



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR
POLIMERTECHNIKA TANSZÉK

HIBRIDTÖLTÉSŰ VEZETŐKÉPES MŰANYAGOK FEJLESZTÉSE
TDK MUNKA

KIRÁLY ANETT

KONZULENS:
DR. RONKAY FERENC

2011

TARTALOMJEGYZÉK

A DOLGOZATBAN SZEREPLŐ JELÖLÉSEK ÉS RÖVIDÍTÉSEK.....	4
1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS.....	6
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	7
2.1. VEZETŐKÉPES MŰANYAGOK ANYAGFEJLESZTÉSI IRÁNYAI	7
2.2. ÜZEMANYAGCELLÁK.....	20
2.2.1. Üzemanyagcellák működése.....	20
2.2.2. Bipoláris lemezek	21
3. KÍSÉRLETI RÉSZ.....	24
3.1. FELHASZNÁLT BERENDEZÉSEK ÉS ANYAGOK	24
3.1.1. Felhasznált berendezések.....	24
3.1.2. Felhasznált anyagok.....	29
3.1.3. Anyagösszetételek.....	30
3.2. KÉTFÉLE TÖLTŐANYAGOT TARTALMAZÓ HIBRID POLIMEREK VIZSGÁLATA	31
3.2.1. Folyóképesség vizsgálat	32
3.2.2. Optikai mikroszkópos vizsgálat.....	33
3.2.3. Vezetőképesség vizsgálatok	35
3.2.4. Hajlító vizsgálat	37
3.2.5. Charpy-féle ütve hajlító vizsgálat.....	39
3.3. HÁROMFÉLEFÉLE TÖLTŐANYAGOT TARTALMAZÓ HIBRID POLIMEREK VIZSGÁLATA.....	39
3.3.1. Optikai mikroszkópos vizsgálat.....	40
3.3.2. Vezetőképesség mérés.....	42
3.3.3. Hajlító vizsgálat	44
3.3.4. Charpy-féle ütve hajlító vizsgálat.....	46
3.4. A FEJLESZTÉS IPARI EREDMÉNYEI.....	47
4. ÖSSZEFOGLALÁS	48
5. SUMMARY	49
6. IRODALOMJEGYZÉK	51
7. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	54
8. MELLÉKLET.....	55

A DOLGOZATBAN SZEREPLŐ JELÖLÉSEK ÉS RÖVIDÍTÉSEK

a	[mm]	a minta hosszúsága
b	[mm]	a minta szélessége
E_k	[GPa]	a kompozit merevsége
E_{CB}	[GPa]	a csak kormot tartalmazó anyag merevsége
E_{CNT}	[GPa]	a csak szén nanocsövet tartalmazó anyag merevsége
F	[-]	a töltőanyagra jellemző konstans
G_0	[S/cm]	a perkolációs küszöbnél mért fajlagos vezetőképesség érték
G	[S/cm]	a kompozit fajlagos vezetőképessége
$G_{átvez}$	[S/cm]	fajlagos átvezető képesség
G_C	[S/cm]	a kompozit fajlagos vezetőképessége a mérések során
G_{C1}	[S/cm]	perkolációs küszöbnél vett fajlagos vezetőképesség
G_{C2}	[S/cm]	kenési szakasz végénél vett fajlagos vezetőképesség
G_{CB}	[S/cm]	csak kormot tartalmazó anyag fajlagos vezetőképessége
G_{CNT}	[S/cm]	csak szén nanocsövet tartalmazó anyag fajlagos vezetőképessége
G_M	[S/cm]	maximális fajlagos vezetőképesség az elméleti 100%-os töltöttségnél
G_p	[S/cm]	az anyag fajlagos vezetőképessége
I	[A]	áramerősség
$m\%$	[%]	tömegszázalék
M	[V%]	elméleti 100%-os töltöttség
U	[V]	feszültség
s	[mm]	a lemez vastagsága
t_{eff}	[-]	a vezetőképesség emelkedését meghatározó kitevő
$V\%$	[%]	térfogatszázalék
V_{CNT}	[%]	szén nanocső aránya a korom-nanocső keveréken belül
V_f	[%]	a töltőanyag részaránya
V_f^*	[%]	a kritikus töltőanyag térfogatarány a perkolációs küszöbnél

