | A kristályosodás aktiválási energiája                |
| $R$          | Egyetemes gázállandó                                 |
| $\sigma_y$   | Nyakképződési feszültség                             |
| $\sigma_M$   | Húzószilárdság                                       |
| $c$          | Koncentráció                                         |
| $a_v$        | Charpy-féle ütőmunka                                 |
| $a_0$        | A tiszta polimer ütőmunkája                          |
| $a_\infty$   | A szén nanocsövet tartalmazó ütőmunka határértéke    |

---

|       |                        |
|-------|------------------------|
| $C_k$ | Kritikus koncentráció  |
| $v$   | Lángterjedési sebesség |

## Rövidítések

|                 |                                                     |
|-----------------|-----------------------------------------------------|
| ABS             | Akrilnitril-butadién-sztirol                        |
| CVD             | Szénhidrogének katalitikus bontásán alapuló módszer |
| CO <sub>2</sub> | Szén-dioxid                                         |
| DSC             | Differenciál pásztázó kalorimetria                  |
| DMA             | Dinamikus mechanikai analízis                       |
| GF              | Üvegszál                                            |
| LP-FTIR         | Lézerablációs vizsgálat                             |
| MFI             | Folyási mutatószám                                  |
| MVR             | Folyási mutatószám térfogatra vonatkoztatva         |
| NaCl            | Nátrium-klorid                                      |
| PMMA            | Poli(metil-metakrilát)                              |
| PC              | Polikarbonát                                        |
| PC/GF           | Üvegszállal erősített polikarbonát                  |
| PP              | Polipropilén                                        |
| PVA             | Poli(vinil-alkohol)                                 |
| SEM             | Pásztázó elektronmikroszkópia                       |
| TEM             | Transzmissziós elektronmikroszkópia                 |

## 1. Bevezetés

A műszaki életben felhasznált szerkezeti anyagok közül a műanyagok egyre fontosabb szerepet töltenek be. A műanyagokat az egyre szerteágazóbb felhasználás jellemzi. Sok területen kiszorítják a hagyományos anyagokat, mint a fémeket, kerámiákat, vagy a természetes polimereket.

A polimerek választékának növekedése és a felhasználási területek szélesedése egyre inkább megköveteli a különböző típusú anyagok jó tulajdonságainak ötvözését. Ennek egyik sokszor alkalmazott módja különböző keverékek, kompozitok előállítása. A kompozitok két vagy több makroszkopikus összetevőből állnak, a céltulajdonságuk maximumon vagy minimumon megy át. Ez fontos lehet a műanyagok speciális területen való felhasználásának szempontjából, ahol a kis tömeg mellett a nagyobb szilárdságot is megkövetelik.

Az újszerű kompozitok előállítását egyre jobban kezdi befolyásolni a műszaki, tudományos élet másik nagy ütemben fejlődő ágazata a nanotechnológia. E két tudomány találkozásából és közös eredményükből olyan anyagok készíthetők, melyek az élet számos területén meghatározóak és nélkülözhetetlenek lesznek.

Kutatómunkám során szén nanocső tartalmú polimer nanokompozitokkal foglalkoztam. Új típusú IDMX ömledék keverő berendezéssel állítottam elő a különböző összetételű nanokompozitokat. A keverő berendezés különlegessége, hogy álló és forgó keverőelemeket is tartalmaz, és a geometriai elrendezés elősegíti mind a diszperzív, mind a disztributív keverést. Dolgozatomban bemutatom a keverő berendezés hatékonyságát és vizsgálom az elkészített nanokompozitok szerkezeti, mechanikai, termikus, éghetőségi, folyási és elektromos vezetőképességi tulajdonságait.

## 2. Tudományos előzmények, irodalmi áttekintés

### 2.1. Keverés ömledék állapotban

A műanyagok feldolgozása, alkalmazása során egyre nagyobb figyelmet fordítanak a különböző keverékekre, mert ezekkel a legkülönbözőbb tulajdonságokat lehet elérni. Ezek az anyagok szerkezetükben inhomogén, több fázisú rendszerek.

A keverési folyamat az utóbbi évtizedben egyre nagyobb szerepet kap a műanyagok újrafeldolgozása során is. Ennek egyik nagyon fontos alkalmazási területe a különböző gyártási hulladékok darálékának visszadolgozása. Mivel a feldolgozási folyamatban az anyagban található stabilizátorok és feldolgozást segítő segédanyagok (különböző csúsztatók) mennyisége csökkenhet, sok esetben ezek pótlását is meg kell oldani. Ha a visszakeverés nem egyenletes, akkor a végtermék inhomogén, használhatatlan lesz. A termék makroszkopikus homogenitását csak megfelelő intenzitású keveréssel lehet elérni. Ennek megfelelően a keverési folyamat egyike a legfontosabb műanyag-feldolgozó műveletnek.

A keverés két alapvető mechanizmussal történik:

diszperzív keverés: összetartó komponensek méretcsökkentésével összekapcsolt intenzív keverés (1. ábra).

disztributív keverés: a komponensek méretcsökkenésével nem járó eloszlató, extenzív keverés (1. ábra).

Ezek megvalósítására számos berendezést fejlesztettek ki, melyek akár mindkét feladatot is teljesíteni tudják.



1. ábra. A diszperzív és a disztributív keverés elve

Hatékony keverést a polimerek ömledék állapotában lehet elvégezni. Általánosságban a keverés hatékonyságát az alkalmazott feszültség és deformációs

mezők határozzák meg [1]. A részecskék között ható kohéziós energiát az alkalmazott feszültségmező (erő) győzi le, azaz csökken a részecske mérete és nő a darabszáma. A komponensek egymásba való elosztatását az alkalmazott deformációs mező határozza meg [2]. A különböző keverő berendezésekben arra törekednek, hogy a konstrukciós megoldás biztosítsa a megfelelő nagyságú erőtér és deformációs mező kialakulását.

A polimerek és adalékaik homogén elkeveréséhez képlékeny (plasztikus) állapotba kell hozni az anyagot. Az ömledék keverő berendezéseknek két alaptípusa van: szakaszos és folytonos működésű.

A szakaszos működésű, ömledék keverő berendezések a gumiipar hőskorában alakultak ki, de ma is nélkülözhetetlenek pl. a gumibroncs-gyártásban. Például a Banbury típusú belső keverő alapvető keverő gépeleme az egymással szembe forgó, fűthető-hűthető, csonkított palástú hengerpár, amely fűthető-hűthető, fekvő 8-as keresztmetszetű házban forog [3].

A polimer ömledékek keverésének korszerű, folyamatos műveleti megoldása az extrúzió alapelvét hasznosítja. Az extruder csiga, mint az ömledék keverés gépeleme határozott menetirányszárnny szélességű csavarorsó, amely jól illesztett fűtött hengerben forog. A menetemelkedéstől nagymértékben függ a keverés jellege. Az extruder csigáknál, amelyek hosszúsága az átmérő 20-30-szorosa, a menetemelkedés egy fordulatra azonos az átmérővel. Az 2. ábrán látható, hogy ennél nagyobb menetemelkedés diszperzív keverést eredményez, míg ennél sűrűbb menet (3. ábra) disztributív keverést ad.

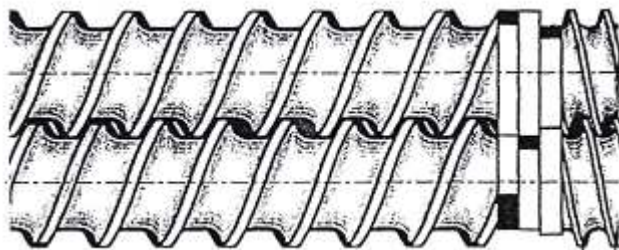


2. ábra. Egycsigás extruder csigája, mint ömledék keverő gépelem, diszperzív keverés [3]



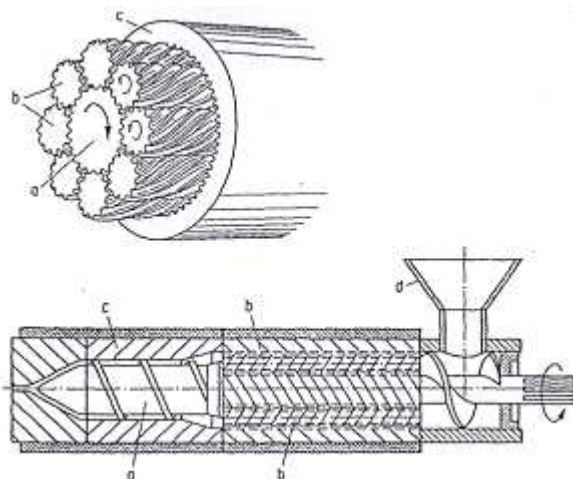
3. ábra. Kis menetemelkedés, disztributív keverés [3]

Az egycsigás extruderek keverési hatékonyságának növelésére számos más megoldás is létezik. Az extruder alapelvű keverő berendezés homogenizáló hatásfokát a csiga megkettőzésével lehet nagymértékben fokozni. A kétcsigás keverőextrudert a 4. ábra mutatja be.



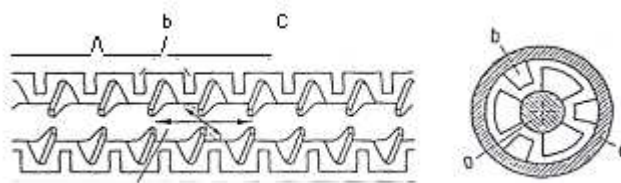
4. ábra. A kétcsigás keverőextrúder [3]

Az extrudercsigák összetett alkalmazásának és így a keverési hatékonyság megsokszorozásának példája a bolygócsigás keverőextruder (5. ábra). Ebben a központi helyzetű extrudercsigát kisebb csigák úgy veszik körül, hogy a központi csiga minden kis csigával kényszerkapcsolatban forog, és a kis csigák ugyanilyen kényszerkapcsolatban vannak a fűtött külső hengerrel. Az ömledék intenzív keverésnek van alávetve, különösen a kis csigák közötti nagy nyírású térben.



5. ábra. Bolygócsigás keverőextruder elrendezése

a) főcsiga, b) bolygócsigák, c) a bolygócsigák háza, d) betáplálás [3]



6.ábra. A ko-knéter: a) csiga, b) keverő-fogak, c) henger [3]

Az extrudercsiga keverő hatását fokozták a ko-knéterben (6. ábra). Ennek lényege egy olyan extrudercsiga, amely nemcsak forgó, hanem kismértékű tengelyirányú előre-hátramozgást is végez, hogy a  $120^\circ$ -onként megszakított menetszárnyai kikerüljék a henger palástjára beépített keverőfogakat.

## 2.2. Nanotechnológia, nanokompozitok

A modern anyagtudomány napjainkban lép be a nanovilágba [4]. A nanométer  $10^{-9}$  m, egy átlagos atomi átmérő négyszerese. Az anyagban az elektronok hullámszerű tulajdonságait, az atomi kölcsönhatásokat a nanométeres tartományban levő anyagi különbségek okozzák. Az elektronok nanoszerkezetbeli mozgásának jellemző méretskálája a  $10^{-10}$  m, időskálája pedig a  $10^{-15}$  s, ezek a skálák igen távol vannak emberi világunk méret- és időskálájától. A legjelentősebb eltérés a kétféle tartományban érvényes fizikai törvények között van. Az emberi skálán a klasszikus mechanika törvényei érvényesek, az elektronok mozgását a nanoszerkezetekben a kvantummechanika törvényei írják le. Nanométer méretű szerkezetek létrehozásával szabályozhatók az alapvető anyagi tulajdonságok, mint például az olvadáspont, mágneses és elektromos tulajdonságok stb. Ezt az előnyös tulajdonságot felhasználva nagyteljesítményű termékek és technológiák hozhatók létre.

A nanométerű szerkezeteknek, a nanorészecskéknek és a nanoanyagoknak nagy a felület-térfogat arányuk, ezért ideálisan használhatók polimerekkel. A kutatók sokáig töltött polimerekkel foglalkoztak, ahol a töltőanyagok mérete a mikrométeres tartományban van [5]. Nanokompozitok esetében, ahol az erősítőanyag mérete a nanométeres tartományba esik, a polimer és a töltőanyag közötti távolság nagyon kicsi. Ezáltal a polimer és a nanorészecske közötti molekuláris kölcsönhatások különleges

anyag tulajdonságokat eredményeznek a polimer nanokompozitoknak. A nanotudomány és nanotechnológia különlegessége lehetőséget ad új anyagok kifejlesztésére. A nanoszerkezetű anyagoknak különleges felhasználási lehetőségeik vannak például az elektronikai iparban, optikában, katalízisben, kerámia iparban, mágneses adattárolásban és a polimer nanokompozitoknál [6].

Az 1991-ben felfedezett szén nanocső [7] az egyik ígéretes jelölt a szilícium felváltására a jövő nanoelektronikájában, ugyanis a szén nanocsövek, atomi szerkezetűtől függően, lehetnek félvezetők, vagy vezetők. Laboratóriumi körülmények között sikerült már szén nanocső tranzistorokat, logikai kapukat is létrehozni. Három kivezetésű nanoelektronikai elemek megvalósítására kínálnak lehetőséget a szén nanocső Y-elágazások [8-10].

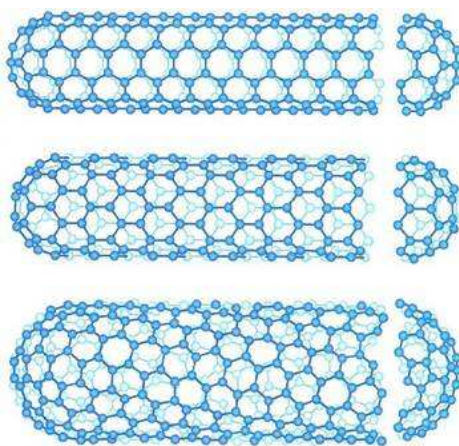
A szén nanocsövek felfedezése után számos kutatócsoport kezdett el foglalkozni a szénkémia ezen területével, köszönhetően a nanocsövek szerkezetéből adódó kiemelkedő elektromos és mechanikai tulajdonságoknak. A szén nanocsövek mechanikai, illetve kémiai módosításának szerepe is előtérbe került az évek során. A kutatási terület jelentősége abban rejlik, hogy megfelelő funkciós csoportokat kapcsolva a nanocsövek külső felületére, illetve mechanikai módszerekkel szabályozva a csövek hosszát, elősegíthetjük a nanocsövek mátrixanyagokban való diszpergálását, növelve ezzel a termékek mechanikai stabilitását.

### **2.2.1. Szén nanocső**

A szén három allotróp módosulata ismert: grafit, gyémánt, fullerének. Ezek tulajdonságai nagymértékben különböznek egymástól: a gyémánt mindent karcos, míg a puha papírra grafitceruzával írunk. A fullerének [11-15] családjába tartozó szerkezetek meghatározott, páros számú szénatomból álló molekulák, melyeket kizárólag öt- és hattagú gyűrűk építenek fel. A fullerének felfedezéséért 1996-ban Curl, Kroto és Smalley kémiai Nobel-díjat kaptak.

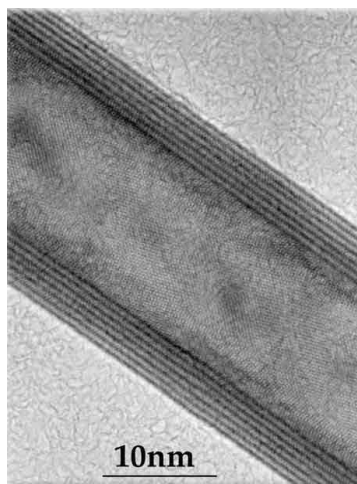
A szén nanocsövek a fullerének családjába tartozó grafitos, csőszerű nanoszerkezetek. Jellemző átmérőjük az 1 - 50 nm tartományban van, hosszúságuk meghaladhatja a 10  $\mu\text{m}$ -t. A szén nanocsöveket Iijima fedezte fel 1991-ben, amikor ívkiüléses módszerrel előállított fullerén korom mintát vizsgált transzmissziós elektronmikroszkóppal [7].

A szén nanocsövek két nagy csoportra bonthatók: egyfalú és többfalú nanocsövekre. Az egyfalú szén nanocső a  $C_{60}$  és  $C_{70}$  fullerénekből származtatható. A nanocső hengeres része mindig hatszögekből áll, általános esetben egy grafitsíkból megfelelő felcsavarással származtatható,  $sp^2$  hibridállapotú szénatomokból áll. Különböző fajta nanocsövek nyerhetők attól függően, hogy melyik két szénatom kerül fedésbe. Három típusát különböztetjük meg a szén nanocsöveknek: karosszék, cikk-cakk, királis típusokat (7. ábra).



7.ábra. Karosszék, cikk-cakk és királis szén nanocső [16]

A többfalú szén nanocsöveket úgy kell elképzelni, mint egymásba ágyazott koncentrikusan elhelyezkedő egyfalú csöveket, hengereket (8. ábra). A szomszédos hengerpalástok közötti távolság 0,34 nm körül van. A többfalú nanocsövek jellemző átmérője 10-20 nm, hosszuk 0,5 – 10  $\mu\text{m}$ . A szomszédos csövek különböző kiralitásúak is lehetnek.



8.ábra. Többfalú szén nanocső TEM felvétele [17]

Szén nanocsöveket ma már sokféleképpen előállítanak. Eleinte az elektromos ívkisüléses módszert alkalmazták, melynek lényege, hogy inert atmoszférában grafit elektródok között ívkisülést hoznak létre. Ez akkora hőmérsékletet biztosít, amellyel a szén elpárolgatható és kialakulhat a szén nanocső-struktúra [18-20]. A szén lézeres elpárolgatatása esetén is inert közeget alkalmaznak [21-23]. Mind egyfalú [24-29], mind többfalú [30-36] szén nanocsövet gyártanak a szénhidrogének katalitikus bontásán (CVD) alapuló módszerrel. Különböző igen különleges nanocső szintézis módszer is ismeretes. Ezek közül néhány: szintézis cseppfolyós nitrogénben [37], szintézis acetilénből cseppfolyós ammóniában [38], szintézis repülőgép üzemanyagból [39], hidrotermális nanocsőszintézis amorf szénből [40], repülő katalizátor módszer [41], nanocsőszintézis gélben [42], szintézis szervesetlen egykristályban [43].

A különböző kísérleti módszerekkel előállított szén nanocsövek szerkezetében topológiai hibahelyek is előfordulhatnak. A nem-hatszöges széngyűrűk beépülése pozitív (ötszögek) vagy negatív (hétszögek) görbületeket okoznak. Ezek megfelelő számban és kombinációban beépülve a szerkezetbe könyököket, Y-elágazásokat, hengerspírális nanocsöveket, vagy nanotöruszkat eredményezhetnek. A mai modern technológiákkal akár heteroatomokat is be tudnak illeszteni a megfelelő helyre.

Iijima első publikációja [7] óta hihetetlenül sokat foglalkoztak a szén nanocsövekkel. Minden tudományág szakemberei nagy figyelemmel fordultak az elmúlt évtizedben a nanovilág felé, mivel a szén nanocsövek különleges vezetési és mechanikai tulajdonságokkal [44-45] rendelkeznek. A karosszék típusú szén nanocsövek fémes jellegűek, a cikk-cakk és a királis csövek között találhatók vezető és félvezető tulajdonságúak a csavarodástól függően. A fémes nanocsövek szinte tökéletes

egydimenziós vezetőként viselkednek. Az elektronok mozgása a nanocsőben ballisztikusnak tekinthető, az elektronok több mikrométert is megtehetnek a nanocsőben szóródás nélkül. A szén nanocsövek építőelemek lehetnek a nanoelektronikában, vagy nyomelemdetektorok is lehetnek, mivel a felületükre adszorbeált idegen molekulák megváltoztatják vezetőképességüket. A kitűnő mechanikai tulajdonságok oka a hatszöges rácsot alkotó, grafitsíkra jellemző szénatomok közötti erős kötés. Mind az egyfalú, mind a többfalú szén nanocsövek Young-modulusza 1 TPa érték körül van, ami jóval nagyobb az acél moduluszánál (kb. 200 GPa). A nanocsövek nagyon rugalmasak és hajlékonyak, jó erősítőanyagok lehetnek kompozitokban.

### 2.2.2. Nanokompozitok

A nanotechnológia az egyik legnépszerűbb kutatási és fejlesztési terület manapság. Természetesen a polimer tudomány és technológia sok területén is számos kutatás történt a nanotechnológiával kapcsolatban. Ide tartozik a mikroelektronika, amit ma már akár nanoelektronikának is hívhatunk, mivel a modern műszerek mérete 100 nm alatt van. Ide tartozó területek például a polimer alapú bioanyagok, mini emulziós részecskék, üzemanyagcella elektród polimer kötéses katalízis, polimer filmek, fonott nanoszálak, polimer keverékek és nanokompozitok.

Talán a legáltalánosabb polimer nanokompozit előállítási módszer az, amikor a szén nanocsöveket és a polimert megfelelő oldószerben összekeverik, és az oldószert elpárologtatják, és így kompozit filmet kapnak. E módszer előnye, hogy a por alakú nanocső oldószerben történő keverése elősegíti a diszperziót. Ilyen előállítási módszerek általános lépései a következők. A szén nanocsöveket energikus keveréssel diszpergálják egy oldószerben vagy polimer oldatban. Összekeverik az oldatban a nanocsöveket és a polimert. Ellenőrzött körülmények között elpárologtatják az oldószert, aminek következtében kompozit film keletkezik. Általában mágneses keverést, nyíró keverést, refluxot vagy ultrahangos keverést alkalmaznak.

Az oldat alapú előállítási módszer egyik korai példáját Jin dolgozta ki [46]. A többfalú szén nanocsövet ívkiüléssel állították elő, és kloroformban oldották egy órán keresztül ultrahangot alkalmazva. A többfalú nanocső-kloroform diszperzióban

poli(hidroxi-aminoéter)t oldottak fel, újabb egy órán keresztül alkalmaztak ultrahangot. A szuszpenziót egy teflon formába öntötték és füstelszívó süveg alatt egy éjszakán át szárították. Ezzel a módszerrel meglehetősen jól diszpergált, akár 50 tömeg %-os keveréket is tudtak készíteni. A legtöbb esetben ehhez az eljáráshoz képest kismértékű eltéréseket alkalmaztak.

Shaffer és Windle kémiaiailag módosított többfalú szén nanocsövet diszpergált vízben [47]. Ezt összekeverték poli(vinil-alkohol) vizes oldatával. Így 60 tömeg % nanocsőtartalmú filmet is tudtak készíteni.

Még akkor is jól sikerült a diszpergálás, ha a nanocsövek nem diszpergálhatók a tiszta oldószerben. Coleman és munkatársai ultrahangot használtak katalitikus többfalú nanocső poli(vinil-alkohol) vizes oldatában való elkeveréséhez. Ezzel stabil nanocső diszperziót kaptak. Cadek és társai ugyanezt az eljárást alkalmazták; kétfalú, illetve egyfalú nanocsöveket használtak.

Az oldat alapú módszerrel készített kompozitoknál a nanocsővel töltött mátrix úgy viselkedik, mintha kovalens kötéssel összekapcsolt polimer láncokból állna. Ezeknek a kompozitoknak kiemelkedő mechanikai tulajdonságaik vannak [48-50]. Néhány fontosabb eredmény:

Shaffer és Windle tanulmányozták először a szén nanocsövek erősítő tulajdonságait [47]. Dinamikus mechanikai jellemzőket mértek oldatos módszerrel előállított többfalú nanocső - poli(vinil-akohol) filmekben, egészen 60% nanocsőtartalomig. Kismértékű erősítő hatást tapasztaltak. Jobb eredményeket értek el a polimer üvegesedési hőmérséklete felett, ami bizonyítja, hogy a lágyabb mátrixú anyagot könnyebb erősíteni. A rövid szál elméletet használva a nanocső modulusza 150 MPa, az effektív hossz 35 nm volt.

Qian oldat alapú módszerrel előállított többfalú szén nanocső - polisztirol kompozitok szakítási tulajdonságait tanulmányozta [51]. Vizsgálatai során a polisztirol modulusza 1,2 GPa-ról 1,62 GPa-ra növekedett, amikor 1 % rövid szálú (~15 $\mu$ m) nanocsövet használtak, és 1,69 GPa-ra növekedett hosszú szálú (~50 $\mu$ m) nanocsővel. Az erősítő hatás megértéséhez repedésképződést indított meg, amit transzmissziós elektronmikroszkóppal figyelt meg. Olyan hajszálrepedéseket vizsgált, melyeket nanocsövek hidaltak át. Amikor a hajszálrepedések elérték a körülbelül 800 nm-t, a szén nanocsövek eltörtek vagy kiestek a mátrixból. Ez arra utal, hogy a határfelületi kötések nem teljesen egyenletesek, vannak gyenge helyek, amik elősegítik a

nanocsövek kiesését. Ez azt is mutatja, hogy a nanocsöveket mechanikailag korlátozzák a gyenge pontjaik, amik leginkább szerkezeti eltérésekből adódnak.

Safadi és munkatársai is többfalú szén nanocső - polisztirol kompozitok (oldat alapú módszerrel előállítva) szakítási tulajdonságait vizsgálták [52]. A tiszta polimer modulusza 1,53 GPa volt, míg a 2,5%-os kompozit 3,4 GPa. Érdekes, hogy hasonló változást tapasztaltak, mind vastag síkfólia (400  $\mu\text{m}$ ), mind vékony síkfólia (40  $\mu\text{m}$ ) esetében. Ez arra utal, hogy a nanocső orientációja kis mértékben függ a vastagságtól.

Ömledékben olyan polimerek is használhatók nanokompozitok előállításához, melyek nem oldhatók. Ezt a módszert szívesen használják hőre lágyuló műanyagoknál. Az amorf polimerek az üvegesedési hőmérsékletük felett használhatók, míg a részlegesen kristályos polimereket olvadáspontjuk fölé kell melegíteni ahhoz, hogy megfelelően lágyuljanak. Ennek a technológiának az előnye az egyszerűség, a gyorsaság és nem utolsósorban az ipari technológiákkal való kompatibilitás.

Általánosságban az ömledék feldolgozás azt jelenti, hogy a polimer granulátumot viszkózusan folyós állapotba hozzák. Bármilyen adalékanyag, mint például a szén nanocső, nyíró keveréssel belekeverhető az ömledékbe. Az így kapott keveréket sajtolással, fröccsöntéssel vagy extrúzióval dolgozzák fel. Nagyon fontos, hogy a gyártási paraméterek a nanocső fajtájának, a polimer - nanocső kombinációnak megfelelőek legyenek.

Jin és társai poli(metil-metakrilátot) keverték össze 26% többfalú szén nanocsővel 200°C-on laboratóriumi keverő berendezéssel [53]. A keveréket hidraulikus présben lappá sajtolták. TEM módszerrel kimutatták, hogy még magas nanocső tartalomnál is jó mértékű diszperzitást értek el. A kompozitokat DMA módszerrel vizsgálták. A Young-modulusz 0,7 GPa-ról 1,63 GPa-ra növekedett 17% nanocső tartalomnál.

Andrews és munkatársai kimutatták, hogy az ütészálló polisztirol, a polipropilén, vagy az ABS is alkothatnak kompozitot többfalú szén nanocsővel [54]. A polimereket a nanocsövekkel nagy ömledék keverőben összekeverték. Sajtolással lemezeket készítettek a keverékekből. A diszperzió mértékét figyelték a keverés közben, és kimutatták, hogy a keverő energia növelésével a keveredés szignifikánsan javult. Ez a tartózkodási idő növelésével, vagy a keverés sebességének növelésével érhető el. Kimutatták, hogy a szén nanocső átlagos hossza csökken a keverés energiájának növelésével. A legjobb diszperzitást mutató mintákban a szén nanocsövek hossza az eredeti méret negyedére csökkent. A modulusz körülbelül 2 GPa-ról 2,6 GPa-ra

növekedett 5 % szén nanocső tartalomnál. Mikroszkópos vizsgálatkor a töretfelületen repedéseket találtak, melyeknél nanocsövek estek ki. Azt is tapasztalták, hogy a mátrixból kiesett nanocsöveken polimer réteg volt, ami nagyon erős felületi kötés jelenlétére utal.

Pötschke és munkatársai többfalú nanocső mesterkeveréket keverték össze polikarbonáttal mikro-keverőben 260°C-on [55]. Extrudálással próbatesteket készítettek. Azt tapasztalták, hogy a laboratóriumi extruder éppen olyan hatékony volt, mint az üzemi extruder. Polimer degradációt észleltek, amit a nagy nyíró erők okoztak, ez visszavezethető a nanocsövek okozta viszkozitás növekedésre. Mechanikai vizsgálatokkal a modulusz kismértékű növekedését mutatták ki.

Gorga és Kohen [56] PMMA-t kevert szárazon egyfalú, illetve többfalú szén nanocsövekkel, majd kétcsigás extruderben 130°C-on ömlesztette meg a rendszert. A nanocsöveket sikeresen eloszlatták az ömledék húzással. A PMMA merevsége 2,7 GPa-ról 3,7 GPa-ra növekedett 10% nanocső hozzáadásával. A szakítószilárdság 64 MPa-ról 80 MPa-ra növekedett, és a szívósság 170%-kal nőtt.

Meincke poliamid-6-ot és többfalú nanocsövet kevert össze kétcsigás extruderben 260°C-on [57]. Az extrudátumot granulálták és próbatesteket fröccsöntöttek. TEM méréssel nagyon egyenletes nanocső eloszlást mutattak ki. A poliamid-6 és szén nanocső keverékek mechanikai vizsgálatainál azt tapasztalták, hogy a modulusz 2,6 GPa-ról 4,2 GPa-ra nőtt 12,5% nanocső hozzáadásával. Ugyanakkor a nyúlás mértéke 40%-ról 4%-ra csökkent. Poliamid-6, ABS és nanocső keverékek esetén a modulusz kisebb mértékben növekedett: 1,97 GPa-ról 2,51 GPa-ra 7,5% nanocső tartalom mellett. Ez részben azzal magyarázható, hogy TEM vizsgálatkor szén nanocsöveket csak a poliamid-6 fázisban találtak. A háromfázisú keverékek nyújthatósága 105 %-ról 40 %-ra csökkent, és az ütőmunka a felére csökkent.