γ_{LV}	[N/m]	az ömledék felületi feszültsége
γ_{SL}	[N/m]	a szilárd anyag felületi feszültsége
γ_{SV}	[N/m]	a szilárd anyag és az ömledék határfelületén fellépő felületi feszültség
θ	[°]	az ömledék és a szilárd anyag határfelületén fellépő nedvesítési szög
ρ	[Ωcm]	fajlagos ellenállás
$\sigma_{\max}$	[S/cm]	a kompozit maximális vezetőképessége
φ_{C1}	[V%]	perkolációs küszöbnél vett töltőanyag térfogat arány
φ_{C2}	[V%]	kenési szakasz végénél vett töltőanyag térfogat arány

CB	korom (carbon black)
CNT	szén nanocső (carbon nanotube)
G	grafit
HNL	hőre nem lágyuló
IPCC	Éghajlat-változási Kormányközi Testület (Intergovernmental Panel on Climate Change)
LCP	folyadékkristályos polimer (liquid crystal polymer)
MVR	melt volume flow rate
MWCNT	többfalú szén nanocső (multi-walled carbon nanotube)
PAN	poliakrilonitril
PANi	polianilin
PET	polietilén-tereftalát
PP	polipropilén
PPS	polifenilén-szulfid
PS	polisztirol
PVDF	polivinilidén-fluorid
SSSP	szilárd állapotban történő porlasztás nyírással (solid-state shear pulverization)

1. Bevezetés és célkitűzés

Napjainkban egyre fontosabb szerep jut a környezetvédelemnek, mind a globális felmelegedés elleni küzdelem, mind a fenntartható fejlődés kapcsán. A kutatók részéről vita övezi az éghajlati változások kérdését, nem bizonyított ugyanis, hogy a jelenség mennyiben természetes és mennyiben az ember által okozott folyamatok eredménye. Bármilyen álláspont lesz is elfogadott a jövőben, jelen állás szerint az Éghajlat-változási Kormányközi Testület (IPCC) főként az ipari forradalom hatásaként megélénkült nehézipar által kibocsátott üvegházhatású gázokat teszi felelőssé a klímaváltozásban.

A környezetvédelem fontosságát szem előtt tartva megnőtt az igény a „zöld energiára”. Egyre szélesebb körben terjed a bioetanol üzemanyagként történő használata, illetve anyagi szempontokat is figyelembe véve a különböző megújuló energiaforrások felhasználása például áramfejlesztésre, fűtésre és melegvíz készítésre. Új irányzat a „zöld energiafelhasználás” területén az energia- vagy üzemanyagcellák fejlesztése. A cellák közvetlenül elektromosságot állítanak elő víz melléktermék képződése és hőfejlődés mellett. A berendezés „szíve” az úgynevezett bipoláris lemez. Ez határozza meg a cella élettartamát, és mivel igen erős korróziós hatásoknak van kitéve, a gyártókat a polimer alapanyagok használatára ösztönzi.

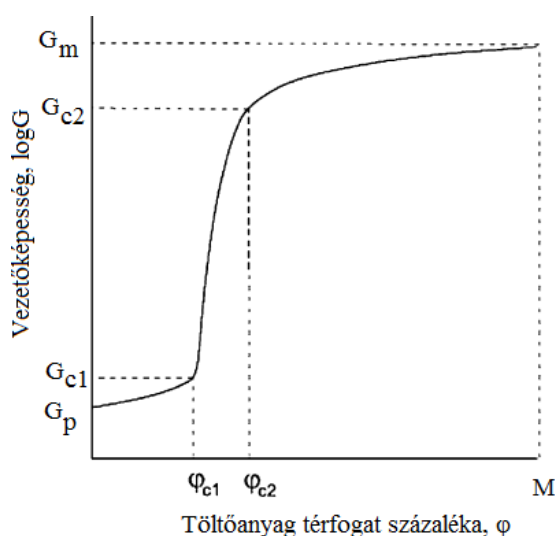
Munkámban célul tűztem ki olyan hibrid vezetőképes polimer anyagok fejlesztését, amelyek különböző arányban tartalmaznak grafitot, kormot és/vagy szén nanocsövet. A különböző töltőanyagok között fellépő hibridhatás következtében ezek a polimerek képesek lehetnek például energiacellák bipoláris lemezeinek feladatát ellátni. Céloom a töltőanyagok között létrejövő hibridhatás tanulmányozása vezetőképes mérés, mechanikai és optikai mikroszkópos vizsgálatok eredményeinek alapján.

2. Irodalmi áttekintés

Ez a fejezet áttekintést ad a vezetőképes polimerek fejlesztésének irányairól és a mások által elért eredményekről. A vezetőképes polimerek potenciális alkalmazási területe az üzemanyagcellák bipoláris lemezeként történő felhasználás, így tájékozódni kell az energiaselekták fajtáiról és működéséről. Különösen fontos tisztázni a bipoláris lemezek feladatát az energiatermelő folyamatban, illetve a feladatukból és az őket körülvevő közeg jellemzőiből adódó követelményeket.

2.1. Vezetőképes műanyagok anyagfejlesztési irányai

Az anyagfejlesztés fő iránya a vezetőképes műanyagok előállítása, amelyek egyik nagy előnye, hogy sűrűségük kisebb, mint a fémeké és erősen korrodáló közegben is képesek ellátni feladataikat. A legnagyobb kihívás az anyagfejlesztésben az, hogy minél kevesebb és olcsóbb töltőanyag adagolásával elérjük a megfelelő vezetőképességet. A polimer vezetőképessége akkor nő meg jelentősen, amikor az adagolt töltőanyag vezetőhálózatot képez a mátrixban, ezt a folyamatot perkolációnak nevezzük, és a perkolációs elmélettel lehet magyarázni. A folyamatot a 1. ábra mutatja; a perkolációs küszöb alatt az anyag szigetelőként viselkedik (ϕ_{C1}/G_{C1}), majd a kritikus pontot átlépve végtelen vezető hálózat alakul ki a mátrixban, így az anyag vezetővé válik. A vezetőképesség maximális értéke (G_M) az elméleti száz százalékos töltöttségnél alakul ki (M), a perkolációs küszöb és a maximális érték között a vezetőképesség nő, legnagyobb mértékben a $\phi_{C1} < \phi < \phi_{C2}$ szakaszban [1-3].



1. ábra Az anyag vezetőképessége a töltőanyag térfogatarányának függvényében [1]

Alapvetően kétféle perkolációt különböztethetünk meg: a statisztikai és a kinetikus perkolációt. Az első esetben a töltőanyag szemcsék véletlenszerűen oszlanak el a mátrixban és így képeznek vezetőhálózatot, míg a második esetben a szemcsék nem véletlenszerűen oszlanak el, hanem egymás közelében terülnek szét, így a vezető hálózat sokkal kisebb koncentrációnál is kialakulhat [1].

A cél, hogy minél nagyobb kiterjedésű, összefüggő vezetőhálózat alakuljon ki a kompozitban, amely minden anyagösszetételnél más és más. A kompozit vezetőképessége és a töltőanyag részaránya közti összefüggés a következőképpen írható le:

$$G = G_0 + (G_{\max} - G_0) \cdot \left(\frac{V_f - V_f^*}{F - V_f^*} \right)^{t_{eff}}, \quad (1)$$

ahol:

- G a kompozit vezetőképessége,
- G_0 a perkolációs küszöbnél mért vezetőképesség érték,
- G_m a kompozit maximális vezetőképessége,
- V_f a töltőanyag részaránya,
- V_f^* a kritikus töltőanyag térfogatarány a perkolációs küszöbnél,
- F a töltőanyagra jellemző konstans,
- t_{eff} a vezetőképesség emelkedését meghatározó kitevő (a kitevő figyelembe veszi a töltőanyag/mátrix kölcsönhatást, a töltőanyag részecskék geometriai tulajdonságait, a viszkozitást és a mátrixanyag felületi feszültségét) [4].