Zhang és kutatótársai többfalú szén nanocsőből és poliamid-6-ból ömledék állapotban készítettek keverékeket [58, 59]. Vizsgálataik eredménye alapján a modulusz a háromszorosára nőtt, 0,4 GPa-ról 1,24 GPa-ra 2 % szén nanocső hozzáadásával. Ilyen nagy mértékben növekedett a folyáshatár is: 18 MPa-ról 47 MPa-ra. A szívósság nem igazán változott, míg a nyújthatóság 150%-ról 110%-ra csökkent. Ezek az eredmények a szén nanocsövek nagyon jó eloszlására és a jó adhézióra vezethetők vissza, amit mikroszkópiás mérésekkel ki is mutattak.

Machando és munkatársai ömledék állapotú izotaktikus polipropilénbe keverték kis mennyiségű egyfalú szén nanocsövet [60]. A modulusz 0,85 GPa-ról 1,19 GPa-ra

növekedett 0,75% nanocső tartalomnál. 0,5% nanocső tartalomnál a szilárdság 31 MPa-ról 36 MPa-ra nőtt, a nyújthatóság viszont 493 %-ról 402 %-ra csökkent.

Sokszor nehézkes az ömledék állagú keverés, mert a nanocső por rátapad a keverő falára. Ennek elkerülésére az oldat és ömledék fázisú keverés kombinációját lehet alkalmazni. Thostenson és Chou első lépésként többfalú szén nanocsövet oszlatott szét polisztirol tetrahidro-furán oldatában. Hagyták megszáradni, és a kapott lemezt feldarabolták, és extrudálták. Nagyon jó adhéziót és nedvesedést tapasztaltak.

Cooper és munkatársai PMMA mikro gyöngyöket és egyfalú szén nanocsövet kevert össze etanolban [62]. Mivel a PMMA nem oldódott fel, a nanocsövek a gyöngyök felületén bevonatként rögzültek. A mintát megszáritották, golyós malomban aprították, majd kétcsigás extruderben keverték, fóliát húztak belőle.

Az ömledékben előállított kompozitok esetében kisebb erősítő hatást mutat a szén nanocső. Ezzel ellentétben a fonott mikro szálaknak jobb az erősítő hatásuk az ömlesztett módszerrel készültekkel szemben [63-65]. Képlékenyebb mátrixban jobban érvényesül a szén nanocső erősítő hatása, mint rideg polimereknél.

Haggenmüller [66] egyfalú szén nanocsövet és PMMA-t diszpergált dimetil-formamidban, az elegyet keverte majd szárította. Az eredeti fóliát összetörte, és melegen préselve új fóliát készített. Ezt újra összetörte és préselte, huszonötször ismételte meg a folyamatot. Végül a kapott fóliát egy 0,6 mm-es henger alakú szerszámon extrudálta keresztül, és kis feszültségen szálát húzott belőle. A nanocső eloszlása minden egyes felmelegítésnél egyre jobb lett. A sok egymás utáni lépés eredményeként a kompozitban nagyon jól elkeveredtek, rendeződtek a nanocsövek.

Polipropilénből és egyfalú szén nanocsőből szálakat húzott Kearns és Shambaugh. A szálak utóhúzása kitűnő mechanikai tulajdonságokat eredményezett. Már 1% nanocső hozzáadásával is nagy mértékben nőtt a modulusz (6,3 GPa-ról 9,8 GPa-ra). A szilárdság 1% nanocső tartalomnál 709 MPa-ról 1027 MPa-ra növekedett. Ez a nagy szilárdság sokféle felhasználási módot lehetővé tesz. Azt is tapasztalták, hogy szén nanocső hozzáadásával a szálak megkeményedtek. Ennek a munkának a későbbi fázisában egyfalú szén nanocsövet keverték kétféle (nagy, illetve kis folyási mutatószámmal rendelkező) polipropilénbe. Mindkét esetben növekedett a modulusz. Érdekes, hogy míg a kis folyási mutatószámú polipropilénből készült kompozitok

szilárdsága, szívóssága, nyújthatósága javult, addig a nagy folyási indexes polipropilén kompozitoknál ez pont ellenkezőleg történt.

Andrews és munkatársai [54] a kompozitokat 0,3 mm átmérőjű szerszámon extrudálták keresztül, majd gyorsan meghúzták úgy, hogy a végső szálátmérő 20-75  $\mu\text{m}$  lett.

Sandler társaival poliamid-12-ből különböző töltőanyagokkal készített szálakat. Különbözőképpen előállított többfalú szén nanocsövet és szénszálat használtak. Polimer granulátumot és nanocső port kevertek össze kétcsigás extruderrel. Az extrudátumot aprították és egy 1 mm-es átmérőjű kapilláris reométerbe táplálták be. 0,5 m/s sebességgel húzták a szálát, így a végső szálátmérő 125  $\mu\text{m}$  lett. A CVD-módszerrel előállított többfalú nanocsövet tartalmazó kompozitoknál a nanocsövet sikerült egyenletesen elosztatni a mátrixban. Nagyon jó eredményeket értek el a mechanikai tulajdonságok javításában, a moduluszt megkétszerezték. Kísérleteztek irányított és rendezetlen elhelyezkedésű nanocsövekkel is. A rendezetlen nanocsövek használatakor valamivel jobb eredményeket értek el, az irányított elrendeződésű nanocsövek használatakor csupán a nyújthatóság csökkent le nagyon. Eszerint a kuszált elrendezésű nanocsövek kicsit kedvezőbbek szilárdság és feszesség javítására, az irányított nanocsövek pedig elsőrendűek energia abszorpcióhoz. Az ívkisüléssel előállított többfalú szén nanocső használatakor a nanocső eloszlása nem volt egyenletes, sőt a szálak belsejében lyukakat is találtak. A mechanikai tulajdonságok sem javultak, ennek oka valószínűleg a nagy mértékű szennyeződés volt.

Chang és kutatótársai oldatban diszpergáltak egyfalú szén nanocsövet polipropilénben. Instron kapilláris reométerrel szálakat húztak. 5 % nanocső hatására a szilárdság megháromszorozódott, a modulusz pedig 0,4 GPa-ról 1,4 GPa-ra változott. Polarizált Raman vizsgálatokat végeztek a kompozitokon. A modulusz és az orientáció nem növekedett a húzás mértékével.

Az utóbbi 10 évben sokan kutatták az in situ polimerizáció szén nanocső jelenlétében való lehetőségeit, hogy megfelelő polimer kompozitokat hozzanak létre. Az in situ polimerizációnak sok előnye van a többi előállítási módszerrel szemben [67-70]. Ennek az az oka, hogy könnyebb erős kapcsolatot létrehozni a polimer és a nanocső között ezzel a módszerrel, mint a többivel. A reakció kivitelezésétől függően, akár kovalens kötással is kapcsolódhat egymáshoz a polimer és a nanocső. Ez az előállítási technika alkalmas arra, hogy nagy mennyiségű szén nanocsövet nagyon jól

elkeverjünk szinte bármilyen típusú polimerrel. Az oldhatatlan és a termikusan instabil polimerek készítésére is alkalmas, melyek oldat- vagy ömledék módszerrel nem állíthatók elő.

Általánosságban az in situ polimerizáció szinte bármilyen polimer – szén nanocső kompozit előállításához használható, akár kovalens, akár nem kovalens kötés kapcsolja őket össze. Nem kovalens kötés esetén fizikai adszorpció alakul ki, van der Waals kölcsönhatások jönnek létre. Az in situ módszerektől azt várhatjuk, hogy nagy határfelületi szilárdság érhető el polimer és a nanocsővek közötti erős kölcsönhatás miatt.

Gyökös polimerizációt alkalmazott PMMA és többfalú szén nanocső kompozitok szintéziséhez Jia [71]. Az in situ polimerizációt gyökös iniciátorral indították el. A kutatók azt gondolták, hogy a szén nanocsővek részt vettek a PMMA polimerizációjában, és erős határfelület alakult ki a polimer mátrix és a nanocső között. A szilárdság 55 MPa-ról 72 MPa-ra növekedett, ha 5% nanocsövet használtak.

Kumar és társai új ultraerős poli(p-fenil-benzobisoxzol) kompozitokat készítettek egyfalú szén nanocső jelenlétében poli-foszforsavban in situ polimerizációval [72]. A polimerizáció után száraz szálképzéssel kompozit szálakat húztak a folyadékkristályból. A modulusz 138 GPa-ról 167 GPa-ra változott, a szál szilárdsága pedig 2,6 GPa-ról 4,2 GPa-ra nőtt 10 % egyfalú szén nanocső hatására.

Az in situ polimerizáció nagyon hasznosnak bizonyult poliamid - szén nanocső kompozitok készítésekor is. Például poliamid-6 - többfalú szén nanocső kompozitokat állítottak elő  $\epsilon$ -kaprolaktám in situ hidrolitikus polimerizációjával eredeti és karboxilezett nanocsővek jelenlétében [73]. Az  $\epsilon$ -kaprolaktám elektron-transzfer komplexet alkot a többfalú nanocsővekkel, így homogén, polimerizálható mesteroldatot alkotnak, ami lehetővé teszi a nanocsővek egyenletes eloszlását a kompozitokban.

Gao egy újonnan fejlesztett technológiáról számolt be, ami lehetővé teszi egyfalú szén nanocső - poliamid-6 szálak létrehozását kaprolaktám gyűrűnyitó in situ polimerizációjával [74]. Ezzel a módszerrel előállított új hibrid anyagban kitűnő a kompatibilitás az egyfalú nanocső és a poliamid-6 között.

Az in situ epoxidálási reakciót is használták epoxi alapú polimer kompozitok gyártásához. Például karboxilezett és fluorozott egyfalú szén nanocsőveket egyesítettek epoxi polimerrel úgy, hogy kovalens kötések hoztak létre [75]. Teljesen integrált szén nanocső epoxi kompozitot hoztak létre, melyben a nanocső és a polimer mátrix között direkt kovalens kötés található. Ehhez funkcionalizált egyfalú szén nanocsövet

használtak, amit diamin és nanocsőre kapcsolt alkil-karboxil-csoportok között lejátszódó reakcióval állítottak elő.

A polimer alapú nanokompozitok különös viselkedésének magyarázatát a polimer mátrix és a nanocső közötti kölcsönhatásokban kell keresnünk. A kölcsönhatás csökkenhet, ha a nanocső-mátrix határfelület károsodik, vagy ha a mátrix a határfelület közelében károsodik nagy nyíró erő miatt. Figyelembe kell venni a polimer és a nanocső közötti kölcsönhatásokat a határfelület közelében. A mátrix és a nanocső közötti kötést jelentősen befolyásolja a mátrix típusa [76]. Sok tanulmány szerint a határfelületi kölcsönhatások azt eredményezik, hogy a polimer morfológiája és tulajdonságai mások a határfelület közelében, mint attól távolabb.

McCarthy és munkatársai kimutatták, hogy a polimerek feltekeredhetnek a többfalú szén nanocsőre. Megfigyelték, hogy a dendrites polimer növekedés elősegíti a gócképződést a nanocső hibahelyein [77, 78]. Coleman és Ferreira kimutatták, hogy a polimer rácsavarodása lecsökkenti az aktiválási energiát pusztán geometriai okokból [79]. Wei és munkatársai modellezéssel kimutatták, hogy a polietilén a nanocsőre rendezett rétegekben abszorbeálódik [80].

Barber és munkatársai bemutatták, hogy a határfelületi helyek tulajdonságai különböznek. Azt várták, hogy a mátrix a határfelület előtt törik, de nem így történt. Ebből arra következtettek, hogy a határfelületi polimer különösen nagy nyíró szilárdsággal rendelkezik [81].

Ding és Pötschke is azt tapasztalta, hogy vastag (több 10 nm) polimer réteggel bevont nanocsövek nyúlnak ki a kompozitok töretfelületéről [82, 83]. Assouline a kristályosodást tanulmányozta nanocső jelenlétében [84]. A krisztallitok fibrillárisak voltak, míg a tiszta polimer szferolitosan kristályosodott. Sok vita folyik a polimer morfológiájáról a határfelületen, de azzal mindenki egyetért, hogy a határfelületen bekövetkező változások nagy szerepet játszanak a mechanikai erősítés folyamatában.

A szén nanocsövek különösen nagy rugalmassági moduluszuk, szilárdságuk következtében a polimerek erősítőanyagainak új generációja. Már kis mennyiségű nanocső is megváltoztatja a mechanikai tulajdonságokat. Számos publikáció született a polimer rendszerek nanocsővel történő mechanikai erősítéséről, amiről Spitalsky is beszámol összefoglaló cikkében [85]. Sok paraméter befolyásolja a kompozitok tulajdonságait, például a nanocső típusa, a növekedési mód, a kémiai előkészítés

módja, és természetesen a polimer típusa is. A szén nanocső polimer kompozitokban erősítő anyagként nagyon fontos, ezt bizonyítja Baughman [86] és Poulin [87] által előállított szupererős kompozit szál. Több száz méter hosszú PVA - szén nanocső szálak fontak, aminek a húzó modulusza a pók selyméhez fogható [88, 89].

Azok a kompozitok, melyek felváltva tartalmaznak nanocső és polielektrolit rétegeket, kis tömegű, de nagyon erős anyagok [90, 91]. Az 50% nanocsövet tartalmazó kompozitok modulusza körülbelül 11 GPa, ami több mint egy nagyságrenddel nagyobb, mint a tiszta mátrixé.

Haggenmüller kutatócsapata polietilén kristályosodás kinetikáját tanulmányozta egyfalú szén nanocső jelenlétében [92]. 1% szén nanocső hozzáadásával 122°C-on történő kristályosításakor a kristályosodási félidő a tiszta polietilén kristályosodási félidejének 7%-ára csökkent le. További szén nanocső adagolás (1% és 10% között) csak kismértékű csökkenést eredményezett. A 10% egyfalú szén nanocső tartalom elegendő a polietilén – szén nanocső rendszer gélesedéséhez, ami az egyfalú nanocső alkotta hálós szerkezetnek köszönhető. Az egyfalú szén nanocső valószínűleg befolyásolja a polietilén kristályosodás mechanizmusát.

Li és munkatársai poliamid-66 kristályosodás kinetikáját vizsgálták többfalú szén nanocső jelenlétében [93]. Poliamid-66 izoterm kristályosításakor a DSC módszerrel mért kristályossági fok először növekedett, majd a nanocső tartalom növekedésével csökkent. A nanocső hatása kétféleképpen érvényesül poliamid-66 kristályosodásakor: a nanocső heterogén gócképződési helyet jelent a kristályosodáskor, ugyanakkor a nanocsőből kialakuló hálós szerkezet gátolja nagyméretű krisztallitok kialakulását. Kis nanocső tartalomnál a nanocső felülete elősegítette a kristályosodást és a korlátozó hatás nem volt jelentős. Ahogy növelték a nanocső tartalmat, növekedett a gócképződési helyek száma, de a robusztus háló, amit a nanocsővek alkottak, még inkább korlátozta a poliamid-66 láncok mozgékonyágát. Ez a gátló hatás felülmúlta a gócképző hatást, ezzel csökkentette a kristályosodás sebességét.

Xu [94] izotaktikus polipropilént és többfalú szén nanocsövet kevert össze oldat formában. A szén nanocsőveket alkil láncok ojtásával módosította, ezzel növelte a kompatibilitást a két anyag között. Reológiai mérésekkel megállapította, hogy a szén nanocső hálós szerkezet kialakításának következményeként gélesedést idézett elő a 7,4% nanocső tartalomnál. Optikai mikroszkópiás mérésekkel kimutatta, hogy izoterm kristályosítás során 2% szén nanocső tartalom alatti koncentrációknál a szferolitok

sugárirányú növekedésének mértéke csökkent a szén nanocső tartalom növekedésével. A DSC mérések adatait Avrami-analízisnek alávetve megállapította, hogy a kristályosodás mértéke nagyobb volt, ha a szén nanocső koncentráció a kritikus gélesedési koncentráció alatt volt. Ennek oka, hogy a nanocső főként gócképzőként viselkedett ebben a koncentráció tartományban. A gélesedési koncentráció feletti tartományban a kristályosodás foka nem változott számottevően. Ennek oka, hogy a szén nanocső hálós szerkezete megakadályozta a polipropilén láncok mozgását és diffúzióját a kristályosodás során.

Az elektromosan vezető nano töltőanyaggal készített polimer kompozitoknak [95] kiemelkedő tulajdonságaik vannak a hagyományos vezető polimer kompozitokkal szemben. A töltőanyagnak bizonyos koncentrációban jelen kell lennie ahhoz, hogy a kompozit szigetelő állapotból vezetővé váljon. Ezt a kritikus értéket perkolációs küszöbértéknek nevezzük, ennél a koncentrációnál a kompozit vezetőképessége nagyságrendekkel megnő. A perkolációs küszöbértéknél legtöbbször a töltőanyag összefüggő hálót alkot a polimer mátrixon belül. A töltőanyag koncentrációjának további növelése csak kismértékű hatással van a kompozit elektromos vezetőképességére. A polimer típusától is nagymértékben függ a kritikus koncentráció: a polimer felületi feszültsége, kristályossága, polaritása, molekulatömege a fő befolyásoló tényezők [96, 97]. A perkolációs küszöbérték nő, ha a polimer felületi feszültsége nő. Minél nagyobb a polimer felületi feszültsége, annál kisebb a határfelületi feszültség a mátrix és a töltőanyag között, így a polimer könnyen nedvesíti a töltőanyag részecskéket, és jól eloszlatja azokat. Ha jól eloszlik a töltőanyag, akkor a perkolációs küszöbérték csökken. Másrészt, ha nagy a polimer és a töltőanyag között a határfelületi feszültség, akkor agglomerálódhatnak a részecskék és konduktív háló jöhet létre a polimerben. A perkolációs küszöbérték nő a polaritással. Jobb vezetőképesség és kisebb perkolációs küszöbérték érhető el a szemi kristályos polimereknél az amorf polimerekkel szemben [96, 98]. A töltő anyagrészecskék az amorf régiókban halmozódnak fel a kristályosodás során.

Ígéretes megoldást jelentenek a perkolációs koncentráció csökkentésében a nem elegyedő polimerekből készített polimer keverékek [99,100]. Korommal való kísérletek során azt tapasztalták, hogy a korom affinitása a két polimerhez más volt, vagy az egyik fázisban vagy a határfelületen szelektíven felhalmozódott. Ez lehetőséget ad a töltőanyag mennyiség csökkentésére, ha a határfelület folytonos. A töltőanyag

affinitása függ az anyagi minőségtől, a polimerek felületi feszültségétől és a polimerek viszkozitásától [99,101].

A szén nanocsöveket a polimerek elektromos vezetőképességének növelésére szokták alkalmazni [102-104]. Már 1%-os nanocső tartalom lényegesen csökkenti a polimerek elektromos ellenállását, ami jelentősen mérsékeli, esetleg meg is szünteti a feltöltődést. Alig [104] és munkatársai polipropilén nanokompozitok frekvenciafüggő vezetőképességét mérték viszkózusan folyós állapotban. Azt tapasztalták, hogy a vezetőképesség nagy mértékben függ a minta termikus és mechanikai előéletétől. A temperált nanocső-polimer kompozitok a szénporhoz hasonlóan viselkednek, ami a nanocső-nanocső érintkezéseknél a mikrovezetők és –ellenállások felbomlásának és újraalakulásának köszönhető.

A műanyagok gyenge pontja a többi anyaghoz képest az, hogy éghetők. Éppen ezért sok esetben nagyon fontos megakadályozni, hogy éghető legyen a műanyag tárgy [105]. A termikus stabilitás, éghetőségi tulajdonságok is befolyásolhatók szén nanocső hozzáadásával [106 - 108].

Alexandre [109] kutatócsoportja kidolgozott egy égésgátló rendszert, ami térhálósított szilikont és szén nanocsövet tartalmazott. Ezt anyagok bevonataként lehet alkalmazni, főként repülőipari felhasználásra. A különböző szén nanocső típusok közül legjobb eredményt a kétfalú nanocsővel érték el.

### **2.3. Nem elegyedő polimer keverékek**

A polimer keverékek tulajdonságát szerkezetük és a komponensek közötti kölcsönhatás határozza meg [110, 111]. A komponensek oldhatósága alapján összeférhető, részlegesen összeférhető és nem összeférhető rendszereket különböztetünk meg. Kristályos anyagot tartalmazó keverékeknél az összeférhetőséget az olvadáspont mérésével szokták meghatározni [112, 113]. Amorf polimerek esetén az üvegesedési hőmérsékletek változását vizsgálják [114]. Nem elegyedő keverékek esetében a mért üvegesedési hőmérséklet értékek eltérnek a tiszta anyagokétól. Az

üvegesedési hőmérséklet eltolódása azt jelenti, hogy a komponensek részlegesen oldódnak egymásban. Az összetétel meghatározható a Fox-egyenletből:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}}, \quad (1)$$

ahol  $T_g$  a keverék üvegesedési hőmérséklete,  $T_{g,1}$  és  $T_{g,2}$  a tiszta polimerek üvegesedési hőmérsékletei. A Fox-egyenlettel a beoldódott komponens mennyisége határozható meg. Például polikarbonát – ABS keverék esetében a polikarbonát üvegesedési hőmérsékletének értékéből kiszámítható a beoldódott ABS mennyisége:

$$w_{ABS} = \frac{T_{g,PC} (T_{g,ABS} - T_g)}{T_g (T_{g,ABS} - T_{g,PC})} \quad (2)$$

A kémiaiilag különböző polimerek többsége nem elegyedő, keverékeik gyenge mechanikai tulajdonságokkal bírnak [115]. Az össze nem férhető polimer keverékek határfelületét módosítani kell ahhoz, hogy a követelményeknek megfelelő, használható termék készüljön belőlük. A két fázis közötti adhézió biztosításának egyik klasszikus típusa egy harmadik komponens használata, ami kompatibilis vagy elegyedő mindkét fázissal [116]. Ilyen kompatibilizátor lehet homopolimer [117, 118] vagy kopolimer [119, 120]. Más módszer szerint szilárd szervetlen részecskék használhatók [121]. A szervetlen fázisnak a tömegéhez viszonyított lehető legnagyobb felülettel kell rendelkeznie. Ez a feltétel teljesül a nanorészecskék esetében. Az agyagásványok közül a montmorillonit fajlagos felülete 700-800 m<sup>2</sup>/g. Más nanorészecskék is jól diszpergálhatók a kétfázisú mátrixban. A szén nanocsövek fajlagos felülete 250-1000 m<sup>2</sup>/g. A összeférhetőség javítható szerves kompatibilizátorral, ami a fázishatáron kialakuló tulajdonságokat változtatja meg, vagy szilárd testtel, ami képes adszorbeálni a makromolekulákat.

## 2.4. A polimerek kristályos állapota

A polimer kémiai szerkezete meghatározza, hogy az adott polimer amorf vagy kristályos (részlegesen kristályos). A fázisállapotot a molekuláris szerkezet és a termodinamikai állapot határozza meg. A polimerek kristályos állapota (háromdimenziós, hosszú távú rendezettség) sokban eltér a kismolekulájú anyagokétól. A polimer lánc nagy méretű, ezért a rácspontokban a molekulának csak egy része helyezkedik el. A makromolekula akár több krisztalliton is áthaladhat. A kristályos polimerek mindig kétfázisú rendszerek, a kristályos fázis mellett jelen van amorf fázis is.

A kristályosodásnak alapvető feltétele a polimer lánc szabályos szerkezete. Ilyen szerkezeti tényezők például a lánc lineáris szerkezete, a monomer egységek szabályos elrendeződése. A kristályosodás másik feltétele a kinetikai tényező. A polimer láncoknak megfelelő mozgékonyssággal kell rendelkezniük, hogy kristályrácsot alkossanak.

A kristályosodásnak az üvegesedési hőmérséklet ( $T_g$ ) felett kell lejátszódnia, amikor még a szegmensmozgások aktívak.

Polimerek kristályosodásakor a párhuzamosan elhelyezkedő polimer láncok hoznak létre kristályrácsot, és a kristályrács egyik tengelyének irányában helyezkednek el. Egyes polimer láncok spirális felépítésűek is lehetnek (pl. polipropilén).

A kristályosodás során kialakuló lánchibák főleg a krisztallitok szélén alakulnak ki, ezért a kristályokat többnyire amorf fázis köti össze. Ezért beszélhetünk részlegesen kristályos polimerekről. A kristályos polimerek tehát kétfázisú rendszernek tekinthetők. A részlegesen kristályos polimerek általában keményebbek, ütésállóbbak és szilárdabbak, mint az amorf polimerek. Nagyobb szakadási nyúlás, jobb vegyszerállóság, hőállóság jellemzi őket. A feszültségkorrózióra is kevésbé hajlamosak.

A kristályos és az amorf fázis arányát a kristályossági fokkal jellemezhetjük. A részlegesen kristályos polimerek kristályossági foka általában 30% és 60% közötti. A kristályossági fok növekedésével kisebb a duzzadás az oldószerekben, növekszik a vetemedési hajlam, nő a szakítószilárdság és a merevség, jobb a gáz- és a gőzzáró képesség, csökken az ütésállóság, a szakadási nyúlás és az átlátszóság.

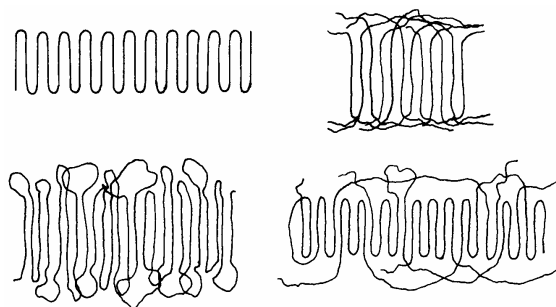
A kristályossági fok csak egy átlagos mérőszám. A részlegesen kristályos polimerben a kristályos és az amorf részek mellett számos átmeneti, köztes, részben

rendezett vagy rendezetlen állapotok lehetnek. Ezeket a kristályossági fok egyértelműen nem jellemezheti [122].

#### 2.4.1. Kristályos polimerek legfontosabb morfológiai képződményei

##### Lapkristályok, egykristályok [122 - 124]

Egykristályok elsősorban a híg oldatokból történő kristályosításnál képződnek. A kristályok vastagsága függ a kristályosítás hőmérsékletétől, nagyságrendileg 10 nm. A láncmolekulák nem a lamella hosszanti irányában, hanem a vastagságában orientáltak. Egy molekula 1000 nm hosszú is lehet, aminek következtében lánchajtogatódás alakul ki (9. ábra).



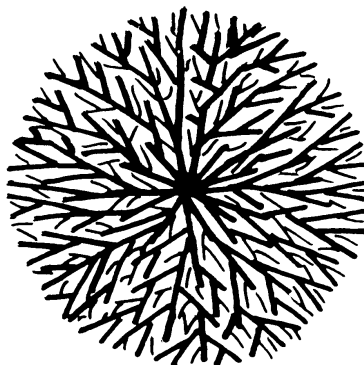
9.ábra. A polimer molekulák lánchajtogatódásának vázlata

##### Fibrilláris krisztallitok

Fibrilláris kristályokban a kristály hossztengelyének irányában helyezkednek el a polimer láncok. Egyes polimerek kristályosodásakor a fibrillák képződése domináló lehet. A fibrillák a szferolitos szerkezet alapvető egységeinek tekinthetők. A fibrillákból elágazások és csavarodások alakulhatnak ki.

## Szferolitok

A polimer ömledék kristályosodásakor leggyakrabban megfigyelhető morfológiai képződmények a szferolitok (10. ábra).



10. ábra. Szferolit szerkezete

A polimerek kristályosodásakor keletkező szferolitok mérete 10-100  $\mu\text{m}$ -t is elérhetik. A szferolitoknak két fő típusa ismeretes: radiális és gyűrűs szferolitok.

A szferolit kialakulása fibrilláris rendeződés eredménye. A fibrillák a középponti gócból radiális irányba tovaterjedve alakítják ki a szferolitot. Lassú növekedésnél a fibrillák vastagok, így megfigyelhetők mikroszkóppal.

### 2.4.2. Olvadási tulajdonságok

A kristályos polimerek kétfázisú szerkezetéből adódik, hogy ezek az anyagok viszonylag széles olvadási intervallummal rendelkeznek, és az olvadáspont a termikus előélet függvénye. A polimerek esetén a termodinamikai vagy egyensúlyi olvadáspontot szokták definiálni anyagi jellemzőként, ennek meghatározása extrapolációs módszerrel történik.

A polimerek kristályszerkezetét a kinetikai tényezők határozzák meg. A kristályosodás létrejöttéhez túlhűtésre van szükség, ezért a termodinamikai olvadáspont nem határozható meg kísérletileg. A krisztallitokban a polimerláncok hajtogatódva helyezkednek el, a hajtogatódási hossz 10 nm körül van, és a kristályosítás

hőmérsékletének növelésével növekszik. A lamellavastagság változása okozza az olvadáspont változását a kristályosítási hőmérséklet függvényében. Ezt szokták felhasználni a termodinamikai olvadáspont meghatározásához. A Gibbs–Thomson közelítés [125] alapja az, hogy egy véges méretű kristály olvadáspontja alacsonyabb a végtelen méretűnél, a kristály szabadenergiája növekszik a méretének csökkenésével:

$$T_m = T_m^0 \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{l\rho\Delta H_m} \right), \quad (3)$$

ahol  $T_m^0$  az egyensúlyi olvadáspont,  $T_m$  az olvadáspont,  $\sigma_e$  a hajtogatott felület felületi szabadenergiája,  $l$  a lamella vastagság,  $\Delta H_m$  a kristályos fázis olvadáshője. Az egyenlet használatával kapcsolatban azonban problémák merülnek fel [126].

A Hoffman–Weeks [127] módszer a különböző hőmérsékleten ( $T_c$ ) kristályosított minták olvadáspontjának lineáris extrapolációját használja. A Hoffman–Weeks-egyenlet:

$$T_m = T_m^0 \left( 1 - \frac{1}{\gamma} \right) + \frac{T_c}{\gamma}, \quad (4)$$

ahol  $\gamma$  a lamella vastagodási tényező. Az egyenlet feltételezi, hogy a lamella vastagodási tényező állandó érték, nem függ a kristályosítás hőmérsékletétől. A lamella vastagodási tényező a végső és a kezdeti lamella vastagság hányadosa adott kristályosítási hőmérsékleten. A lamellák vastagsága, így az olvadáspont is, nemcsak a kristályosítás hőmérsékletétől, hanem a kristályosodás idejétől is függ [128, 129]. Ezért olyan hosszú időt kell választani a kristályosításkor, hogy lamella vastagodás állandó maradjon. Ha nagyon rövid kristályosítási időket alkalmazunk, a lamella vastagodási tényező változása elhanyagolhatóvá válik.

## 2.5. Irodalom kritikai értékelése, célkitűzések

Az irodalmi adatok áttekintése során azt tapasztaltam, hogy sokan foglalkoznak különböző polimer mátrixú szén nanocsövet tartalmazó kompozitokkal. A nanokompozitok előállításához legtöbb esetben laboratóriumi keverő berendezést vagy kétcsigás extrudert használnak. A publikációk többsége a mechanikai tulajdonságok változásával foglalkozik. Sok esetben a szén nanocső hatására kisebb-nagyobb mértékben javultak a mechanikai vizsgálatok eredményei. Az ömledék állapotban előállított polimer nanokompozitoknál tapasztaltak kevésbé jó mechanikai tulajdonságokat.

A publikációk megegyeznek abban, hogy a nanokompozitok előállítása során elsődleges fontosságú a keverés hatékonysága. Ennek megfelelően elsődlegesen azt a kérdést kívánom tisztázni, hogy a Kecskeméti Főiskola Műanyag- és Gumitechnológiai Szakcsoportjának közreműködésével kifejlesztett és szabadalmaztatott keverő berendezéssel lehet-e hatékony keveredést elérni polimer keverékekkel és szén nanocső kompozitokkal.

Nagyon fontos tulajdonság a szén nanocsöves kompozitok esetén az elektromos vezetőképesség növekedése. Ezért kísérletekkel bizonyítom azt a feltételezésemet, hogy a szén nanocső vázszerkezetének kialakulása okozza a vezetőképesség növekedését.

A szén nanocső kristályosodásra gyakorolt hatásával kevés munka foglalkozik. Dolgozatomban a többfalú szén nanocső polipropilén kristályosodására gyakorolt hatását is vizsgálom.

### 3. Kísérleti rész

#### 3.1. A kísérletekhez felhasznált anyagok

A kísérletekhez kétféle polikarbonátot használtam: ANJALON J100V (J&A Plastics GmbH) és 30% üvegszál erősítésű LEXAN 3142 R (SABIC Innovative Plastics). A polipropilén homopolimer TIPPLEN H649FH (TVK Rt), az ABS POLYMAN HH3 (Polyman Plastics Inc.) volt.

A többfalú szén nanocső mesterkeverék formájában állt rendelkezésemre. Az MB-6015-00 (Hyperion Catalyst, USA) jelölésű mesterkeverék 17% többfalú szén nanocsövet és 83% polikarbonátot tartalmazott, folyási mutatószáma 2,4 g/10 perc, fajlagos ellenállása 20,6 Ohm cm, rugalmassági modulusza 3,02 GPa volt. Az MB-3020-01 (Hyperion Catalyst, USA) jelölésű mesterkeverék 17% többfalú szén nanocsövet és 83% polipropilént tartalmazott.

A polikarbonátokat és az ABS-t szárítószekrényben 80°C-on 8 órát szárítottam a feldolgozás előtt.

#### 3.2. Vizsgálati módszerek, berendezések

##### 3.2.1. Szerkezetvizsgálatok

- **Pásztázó elektronmikroszkópiás (SEM) vizsgálat**

Az elkészített anyagok szerkezetét pásztázó elektronmikroszkópiás felvételekkel ellenőriztem. A próbatesteket cseppfolyós nitrogénben eltörtem. A töretfelületekről pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket Fesem Hitachi-S4700 berendezéssel készítettem.

- **Lézer ablációs vizsgálatok**

SYNARD 48-1 típusú CO<sub>2</sub> lézert használtam a hőkezeléshez. Bruker Tensor 37 Fourier-transzformációs infravörös spektrométert használtam a gázanálízishez.

Az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok NaCl ablakkal,  $4\text{ cm}^{-1}$ -es felbontással, DTGS detektorral történtek. A gázteret egy 25 mm átmérőjű és 10 cm hosszú üvegcső képezte, amit a két végen 4 mm vastag NaCl ablak zárt le, melyeket két-két szilikongumi-gyűrű közé fogva egy menetes leszorító kupak rögzített.

A Mass Loss Caloriméter kónikus hőszugárzója alatt a mintákat egy órán keresztül  $600^{\circ}\text{C}$ -on izzítottam, és a szenes maradékokat SEM vizsgálatnak vetettem alá.

### **3.2.2. Termikus vizsgálat**

Termikus analízissel tanulmányoztam a polipropilén nanokompozitok izoterm és nem izoterm kristályosodás kinetikáját, illetve meghatároztam az amorf anyagok üvegesedési hőmérsékletét és oldhatósági paraméterét. A termikus jellemzőket TA Q200 DSC berendezéssel vizsgáltam, amelyet indiummal kalibráltam. A vizsgálatok az MSZ EN ISO 11357 - 1 - 1999 és MSZ EN ISO 11357 – 5 - 1999 szabványok szerint történtek. A minták tömege 3-4 mg volt, alumínium mintatartóban. A vizsgálat során analitikai tisztaságú nitrogén gázt alkalmaztam, szokásos  $50\text{ cm}^3/\text{min}$  áramlási sebességgel.

### **3.2.3. Folyási tulajdonságok vizsgálata**

A folyási mutatószámot MVR módszerrel az MSZ EN ISO 1133 - 1997 szabvány szerint mértem. A méréshez MFI Ceast 6542.020 típusú készüléket használtam. Polipropilén kompozitok esetében  $230^{\circ}\text{C}$ -on 2,16 kg-os terheléssel, polikarbonát keverékeknél  $300^{\circ}\text{C}$ -on 1,2 kg-os terheléssel, ABS- polikarbonát kompozitok esetében  $250^{\circ}\text{C}$ -on, 5 kg-os terheléssel dolgoztam.

### **3.2.4. Mechanikai vizsgálatok**

- **Húzóvizsgálat**

Az anyagok húzási jellemzőit INSTRON 4482 típusú univerzális vizsgáló berendezéssel határoztam meg az MSZ EN ISO 527 - 1 - 1999 szabvány szerint. A

próbatestek vizsgálati méretei 4 mm x 10 mm x 110 mm, a keresztfej sebesség: 50 mm/min volt.

- **Charpy-féle ütőmunka meghatározása**

Az ütőmunkát Charpy ütőművel (Feinmechanik, Ralf Kögel, Leipzig, ATL: 55, LSZ: F-3387) mértem az MSZ EN ISO 179 - 1 - 2001 szabvány alapján. A polipropilén és polikarbonát mátrixú nanokompozitok ütőmunkáját horony nélküli próbatestekkel, az ABS - polikarbonát nanokompozitok ütőmunkáját hornyolt próbatestekkel határoztam meg.

### **3.2.5. Fajlagos ellenállás mérése**

A minták fajlagos ellenállásának vizsgálatához a keverékekből 1 mm vastagságú 53 mm átmérőjű korongokat készítettünk és a közepére mindkét oldalon 38 mm átmérőjű grafit elektródot vittünk (festettünk) fel Kontakt Chemie, Graphit 33 vezető grafit festékekkel. Az elektródfelület 11,34 cm<sup>2</sup> volt.

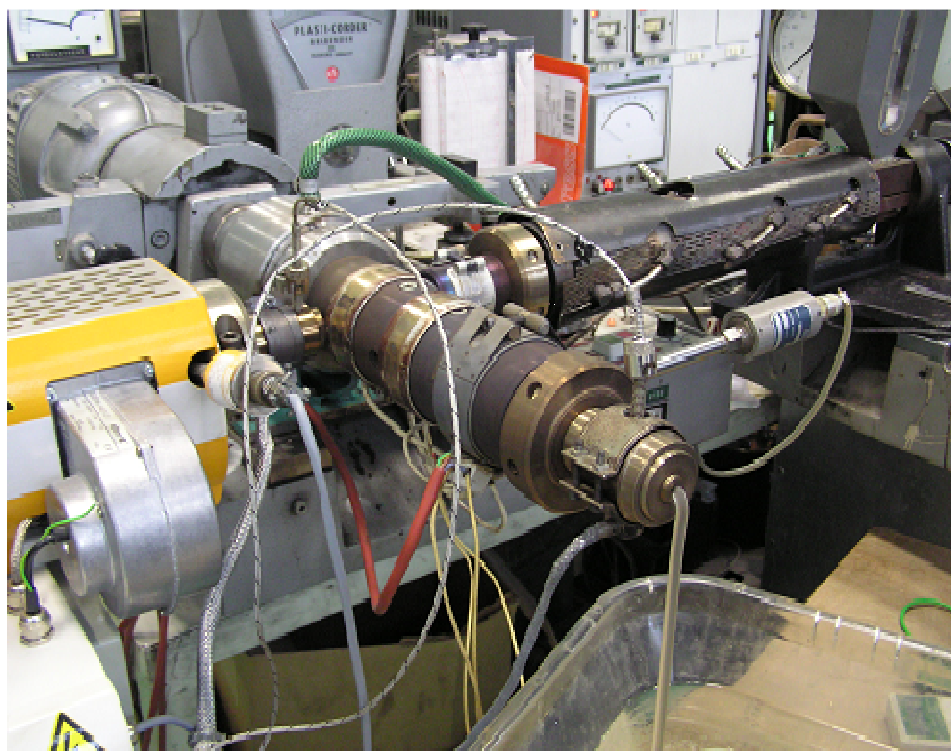
### **3.2.6. Éghetőségi vizsgálat**

A polipropilén nanokompozitokat UL-94 éghetőségi vizsgálattal minősítettem az MSZ 10383 szabvány szerint. Annyit módosítottam a teszten, hogy a szabványos mérési hosszt 80 mm-ről 50 mm-re csökkentettem.

### 3.3. Mintakészítés

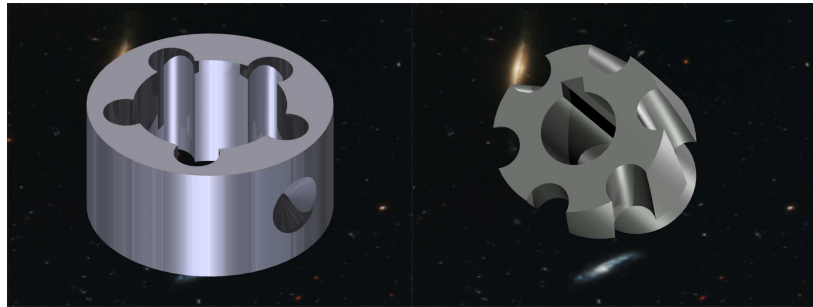
#### 3.3.1. Keverés

Az IDMX [130, 131] dinamikus ömledék keverő berendezés egy keverő egységből és két adagoló extruderből áll (11. ábra). Ezek egyike a Collin Teach-Line E20T, a másik pedig a 22 mm-es csigaátmérőjű Brabender Plastograph. Mindhárom egységnek független meghajtása és hőmérséklet szabályozása van. A független meghajtás biztosítja azt, hogy a komponensek aránya könnyen, akár a gyártási folyamat közben is változtatható legyen. A független hőmérséklet szabályozás előnye, hogy az összetevők viszkozitása tetszőlegesen beállítható. Ennek abban az esetben van nagy szerepe, ha eltérő anyagokat kell összekeverni. Mindezek a keverés hatékonyságát szolgálják.



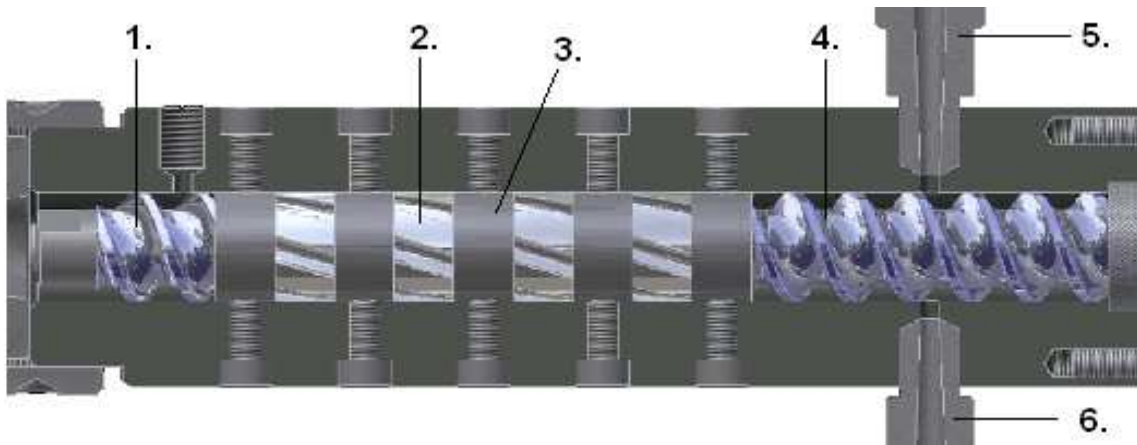
11. ábra. Az IDMX keverő berendezés a két adagoló extruderrel

A keverő különlegessége a többi ömledék keverő berendezéshez képest, hogy álló és forgó keverőelemeket is tartalmaz (12. ábra), amelyekkel a polimer ömledékre ható feszültség és deformációs mezők erősíthetők [130, 131].



12. ábra. Az álló és forgó keverőelemek

A keverőegység csigája három zónából áll (13. ábra). Az IDMX keverő berendezés geometriai méretei és adatai a szabadalomban, illetve a gyártó honlapján megtalálhatók [130, 131].



13. ábra. A keverőegység

1. zóna (a 13. ábrán 4.): Forgó, menetes rész, ami az adagoló egységektől (a 13. ábrán 5. és 6.) érkezett polimer ömledéket szállítja a 2. zónához.

2. zóna: Forgó (a 13. ábrán 2.) és álló (a 13. ábrán 3.) elemekből áll. Az álló elemeken csatornák helyezkednek el, a mozgó keverőelemek hosszanti irányú

hornyokkal vannak ellátva, amelyek rotor lapátként működnek. Az áramló anyag a hornyokon keresztül a csatornába jut, majd onnan a következő horonyba. Ez többször ismétlődik. Az álló csatornák kilépő keresztmetszete kisebb, mint a belépő keresztmetszet. Ez a keresztmetszet csökkenés az anyagáramlás sebességének növekedését eredményezi, ami a részecskék közötti kohéziós erő legyőzését segíti. A rotor lapátok és az álló csatornák relatív elmozdulásánál az ömledékben nyírás lép fel, ami a komponensek összekeverése szempontjából kedvező. Az állórészben kialakított csatornák száma és a rotorfordulatszám együttesen határozza meg a folyadékelemek elosztatásának mértékét. Az álló részben 5 csatorna van, a forgórészben 6 spirális alakú lapát van kialakítva. Ennek megfelelően a rotor egy fordulatra az ömledék 30 részre „vágódik”. Ugyanennyi részre „vágódik” az ömledék a következő állórészbe történő belépésnél is. A rotorfordulatszám növelésével az elosztatás mértéke könnyen a mikrométer tartomány alá vihető. A független meghajtás miatt a keverő nagyfokú szabadságot biztosít a megfelelő keverékszerkezet előállítására.

3. zóna (a 13. ábrán 1.): A kitoló zóna szintén egy forgó menetes rész, ami a 2. zónában összekevert anyagot a szerszámon keresztül kipréseli.

Ha feltételezzük, hogy a polimer ömledékek összenyomhatatlan folyadékok, akkor az áramlási keresztmetszet megváltoztatása egyben az áramlási sebesség megváltozásával is jár. A sebesség megváltozása nyújtási folyás megjelenését is eredményezi. Klasszikus értelemben a nyújtási folyás alatt azt értjük, hogy az ömledéket az áramlás irányában megnyújtjuk. Az áramlási keresztmetszet, és ezzel együtt az áramlási sebesség megváltozása az áramlás irányába ható erőt, és ennek megfelelően nyújtási folyást generál. Ennek eredményeként növekszik a fázisok határfelülete, ami az anyagok között ható kölcsönhatás erősítését eredményezi. Az álló keverőelemekben kúpos csatornák alkalmazásával a nyújtási folyás nagyságát erősítjük, amellyel a keverék minősége javítható.

A folyadékelem mérete az álló keverőelemek számának és geometriájának függvénye [132]:

$$L = L_0 N^m, \quad (5)$$

ahol  $L$  a folyadékelem hossza,  $L_0$  a folyadékelem kiindulási hossza,  $m$  az álló keverőelemek száma,  $N$  a keverőelem belépési és kilépési felületének aránya. Például 5 keverőelem esetén, ha a területek aránya 2, akkor az eredeti folyadékreszecske 32-szeresére nyúlik. A geometria megválasztása a különböző anyagok keverésénél nagyon lényeges. A forgó keverőelemek használata nemcsak a nyírási, hanem a nyújtási folyás mértékére is kihat. A forgó elemek periodikusan változtatják a belépő és a kilépő keresztmetszetet, így a nyújtási folyás mértékét is.

Extruderben történő keveredés matematikai leírását részletesen ismerteti Mc.Kelvey könyvében [133]. Ezek az összefüggések az IDMX keverő berendezés esetében nem értelmezhetők, mivel a keverő egység álló- és forgó keverő elemek egymás utáni ismétlődő sorából tevődik össze. Ebben az esetben az áramló folyadék különböző rétegekre történő „feldarabolása” történik. A keverő berendezésben az elosztató keverést a rotor lapát és az álló keverőelem relatív elmozdulása biztosítja. Egy fordulat alatt keletkező rétegek száma a következő egyenlettel kalkulálható:

$$M = C(D)^k, \quad (6)$$

ahol  $M$  a rétegek száma,  $C$  a bemenő csatornák száma (5),  $D$  a forgórész lapátszáma (6),  $k$  a keverőelemek száma (forgórész + állórész). A keverő egységben négy keverőelem található. Az adatokat behelyettesítve megkapjuk, hogy 6480 rétegre darabolódik a folyadékelem minden rotor fordulatkor.

Az IDMX keverő berendezésben mind a méretcsökkentő, mind az elosztató keverés nagy mértékben elősegíti jó minőségű keverékek készítését. Az irodalmi adatokban főként egy- vagy kétcsigás extruderes módszert használó kutatók tapasztalatairól lehet adatokat találni. Connelly [134] összefoglaló munkája szerint a kétcsigás extruder hatékonysága bizonyítottan jobb, mint az egycsigás extruderé, de a kétcsigás extruderben jelen vannak olyan helyek, ahol a dugószerű áramlás miatt a keveredés nem tökéletes. Mészáros László PhD értekezésében [135] bemutatja, hogy aggregátumok keletkeztek extrudálással előállított poliamid-6 és többfalú szén nanocsövet tartalmazó kompozitokban. Gojny [136] epoxy mátrixba kevert minikalanderrel különböző típusú szén nanocsöveket. A többfalú szén nanocsövek esetében

kevés agglomerátumot talált, kétfalú és egyfalú nanocsöveket használva több agglomerátumot tartalmaztak a keverékek.

A keverési paraméterek polipropilén mátrix használatakor:

Collin Teach-Line E20T:

Hőmérsékletprogram: 190 °C, 210 °C, 220 °C, 220 °C

Fordulatszám: 100 min<sup>-1</sup>.

IDMX keverőegység:

Hőmérsékletprogram: 220 °C, 220 °C

Fordulatszám: 60 min<sup>-1</sup>.

A keverési paraméterek polikarbonát mátrix használatakor:

Collin Teach-Line E20T:

Hőmérsékletprogram: 270 °C, 280 °C, 290 °C, 290 °C

Fordulatszám: 50 min<sup>-1</sup>.

IDMX keverőegység:

Hőmérsékletprogram: 260 °C, 245 °C

Fordulatszám: 40 min<sup>-1</sup>.

A keverési paraméterek polikarbonát - ABS mátrix használatakor egy extruderrel végezve:

Collin Teach-Line E20T:

Hőmérsékletprogram: 260 °C, 270 °C, 280 °C, 290 °C

Fordulatszám: 90 min<sup>-1</sup>.

IDMX keverőegység:

Hőmérsékletprogram: 220 °C, 190 °C

Fordulatszám: 50 min<sup>-1</sup>.

A keverési paraméterek polikarbonát - ABS mátrix használatakor két extruderrel végezve:

Collin Teach-Line E20T

Hőmérsékletprogram: 200 °C, 210 °C, 220 °C, 230 °C

Fordulatszám: 70 min<sup>-1</sup>.

Brabender Plastograph:

Hőmérsékletprogram: 250 °C, 270 °C, 290 °C

Fordulatszám: 30 min<sup>-1</sup>.

IDMX keverőegység:

Hőmérsékletprogram: 260 °C, 220 °C

Fordulatszám: 40 min<sup>-1</sup>.

A keverékeket Collin Teach-Line CSG171T hideg granulálóval granuláltam.

### 3.3.2. Fröccsöntés

A vizsgálatokhoz szabványos piskóta alakú szakító próbatesteket fröccsöntöttem ARBURG Allrounder 270 U 350-70 fröccsöntő géppel (1. táblázat).

1. táblázat. Fröccsöntési paraméterek.

|                             | PP  | PC  | ABS/PC |
|-----------------------------|-----|-----|--------|
| Anyaghőmérséklet<br>(°C)    | 220 | 285 | 260    |
| Szerszámhőmérséklet<br>(°C) | 40  | 40  | 40     |
| Fröccssebesség<br>(mm/sec)  | 200 | 200 | 50     |

## **4. Kísérleti eredmények és értékelés**

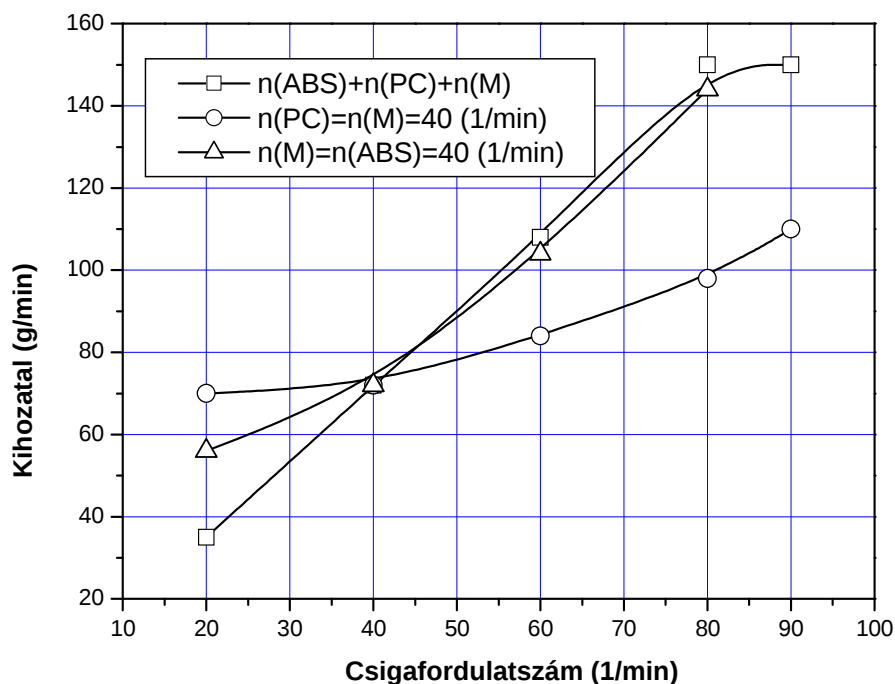
### **4.1. Keverékek**

#### **4.1.1. IDMX keverő berendezés vizsgálata [S1-S4]**

A kompozitok és általánosságban a többfázisú polimer rendszerek mechanikai tulajdonságait alapvetően befolyásolják az előállításuk körülményei. Mivel ezeknél az anyagoknál a keverési technológia a legelterjedtebb, ezért a kísérleti munka során először a keverő berendezést vizsgáltam meg.

Az IDMX keverő berendezés hatékonyságvizsgálatához nem elegyedő polimereket használtam, mivel ezekkel a keverés hatékonysága jól nyomon követhető [132,137]. Polikarbonátot és ABS-t kevertem. A polikarbonát és az ABS termodinamikailag nem elegyedő polimerek [138]. Technológiailag összeférhetők, de keverékük többfázisú rendszert alkot. Az adagoló extruderek fordulatszámát úgy állítottam be, hogy a keverékbe 20%, illetve 30% polikarbonát és 80%, illetve 70% ABS kerüljön.

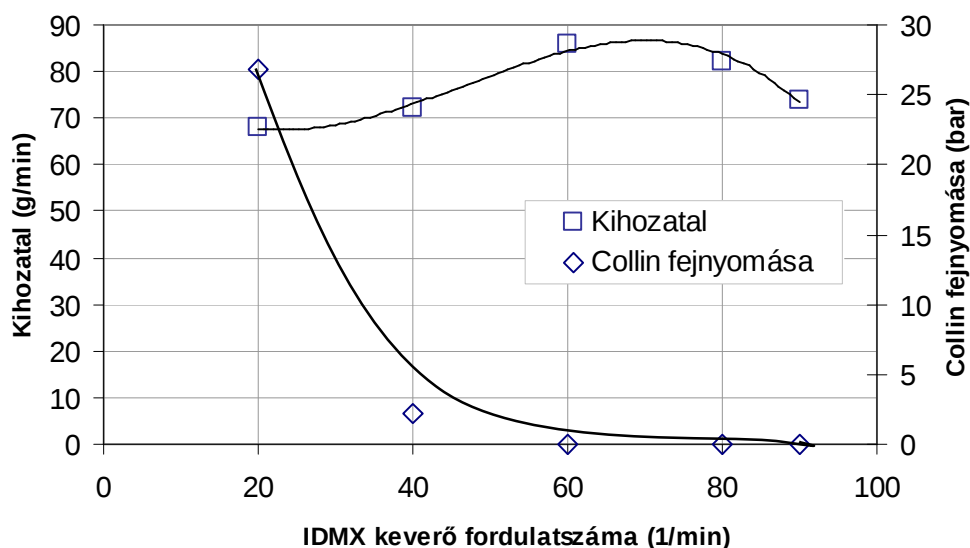
Vizsgáltam az adagoló extruderek, valamint a keverőelem fordulatszámának hatását a kihozatalra. Az extruderek kihozatalát a csigafordulatszámok függvényében a 14. ábrán mutatom be.



14. ábra. Az extruderek kihozatala a csiga fordulatszámok függvényében.  $n(ABS)$  a Collin,  $n(PC)$  a Brabender extruder,  $n(M)$  a keverő berendezés csiga fordulatszámát jelenti.

Annak ellenére, hogy az adagolók kihozatala nem lineáris, a keverő berendezés teljes kihozatala mégis lineárisan változik a 20 – 80 1/min fordulatszám tartományban.

Az adagoló extruderek fordulatszámát állandó 40 1/min értéken tartva mértem a keverő kihozatalát a rotor fordulatszámának függvényében (15. ábra).

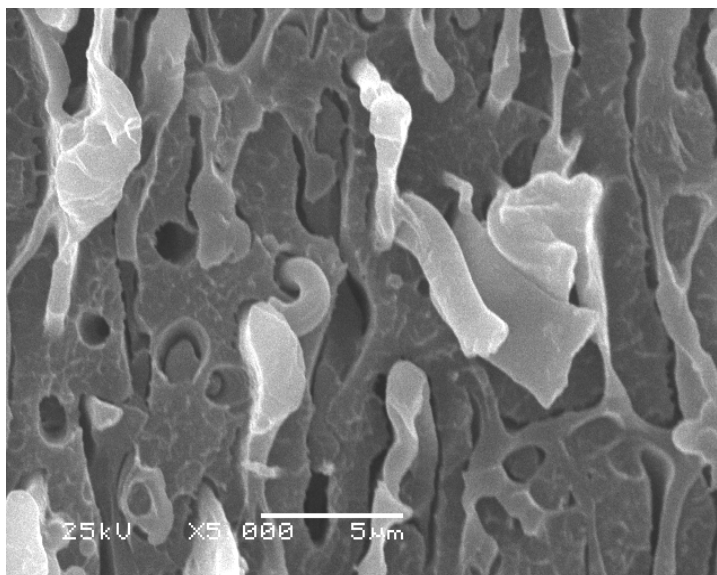


15. ábra. A keverő kihozatala a fordulatszám függvényében

A maximális keverő kihozatal 60-70 1/min fordulatszámnál van (15. ábra). Ennél nagyobb fordulatszámnál a kihozatal gyorsan csökken. Ennek magyarázata a keverő rész szívóhatására vezethető vissza. Jól mutatja ezt a Collin extruder fejnyomásának változása, ami 60 1/min fordulatszám körül már nem volt mérhető.

#### 4.1.2. Szerkezetvizsgálat

A keverékek minőségét SEM technikával jellemeztem. A 16. ábrán a 80% polikarbonátot és 20% ABS-t tartalmazó keverék jellemző SEM töretfelvételét mutatom be.



16. ábra. 80% polikarbonát 20% ABS összetételű keverék töretfelülete

A felvételen jól megfigyelhető a folytonos polikarbonát fázisban egyenletesen eloszlalt ABS. A nyírási és nyújtási folyásból adódó szálak szerkezet egyértelműen azonosítható. A felvétel alapján az ekvivalens szálmérő meghatározható:  $1,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$ . A felvételen az is jól látható, hogy a komponensek között elhanyagolható a kölcsönhatás, amit a fázisok elválása mutat. A két nem elegyedő polimer keverése jól sikerült, a keverő berendezés hatékonynak bizonyult.

### 4.1.3. Beoldódás meghatározása

A keverékek két komponensének egymásba való beoldódásának mértékét DSC mérésrel követtem nyomon, az üvegesedési hőmérsékleteket mértem. A keverékek két jól elkülönülő üvegesedési hőmérséklettel rendelkeznek. A mért értékek kismértékben eltérnek a tiszta anyagokétól, ami kismértékű elegyíthetőséget jelent. A (2) egyenletet használva a polikarbonátba beoldódott ABS mennyisége 0,332% és 0,320% a 70% polikarbonát / 30% ABS, illetve a 80% polikarbonát / 20% ABS keverékekre. Azonos elvet használva az ABS-be beoldódott polikarbonát mennyisége 0,036% és 0,033%. Az eredmények azt mutatják, hogy az ABS jobban oldódik a polikarbonátban, mint fordítva.

## 4.2. Kompozitok

Többfalú szén nanocsövet kevertem különböző típusú polimer mátrixba. Polipropilén homopolimer és üvegszál erősítésű polikarbonát mátrixú nanokompozitok nanocső tartalma 0,5%, 1%, 2%, 4%, illetve 8% volt. Polikarbonát darálékot és ABS-t 1%, illetve 1,5% többfalú szén nanocsővel kevertem.