Általánosságban elmondható, hogy minél kisebb az anyag szemcsemérete, annál nagyobb a szilárdsága, mivel kevesebb benne a hibahely, léteznek például olyan anyagok, amelyek szemcsemérete kisebb, mint a kritikus repedéshossz, ezek képesek megközelíteni az elméletileg elérhető szilárdságot. Így a nanorészecskékkel erősített kompozitok részecske/mátrix adhéziója és együttléteződése is sokkal magasabb szintű, köszönhetően a részecskék nagy fajlagos felületének [5, 6].

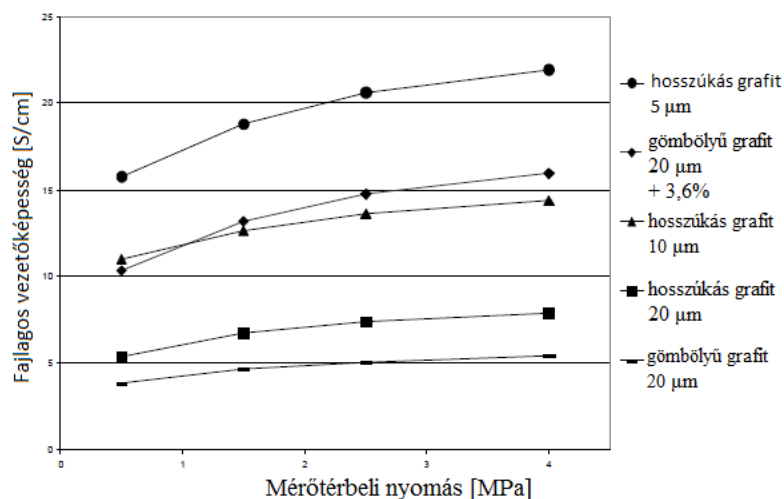
Az elektromosan vezető töltő- és erősítőanyagok mátrixaként a hőre lágyuló polimerek közül leggyakrabban PVDF-et (polivinilidén-fluorid), PP-t (polipropilén), PET-et (polietilén-tereftalát), PPS-t (polifenilén-szulfid) és LCP-t (folyadékkristályos polimer) használnak, míg hőre nem lágyuló mátrixanyagok lehetnek fenolgyanták, epoxi- és vinil-észter gyanták. Minél kisebb a töltőanyag és a mátrix közötti felületi feszültségbeli különbség, annál jobban

nedvesíti a polimer a töltőanyagot, így több töltőanyagra van szükség ahhoz, hogy a vezető hálózat kialakuljon. Az említett hatást megelőzendő, fontos, hogy a kompozitok mátrixanyagaként a töltőanyagénál nagyobb felületi feszültségű polimert használjunk [1, 7].

Grafít adalékolás hatásai

A vezetőképesség emeléséhez elsősorban természetes és mesterséges grafitot, kormot, szénszálat és szén nanocsöveket használnak. A legelterjedtebb töltőanyag a grafit, mivel a legnagyobb vezetőképességgel rendelkezik, azonban gyenge adhéziót alakít ki a legtöbb mátrixszal és a keménysége is kicsi. A grafit vezetőképessége több jellemző függvénye; függ az anyag kristályosságától, fajlagos felületétől, szemcseméretétől és a szemcsék alakjától, illetve attól is, hogy mesterséges vagy természetes eredetű-e. A természetes grafit vezetőképessége nagyobb lehet a szintetikus változaténál, mivel a kristályossági foka általában nagyobb a származási helyétől függően [3, 8, 9].