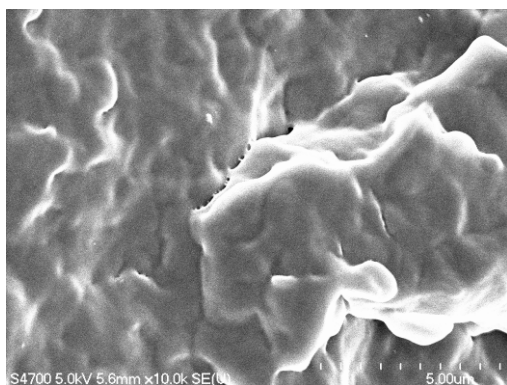
A keverések során azt tapasztaltam, hogy minél nagyobb mennyiségben tartalmaznak a keverékek szén nanocsövet, annál nehezebb a feldolgozhatóságuk, sokkal nagyobb a viszkozitásuk, nehezebben folynak. Több keveréknél előfordult, hogy a lehűtött szálak átmérője ingadozott, ezért nem lehetett granulálni. Előfordult, hogy annyira ridegek voltak a szálak, hogy a hűtővízből a granulálóba való bevezetéskor eltörtek. Az ilyen mintákat PKD 52M késes darálóval aprítottam. Minél nagyobb volt a szén nanocső tartalom, annál merevebb lett a kompozit, gyakoribbá vált a törés, és a lehűtött keverék felülete egyre durvább lett.

#### 4.2.1. Polipropilén – szén nanocső kompozitok

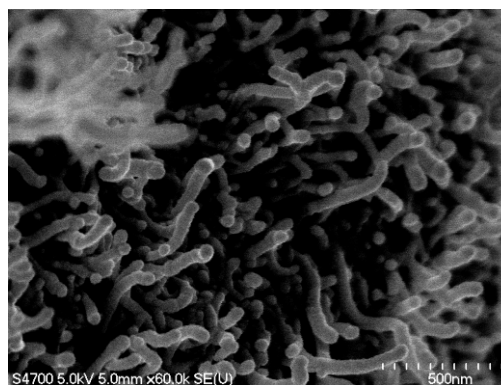
##### 4.2.1.1. Kristályosodási és olvadási jellemzők

###### a. Szerkezetvizsgálat [S5- S8, S12-S16]

A nanokompozitok szerkezetét pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel vizsgáltam. A nanokompozitokról készített SEM felvételek közül két jellemző felvétel a 17. és a 18. ábrán látható.



17. ábra. Nanocső nélküli PP töretfelülete



18. ábra. 8% nanocső tartalmú PP töretfelülete

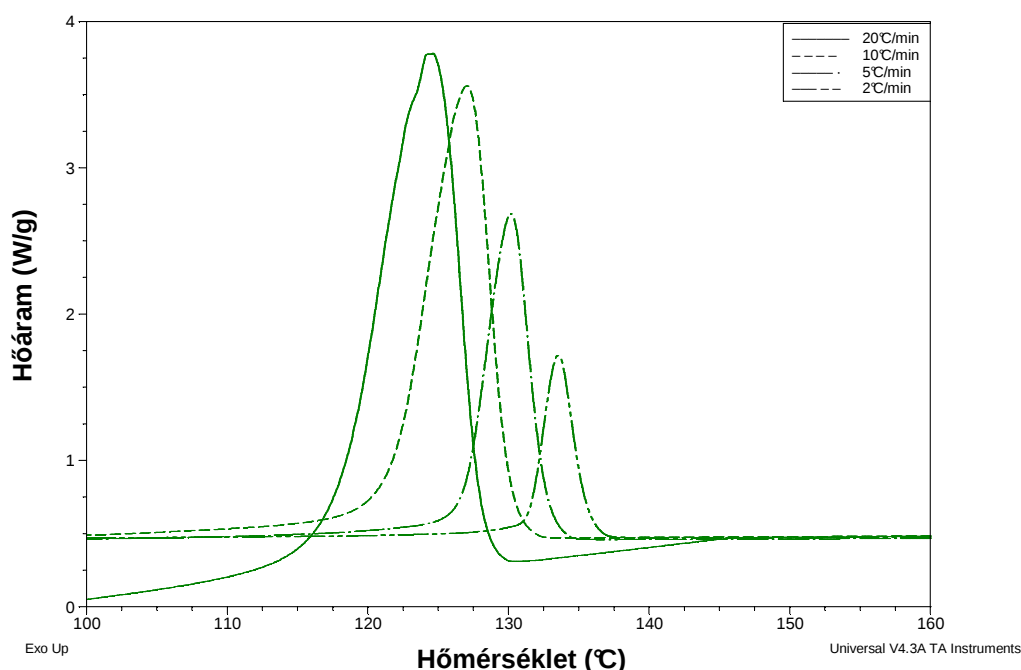
A 18. ábrán a szén nanocső jól megfigyelhető. A nanocső eloszlása a mátrixban egyenletes, a vizsgálatok során nem tapasztaltam agglomerizációra utaló jeleket. A többfalú szén nanocső átmérője meghatározható a felvétel alapján: körülbelül 50 nm.

###### b. Anizoterm kristályosodási kinetika [S7, S13, S15, S16]

Kristályosodás kinetika tanulmányozásakor meghatározzuk a kristályosodás kezdeti és véghőmérsékletét, illetve a kristályosodás maximális sebességéhez tartozó hőmérsékletet. A kristályosodás kezdeti hőmérséklete az a hőmérséklet, amikor

kialakulnak az első krisztallitok. A kristályosodás véghőmérsékleténél alacsonyabb hőmérsékleten már nem keletkeznek újabb kristályok. (Ez alól kivételt jelent az úgynevezett utókristályosodás, ami azt jelenti, hogy nagyon lassan akár szobahőmérsékleten folytatódik a krisztallitok tökéletesedése, ami évekig is eltarthat.) A kristályosodás maximális sebességéhez tartozó hőmérsékletet tulajdonképpen a DSC görbe csúcspontjához tartozó hőmérséklet. Az anyag szerkezetétől függően egy vagy két csúcs is jelentkezhet. Ha két csúcs van, akkor az valamilyen átkristályosodásra utal.

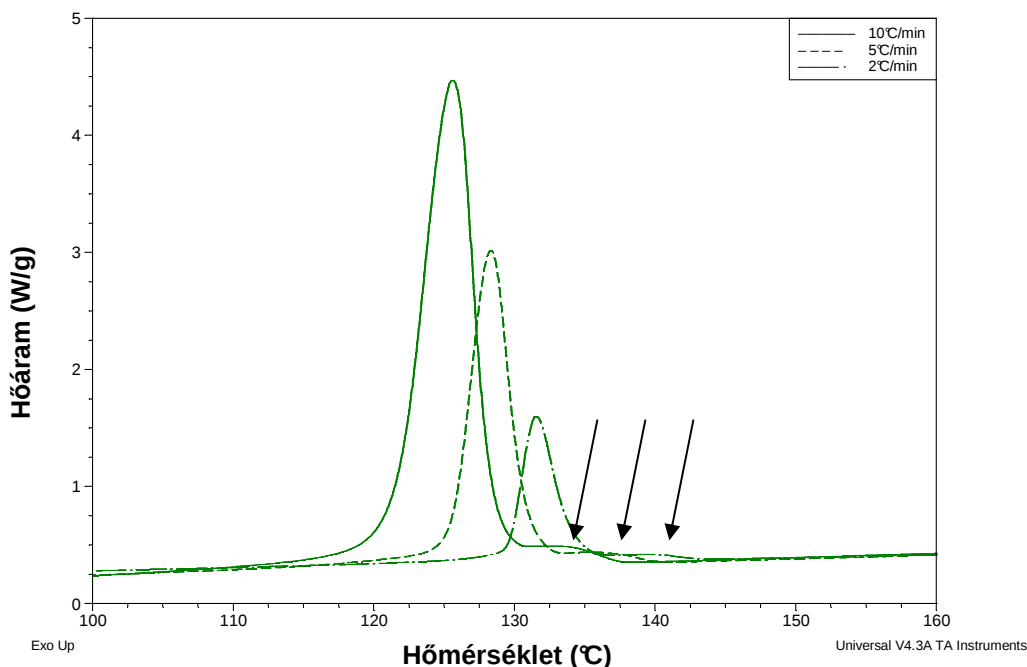
Különböző hűtési sebességek alkalmazásával nem izoterm körülmények között meghatároztam a polipropilén mátrixú keverékek kristályosodási tulajdonságait. A kísérletek során az anyagokat 20 °C/min fűtési sebességgel felmelegítettem 250°C-ra, majd különböző hűtési sebességgel lehűtöttem szobahőmérsékletre. Példaként a tiszta polipropilén DSC görbéi a 19. ábrán, a 4 % szén nanocsövet tartalmazó kompozit DSC görbéi a 20. ábrán láthatók.



19. ábra. Tiszta polipropilén DSC görbéje különböző hűtési sebességeknél

A 19. ábrán látható kristályosodási görbék jobbról balra 2, 5, 10, 20°C/ perc hűtési sebességhez tartoznak. A hűtési sebesség növelésével a kristályosodási görbék alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódnak el, ami azt jelenti, hogy alacsonyabb hőmérsékleten indul el a kristályosodás. A nagyobb hűtési sebességhez tartozó görbék

szélesebbek, nagyobb hőmérsékletintervallumban játszódik le a kristályosodás. A tiszta polipropilén kristályosodási görbéin egy-egy csúcs regisztrálható.



20. ábra. Polipropilén + 4% szén nanocső DSC görbéje különböző hűtési sebességeknél

A 20. ábrán látható kristályosodási görbék jobbról balra 2, 5, 10°C/ perc hűtési sebességhez tartoznak. A hűtés sebessége ennél az anyagnál is a polipropilénhez hasonlóan befolyásolja a kristályosodást. A lényeges eltérés az, hogy a 20. ábrán a görbék bimodálisak, azaz két csúcs is megjelenik. Ez a legalább 1 % szén nanocsövet tartalmazó kompozitokra igaz, ami azt jelenti, hogy megváltozott a kristályosodás mechanizmusa. A két kristályosodási csúcst a szén nanocső jelenléte okozza. A 17 % nanocsövet tartalmazó mesterkeverék vizsgálatakor csak egy csúcs jelent meg, a többi anyagnál található kisebb csúcshoz tartozó hőmérsékleten.

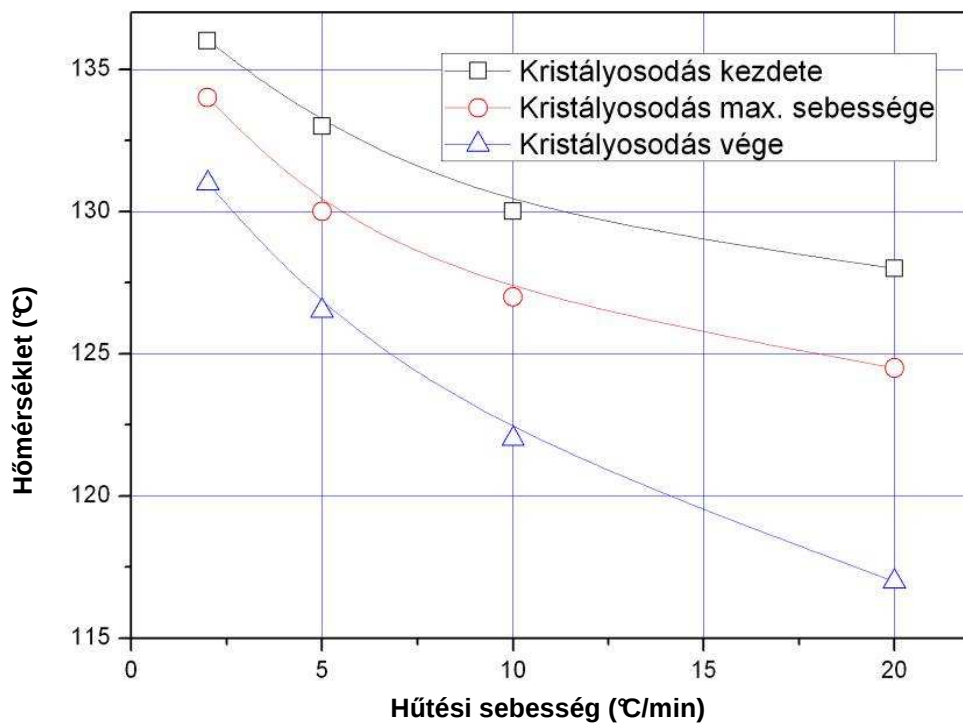
Ravazi-Nouri [140] és Bhattacharyya [140] egyfalú szén nanocsővel dolgozott, nem találtak kettős csúcst a nanokompozitoknál.

A vizsgált anyagok különböző hűtési sebességhez tartozó jellemző hőmérsékleteket a 2. táblázatban mutatom be.

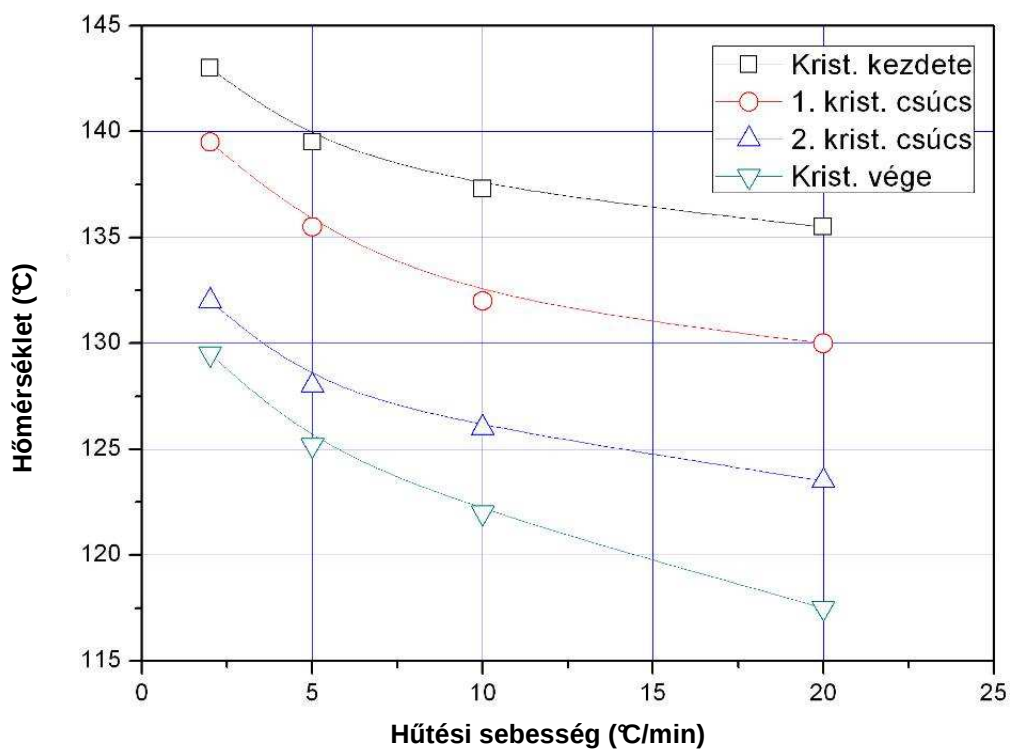
2. táblázat. Jellemző kristályosodási hőmérsékletek

| Szén nanocső tartalom (%) | Hűtési sebesség (°C/min) | Krist. kezdete (°C) | 1. Krist. csúcs (°C) | 2. Krist. csúcs (°C) | Krist. vége (°C) |
|---------------------------|--------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|------------------|
| 0                         | 20                       | 128,0               | 124,6                | -                    | 117,3            |
|                           | 10                       | 130,0               | 127,0                | -                    | 121,5            |
|                           | 5                        | 132,6               | 130,1                | -                    | 126,7            |
|                           | 2                        | 135,6               | 133,5                | -                    | 131,4            |
| 0,5                       | 10                       | 128,6               | 126,0                | -                    | 121,6            |
|                           | 5                        | 130,8               | 128,6                | -                    | 125,8            |
|                           | 2                        | 133,5               | 131,5                | -                    | 129,7            |
| 1                         | 10                       | 136,1               | 131,4                | 125,8                | 120,7            |
|                           | 5                        | 139,8               | 135,4                | 128,5                | 125,3            |
|                           | 2                        | 142,7               | 139,8                | 131,4                | 129,4            |
| 2                         | 10                       | 136,9               | 132,3                | 125,4                | 120,7            |
|                           | 5                        | 140,5               | 135,9                | 128,2                | 125,2            |
|                           | 2                        | 143,0               | 140,1                | 131,2                | 129,3            |
| 4                         | 10                       | 137,3               | 131,8                | 125,6                | 121,4            |
|                           | 5                        | 139,6               | 135,5                | 128,3                | 125,4            |
|                           | 2                        | 142,8               | 139,5                | 131,5                | 129,5            |
| 8                         | 10                       | 137,1               | 132,5                | 125,2                | 119,7            |
|                           | 5                        | 140,0               | 136,2                | 129,4                | 125,9            |
|                           | 2                        | 143,1               | 139,6                | 134,1                | 131,7            |
| 17                        | 20                       | 133,7               | 128,1                | -                    | 121,6            |
|                           | 10                       | 136,8               | 131,3                | -                    | 126,2            |
|                           | 5                        | 140,2               | 135,1                | -                    | 131,5            |
|                           | 2                        | 143,9               | 139,2                | -                    | 136,7            |

A 21. és a 22. ábrán a tiszta polipropilén és a 4% szén nanocsövet tartalmazó kompozit jellemző kristályosodási hőmérsékleteinek változását mutatom be a hűtési sebesség függvényében.



21. ábra. A kristályosodás jellemző hőmérsékleteinek változása tiszta polipropilén esetén.



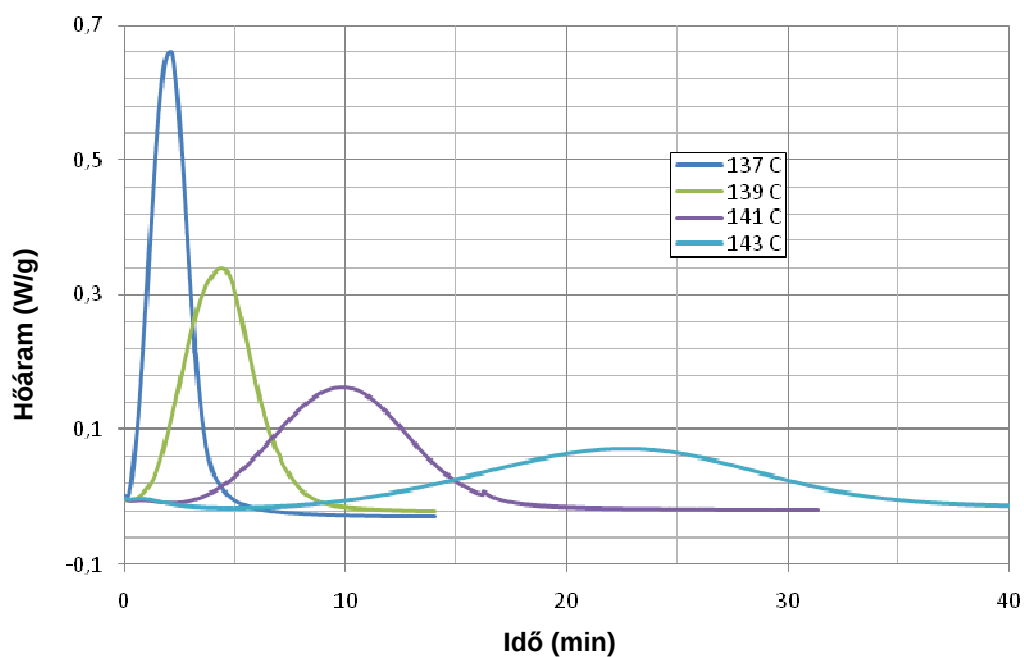
22. ábra. A kristályosodás jellemző hőmérsékleteinek változása 4% szén nanocsövet tartalmazó polipropilén kompozit esetén.

A tiszta anyaghoz képest a kompozit közel 10°C-kal magasabb hőmérsékleten kezd el kristályosodni. Ez alátámasztja azt, hogy a szén nanocső gócképző hatású a polipropilénben. Érdekes jelenség, hogy ellentétben a szokványos gócképző anyagokkal, a nanocső elkülönülő kristályosodást okoz. Ez arra utal, hogy a kristályosodás mechanizmusa lényegesen megváltozott. Feltételezzük, hogy a nagy L/D arányú többfalú szén nanocső esetén a polimer láncok a cső fala környezetében, a szálal erősítő anyagokhoz hasonlóan, sorgócokat alkotnak. Ezeken indul meg a kristályosodás.

A nanokompozitoknál tapasztalt kettős kristályosodási csúcsok jelenléte alapján izoterm kristályosodás kinetikát is vizsgáltam azzal a céllal, hogy a kristályosodás sebességi állandóját meghatározzam.

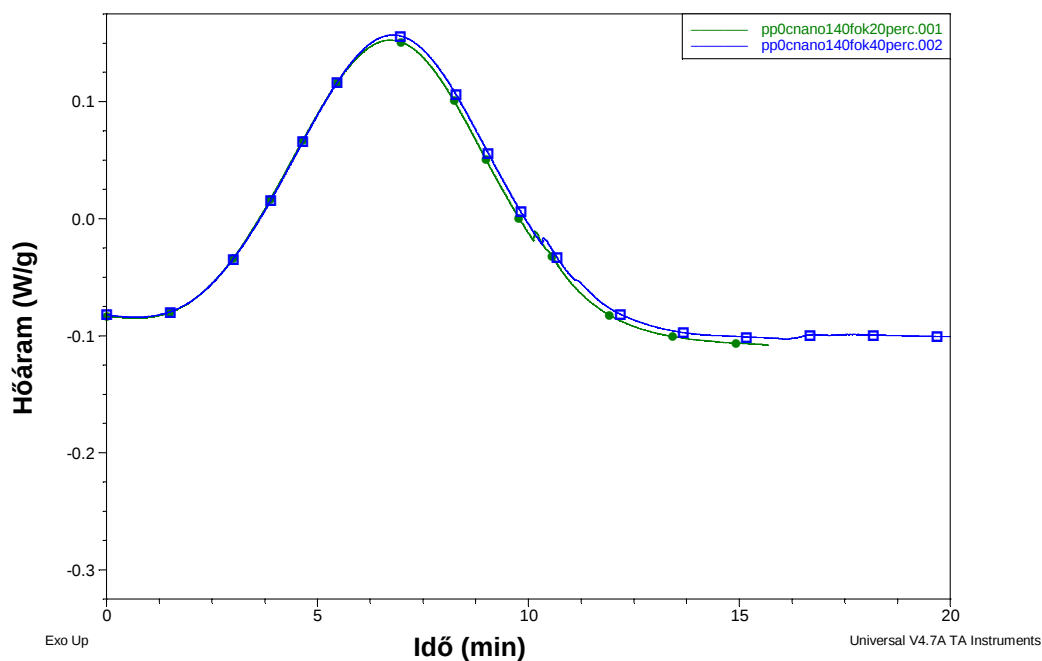
#### c. Izoterm kristályosodás kinetika [S20, S22]

A szén nanocsövet különböző koncentrációban tartalmazó polipropilén keverékeket DSC mérésekkel tanulmányoztam. Meghatároztam a kompozitok izoterm kristályosodásának kinetikáját. A vizsgálatok során a mintákat 20 °C/min fűtési sebességgel felmelegítettem 220°C-ra, majd a lehető leggyorsabban lehűtöttem a kívánt hőmérsékletre. Nyolc-nyolc különböző hőmérsékleten kristályosítottam az anyagokat addig, amíg a kristályosodás teljesen le nem játszódott. Példaként a 23. ábrán bemutatom a polipropilén négy különböző hőmérsékleteken történő kristályosításának DSC görbéit az idő függvényében. A kristályosodás akkor játszódott le teljesen, ha a görbe visszatért az alapvonalhoz.



23. ábra. Polipropilén izoterm kristályosítása különböző hőmérsékleteken

A DSC-mérések reprodukálhatóságának meghatározására két azonos hőmérsékletű izoterm kristályosítást végeztem el. A két mérés között csak a vizsgálati időben volt eltérés (20 perc és 40 perc). A mérések DSC-görbéit a 24. ábrán mutatom be. Mindkét esetben 20 percen belül lezajlott a kristályosodás. A két görbe nagyon jól illeszkedik egymásra. A kristályosodás maximális sebességét jelző csúcsig teljesen egybeesik a két görbe (a mérés szempontjából ez az igazán fontos szakasz), utána is csak kismértékű az eltérés.



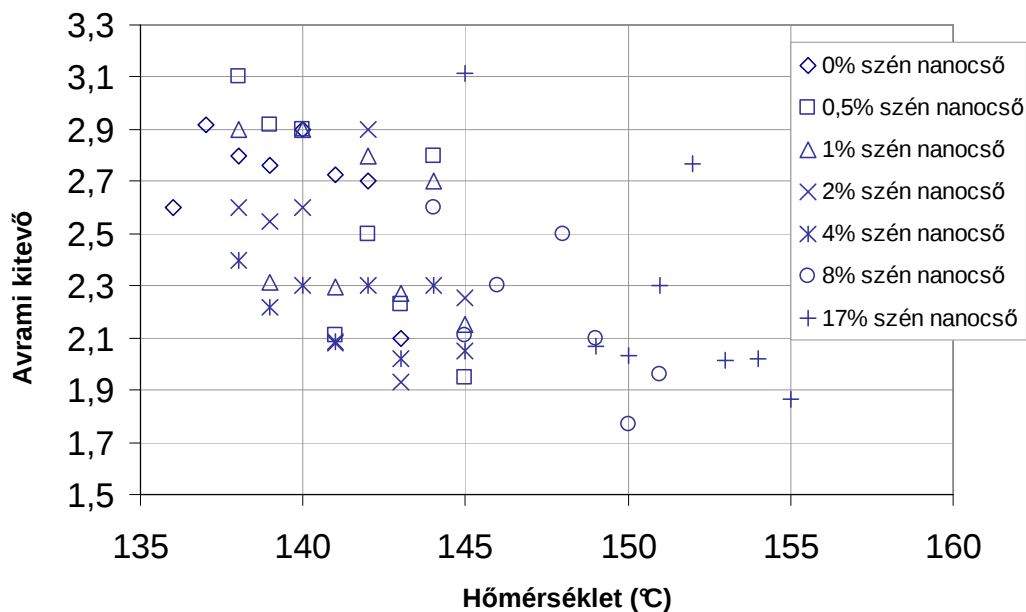
24. ábra. Polipropilén kristályosítása 140°C-on két különböző méréssel

A DSC berendezéshez tartozó számítógépes szoftverrel (TA Universal Analysis) meghatároztam a nanokompozitokra jellemző relatív kristályos hányadot ( $x$ ), majd lineáris regresszióval az Avrami-egyenletben szereplő  $k$  és  $n$  értékeket:

$$\ln \frac{1}{1-x} = kt^n, \quad (7)$$

ahol:  $x$  a relatív kristályos hányad,  $t$  az idő,  $k$  a kristályosodás sebességi állandója,  $n$  az Avrami-kitevő, ami a gócképződés módjától (termikus, atermikus) és a kristálynövekedés térirányától függ.

A 25. ábrán bemutatom a tiszta polipropilén és a nanokompozitok  $n$  értékeit a kristályosítási hőmérséklet függvényében.



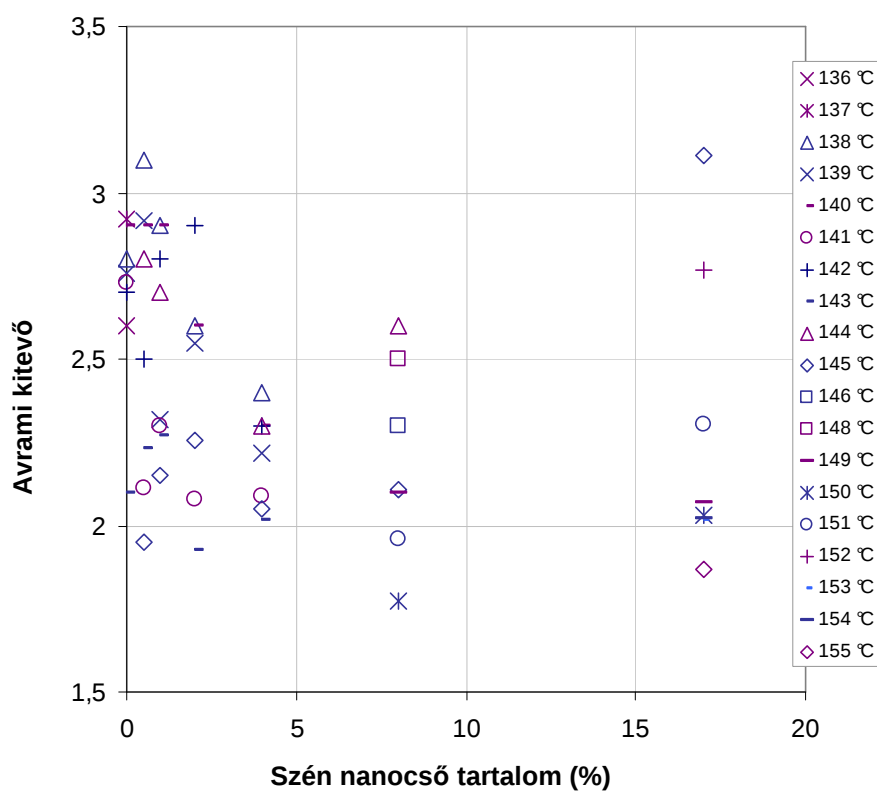
25. ábra. Az  $n$  értékek változása az izoterm kristályosítás hőmérsékletének függvényében

Az Avrami-kitevők ( $n$  értékek) (25. ábra) 1,8 – 3,1 között változnak. Nem mutatható ki egyértelmű összefüggés az összetétel változásával, de kismértékű csökkenő tendencia észrevehető a nanocső-tartalom növekedésével.

Xu oldatban történő keveréssel állított elő polipropilén és többfalú szén nanocső tartalmú kompozitokat [94], melyek izoterm kristályosításkor az Avrami kitevő minden esetben 3 körüli érték volt, csökkenést nem tapasztalt. Az eltérés oka az lehet, hogy Xu csak kis hőmérséklet intervallumban, aránylag alacsony hőmérsékleteken (127°C-138°C) végezte a kristályosításokat. A kompozitok előállításának különbözősége is befolyásolhatja az eredményeket, Xu keverékeiben a nanocsővek elkeveredése egyenetlen volt.