A különböző szemcseméretű grafitok bekeverésénél S. Chunhui és társai [10], illetve P. H. Maheshwari és társai [11] arra jutottak, hogy a nagyobb szemcseméretű grafit használata nagyobb vezetőképességet eredményezett, mivel a nagyobb szemcsék között kisebb az érintkezési felület, minek következtében az ellenállás is kisebb lesz, míg a rugalmassági modulus esetén az összefüggés pont fordított; a mátrix a kisebb szemcsékkel nagyobb felületen érintkezik, így növeli a kompozit merevségét. A szemcsék alakjának hatására vonatkozó kísérletek eredményeképpen a lemezes grafit használatával nagyobb vezetőképességet lehetett elérni, mint a gömbszerű szemcséket tartalmazó termék esetében (2. ábra), azonban a gömbszerű anyaggal nagyobb töltöttségi fokot és jobb feldolgozhatóságot lehet produkálni, mivel a fajlagos felülete kisebb, mint a lemezes anyagé. A fenti méréseket zárt mérőtérben, 0,5, 1,5, 2,5 és 4 MPa nyomás mellett végezték, hogy szimulálják az üzemanyagcella belsejében uralkodó körülményeket; a nyomás emelése a vezetőképesség növekedését okozta. A feldolgozhatóságra szintén jelentős hatással van a grafit százalékos aránya a kompozitban; minél kisebb a mátrixanyag aránya, annál kevésbé képes nedvesíteni a töltőanyagot és összefogni a kompozitot, ami a vezetőképesség csökkenéséhez és az anyag széteséséhez vezet. A mátrix telítése grafit használata esetén körülbelül 60-85 V%-nál következik be szemcsemérettől függően [3, 8].



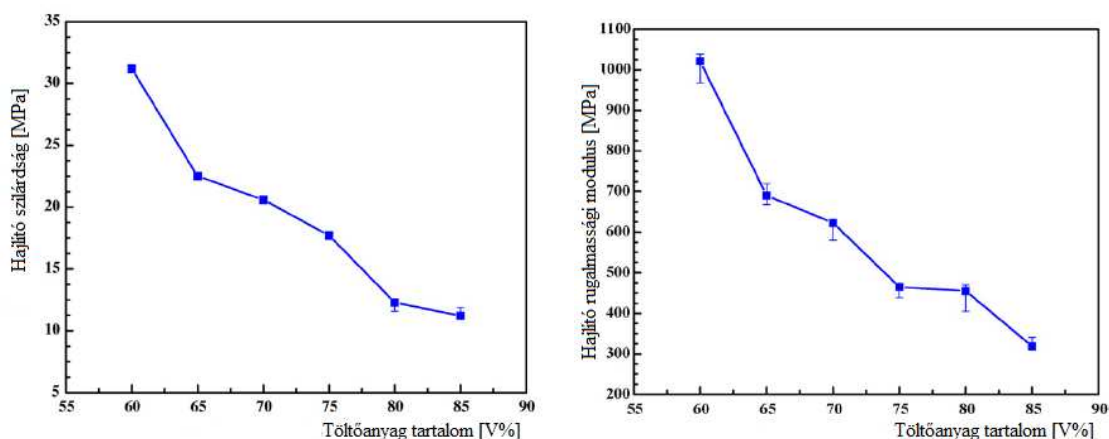
2. ábra Különböző szemcseformájú és méretű grafitral töltött kompozitok fajlagos vezetőképessége a mérőterbeli nyomás függvényében [8]

Különböző méretű grafit szemcséket tartalmazó porkeverék esetén a legnagyobb vezetőképesség eléréséhez az optimális szemcseméret arány tapasztalatok szerint 1:6,5. A kisebb szemcseméretű grafit hozzáadásával a szomszédos részecskék közötti érintkező felület jelentősen megnő, így a vezető hálózat hossza is nő. Ha azonban a kisebb szemcsék arányát túlságosan nagyra választjuk, a nagyobb szemcsék által alkotott hálózat megszakad, a kompozitban található pórusok száma megnövekszik, a vezetőképesség pedig visszaesik [1].

Tehát grafit töltés esetén a következő „tervezési” szempontokat kell figyelembe venni:

- minél nagyobb vezetőképességű grafitot kell választani,
- minél nagyobb a töltőanyag aránya, annál nagyobb a vezetőképesség,
- kis tartományban mozgó méreteloszlású szemcsék esetén minél nagyobb szemcseméretet kell választani [1].

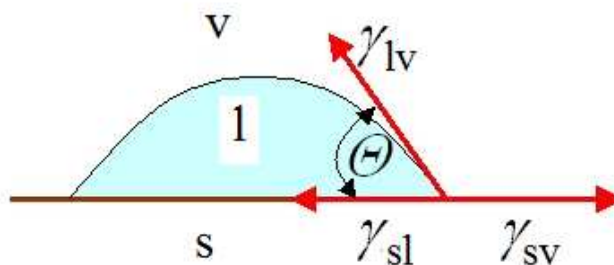
A grafit hatását a mechanikai tulajdonságokra például grafit/epoxi kompozitok esetén vizsgálták. A tapasztalat azt mutatta, hogy a grafit szemcsék méretük és alakjuk miatt képtelenek erősítőanyagként funkcionálni a mátrixban, csak az elektromos vezetőképességet emelik, így a kompozit hajlító szilárdsága és hajlító rugalmassági modulusa jelentősen csökken a grafit tartalom növekedésével (3. ábra) [12].



3. ábra Grafit/epoxi kompozitok hajlító szilárdságának és hajlító rugalmassági modulusának változása a töltőanyag tartalom függvényében [12]

Korom adalékolás hatásai

A korom mátrixanyagban történő elosztatását nagymértékben befolyásolja a két anyag közti felületi feszültségbeli különbség. A korom általában a kisebb felületi feszültségű fázisban oszlik szét, a jelenséget a Young-egyenlettel (2) lehet magyarázni: az ömledék mindaddig képes elterülni a felületen, amíg az erőegyensúly beáll (4. ábra).



4. ábra Részleges nedvesítés [13]

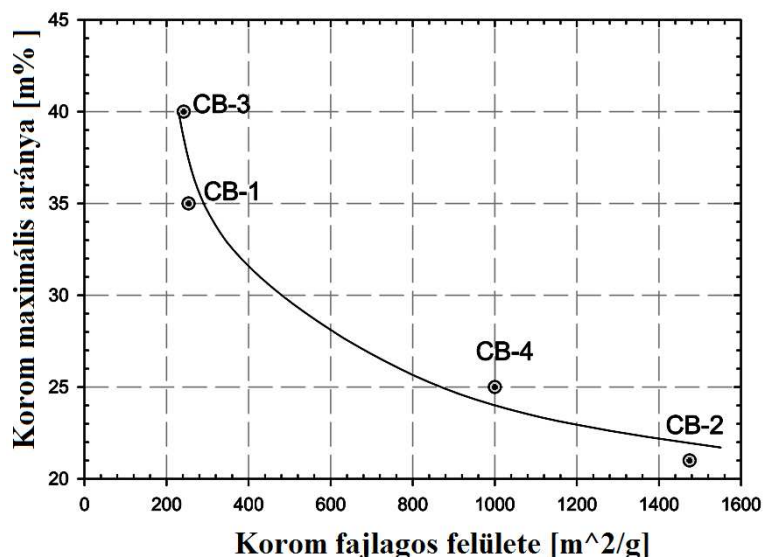
$$0 = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cdot \cos \theta, \quad (2)$$

ahol

- γ_{LV} az ömledék felületi feszültsége,
- θ az ömledék és a szilárd anyag határfelületén fellépő nedvesítési szög,
- γ_{SV} a szilárd anyag és az ömledék határfelületén fellépő felületi feszültség,
- γ_{SL} a szilárd anyag felületi feszültsége [14].