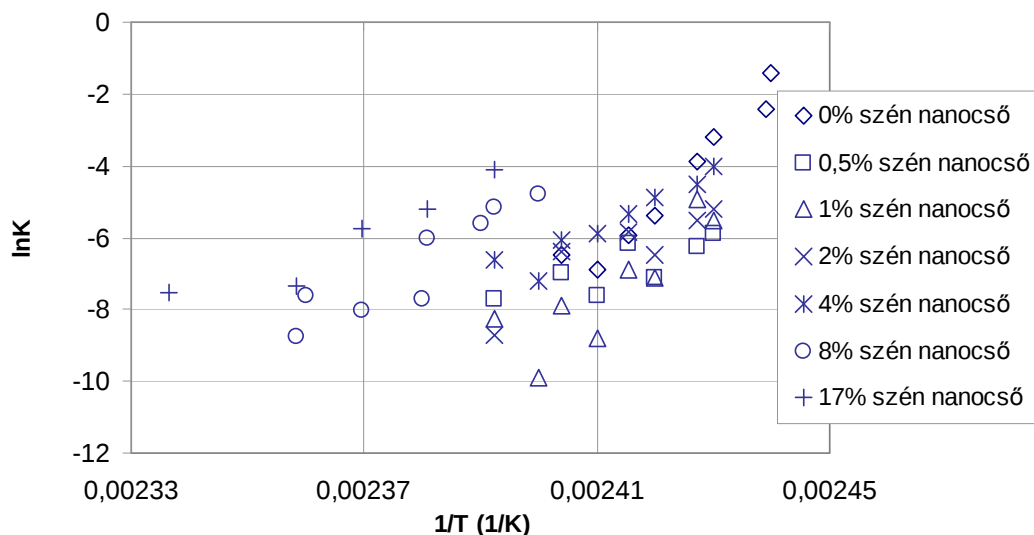
Sokkal jobban megfigyelhető az összefüggés, ha az Avrami kitevőt a nanocső tartalom függvényében ábrázoljuk (26. ábra). A nanocső tartalom növekedésével az Avrami kitevő értéke csökken. Ez két okra vezethető vissza. Az egyik a göcképző hatás (atermikus göcképződés), a másik a növekedés térirányának csökkenése. A tiszta polipropilén esetén az Avrami kitevő értéke 3 közelében van, míg a 17 % nanocső tartalmú kompozit esetén ez 2 alatti. Az Avrami-kitevő értékének 3-ról 2 alá csökkenéséből arra következtettem, hogy nagyobb szén nanocső tartalomnál már nem

szferolitos a szerkezet, hanem lamellás kristályok is megtalálhatók. A szén nanocső felületén vagy annak környezetében polipropilén láncok helyezkednek el, amelyek orientációjuk következtében lamellás krisztallitokban kristályosodnak ki.



26. ábra. Az  $n$  értékek változása az összetétel függvényében

A 27. ábrán láthatók a tiszta polipropilén és a nanokompozitok  $\ln(k)$  értékei a kristályosítási hőmérséklet reciprok értékének függvényében.



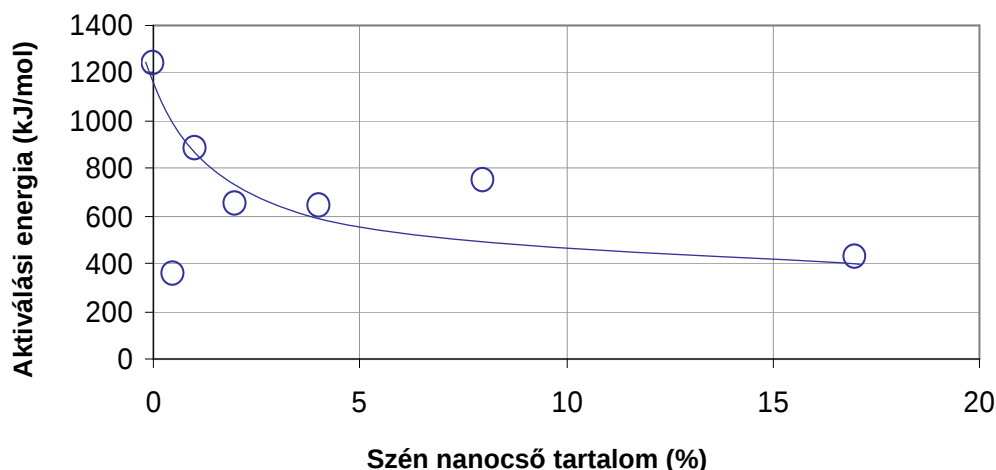
27. ábra. Az  $\ln(k)$  értékének változása az  $1/T$  függvényében

A kristályosodás sebességi állandójának hőmérséklet-függése jó közelítéssel Arrhenius típusú (27. ábra). Az egyenesek meredekségeiből az Arrhenius-egyenlet felhasználásával határoztam meg a kristályosodás aktiválási energiáját:

$$k = Ae^{\frac{-E_{akt}}{RT}}, \quad (8)$$

ahol  $k$  a kristályosodás sebességi állandója,  $A$  a preexponenciális tényező,  $E_{akt}$  a kristályosodás aktiválási energiája,  $R$  a gázállandó,  $T$  a hőmérséklet.

A 28. ábrán a kristályosodás bruttó aktiválási energiájának változását mutatom be a szén nanocső tartalom függvényében.

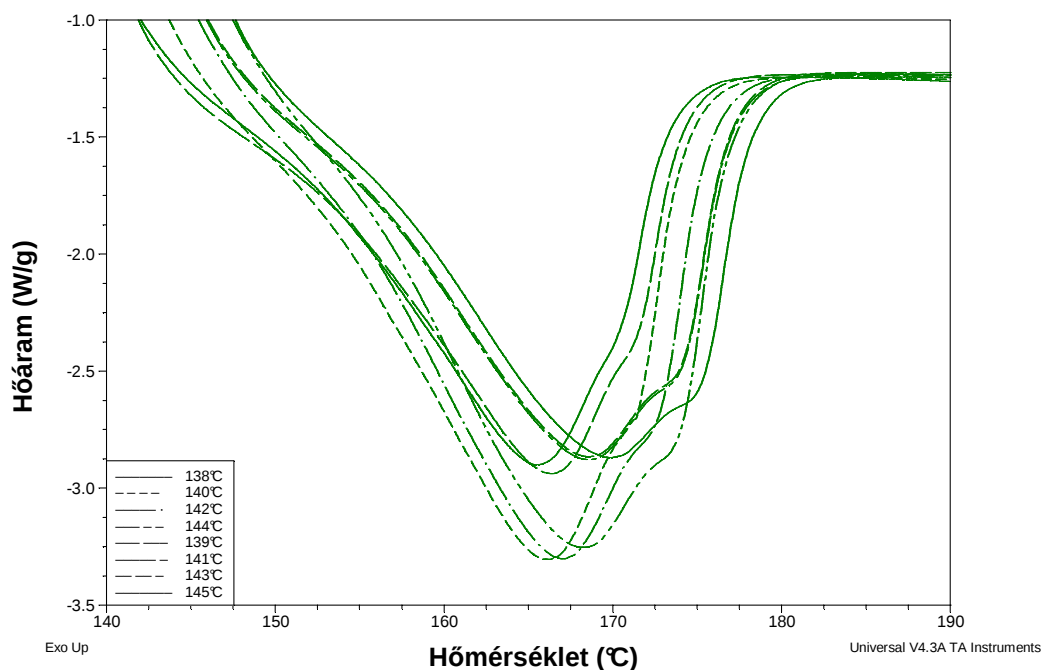


28. ábra. Az aktiválási energia változása a szén nanocső tartalom függvényében

A 28. ábra mutatja, hogy a szén nanocső hozzáadása nagymértékben csökkenti a polipropilén kristályosodásának bruttó aktiválási energiáját. Ismerve a kristályosodás mechanizmusát (gócképződés és azt követő gócnövekedés), az aktiválási energia csökkenése könnyebb gócképződésre vezethető vissza, hiszen a gócok növekedése során ugyanazon polimer lánc kristályosodik függetlenül a szén nanocső tartalomtól. Természetesen ez egy nagyon leegyszerűsített tárgyalása a kristályosodási folyamatnak. A kristályosodás sebességi állandójának hőmérséklet-függése tehát alátámasztotta azt a feltételezést, ami az Avrami-kitevő változásából vonható le. A folyamatos csökkenés azt mutatja, hogy a kristályosodási folyamat egyre könnyebben megy végbe nagyobb szén nanocső tartalom esetén. A kisebb aktiválási energia is a szén nanocső gócképző hatására utal.

d. Olvadási görbe, termodinamikai olvadáspont [S7, S13, S15, S16, S20]

A polipropilén nanokompozitokat izoterm módon kristályosítottam, majd megolvasztottam. Az olvadási görbék alapján meghatároztam a különböző szén nanocső tartalmú nanokompozitok olvadáspontjait (29. ábra). Az olvadási csúcshőmérsékleteket a kristályosítási hőmérséklet és a szén nanocső tartalom függvényében a 3. táblázatban mutatom be.



29. ábra. Polipropilén + 4% szén nanocső kompozit különböző hőmérsékleteken történő izoterm kristályosítása utáni újbóli felmelegítés DSC görbái

3. táblázat. A polipropilén nanokompozitok olvadási csúcshőmérsékletei (°C) a kristályosítási hőmérséklet (°C) és a szén nanocső tartalom (%) függvényében

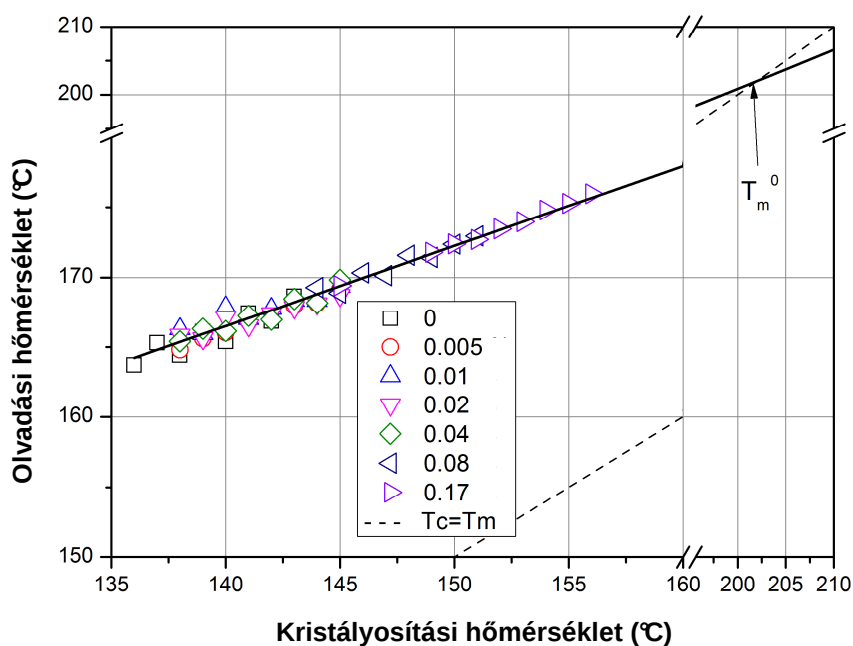
|            | 0%             | 0,50%          | 1%             | 2%             | 4%             | 8%             | 17%   |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------|
| <b>136</b> | 163,7<br>168,7 |                |                |                |                |                |       |
| <b>137</b> | 165,3          |                |                |                |                |                |       |
| <b>138</b> | 164,4<br>169,8 | 164,8<br>169,8 | 166,3<br>171,2 | 165,9<br>167,8 | 165,4<br>170,6 |                |       |
| <b>139</b> | 166,1          | 165,6<br>170,9 | 166,0<br>170,8 | 165,6<br>170,8 | 166,3<br>171,7 |                |       |
| <b>140</b> | 165,4<br>171,0 | 166,1<br>170,9 | 167,9<br>172,7 | 167,1<br>171,4 | 166,2<br>171,5 |                |       |
| <b>141</b> | 167,4<br>172,4 | 166,8<br>172,3 | 167,0<br>171,8 | 166,6<br>172,3 | 167,3<br>172,8 |                |       |
| <b>142</b> | 166,9<br>172,1 |                | 167,8<br>173,1 | 167,4<br>172,8 | 167,0<br>172,5 |                |       |
| <b>143</b> | 168,7<br>173,3 | 168,0<br>173,3 | 168,4<br>173,3 | 167,9<br>173,8 | 168,5<br>174,0 |                |       |
| <b>144</b> |                | 168,2<br>173,6 | 168,4<br>174,1 | 168,1<br>174,2 | 168,2<br>173,7 | 169,3          | 169,3 |
| <b>145</b> |                | 169,2<br>174,4 | 169,4<br>174,4 | 168,7<br>174,8 | 169,8<br>175,0 | 168,9<br>174,5 | 169,4 |
| <b>146</b> |                |                |                |                |                | 170,3          | 170,3 |
| <b>147</b> |                |                |                |                |                | 170,1          |       |
| <b>148</b> |                |                |                |                |                | 171,6          | 171,6 |
| <b>149</b> |                |                |                |                |                | 171,4          | 171,8 |
| <b>150</b> |                |                |                |                |                | 172,4          | 172,4 |
| <b>151</b> |                |                |                |                |                | 173,0          | 172,7 |
| <b>152</b> |                |                |                |                |                |                | 173,5 |
| <b>153</b> |                |                |                |                |                |                | 174,0 |
| <b>154</b> |                |                |                |                |                |                | 174,8 |
| <b>155</b> |                |                |                |                |                |                | 175,3 |
| <b>156</b> |                |                |                |                |                |                | 176,0 |

Az olvadási görbék a polipropiléneknél szokásos kettős olvadási csúcsot mutattak, ami az ún.  $\alpha$ - $\alpha$  átkristályosodásból adódik [141, 142]. A 8% szén nanocsövet tartalmazó kompozit, illetve a mesterkeverék (17% nanocső tartalmú) kivétel volt, mert ezeknél csak egy csúcs volt regisztrálható. Ezt arra vezethetjük vissza, hogy ebben az esetben túlnyomórészt  $\alpha_{II}$  módosulat alakul ki a kristályosodás során [141, 142].

A csúcspontokat megvizsgálva az tapasztalható, hogy adott összetétel esetén a kristályosítás hőmérsékletének növelésével az olvadáspont növekszik. Ez várható is, mivel minél magasabb hőmérsékleten történik a kristályosítás, annál tökéletesebb kristallitok képződnek, amelyek magasabb hőmérsékleten olvadnak meg. Adott kristályosítási hőmérsékletet vizsgálva azt tapasztaltam, hogy a különböző nanokompozitok olvadási csúcshőmérsékletei alig térnek el egymástól.

A 30. ábrán az olvadási hőmérsékletet ábrázoltam a kristályosítási hőmérséklet függvényében. Az ábrán a különböző összetételű nanokompozitok szén nanocső tartalmát tömegtörtben adtam meg.

A különböző hőmérsékleten ( $T_c$ ) kristályosított minták olvadáspontjaiból ( $T_m$ ) a Hoffman-Weeks egyenlet (4. egyenlet) felhasználásával meghatározható az anyagok termodinamikai olvadáspontja ( $T_m^0$ ). Az egyenletben szereplő  $\gamma$  lamella vastagodási tényezőt a szokásos 1-nek feltételeztem (lineáris közelítés).



30. ábra. A termodinamikai olvadáspont meghatározása

A 30. ábra alapján a termodinamikai olvadáspont  $201,5^\circ\text{C}$ . Az irodalmi adatok a polipropilén termodinamikai olvadáspontját, a meghatározási módszertől függően,  $185\text{--}210^\circ\text{C}$  közé adják meg [145]. A meghatározott érték jól illeszkedik ebbe a tartományba. Például Juhász Péter Phd dolgozatában [146] a lineáris Hoffmann-Weeks módszerrel

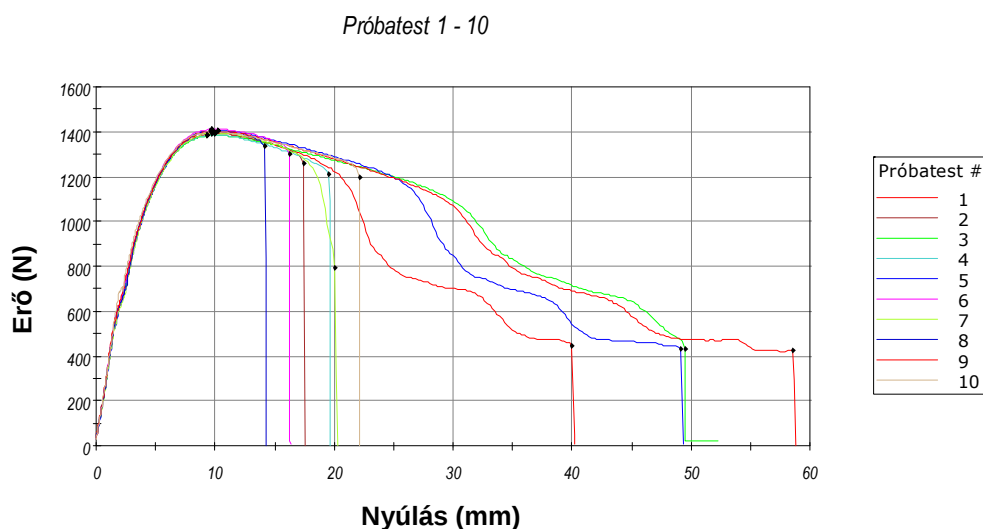
dolgozva 177,3°C-nak, a nemlineáris módszerrel 209,2°C-nak találta a termodinamikai olvadáspontot.

#### 4.2.1.2. Mechanikai jellemzők [S5- S8, S12-S16]

A mechanikai vizsgálatokat tíz-tíz próbatesten végeztem el. Az ábrákon látható pontok nagyságát úgy választottam meg, hogy a mérési eredmények szórása beleessen.

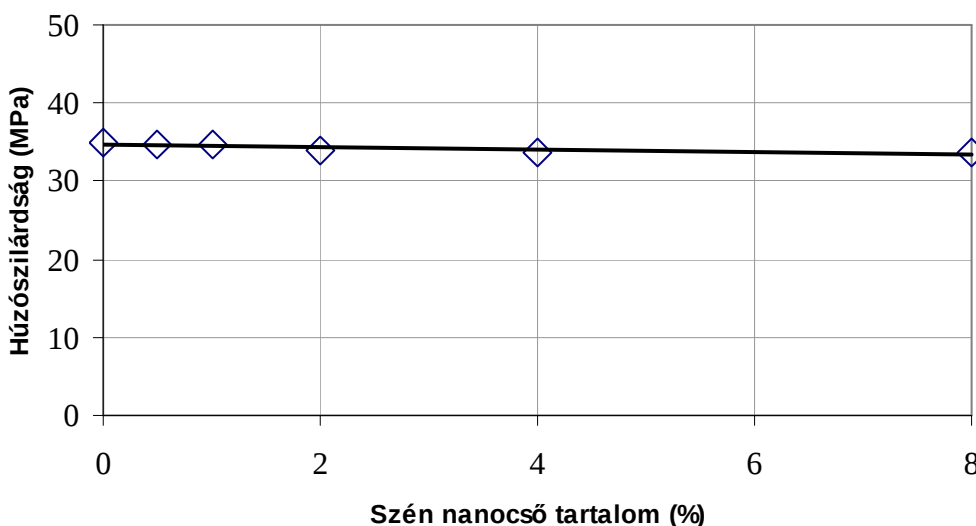
##### a. Húzóvizsgálat

Műanyagok húzóvizsgálatakor a próbatestet a hosszirányú főtengelye mentén állandó sebességgel addig húzzuk, amíg a próbatest szétszakad vagy a feszültség, illetve a nyúlás elér egy előre meghatározott értéket. Ennek során mérjük a próbatestre ható erőt és a nyúlást. A műanyag típusától és a vizsgálati körülményektől függően különböző görbéket kapunk. A 31. ábrán bemutatom a polipropilén megnyúlás – erő görbéit. Az ábrán mind a tíz próbatest görbéje látható.



31. ábra. A TIPPLEN H649FH típusú polipropilén szakítógörbéi

A húzó mechanikai jellemzők közül példaként a húzószilárdság változását mutatom be. A húzószilárdság az a legnagyobb húzófeszültség, amelyet a próbatest elvisel a húzás során. A keverékek húzószilárdságának változását a nanocső tartalom függvényében a 32. ábrán mutatom be.



32. ábra. A húzószilárdság változása a szén nanocső tartalom függvényében

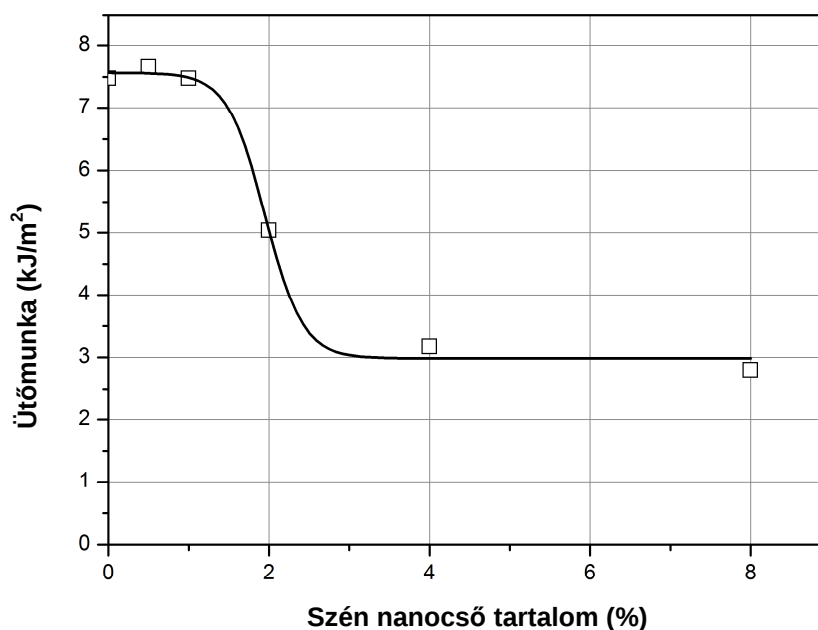
A nanocső tartalom növekedése nagyon kis hatással van a húzószilárdságra a vizsgált koncentrációtartományban. A nanocső hozzáadásával alig csökken a húzószilárdság. A húzószilárdság ( $\sigma_M$ ) összetételtől való függése a következőképpen írható le:

$$\sigma_M = -17,6c + 34,8; \quad (9)$$

ahol  $\sigma_M$  a húzószilárdság MPa-ban,  $c$  a többfalú szén nanocső tartalom tömeghányadban kifejezve.

## b. Ütésállóság

Az anyagok ütésállóságát Charpy-féle ütőművel határoztam meg. A nagy nanocső tartalmú kompozitok jóval könnyebben eltörtek, mint a kevesebb szén nanocsövet tartalmazók. A 33. ábrán a Charpy-féle ütőmunka változása figyelhető meg.



33. ábra. A Charpy-féle ütőmunka változása a szén nanocső tartalom függvényében

A Charpy-féle ütőmunka nagymértékben csökken a nanocső tartalom növekedésével, a csökkenés körülbelül 60%-os. A változás csak 1,5% szén nanocső tartalom fölött kezd szignifikánssá válni

A Charpy-féle ütőmunka a 0 – 1,5 % nanocső tartományban tulajdonképpen nem változik, értéke 7,5 kJ/m². A Charpy-féle ütőmunka ( $a_v$ ) összetételtől való függése a következőképpen írható le:

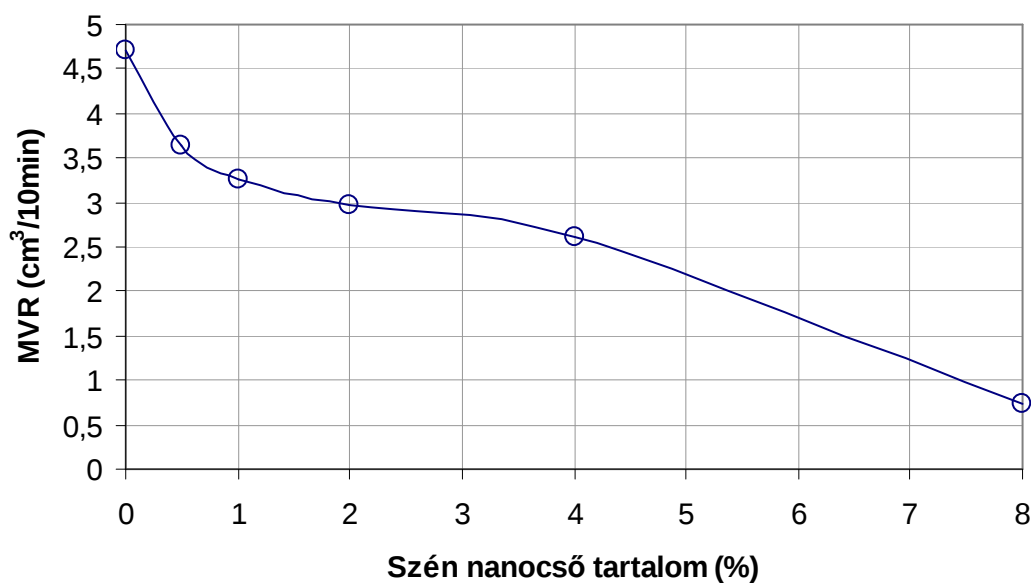
$$a_v = a_\infty + \frac{a_0 - a_\infty}{1 + \exp\left(\frac{c - c_k}{d}\right)}, \quad (10)$$

ahol  $a_v$  a Charpy-féle ütőmunka kJ/m²-ben,  $c$  a többfalú szén nanocső tartalom tömegtörtben kifejezve,  $a_0$  a tiszta polimer ütőmunkája,  $a_\infty$  a szén nanocsövet tartalmazó ütőmunka határértéke,  $c_k$  a kritikus koncentráció,  $d$  állandó, amelyek a

polimer és a szén nanocső függvényei. Polipropilén esetében  $a_0=7,5 \text{ kJ/m}^2$ ,  $a_\infty=2,98 \text{ kJ/m}^2$ ,  $c_k=0,020$ ,  $d=0,0023$ . Ha olyan kompozitra van szükség, ami kevésbé törik, akkor 1,5 % szén nanocsőnél többet nem célszerű adagolni a polipropilénhez.

#### 4.2.1.3. Folyási mutatószám [S16]

A polipropilén nanokompozitok folyási mutatószámát MVR módszerrel határoztam meg (34. ábra). A folyási mutatószám a szén nanocső tartalom növekedésével nagy mértékben csökkent. Ez egyben azt is jelenti, hogy a nanocsövet nagy koncentrációban tartalmazó keverékek viszkozitása nagy. A viszkozitás ilyen nagyfokú változását a szén nanocső, illetve az általa alkotott vázszerkezet okozta.

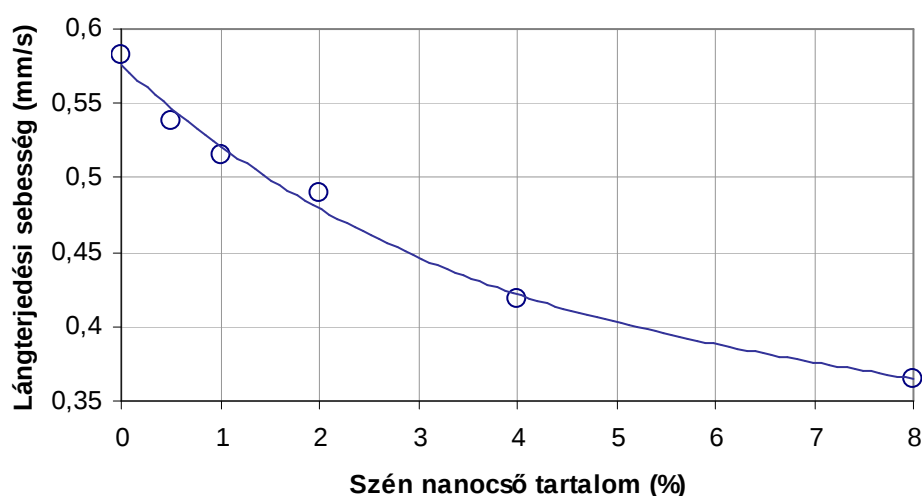


34. ábra. A folyási mutatószám változása az összetétel függvényében

#### 4.2.1.4. Éghetőség

##### a. Lángterjedés [S5, S6, S8, S12-S14, S16]

A polipropilén kompozitok éghetőségi tulajdonságainak tanulmányozása során azt tapasztaltam, hogy a lángállóság a nanocső tartalom függvényében folyamatosan csökken (35. ábra).



35. ábra. A lángterjedési sebesség változása a nanocső tartalom függvényében.

Poliolefinek esetén az egyik nagy probléma, hogy ezek az anyagok azon túlmenően, hogy jól égnek, a csepegésük miatt terjesztik a lángot. Ez bizonyos területeken, mint például repülőgépek belső burkolata, megakadályozza ezek alkalmazását. A legalább 4% szén nanocsövet tartalmazó nanokompozitok esetén már nem volt tapasztalható csepegés, ami nagyon fontos az alkalmazástechnika szempontjából. Ez az eredmény a szén nanocső által alkotott vázszerkezet jelenlétét mutatja, ami megakadályozza az anyag csepegését. 4% szén nanocső tartalom elősegítheti a polipropilén szélesebb körben történő alkalmazását, de a szén nanocső ára nagyon drágává teszi a terméket.

## b. Lézer ablációs vizsgálat

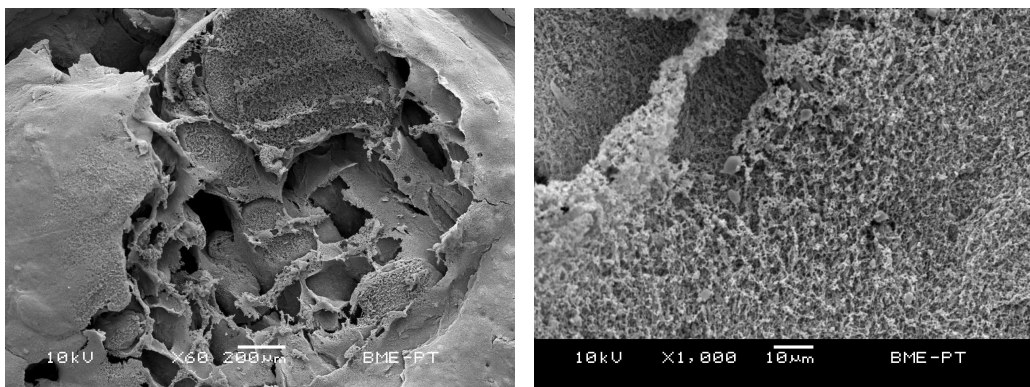
A kiválasztott mintákat 1W teljesítménnyel 1 percig sugároztam be CO<sub>2</sub> lézerrel.

Az alábbi eredményeket tapasztaltam:

Polipropilén + 0,5% szén nanocső: átég.

Polipropilén + 8% szén nanocső: szenesedik.

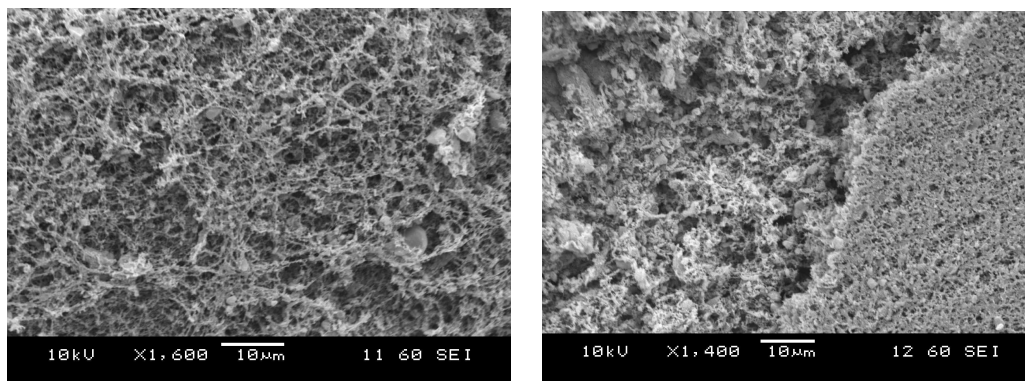
Az elszenesedett felületeket pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam, a felvételeket a 36. ábrán mutatom be.



36. ábra. PP + 8% szén nanocső kompozit SEM felvételei LP-FTIR után

A felvételeken látható a szén nanocsőből álló összefüggő vázszerkezet. Ez a váz összetartó erőként van jelen az anyagban. Ezért lehetséges, hogy az éghetőségi tulajdonságok nagymértékben megváltoztak.

A nanokompozitokat Mass Loss Kaloriméter alatt hevítettem 600°C-on, 1 órán keresztül. A hevítés után a különböző nanokompozitok maradékai különböző jellegűek voltak. A 0,5% szén nanocső tartalmú polipropilén nanokompozit maradéka kemény volt. A 8% szén nanocső tartalmú polipropilén nanokompozit maradéka porlott. Az elszenesedett maradékot pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam. Az így készített felvételeket a 37. ábrán mutatom be.



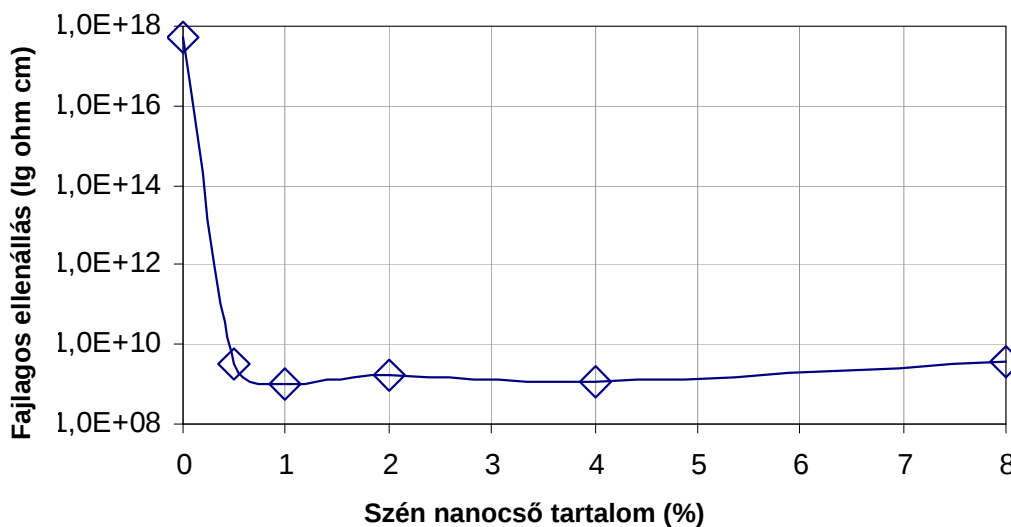
37. ábra. PP + 0,5% szén nanocső kompozit SEM felvételei

A felvételeken jól megfigyelhető az összefüggő vázszerkezet. A vizsgálat során tulajdonképpen elégettem a minta polimer részét. Ami megmaradt, az a többfalú szén nanocsőből álló hálós jellegű váz. A 37. ábra mutatja, hogy már 0,5 % nanocső tartalomnál is kialakul a vázszerkezet.

#### 4.2.1.5. Fajlagos ellenállás [S5, S8, S13-S15]

A szén nanocsövek alkalmazásának egyik nagyon fontos területe az anyagok elektromos vezetőképességének a növelése. Ezzel a polimerek elektrosztatikus feltöltődését lehet csökkenteni, ami az elektronikus eszközök csomagolóanyagainál nagyon fontos követelmény.

Az elektromos vezetőképességet a fajlagos ellenállással is jellemezhetjük, a vizsgálati eredményeket logaritmikus skálán ábrázolva a 38. ábra mutatja.



38. ábra. A fajlagos ellenállás függése a szén nanocső tartalomtól

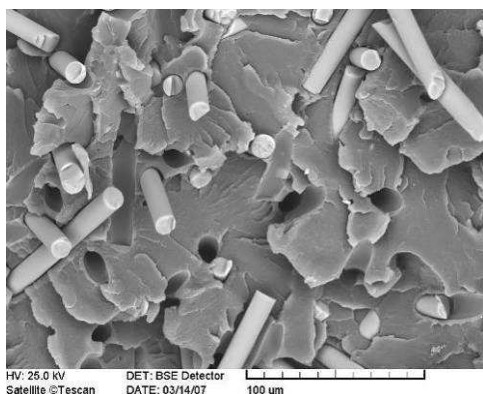
A szén nanocső kompozitok mindegyike lényegesen kisebb fajlagos ellenállással rendelkezik, mint a kiindulási tiszta polimer. A fajlagos ellenállás 9 nagyságrendet csökkent a tiszta polimerhez viszonyítva. Ez a csökkenés már a 0,5% nanocső tartalmú kompozitnál is tapasztalható volt. Ebből arra következtethetünk, hogy a szén nanocső már kis koncentrációban is vázszerkezetet alkot. A nanocső tartalom növelése nem eredményezett további növekedést. Ez az eredmény azért fontos, mert a polipropilént sokszor használják elektromos berendezések csomagolásához, és a szén nanocső adagolásával megszüntethető az elektrosztatikus feltöltődés.

#### 4.2.2. Üvegszállal erősített polikarbonát – szén nanocső kompozitok

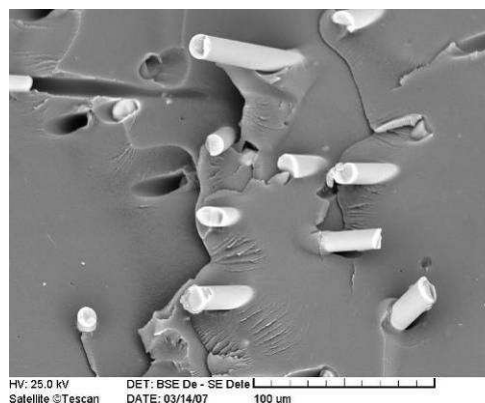
##### 4.2.2.1. Szerkezetvizsgálat [S5- S8, S12-S16]

###### a. Pásztázó elektronmikroszkópiás vizsgálat

A nanokompozitok szerkezetét pásztázó elektronmikroszkóppal tanulmányoztam. A töretfelületekről készített felvételeket a 39. és a 40. ábrán mutatom be.



39. ábra. Nanocső nélküli üvegszálas PC töretfelülete



40. ábra. 8% nanocső tartalmú üvegszálas PC töretfelülete

A 39. ábrán megfigyelhető, hogy eredetileg a polikarbonát és az üvegszál között gyakorlatilag nincs kölcsönhatás. A felületen található számos lyuk is ezt bizonyítja, az üvegszálak teljesen kiestek a törés során. Ezzel szemben a 8% nanocső tartalmú minta felvételén (40. ábra) megfigyelhető, hogy a többfalú szén nanocső hatására javult a polimer és az üvegszál között a kölcsönhatás. Az üvegszálak körül nem látható elválás, szinte körbeöleli a mátrix anyag az üvegszálakat. A lyukakban is megfigyelhető a beletört üvegszál. A többfalú szén nanocső hatással van a polimer és a töltőanyag kapcsolatára, kölcsönhatásukra.

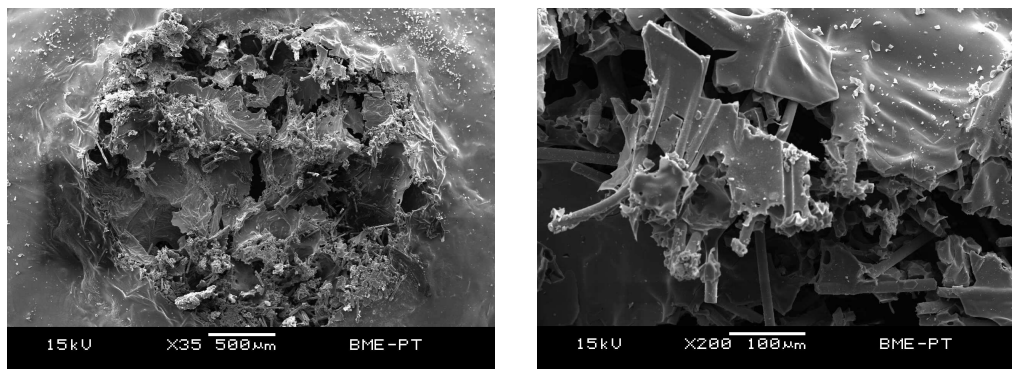
## b. Lézer ablációs vizsgálat

A kiválasztott mintákat 1W teljesítménnyel 1 percig sugároztam be CO<sub>2</sub> lézerrel. Az elszenesedett felületeket pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam. Az alábbi eredményeket tapasztaltam:

Üvegszál-as polikarbonát + 0,5% szén nanocső: nagyon jól szenesedik.

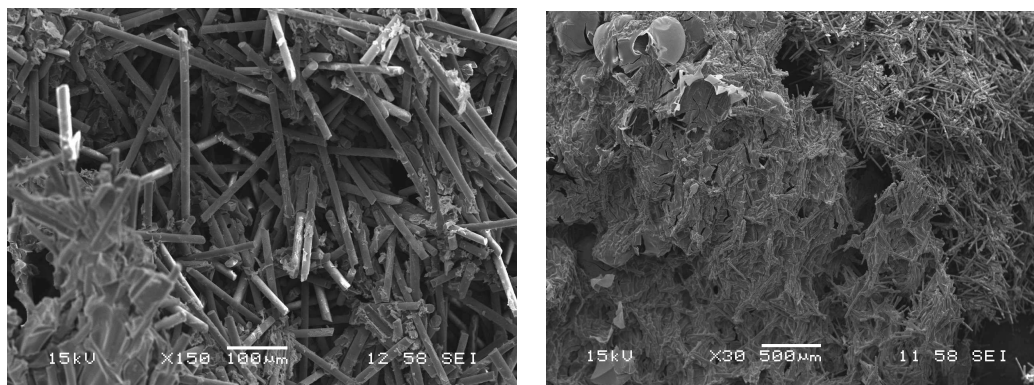
Üvegszál-as polikarbonát + 8% szén nanocső: nagyon jól szenesedik.

Az elszenesedett mintákat pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgálva a 41. ábrán látható felvételeket mutatom be.

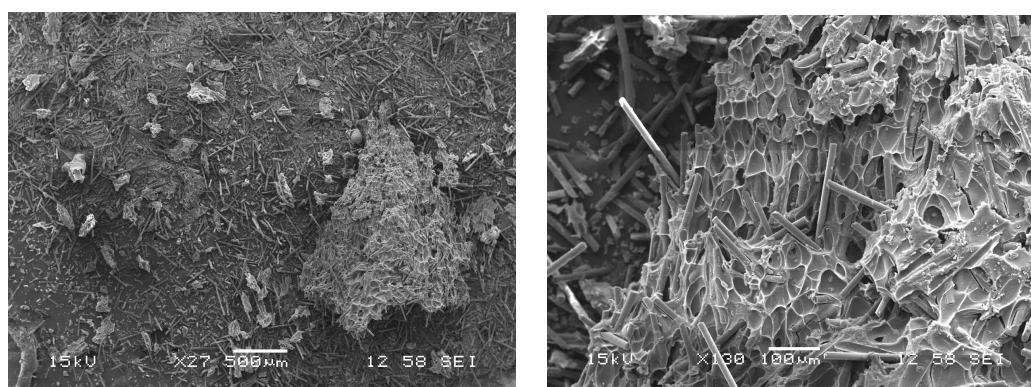


41. ábra. PC/GF + 8% szén nanocső kompozit SEM felvételei LP-FTIR után

A Mass Loss Kaloriméteres hevítés után a 0,5% szén nanocső tartalmú üvegszál-as polikarbonát nanokompozit maradéka puha hálós jellegű volt, a 8% szén nanocső tartalmú üvegszál-as polikarbonát nanokompozit maradéka puha, szivacs jellegű volt. Az elszenesedett maradékot pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam. Az így készített felvételeket a 42. és a 43. ábrán mutatom be.



42. ábra. PC/GF + 0,5% szén nanocső kompozit SEM felvételei



43. ábra. PC/GF + 8% szén nanocső kompozit SEM felvételei

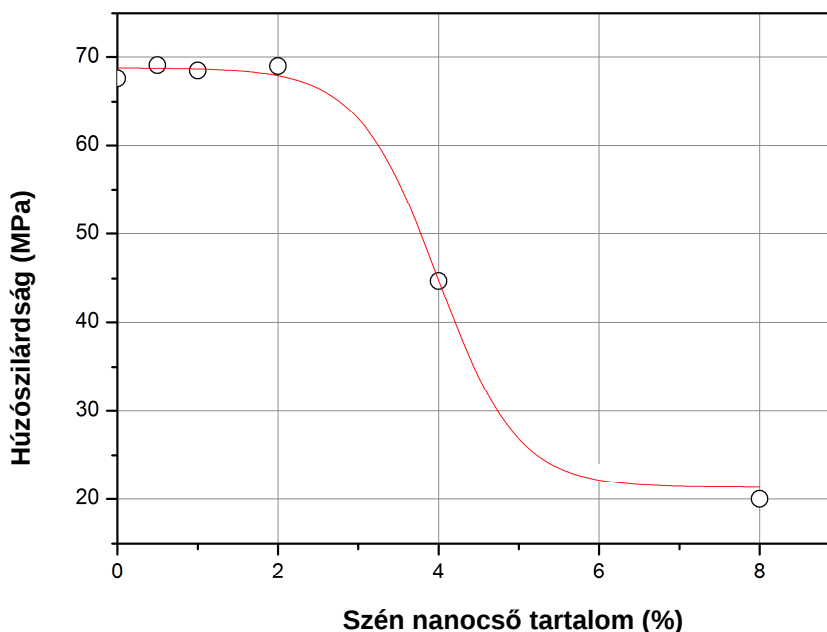
A felvételeket tanulmányozva látható, hogy már 0,5 %-os szén nanocső tartalomnál is megtalálható a vázszerkezet. Az üvegszálak beépülnek a nanocső alkotta vázba.

#### 4.2.2.2. Mechanikai jellemzők [S5- S8, S12-S16]

A mechanikai vizsgálatokat tíz-tíz próbatesten végeztem el. Az ábrákon látható pontok nagyságát úgy választottam meg, hogy a mérési eredmények szórása beleessen.

### a. Húzóvizsgálat

Az anyagok húzóvizsgálatakor meghatározott húzószilárdság értékeket a 44. ábrán mutatom be.



44. ábra. A húzószilárdság változása a szén nanocső tartalom függvényében

A húzószilárdság összetétel-függése a (10) egyenlethez hasonló alakban leírható:

$$\sigma_M = \sigma_\infty + \frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{1 + \exp\left(\frac{c - c_k}{d}\right)}, \quad (11)$$

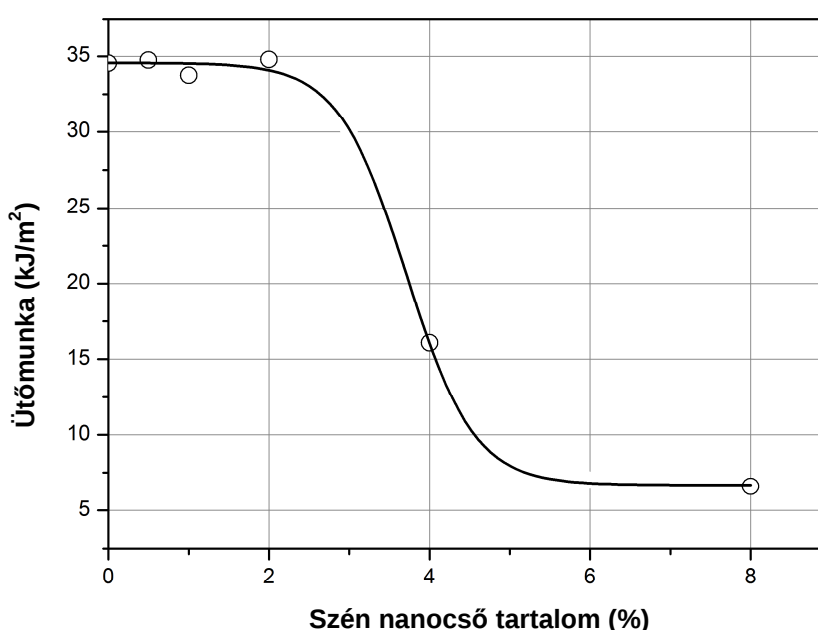
ahol  $\sigma_M$  a húzószilárdság MPa-ban,  $c$  a többfalú szén nanocső tartalom tömeghányadosban kifejezve,  $\sigma_0$  a tiszta polimer húzószilárdsága,  $\sigma_\infty$  a szén nanocsövet tartalmazó húzószilárdság határértéke,  $c_k$  a kritikus koncentráció,  $d$  állandó. Az üvegszállal erősített polikarbonát esetében  $\sigma_0=69,1$  MPa,  $\sigma_\infty=20$  MPa,  $c_k=0,04004$ ,  $d=0,00351$ .

A húzószilárdság 2% szén nanocső tartalomig alig változik, 2%-nál nagyobb koncentrációknál viszont drasztikusan lecsökken. 4% szén nanocső tartalomnál 40%-os a csökkenés, 8% szén nanocső tartalomnál már 70%-os a csökkenés. Tehát nem

érdeemes 2% többfalú szén nanocsőnél többet keverni a polimer rendszerbe, mert gyengül a húzó igénybevétellel szemben az ellenállás.

b. Ütésállóság

A nanokompozitok Charpy-féle ütőmunkájának értékei a 45. ábrán láthatók.

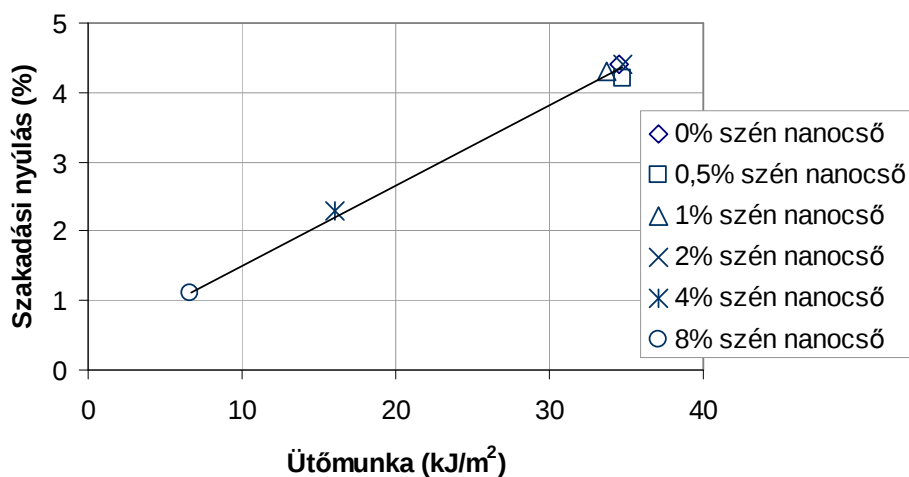


45. ábra. A Charpy-féle ütőmunka változása a szén nanocső tartalom függvényében

2% többfalú szén nanocső tartalomig nem változik az anyagok ütésállósága, körülbelül  $35 \text{ kJ/m}^2$  az ütőmunka értéke. Tovább növelve a nanocső tartalmat, drasztikusan lecsökken ez az érték. Az ütésállóság a tiszta anyag értékének 20%-ára esik vissza. Már a próbatestek készítésekor is tapasztaltam, hogy a 8% szén nanocsövet tartalmazó próbatestek kézzel is könnyen eltörhetők. A mért adatok leírhatók a (10) egyenlettel. A konstansok ebben az esetben a következők:  $a_0=34,6 \text{ kJ/m}^2$ ,  $a_\infty=6,7 \text{ kJ/m}^2$ ,  $c_k=0,037$ ,  $d=0,0042$ .

c. Ütésállóság és szakadási nyúlás kapcsolata

Az ütésállóság és a szakadási nyúlás kapcsolatát a 46. ábrán mutatom be.



46. ábra. A szakadási nyúlás változása az ütőmunka függvényében

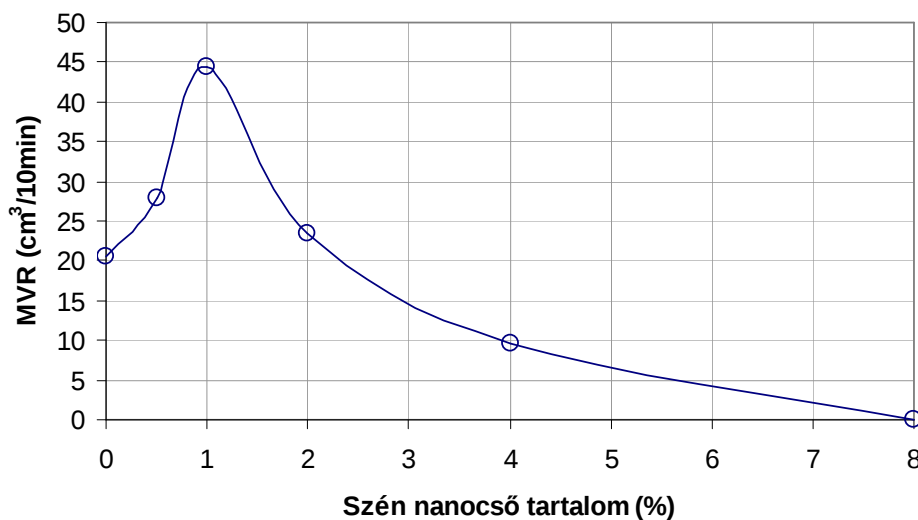
A kísérleti adatokat tanulmányozva láthatjuk, hogy a várakozásnak megfelelően, nagyobb ütőmunkához nagyobb szakadási nyúlás érték tartozik. A ridegebb, törékenyebb anyagok kevésbé nyúlnak. A két tulajdonság közötti összefüggés a következő egyenlettel jellemezhető:

$$\varepsilon = 0,11a_v + 0,4; \quad (12)$$

ahol  $\varepsilon$  a szakadási nyúlás % -ban,  $a_v$  a Charpy-féle ütőmunka kJ/m<sup>2</sup>-ben.

#### 4.2.2.3. Folyási mutatószám [S16]

A folyási mutatószámot MVR módszerrel határoztam meg (47. ábra).

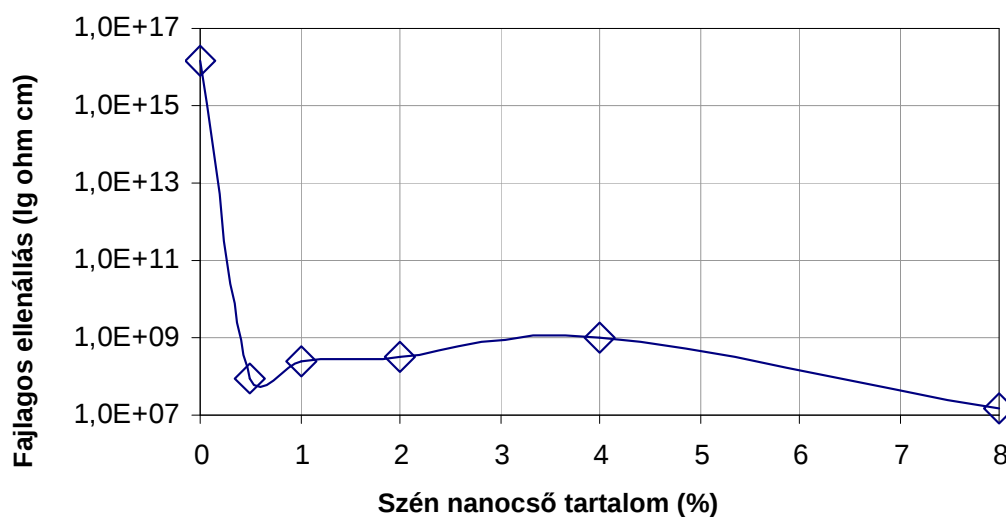


47. ábra. A folyási mutatószám változása az összetétel függvényében

Érdekes, hogy 1 % szén nanocső tartalomig nőtt a folyási mutatószám értéke, majd drasztikusan lecsökkent. Az MVR-érték kezdeti növekedésének oka az lehet, hogy a szén nanocső ebben a koncentráció tartományban úgy viselkedik, mint egyes csúsztatók [147]. Viszont a 8%-os keverék már ki sem folyt a mérőműszerből. A folyási mutatószám csökkenése együtt jár a viszkozitás növekedésével. Ez összefüggésben van a szén nanocső által alkotott vázszerkezettel. A nagyon magas viszkozitás magyarázatot ad a feldolgozhatósági nehézségekre is, amit a kompozitok és a próbatestek gyártásánál tapasztaltam.

#### 4.2.2.4. Fajlagos ellenállás [S5, S8, S13-S15]

A vizsgált anyagok fajlagos ellenállását a 48. ábrán mutatom be.



48. ábra. A fajlagos ellenállás változása a szén nanocső tartalom függvényében

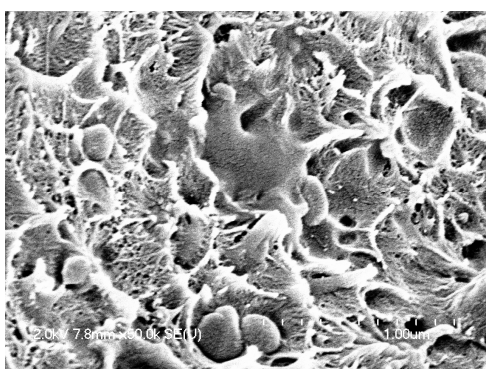
A szén nanocsövet nem tartalmazó alapanyag szigetelőként viselkedik. Ehhez képest a szén nanocsövet tartalmazó kompozitok fajlagos ellenállása 8 nagyságrenddel csökkent. Ez arra enged következtetni, hogy a szén nanocső vázszerkezetet alkot. A vizsgált anyagok még nem tekinthetők vezetőeknek, de ez a változás már megakadályozza az elektrosztatikus feltöltődést. A további nanocső adagolás nincs hatással a fajlagos ellenállásra.

### 4.2.3. Polikarbonát - ABS – szén nanocső kompozitok

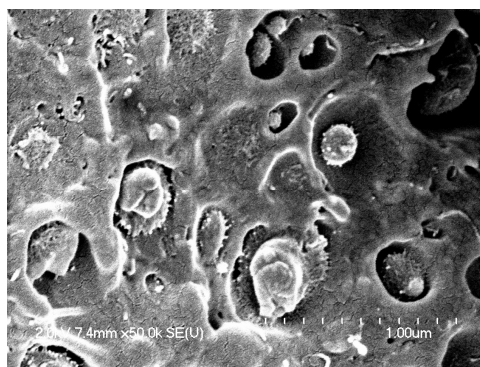
#### 4.2.3.1. Szerkezetvizsgálat [S9-S11, S17-S19, S21]

##### a. Pásztázó elektronmikroszkópiás vizsgálat

A nanokompozitokról készített SEM felvételek közül két jellemző felvétel a 49. és az 50. ábrán látható.



49. ábra. 1% nanocső, 9% PC és 90% ABS tartalmú nanokompozit töretfelülete



50. ábra. 1% nanocső, 89% PC, 10% ABS tartalmú nanokompozit töretfelülete

A töretfelületeket összehasonlítva jól látszik, hogy más az anyagok szerkezete attól függően, hogy melyik polimer van nagyobb mennyiségben jelen. A szén nanocső vázszerű képződményt alkot. A polimerek fázishatárán a szén nanocső összekötő anyagként jelenik meg. A két egymással nem elegyedő polimer között kis mértékű kölcsönhatást eredményez a szén nanocső.

## b. Lézer ablációs vizsgálat

A kiválasztott mintákat 1W teljesítménnyel 1 percig sugároztam be CO<sub>2</sub> lézerrel. Az elszenesedett felületeket pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam. Az alábbi eredményeket tapasztaltam:

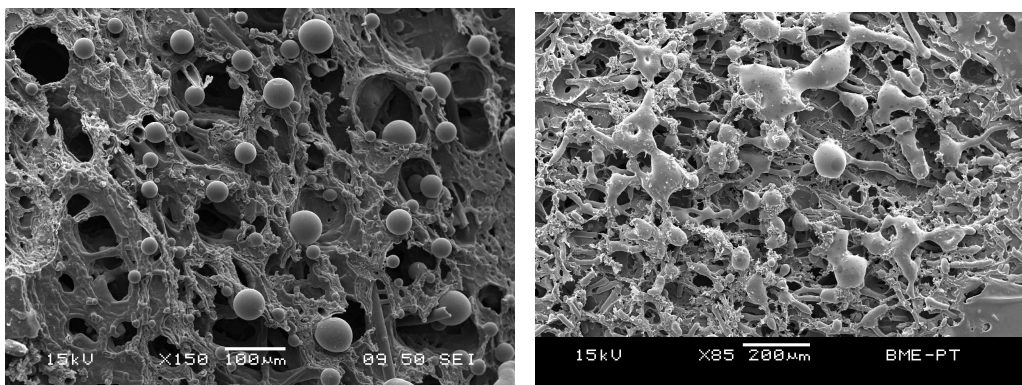
20% ABS + 79% polikarbonát darálék + 1% szén nanocső: szenesedik, olvad.