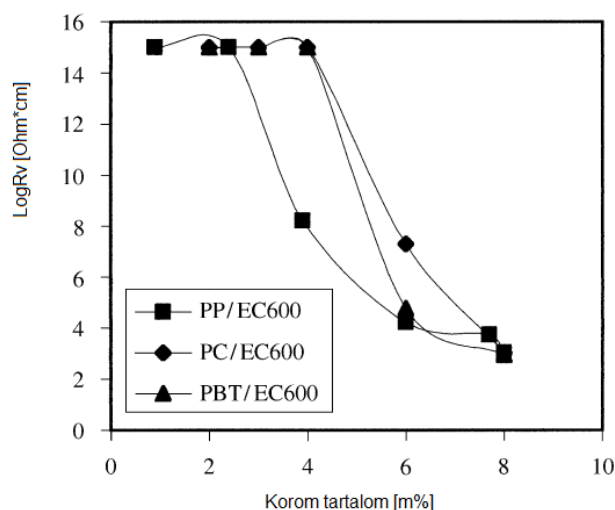
Az is igaz azonban, hogy ha az egyik fázis kisebb viszkozitású, felületi feszültségre való tekintet nélkül a korom ebbe a fázisba fog vándorolni, hogy minimalizálja a disszipatív energiát [15].

A korom nagyobb fajlagos felülete miatt kisebb arányban adagolható a mátrixanyaghoz, hiszen kisebb koncentráció esetén is fellép a grafit esetében említett vezetőképesség és nedvesítés csökkenés. A telítési koromtartalom nagyon eltérő lehet attól függően, hogy mekkora fajlagos felületű anyagot használunk. F. Mighri és társainak kísérletei [16] alapján az egyre nagyobb fajlagos felületű kormok egyre kisebb tömegszázalékban keverhetők a mátrixhoz, mivel az egyre kevésbé képes nedvesíteni a töltőanyagot (5. ábra) [17, 1].



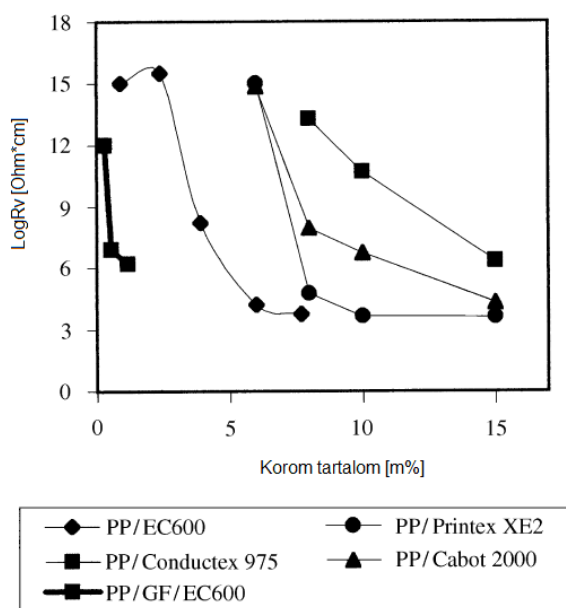
5. ábra Korom maximális aránya a fajlagos felület függvényében [16]

A korom „teljesítményére” legnagyobb hatással a szemcseméret és a fajlagos felület van. Ugyanazon korom (EC600) különböző mátrixok (PP - polipropilén, PC – polikarbonát, PBT – polibutilén-tereftalát) használata esetén a fajlagos ellenállás logaritmikus görbéi jellegre megegyeznek (6. ábra), a görbék közti eltolódást a mátrixok és a korom közti felületi feszültségbeli különbség magyarázza; a nagyobb különbségek esetén a perkoláció alacsonyabb töltőanyag tartalom esetén is fellép.