30% ABS + 69% polikarbonát darálék + 1% szén nanocső: gyengén szenesedik, olvad.

70%ABS + 29% polikarbonát darálék + 1% szén nanocső: gyengén szenesedik, olvad.

80% ABS + 19% polikarbonát darálék + 1% szén nanocső: gyengén szenesedik, olvad.

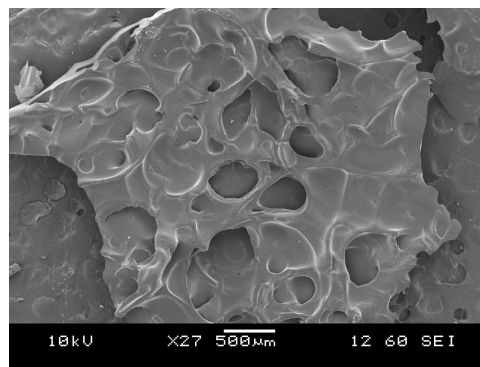
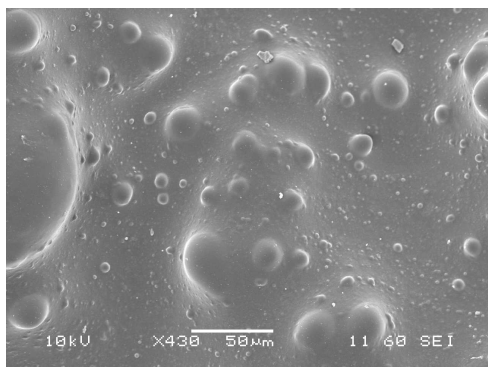
A szenesedő mintáról készített SEM felvételek az 51. ábrán láthatók.



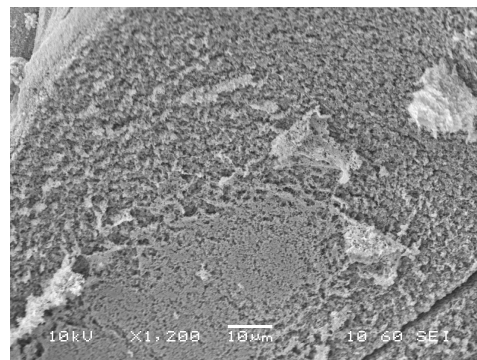
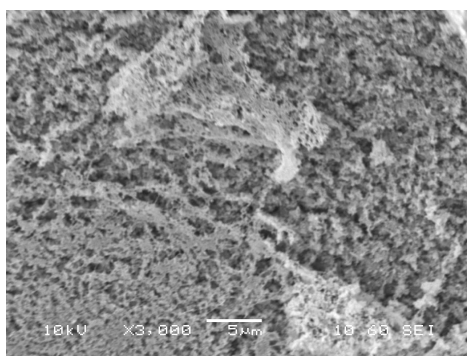
51. ábra. A 20% ABS + 79% PC + 1% szén nanocső tartalmú minta SEM felvételei LP-FTIR után

A kompozitokat Mass Loss Kaloriméter alatt hevítettem 600°C-on, 1 órán keresztül. A 20% ABS-t, 79% polikarbonátot és 1% szén nanocsövet tartalmazó kompozit maradéka kemény. A 80% ABS-t, 19% polikarbonátot és 1% szén nanocsövet tartalmazó kompozit maradékának fele kemény, fele porlik. A 30% ABS-t, 69% polikarbonátot és 1% szén nanocsövet tartalmazó kompozit maradéka kemény. A 70% ABS-t, 29% polikarbonátot és 1% szén nanocsövet tartalmazó kompozit maradékának fele kemény, fele porlik.

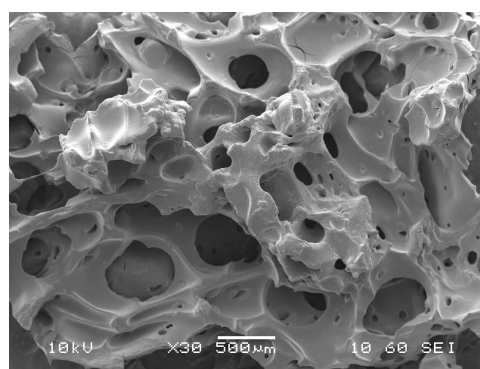
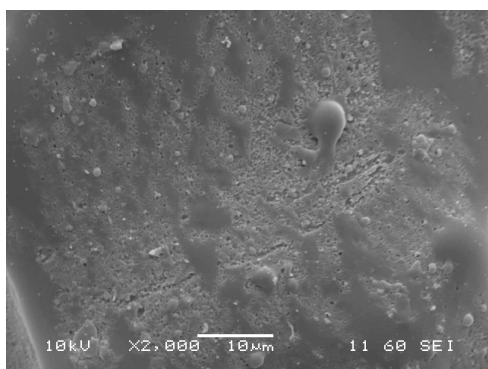
A Mass Loss Kaloriméteres hevítés után kapott elszenesedett maradékot pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltam (52 - 55. ábrák).



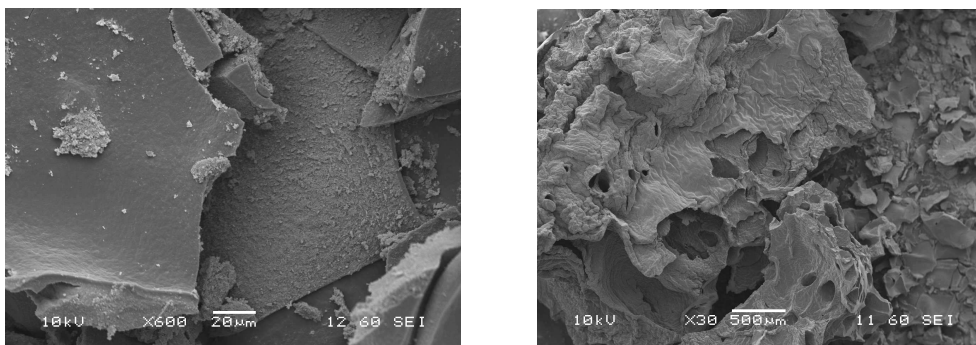
52. ábra. A 20% ABS + 79% PC + 1% szén nanocső tartalmú minta SEM képei



53. ábra. A 80% ABS + 19% PC + 1% szén nanocső tartalmú minta SEM képei



54. ábra. A 30% ABS + 69% PC + 1% szén nanocső tartalmú minta SEM képei



55. ábra. A 70%ABS + 29% PC + 1% szén nanocső tartalmú minta SEM képei

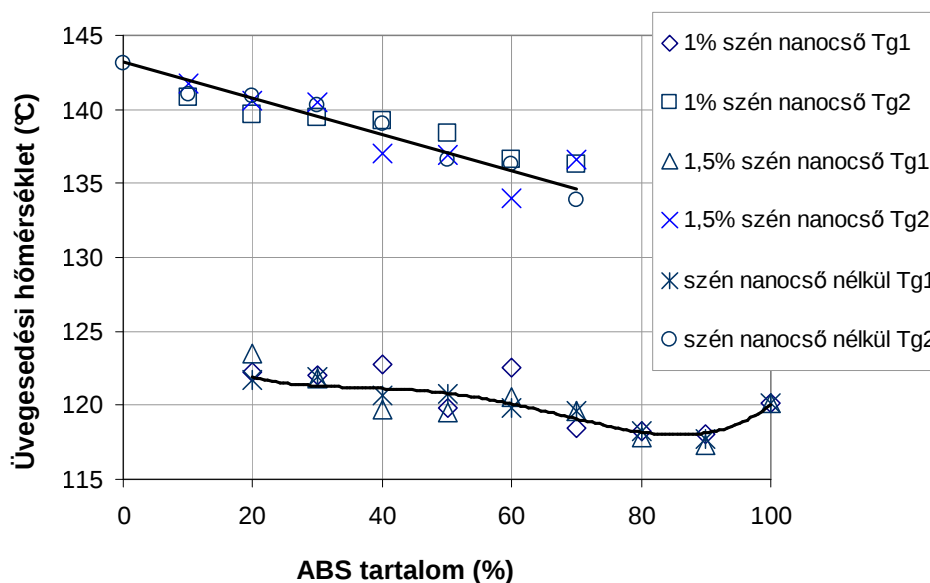
A SEM felvételeken látható szerkezetek struktúrájukat a szén nanocső jelenlétének köszönhetik. Egyes felvételeken jól látható a többfalú szén nanocső által alkotott váz.

A polikarbonát és az ABS termodinamikailag nem elegyedő polimerek, a szén nanocső megváltoztatja a keveredési tulajdonságaikat. Ennek kiderítése termikus analízissel lehetséges.

#### 4.2.3.2. Termikus vizsgálat [S9, S11, S18, S19]

##### a. Üvegesedési hőmérséklet meghatározása

Az ABS amorf műanyag. A polikarbonát pedig mikrokristályos polimernek nevezhető, legtöbbször amorf anyagként viselkedik. Az amorf anyagok termikus vizsgálatakor az üvegesedési hőmérsékletet szokás meghatározni, ami az a hőmérséklettartomány, ahol az amorf polimer üvegszerű fizikai állapotból nagyrugalmas fizikai állapotba kerül. Az üvegesedési hőmérséklet DSC méréssel jól meghatározható, a görbén megjelenő lépcső inflexiós pontja adja meg az értékét. A polikarbonát - ABS kompozitok termikus tulajdonságainak tanulmányozásakor kapott kísérleti eredmények az 56. ábrán láthatók.



56. ábra. Az üvegesedési hőmérséklet változása az összetétel függvényében.

A legtöbb összetételnél a várakozásoknak megfelelően két üvegesedési hőmérsékletnek (Tg) megfelelő relaxációs átmenet jelent meg a DSC-görbéken. Az alacsonyabb hőmérsékleten jelentkező üvegesedési hőmérséklet (Tg1) a kompozitok ABS tartalmával függ össze, mivel az ABS üvegesedési hőmérsékletének megfelelő érték jellemző rá. A magasabb hőmérsékleten megjelenő üvegesedési hőmérsékletek (Tg2) a polikarbonát üvegesedési hőmérsékletéhez közeli értékek. A szén nanocső mennyisége (a vizsgált tartományban) nem befolyásolja az eredményeket. Amellett, hogy a két helyen megjelenő üvegesedési hőmérséklet a tiszta polimerekhez rendelhető, megfigyelhető egy kismértékű változás az üvegesedési hőmérsékletek értékében. Ez azt jelenti, hogy a két polimer között kölcsönhatás lépett fel, kismértékben egymásba oldódtak.

#### b. Polimerek egymásba oldódásának meghatározása

Az 56. ábrán alapján az üvegesedési hőmérsékletek az összetétel függvényében kismértékű változást mutatnak. Annak ellenére, hogy a polikarbonát és az ABS anyagok termodinamikailag nem elegyedő polimerek és keverékeikben elkülönült heterogén fázist alkotnak, az eredmények azt mutatják, hogy kismértékű egymásba oldódás következik be a keverés során. Ez a keverés hatékonyságát mutatja.

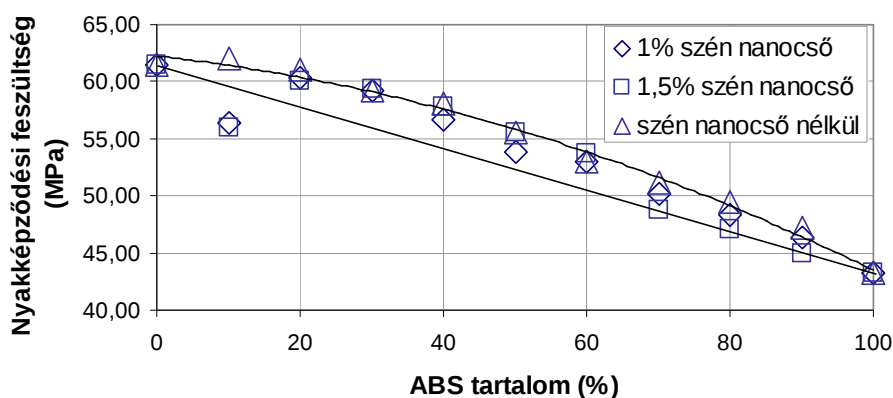
A (2) egyenlet alapján kiszámított oldódási értékek a következőképpen alakultak. A nanocsövet nem tartalmazó keverékek esetében a polikarbonátban oldott ABS mennyisége 0,8%, az ABS-ben oldott polikarbonát mennyisége 1,1%. Az 1% szén nanocsövet tartalmazó keverékek esetében a polikarbonátban oldott ABS mennyisége: 0,9%, az ABS-ben oldott polikarbonát mennyisége 1,0%. Az 1,5% szén nanocsövet tartalmazó keverékek esetében a polikarbonátban oldott ABS mennyisége 0,8%, az ABS-ben oldott polikarbonát mennyisége 1,0%. Az értékek között kis eltérések vannak. Azt a következtetést levonhatjuk, hogy az ABS-ben kicsit jobban oldódik a polikarbonát, mint fordítva. A szén nanocső tartalom növekedésével a polikarbonátban oldott ABS mennyisége nő, míg az ABS-ben oldott polikarbonát mennyisége kis mértékben csökken.

#### 4.2.3.3. Mechanikai jellemzők [S9-S11, S17-S19, S21]

A mechanikai vizsgálatokat mindig tíz-tíz próbatesten végeztem el. Az ábrákon látható pontok nagyságát úgy választottam meg, hogy a mérési eredmények szórása beleessen.

### a. Húzóvizsgálat

A polikarbonát - ABS tartalmú nanokompozitok húzóvizsgálatakor nyakképződést is tapasztaltam. A nyakképződési feszültség az az első feszültség, amelynél a nyúlás a feszültség növekedése nélkül növekszik (a 31. ábrán a görbék csúcspontjai). Polimerek esetében a nyakképződési feszültség használható leginkább jellemzésre, mivel ennek a meghatározása egyértelmű, és még nem következik be szerkezeti változás. A keverékek nyakképződési feszültségének változása a nanocső tartalom függvényében az 57. ábrán látható.



57. ábra. Az ABS - polikarbonát - szén nanocső kompozitok nyakképződési feszültségének változása

A tiszta polikarbonát nyakképződési feszültségéhez képest az összes keverék értéke kisebb volt, viszont a tiszta ABS értékét felülmúlták. A polikarbonát és ABS értékeinek ismeretében várt eredményekhez képest pozitív eltérés tapasztalható. Az eredményeket nem befolyásolja a teljes koncentráció tartományban a szén nanocső mennyisége.

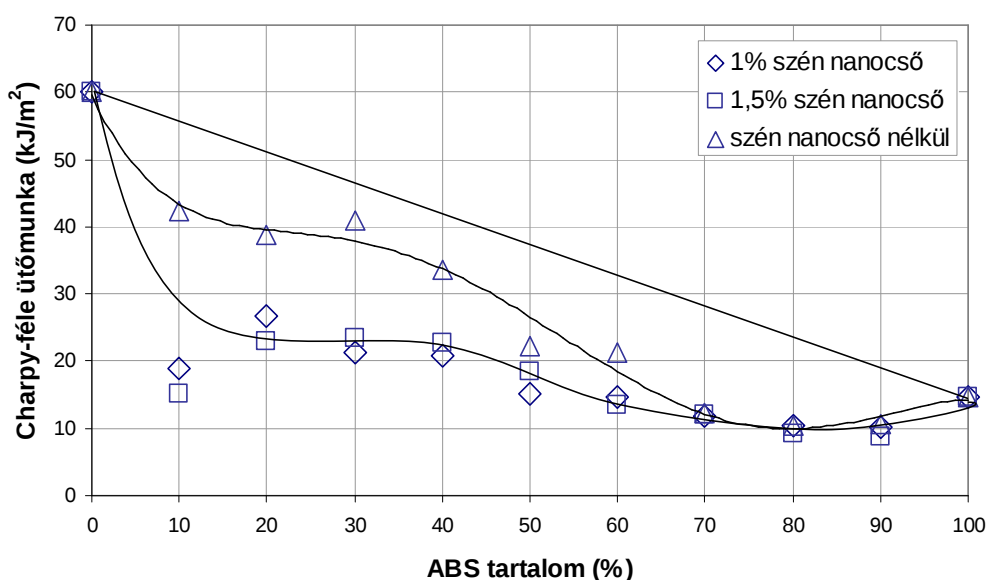
A kísérleti adatokra másodfokú görbe illeszthető. A nyakképződési feszültség ( $\sigma_y$ ) összetételtől való függése a következőképpen írható le:

$$\sigma_y = 12c_{ABS}^2 - 6,8c_{ABS} + 62,2; \quad (13)$$

ahol  $\sigma_y$  a nyakképződési feszültség MPa-ban,  $c_{ABS}$  az ABS tartalom tömegtörtben kifejezve.

b. Ütésállóság

Az 58. ábrán mutatom be a Charpy-féle ütőmunka változását a polikarbonát – ABS - szén nanocső kompozitoknál.

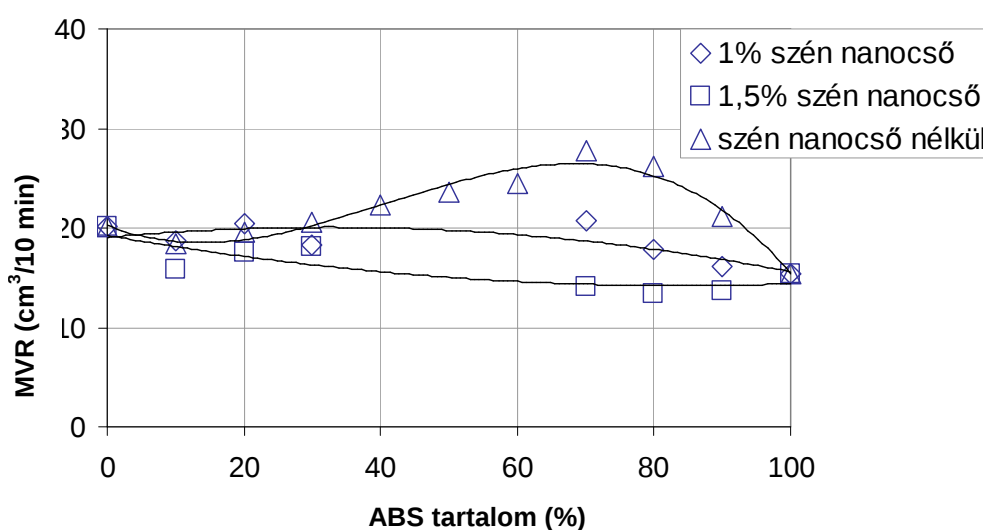


58. ábra. A Charpy-féle ütőmunka változása az összetétel függvényében

A kísérleti eredmények az 58. ábrán azt mutatják, hogy a Charpy-féle ütőmunka a keverékek esetében jelentősen elmarad a tiszta polikarbonátétól. A nagy ABS-tartalmú keverékek ütőmunkája még a tiszta ABS-hez képest is gyengült. A nanokompozitok ridegebbek, könnyebben törhetőek, mint a tiszta polimerek. A szén nanocső tartalom (1% vagy 1,5%) a vizsgált összetételek esetében gyakorlatilag nem befolyásolta az eredményeket.

#### 4.2.3.4. Folyási mutatószám meghatározása [S9, S11, S18, S19]

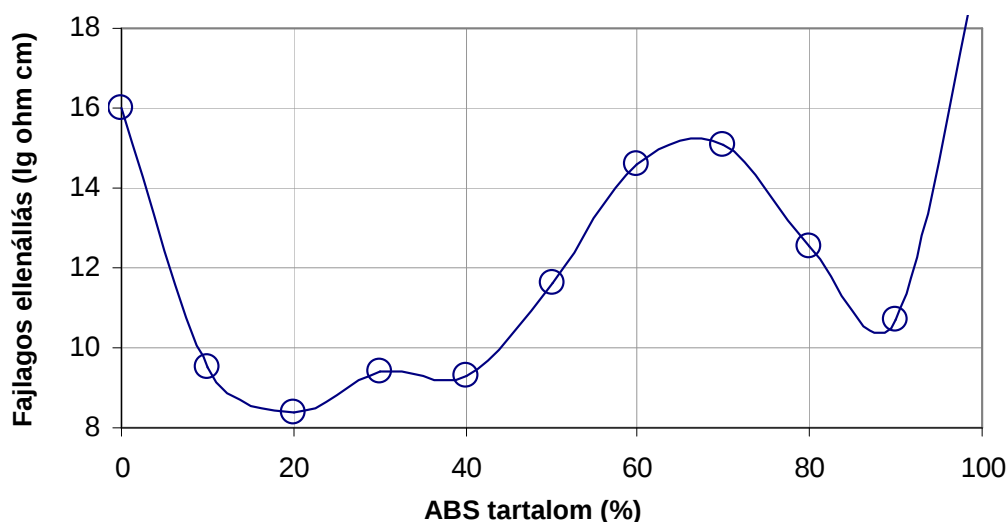
A folyási tulajdonságok (MVR mérés) alakulása az összetétel függvényében az 59. ábrán látható. Az 1% szén nanocsövet tartalmazó kompozitok folyási mutatószáma magasabb, mint a 1,5% szén nanocsövet tartalmazó kompozitoké. A szén nanocső hozzáadásával a keverékek viszkozitása nő, nehezebben folynak, ezért feldolgozásuk is nehezebb. Ebben az esetben is a szén nanocső által alkotott vázszerkezet okozhatja a változást.



59. ábra. Folyási mutatószám változása az összetétel függvényében

#### 4.2.3.5. Fajlagos ellenállás

Az ABS - polikarbonát - 1% szén nanocső kompozitok fajlagos ellenállásának az összetételtől való függését a 60. ábrán mutatom be. A vizsgálathoz használt műszer méréshatára  $10^{18}$  Ohm cm. A tiszta ABS fajlagos ellenállása nem volt mérhető, értéke meghaladta a méréshatárt. A tiszta polimerek fajlagos ellenállása akár nyolc-tíz nagyságrenddel magasabb, mint a nanokompozitoké.



60. ábra. A fajlagos ellenállás függése az összetételtől

Az eredményekből következtethetünk a nanocső elhelyezkedésére a különböző fázisokban. A szén nanocső mesterkeverék polikarbonát mátrixú volt, a polikarbonátban jól eloszlik. Ezért a nagy mennyiségű polikarbonátot tartalmazó kompozitok fajlagos ellenállása kicsi. Ahogy nő az ABS mennyisége, úgy csökken a jobb vezetőképességű polikarbonát alapú nanocsőves fázis mennyisége. Körülbelül 50% ABS tartalomnál fázisátmenet történik: az ABS lesz a folytonos fázis. Ezt jól mutatja a fajlagos ellenállás növekedése. Ugyanakkor a mért érték nagyságrendekkel kisebb a tiszta ABS értékéhez képest, ami arra utal, hogy a szén nanocső átlépése az ABS fázisába már hamarabb bekövetkezik. 70% ABS tartalomtól újra csökken a keverékek fajlagos ellenállása, hiszen nő a jobb vezetőképességű most már ABS alapú fázis mennyisége.

## 5. Összefoglalás

Kutatómunkám során bemutattam, hogy az általam használt új típusú IDMX ömledék keverő berendezés nagyon hatékony a nem elegyedő polimerek keverésében. Az adagoló extruderek fordulatszámának változtatásával kívánt összetételű keverékek állíthatók elő. Kimutattam, hogy a keverő fordulatszámát az adagoló extruderek fordulatszámához kell beállítani, hogy a keverés hatékonysága kézben tartható legyen. A keverő berendezés kihozatala nem csak a keverő, hanem az adagoló extruderek sebességével is szabályozható.

A keverő berendezés hatékonyságát egymással nem elegyedő polimerekkel vizsgáltam, polikarbonátot és ABS-t használtam. Keverékeket készítettem, majd a szerkezetet SEM technológiával jellemeztem. A mátrix polimerben egyenletesen sikerült eloszlatni a kisebb mennyiségű polimert, a nyírási és nyújtási folyásból adódó szálak szerkezet egyértelműen azonosítható volt. A komponensek között elhanyagolható volt a kölcsönhatás, a fázisok élesen elkülönültek egymástól. Az ekvivalens szálátmérő  $1,0 \pm 0,1 \mu\text{m}$  volt. A keverés során a mikrométeres tartományban jó eredményeket lehet elérni.

A keverékek két komponensének egymásba való beoldódásának meghatározásához DSC mérést használtam, az üvegesedési hőmérsékleteket mértem. A keverékek két jól elkülönülő üvegesedési hőmérséklettel rendelkeznek. A mért értékek kismértékben eltérnek a tiszta anyagokétól, ami kismértékű elegyedést jelent. A polikarbonátba beoldódott ABS mennyisége 0,332% és 0,320% a 70% polikarbonát / 30% ABS, illetve a 80% polikarbonát / 20% ABS keverékekre. Az ABS-be beoldódott polikarbonát mennyisége 0,036% és 0,033%. Az ABS jobban oldódik a polikarbonátban, mint fordítva.

Mivel úgy gondolom, hogy a keverő berendezés hatékony, ezért alkalmasnak tűnik kismennyiségű adagolóanyag homogén bekeverésére. Többfalú szén nanocső tartalmú nanokompozitokat készítettem. Mátrix anyagként különböző polimereket használtam: polipropilén homopolimert, üvegszállal erősített polikarbonátot, és polikarbonát - ABS rendszert. A nanokompozitok szerkezetét SEM technológiával tanulmányoztam. A töretfelületeken megfigyelhetők a szén nanocsövek, melyek eloszlása egyenletes, agglomerátumokra utaló jelek nincsenek. A használt többfalú szén nanocső átmérőjét meghatároztam: 50 nm.

A szén nanocső polimerben való elhelyezkedését lézer ablációs módszerrel vizsgáltam. A kísérlet során leégettem a polimert a minta felületéről és a szenesedett maradékot SEM technológiával vizsgáltam. Ezen módszer alkalmazásával is jól megfigyelhető volt a szén nanocső a kompozitokban, eloszlása egyenletes volt, a többfalú szén nanocső által alkotott vázszerkezet látható volt.

A polipropilén izoterm kristályosítása során az Avrami-egyenletben szereplő  $n$  kitevő 3 körüli értéknek adódott. Ez szferolitos kristályos szerkezetet jelent. A szén nanocső tartalom növekedésével az  $n$  értéke csökken, ami a szén nanocső gócképző tulajdonságát mutatja.

Az izoterm kristályosítás során azt tapasztaltam, hogy az aktiválási energia 8 % szén nanocső hatására a harmadára lecsökken a tiszta anyaghoz képest. Minél nagyobb mennyiségben található szén nanocső az anyagban, annál könnyebben megy végbe a kristályosodás, annál kisebb energia szükséges hozzá. Ezt a változást a többfalú szén nanocső gócképző hatása okozza.

A polipropilén mátrixú nanokompozitok anizoterm kristályosodás kinetikáját DSC módszerrel vizsgáltam. A tiszta anyaghoz képest a kompozitok közel tíz fokkal magasabb hőmérsékleten kezdenek kristályosodni. Ez egyértelműen alátámasztja azt a feltételezést, hogy a szén nanocső gócképző hatású a polipropilénben. Érdekes jelenség, hogy ellentétben a szokványos gócképző anyagokkal, a nanocső elkülönülő kristályosodást okoz. Ez arra utal, hogy a kristályosodás mechanizmusa lényegesen megváltozott.

Összevetve ezt az eredményt az Avrami-kitevő változásával, feltételezhető, hogy a szén nanocső felületén vagy annak környezetében polipropilén láncok helyezkednek el, amelyek orientációjuk következtében lamellás krisztallitokban kristályosodnak ki.

A nanokompozitokból fröccsöntött próbatestek mechanikai jellemzőinek vizsgálatakor azt tapasztaltam, hogy mind a húzó, mind az ütési tulajdonságok megváltoztak a szén nanocső hatására. Ezek többnyire romlottak, néhány kompozit például akár kézzel is könnyen eltörhető. Ez a tulajdonságváltozás annak tudható be, hogy a szén nanocső a vizsgált polimerekben szennyező anyagként viselkedik, hatására a kompozitok merevebbek.

A szén nanocső hatására a folyási mutatószám (MVR) nagyon lecsökkent. A 8 % szén nanocsövet tartalmazó üvegszálal polikarbonát minta már ki sem folyt a mérőberendezésből.

A polipropilén nanokompozitok éghetőségi vizsgálatai kimutatták, hogy a tiszta anyaghoz képest a kompozitok lángterjedési sebessége a szén nanocső tartalom növekedésével csökken. A kísérletek során azt tapasztaltam, hogy 4% szén nanocső tartalomtól megszűnt a polipropilénre jellemző csepegve égés. Ez a szén nanocső által kialakult vázszerű képződménynek köszönhető. Ez az eredmény alapján a polipropilén alkalmazhatóvá válhat például repülőgépek burkolatának kialakításában.

A tiszta polimerekhez képest a nanokompozitok fajlagos ellenállása 8-9 nagyságrenddel csökkent. Ezek az anyagok még nem vezető tulajdonságúak, de a sztatikus feltöltődés szén nanocső adagolásával elkerülhető. A polimerek szigetelő tulajdonságát a szén nanocső változtatta meg. Ekkora mértékű változás csak akkor léphet fel, ha valamilyen összefüggő szerkezet alakul ki a szén nanocsőből a polimerben. Ebből következik, hogy a szén nanocsővek egymás közelében, esetleg egymással összekapcsolódva, vázszerű képződményt alkotva helyezkednek el.

Az eredményeket tekintve arra a következtetésre juthatunk, hogy az általam vizsgált rendszereknél többfalú szén nanocső kismennyiségű adagolása ajánlatos. Ezzel ugyanis egyes tulajdonságok - mint például az elektromos vezetőképesség, éghetőség, elegyedés – nagy mértékben javíthatók. Ugyanakkor a nem előnyös tulajdonságváltozások, a ridegedés még nem jelentkezik számottevően.

## 6. Új tudományos eredmények

### 1. Tézis

Polipropilén, polikarbonát, ABS mátrixú keverékeket, illetve 0,5 - 8% többfalú szén nanocső tartalmú nanokompozitokat állítottam elő IDMX keverő berendezéssel. Igazoltam, hogy az IDMX keverő berendezés hatékony egymással nem elegyedő polimerek keverésére, illetve az általam vizsgált összetételű nanokompozitok előállítására. SEM technikával kimutattam, hogy a keverékek és a nanokompozitok is homogének, a töretfelületeken megfigyelhetők a szén nanocsövek, melyek eloszlása egyenletes.

### 2. Tézis

Kimutattam, hogy az előállított polipropilén, polikarbonát, ABS mátrixú 0,5 - 8% többfalú szén nanocső tartalmú nanokompozitokban a többfalú szén nanocső összefüggő vázszerkezetet alkot. Bemutattam, hogy az összefüggő vázszerkezet lézer ablációs vizsgálat után készített SEM felvételeken látható. Rámutattam, hogy a vázszerkezet jelenlétére utal a nanokompozitok folyási mutatószámának csökkenése, a fajlagos ellenállás csökkenése, és 4% szén nanocső tartalomtól megszűnik a polipropilénre jellemző csepegve égés.

### 3. Tézis

Bebizonyítottam, hogy a polipropilén mátrixú 0,5 - 8% szén nanocsövet tartalmazó nanokompozitok kristályosításakor a többfalú szén nanocső gócképző hatású.

Kimutattam, hogy a nanokompozitok izoterm kristályosítása során az Avrami-egyenletben szereplő Avrami-kitevő a szén nanocső tartalom növekedésével csökken. Igazoltam, hogy az izoterm kristályosítás aktiválási energiája csökken a szén nanocső tartalom növekedésével. Kimutattam, hogy a tiszta anyaghoz képest a nanokompozitok közel tíz fokkal magasabb hőmérsékleten kezdenek el kristályosodni, és ellentétben a szokványos gócképző anyagokkal, a nanocső elkülönülő kristályosodást okoz. Összevetve ezt az Avrami-kitevő változásával arra következtettem, hogy a szén nanocső felületén vagy annak környezetében polipropilén láncok helyezkednek el, amelyek orientációjuk következtében lamellás krisztallitokban kristályosodnak ki.

### 4. Tézis

A 0,5 – 8% többfalú szén nanocsövet tartalmazó polipropilén nanokompozitokat széles kristályosítási hőmérséklet intervallumban (136°C - 155°C) izoterm módon kristályosítottam. A lineáris Hoffman-Weeks módszerrel meghatároztam a polipropilén nanokompozitok termodinamikai olvadáspontját, mely: 201,5°C.

## 7. Summary

Polymers are widely used for different purposes. The variety of plastics is enormous; however in some cases there is no pure material to fulfil all the requirements. In these cases it is important to prepare the desired material by mixing pure polymeric materials. Two mechanisms occur in mixing: dispersive and distributive. Different types of mixers have been developed to fulfil both mechanisms. A special mixing unit, called IDMX mixer was studied. The mixer shows very effective melt mixing. The IDMX mixer has shown that it is capable of mixing down to a micron level for a two phase polymer system.

In the last ten years carbon nanotube composites are in the focus of the researchers. Different composition of carbon nanotubes and polymers were produced by IDMX mixer. In the experiments polypropylene, polycarbonate and ABS polymers were used as matrix materials. Nanotube master batches were used to prepare different compositions. Concentration series were manufactured by the dynamic mixer. The prepared materials were characterised by scanning electron microscopy. The carbon nanotubes can be seen on the fractured surfaces. I did not find any sign of agglomerates in the materials.

During the investigation of isothermal and nonisothermal crystallization of polypropylene nanocomposites it was shown that the carbon nanotube has nucleating effect on polypropylene.

Mechanical properties were determined. It was found that the mechanical properties of the nanocomposites decreased.

The flammability of the composites is significantly smaller than the original polymers. Polypropylene nanotube composites above 4% nanotube content were not dripping. It is most probable due to some kind of “cross-linked” structure of the material. I assume that the carbon nanotube creates a physical network in the polymers.

The order of magnitude decrease of the resistance of the composites was 8 - 9. It is very important that only 0,5% carbon nanotube increases dramatically the electric conductivity of the materials. It was found that the nanotube concentration has negligible effect on the conductivity of the composites in the range of 0,5% - 8%.

Summarizing my researches it was shown that only a little amount of multiwall carbon nanotube is worth to be added. The electrical resistance, the burning properties

and the compatibility of polymers can be improved by 05% of multiwall carbon nanotube.

## 8. Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki témavezetőmnek, dr. Belina Károlynak, aki tanulmányaim és kutatásom során rengeteg segítséget, sok hasznos tanácsot adott, nagy hozzáértéssel irányította munkámat.

Köszönöm a Miskolci Egyetem Polimermérnöki Tanszékén és a Kecskeméti Főiskola Műanyag- és Gumitechnológiai Szakcsoportján dolgozó oktatóknak és minden kollégának az értekezésemhez nyújtott segítségét.

Köszönöm Bodzay Brigittának és Marosfői Béla Botondnak a lézer ablációs vizsgálatokban nyújtott segítséget.

Köszönöm Tóth Zsoltnak a SEM vizsgálatokban nyújtott segítségét.

Köszönöm dr. Macskási Leventének dolgozatom elkészítéséhez nyújtott segítségét.

Köszönöm családom segítségét, türelmét és biztatását.

A kutatást a Kutatás és Technológiai Innovációs Alap forrásából a Nemzeti Kutatási és Technológiai Hivatal (NKTH) Baross Gábor pályázata és Jedlik Ányos pályázata, valamint a KF GAMF Kar normatív kutatástámogatási pályázata támogatta.

## 9. Irodalomjegyzék

1. L.A. Utracki: Polymer Alloys and Blends, Hanser Publ., Munich, 1990.
2. C.G. Hagberg, D. Bigio, M. Shah: ANTEC '95 Technical Papers XLI, 333., 1995.
3. Czvikovszky T., Nagy P., Gaál J.: A polimertechnika alapjai, Műegyetemi Kiadó, Budapest, 2000.
4. J. H. Koo: Polymer nanocomposites, processing, characterization, and applications, McGraw-Hill Companies Inc., USA, 2006.
5. J. F. Gerard: Fillers and filled polymers, Wiley- VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2001.
6. Kumar, Doshi, Srinivasaro, Park, Schiraldi: Polymer 43: 1701-1703, 2002.
7. S. Iijima: Nature 354: 56-58, 1991.
8. Y. C. Choi, W. Choi.: Carbon 43.: 2737-2741, 2005.
9. D. Zilli, S. Blacher, A. L. Cukierman, J.-P. Pirard, C. J. Gommès: Colloids and Surfaces A 327: 140-143., 2008.
10. L. P. Bíró, R. Enlich, Z. Osváth, A. Koós, Z. E. Horváth, J. Gyulai, J. B. Nagy: Diamond and Related Materials 11: 1081-1085., 2002.
11. H. Aldersey-Williams: The most beautiful molecule: The discovery of the Buckyball, Wiley- VCH Verlag GmbH, 1997.
12. P. W. Stephens: Physics and chemistry of fullerenes, World Scientific Pub. Co. Inc., 1994.
13. H. O. Pierson: Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes: Processing, Properties and Applications (Materials Science and Process Technology), William Andrew, 1995.
14. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Eklund: Science of fullerenes and carbon nanotubes, Academic Press, 1996.
15. F. Langa, J-F. Nierengarten: Fullerenes: Principles and applications, (RSC Nanoscience and Nanotechnology Series), Publisher: Royal Society of chemistry, 2007.
16. <http://www6.ufrgs.br/lacer/gmn/imagens/nano1.jpg>
17. [www.nanopicoftheday.org/2003Pics/WS2%20NanotubeTEM.htm](http://www.nanopicoftheday.org/2003Pics/WS2%20NanotubeTEM.htm)
18. W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman: Nature 347: 354, 1990.
19. T. W. Ebbesen.: Material Science 24: 220, 1994.

20. S. Iijima, T. Ichihashi: *Nature* 363: 603, 1993.
21. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley: *Nature* 318: 162, 1985.
22. T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tomanek, D. T. Colbert, R. E. Smalley: *J. Phys. Chem.* 99: 10694, 1995.
23. M. Yudasaka, T. Komatsu, T. Ichihashi, S. Iijima: *Chem. Phys. Lett.* 278: 102, 1997.
24. A. Fonseca, K. Hernadi, P. Pedigrosso, L. P. Biro, S. D. Lazarescu, Ph. Lambin, P. A. Thiry, D. Bernaerts, J. B Nagy: *Fullerenes Volume IV.: Recent advances in the physics and chemistry of fullerenes and related materials*, The Electrochemical Society Inc., Proceeding volume 884: 97-14, 1997.
25. J. F. Colomer, G. Bister, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca, G. Van Tendeloo, J. B Nagy: *Chem. Soc. Chem. Commun.*: 1343, 1999.
26. J. Kong, A. M. Cassel, H. J. Dai: *Chem. Phys. Lett.* 292: 567, 1998.
27. Á. Kukovecz, Z. Kónya, N. Nagaraju, I. Willems, A. Tamási, A. Fonseca, J. B Nagy, I. Kiricsi: *Phys. Chem.* 13: 3071., 2000.
28. Z. Kónya, J. Kiss, A. Oszkó, A. Siska, I. Kiricsi: *Phys. Chem.* 3(1): 155., 2001.
29. Y. Li, J. Liu, Y. Wang, Z. L. Wang: *Chem. Mater.* 13: 1008., 2001.
30. M. J. Yacaman, M. M. Yoshida, L. Rendon, J. G. Santiesteban: *Appl. Phys. Lett.* 62: 202, 1993.
31. A. Siska, K. Hernadi, I. Kiricsi, I. Rojik, J. B Nagy: XII. International Winterschool (Szerk.: H. Kuzmany), Woodbury, 20-24, 1998.
32. K. Hernadi, A. Fonseca, J. B Nagy, D. Bernaerts: *Springer Series in Materials Science: Supercarbon* (Szerk.: S. Yoshimura, R. P. H. Chang), 81-97., Springer, 1998.
33. M. Yudasaka, R. Kituchi, T. Matsui, Y. Ohki, S. Yoshimura: *Appl. Phys. Lett.* 67: 2477, 1995.
34. A. M. Cassel, S. Verma, L. Delzeit, M. Meyyappan, J. Han: *Langmuir* 17: 260, 2001.
35. T. Kiotani, B. K. Pradhan, A. Tomita: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 72: 1957, 1999.
36. H. J. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley: *Chem. Phys. Lett.* 260: 471, 1996.
37. C. Howard: US Patent 5,753,088, May 19., General Motors, 1998.
38. A. T. Matveen, D. Goldberg, U. P. Novikov, L. L. Klimkovich, Y. Bando: *Carbon* 39: 155, 2001.
39. S. Eser, O. Altin, B. K. Pradhan: *Carbon* 38: 1512, 2000.
40. J. m. C. Moreno, M. Yoshimura: *J. Am. Chem. Soc.* 123: 741, 2001.

41. L. Ci, J. Wei, B. Wei, J. Liang, C. Xu, D. Wu: Carbon 39: 329, 2001.
42. W. K. Hsu, Y. Q. Zhu, S. Strasobares, H. Terrones, N. Grobert, H. Takikawa, J. P. Hare, H. W. Kroto, D. R. M. Walton: Appl. Phys. A. 68: 493, 1999.
43. R. R. Schlitter, J. W. Sed, J. K. Gimzewski, C. Durkan, M. S. M. Saifullah, M. e. Welland: Science 292: 1136, 2001.
44. Márk G. I.: Fizikai Szemle 56/06: 190, 2006.
45. Kónya Z., Biró L. P., Hernádi K., B. Nagy J., Kiricsi I.: Szén nanocsövek előállítása, tulajdonságai és alkalmazási lehetőségei, A kémia újabb eredményei, Akadémia Kiadó, Budapest, 2001.
46. L. Jin, C. Bower, O. Zhou: Appl. Phys. Lett., 73(9): 1197-9, 1998.
47. M. S. P. Shaffer, A. H. Windle: Adv. Mater, 11(11): 937-41, 1999.
48. R. Blake, Y. K. Gun'ko, J. Coleman, M. Cadek, A. Fonseca, J. B. Nagy, et. al.: Am. Chem. Soc., 126: 10226-7, 2004.
49. L. Xie, F. Xu, F. Qui, H. Lu, Y. Yang: Macromol. 40: 3296-305, 2007.
50. S. J. Park, M. S. Cho, S. T. Lim, H. J. Choi, M. S. Jhon: Macromol. Rapid Commun., 24: 1070-3, 2003.
51. D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell: Appl. Phys. Lett. 76 (20): 2868-70, 2000.
52. B. Safadi, R. Andrews, E. A Grulke: Appl. Polym. Sci., 84(14): 2660-9, 2002.
53. Z. Jin, K. Pramoda, G. Xu, S. H. Goh: Chem. Phys. Lett., 337(1-3): 43-7, 2001.
54. R. Andrews, D. Jacques, D. L. Qian, T. Rantell: Acc. Chem. Res. 35(12): 1008-17, 2002.
55. P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya, A. Janke, H. Goering: Compos. Interf. 10(4-5): 389-404, 2003.
56. R. E. Gorga, R. E. Cohen: Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 42(14): 2690-702, 2004.
57. O. Meincke, D. Kaempfer, H. Weickmann, C. Friedrich, M. Vathauer, H. Warth: Polymer 45(3): 739-48, 2004.
58. T. X. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow, W. D. Zhang: Macromol. 37(19): 7214-22, 2004.
59. W. D. Zhang, L. Shen, I. Y. Phang, T. X. Liu: Macromol. 37(2): 256-9, 2004.
60. M. A. L. Manchado, L. Valentini, J. Biagotti, J. M. Kenny: Carbon 43(7): 1499-505, 2005.
61. W. Tang, M. H. Santare, S. G. Advani: Carbon 41(14): 2779-85, 2003.

62. C. A. Cooper, D. Ravich, D. Lips, J. Mayer, H. D. Wagner: *Compos. Sci. Technol.* 62(7-8): 1105-12, 2002.
63. W. E. Dondero, R. E. Gorga: *Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 44: 864-78, 2006.
64. M. V. Jose, D. Dean, J. Tyner, G. Price, E. Nyairo: *Appl. Polym. Sci.* 103: 3844-50, 2007.
65. T. Chatterjee, C. A. Mitchell, R. A. Hadjiev, V. G. Krishnamoorti: *Adv. Mater.* 19: 3850-3, 2007.
66. R. Haggemueller, H. H. Gommans, A. G. Rinzler, J. E. Fischer, K. I. Winey: *Chem. Phys. Lett.*, 330(4-4): 219-25, 2000.
67. C. Velasco-Santos, A. L. Martinez-Hernandez, F. T. Fischer, R. Ruoff, V. M. Castano: *Chem. Mater.* 15: 4470-5, 2003.
68. M. Moniruzzaman, J. Chattopadhyay, W. E. Billups, K. I. Winey: *Nano Lett.* 7: 1178-85, 2007.
69. K. W. Putz, C. A. Mitchell, R. Krihnamoorti, P. F. Green: *Polym. Sci. B* 42: 2286-93, 2004.
70. S. H. Jin, Y. B. Park, K. H. Yoon: *Compos. Sci. Technol.* 67: 3434-41, 2007.
71. Z. Jia, Z. Wang, C. Liang, B. Wei, D. Wu: *Mater. Sci. Eng. A* 271(1-2): 395-400, 1999.
72. S. Kumar, T. D. Dang, F. E. Arnold, A. R. Bhattacharyya, B. G. Min, X. Zhang: *Macromol.* 35(24): 9039-43, 2002.
73. C. Zhao, G. Hu, R. Justice, D. W. Schaefer, S. Zhang, M. Yang: *Polymer*, 46(14): 5125-32, 2005.
74. J. Gao, M. E. Itkis, A. Yu, E. Bekyarova, B. Zhao, R. C. Haddon: *Am. Chem. Soc.*, 127(11): 3847-54, 2005.
75. J. Zhu, J. Kim, H. Peng, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, E. V. Barrera: *Nano Lett.* 3(8): 1107-13, 2003.
76. M. Yang, V. Koutsos, M. Zaiser: *Phys. Chem. B* 109 (20), 2005.
77. B. McCarthy, J. N. Coleman, R. Czerw, A. B. Dalton, M. Panhuis, A. Maiti: *Phys. Chem. B* 106 (9): 2210-6, 2002.
78. B. McCarthy, J. N. Coleman, S. A. Curran, A. B. Dalton, A. P. Davey, Z. Konya: *Mater. Sci. Lett.* 19 (24): 2239-41, 2000.
79. J. N. Coleman, M. S. Ferreira: *Appl. Phys. Lett.* 84 (5): 798-800, 2004.
80. C. Wei, D. Srivastava, K. Cho: *Nano Lett.* 4 (10): 1949-52, 2004.
81. A. H. Barber, S. R. Cohen, H. D. Wagner: *Appl. Phys. Lett.* 82 (23): 4140-2, 2003.

82. W. Ding, A. Eitan, F. T. Fisher, X. Chen, D. A. Dikin, R. Andrews: *Nano Lett.* 3 (11): 1593-7, 2004.
83. P. Potschke, T. D. Fornes, D. R. Paul: *Polymer* 43 (11): 3247-55, 2002.
84. E. Assouline, A. Lustiger, A. H. Barber, C. A. Cooper, E. Klein, E. Wachtel: *Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 41(5): 520-7, 2003.
85. Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis: *Progress in Polymer Science* 35: 357-401, 2010.
86. A. B. Dalton, S. Collins, E. Munoz, J. M. Razal, V. Ebron, J. P. Ferraris, et. al.: *Nature* 423: 703, 2003.
87. P. Miaudet, S. Badaire, M. Maugey, A. Derre, V. Pichot, P. Launois, et. al.: *Nano Lett.* 5: 2212-5, 2005.
88. B. Vigolo, A. Penicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Jornet, et. al.: *Science* 290: 1331-4, 2000.
89. B. Vigolo, P. Poulin, M. Lucas, P. Launois, P. Bernier: *Appl. Phys. Lett.* 81: 1210-2, 2002.
90. A. A. Mamedov, N. Kotov, M. Prato, D. M. Guldi, J. P. Wicksted, A. Hirsch: *Nat. Mater.* 1: 190-4, 2002.
91. M. Olek, J. Ostrander, S. Jurga, H. Mohvald, N. Kotov, K. Kempa, et. al.: *Nano Lett.* 4: 1889-95, 2004.
92. R. Haggenueller, J. E. Fischer, K. I. Winey: *Macromol.* 39: 2964-71, 2006.
93. L. Y. Li, C. Y. Li, C. Y. Ni, L. X. Rong, B. Hsiao: *Polymer* 48: 3452-60, 2007.
94. D. Xu, Z. Wang: *Polymer* 49: 330-338, 2008.
95. M. H. Al-Saleh, U. Sundararaj: *Carbon* 47: 2-22, 2009.
96. J. C. Huang: *Adv. Polym. Technol.* 21(4): 299-313, 2002.
97. K. Miyasaka, K. Watanabe, E. Jojima, H. Aida, M. Sumita, K. Ishikawa: *Mater. Sci.* 17(6): 1610-6, 1982.
98. B. Kandasubramanian, M. Gilbert: *Macromol. Symp.* 221: 185-95, 2005.
99. M. Sumita, K. Sakata, S. Asai, K. Miyasaka, H. Nakagawa: *Polym. Bull.* 25(2): 265-271, 1991.
100. F. Gubbels, R. Jerome, E. Vanlathem, R. Deltour, S. Blacher, F. Brouers: *Chem. Mater.* 10(5): 1227-1235, 1998.
101. JY. Feng, CM. Chan, JX. Li: *Polym. Eng. Sci.* 43(5): 1058-1063, 2003.
102. Min-Kang Seo, Soo-Jin Park: *Chem. Phys. Lett.* 395: 44-48, 2004.
103. Seo, Lee, Park: *Mat. Sci. and Eng. A* 404: 79-84, 2005.

104. Alig, Lellinger, Dudkin, Pötschke: *Polymer* 48: 1020-1029, 2007.
105. S. Hamdani, C. Longuet, D. Perrin, JM. Lopez-Cuesta, F. Ganachaud: *Polymer Degradation and stability* 94: 465-495, 2009.
106. T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, K. Groth, R. Harris, K. Butler, J. Shields, S. Kharchenko, J. Douglas: *Polymer* 45: 4227-4239, 2004.
107. D. Zilli, C. Chilotte, M. M. Escobar, V. Bekeris, G. R. Rubiolo, A. L. Cukierman: *Polymer* 46: 6090-6095, 2005.
108. M. A. Lopez, Manchado, L. Valentini, J. Biagiotti, J. M. Kenny: *Carbon* 43: 1499–1505, 2005.
109. M. Alexandre, P. Dubois, M. Devalckenaere, M. Claes: *Fireproof composition*, World patent 048,208; 2007.
110. D. R. Paul, S. Newman: *Polymer Blends*, Academic Press, New York, 1978.
111. Fekete E., Pukánszky B., Peredy Z.: *Die Angew. Makromol. Chemie* 199: 87, 1992.
112. Szabó P., Epacher E., Belina K., Pukánszky B.: *Macromol. Symp.* 129: 137, 1998.
113. Szabó P., Pukánszky B.: *Macromol. Symp.* 129: 29., 1998.
114. O. Olabisi, L. M. Robeson, M. T. Shaw: *Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, 1979.
115. S. S. Ray, S Pouliot, M. Bousmina, L. A. Utracki: *Polymer* 45 (25): 8403-8413, 2004.
116. L. A. Utracki, Editor: *Polymer blends handbook*, Kluwer Academic, Dordrecht, 2002.
117. J. M. Machado, C. S. Lee: *Polym. Eng. Sci.* 34: 59-68, 1994.
118. T. K. Kwei, H. C. Frisch, W. Radigan, S. Vogel: *Macromol.* 10: 157-160, 1977.
119. C. E. Locke, D. R. Paul: *Appl. Polym. Sci.* 17: 2597-2617, 1973.
120. D. Hlavata, Z. Horak, F. Lednický, J. Hromádková, A. Pleska, Y. V. Zanevskii: *Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 39: 931-942, 2001.
121. Y. S. Lipatov: *Polymer reinforcement*, Chem. Tec. Publishing, Toronto, Canada, 1995.
122. Serfőző J.: *Műanyagok tulajdonságai és vizsgálata I.*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1971.
123. Bodor G., Vas L. M.: *Polimer anyagszerkezetten*, Műegyetem Kiadó, 1995.
124. J. M. Schultz: *Polymer crystallization, The Development of Crystalline Order in Thermoplastic Polymers*, Oxford, Washington D.C.: Oxford University Press, American Chemical Society, 2001.
125. Wunderlich: *Macromol. Phys.* 3; New York, Academic Press, 1980.
126. Armitstead, G. Goldbeck-Wood: *Adv. Polym. Sci.* 100: 219, 1992.

127. D. Hoffman, J. J. Weeks: Res. Nat. Bur. Stand. A66: 13, 1962.
128. H. Marand, J. Xu, S. Srinivas: Macromol. 31: 8219, 1998.
129. D. Hoffman, G. E. Davis, J. I. Lauritzen: Treatise on solid state chemistry, (ed. N. B. Hannay), Vol. 3, New York, Plenum Press, 1976.
130. US Patent No. 5,749,649. U.S. Patent No. 5,951,159.
131. <http://dmxmixer.tripod.com>
132. K. Belina, P. Juhász, D. Csongor, N.R. Schott: ANTEC, Dallas, Technical Papers XLVII, 2240, 2001.
133. J. M. McKelvey: Polimerek feldolgozása, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1966.
134. R. K. Connelly, J. L. Kokini: J. of Food Eng. 79: 956-969, 2007.
135. Mészáros L.: Polimer mátrixú nanokompozitok fejlesztése, PhD értekezés, 2010.
136. F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, K. Schute: Comp. Sci. and Techn. 65: 2300-2313, 2005.
137. N. R. Schott, K. Belina, D. Csongor: ANTEC 2006 Conference Proceedings, 2, 928-931, 2006.
138. L. A. Utracki: Polymer blends handbook, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 2002.
139. M. Rzavi-Nouri, M. Ghorbanzadeh-Ahangari, A. Fereidoon, M. Jahanshahi: Polym. Testing: 28, 46-52, 2009.
140. A. Bhattacharyya, T. V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L. M. Ericson, R. H. Hauge, R. E. Smalley: Polym. 44: 2373-2377, 2003.
141. J. Varga: Mater. Sci. 27: 2557, 1992.
142. J. Varga, F. Schulek-Tóth: Therm. Anal. 47: 941-955, 1996.
143. B. Bodzay, B.B. Marosfoi, T. Igricz, K. Bocz, G. Marosi: Analytical and Applied Pyrolysis, 85: 313-320, 2009.
144. B. B. Marosfői, A. Szabó, Gy. Marosi, D. Tabuani, G. Camino, S. Pagliari: Thermal Analysis and Calorimetry 86: 3, Akadémiai Kiadó, Budapest, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2006.
145. Nello Pasquini (Ed.): Polypropylene handbook, Carl Hanser Verlag, Munich 2005.
146. Juhász P.: Crystallisation kinetics and morphology of propylene/ $\alpha$ -olefin random copolymers, PhD dolgozat, 2002.
147. Macskási L., Lehoczki L., Sztaniszláv D., Pauer M., Konczos G., Lovas A., Van De Leur R.: Műanyag és Gumi 32: 277-284, 1995.

## 10. A dolgozatban szereplő saját publikációk

- S1. Ádámné Major Andrea, dr. Belina Károly, Nick R. Schott: The infinitely variable dynamic shear mixer, IDMX, PPS Pretoria, Konferencia kiadvány CD, 2006.
- S2. Ádámné Major Andrea, dr. Belina Károly: Dinamikus keverő (IDMX) teljesítményének tanulmányozása, Kecskemét, AGTEDU Konferencia, Konferencia kiadvány CD, 135-140, 2006.
- S3. Ádámné Major Andrea, dr. Belina Károly: Polimer keverékek készítésének új módszere, FMTÜ Konferencia, Kolozsvár, Konferencia kiadvány, 1-4, 2007.
- S4. Ádámné Major Andrea, dr. Belina Károly: Dinamikus keverő bemutatása és alkalmazása, Műanyag- és gumiipari évkönyv, 54-56, 2007.
- S5. Ádámné Major Andrea, dr. Belina Károly: Szén nanocsöves polimer keverékek vizsgálata, Tavaszi Szél Konferencia, Konferencia kiadvány, 29-34, 2007.
- S6. Ádámné Major Andrea, dr. Belina Károly: Investigation of PP and PC carbon nanotube composites, 6th International Conference of PhD Students, Miskolc, Konferencia kiadvány, 1-6, 2007.
- S7. Ádámné Major Andrea, dr. Belina Károly: Szén nanocsöves polimer kompozitok tulajdonságainak tanulmányozása, AGTEDU Konferencia, Konferencia kiadvány, 207-212, 2007.
- S8. A. M. Ádámné, A. Szűcs, M. Pósa, K. Belina: Multiwall carbon nanotube composites of polypropylenes and PC/ABS blends, PPS-24, Salerno (Olaszország), Konferencia kiadvány CD, 2008.
- S9. A. M. Ádámné, K. Belina: Preparation and investigation of multiwall carbon nanotube – polymer composite, ESAFORM Konferencia, Twente (Hollandia), Konferencia kiadvány pendrive, 2009.
- S10. Z. C. Johanyák, A.M. Ádámné: Fuzzy Modeling of the Relation between Components of Thermoplastic Composites and their Mechanical Properties, 5th International Symposium on Applied Computational Intelligence and Informatics, Timisoara (Románia), Konferencia kiadvány, 481-486, 2009.
- S11. Ádámné Major Andrea, dr. Belina Károly: Szén nanocső tartalmú polimer kompozitok vizsgálata, GAMF Közleményei, XXIII. évfolyam, 21-30, 2009.
- S12. dr. Belina Károly, Ádámné Major Andrea: Polimer-szén nanocső kompozitok tanulmányozása, Műszaki Szemle Technical Review 38, 49-52, 2007.

- S13. Ádámné Major Andrea, dr. Belina Károly: Szén nanocsöves polimer kompozitok tulajdonságainak tanulmányozása, Műanyag- és gumiipari évkönyv, 70-72, 2008.
- S14. A. M. Ádámné, K. Belina: Effect of multiwall nanotube on the properties of polypropylenes, International Journal of Material Forming (Springer Paris), DOI 10.1007/s12289-008-0325-4, 2008.
- S15. Ádámné Major Andrea, dr. Belina Károly: Properties of carbon nanotube - polymer composites, Materials Science Forum Vol. 589., 117-122., 2008.
- S16. dr. Belina Károly, Ádámné Major Andrea: Többfalú szén nanocső tartalmú kompozitok vizsgálata, Műanyag és Gumi 46./6, 231-233, 2009.
- S17. Z. C. Johanyák, A. M. Ádámné: Mechanical Properties Prediction of Thermoplastic Composites using Fuzzy Models, Scientific Bulletin of "Politehnica", Timisoara (Románia), , ISSN 1224-600X, Vol: 54(68) No: 4, 185-190, 2009.
- S18. A. M. Ádámné, K. Belina: Preparation and investigation of multiwall carbon nanotube-polymer composites, International Journal of Material Forming, Vol.2 Suppl. 1, DOI 10.1007/s12289-009-0477-x, 865-868, 2009.
- S19. Ádámné Major Andrea, dr. Belina Károly: PC/ABS MWCNT kompozitok tulajdonságainak tanulmányozása az összetétel függvényében, Műanyag- és Gumiipari Évkönyv VIII., 13-16, 2010.
- S20. Ádámné Major Andrea, dr. Belina Károly: Polipropilén nanokompozitok izoterm kristályosodásának tanulmányozása, AGTEDU Konferencia, Kecskemét, Konferencia kiadvány CD, 2009.
- S21. Z. C. Johanyák and A. Ádám-Major: Yield Strength Prediction for Thermoplastic Composites based on a Sparse Fuzzy Model, Proceedings of the 11th IEEE CINTI, Budapest, ISBN 978-1-4244-9278-7, IEEE Catalog Number CFP1024M-PRT, 151-156, 2010.
- S22. Andrea Major Adamne, Karoly Belina: Crystallization and Melting Properties of Polypropylenes Containing Multiwall Carbon Nanotube, American Institute of Physics 1353, ISBN: 978-0-7354-0911-8, 773-778, 2011.