6. ábra Fajlagos ellenállás különböző koromtartalmú mátrixok esetén logaritmikus skálán [18]

PP mátrix használata esetén a különböző gyártmányú kormok változó mértékben csökkentik a polimer ellenállását. Általában elmondható, hogy a nagyobb fajlagos felületű kormok, mint például az EC600 ($1400 \text{ m}^2/\text{g}$) vagy a Printex XE2 ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$), kisebb tömegszázalékú adagolása is elegendő a perkolációs küszöb eléréséhez (7. ábra) [18].

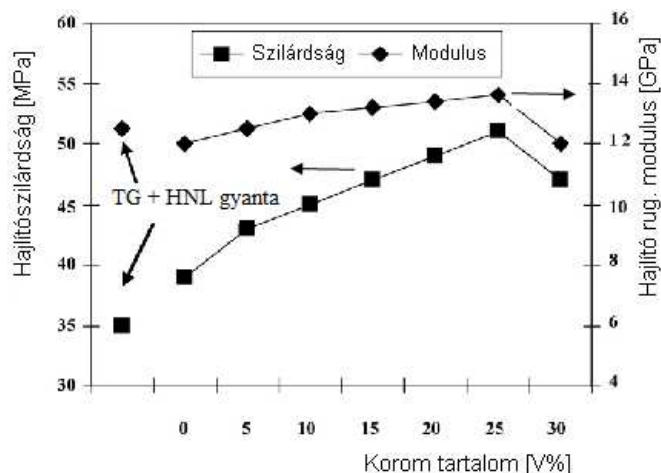


7. ábra Különböző kormokkal töltött PP fajlagos ellenállása logaritmikus skálán [18]

A Balberg-modell [19] szerint a különböző fajtájú kormok között találhatunk gömb és hosszúkás alakú, illetve kevésbé és nagymértékben strukturált felületű szemcséket tartalmazó termékeket. Minél inkább gömb alakú a szemcse, annál kevésbé strukturált, ám minél inkább strukturált a felület (tehát minél nagyobb a fajlagos felület), a perkolációs küszöb értéke annál

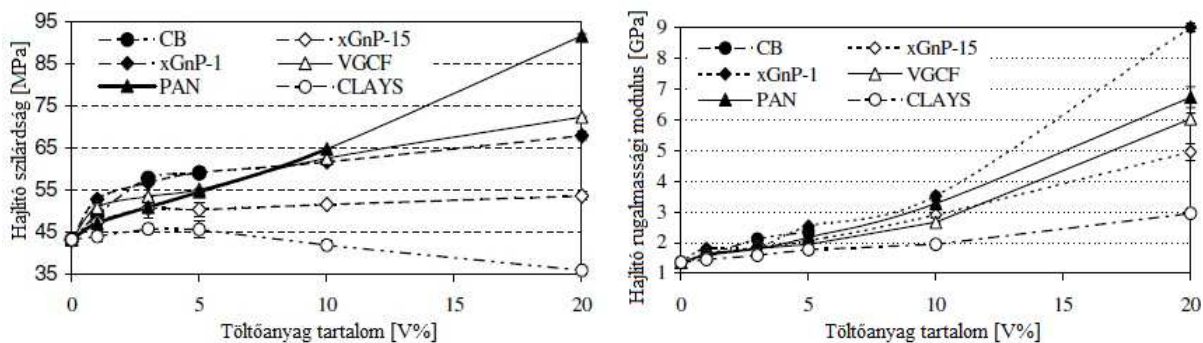
kisebbsé lesz, mert a szomszédos részecskék között alagúthatás alakul ki, ami a strukturáltabb felületű szemcsék között intenzívebb [1].

A korom töltőanyagként való használata hőre nem lágyuló (HNL) mátrixokban azonban nemcsak az elektromos ellenállást csökkenti, hanem a mechanikai tulajdonságokat is javítja: növeli a kompozit Shore-keménységét és hajlítószilárdságát, valamint a hajlító rugalmassági modulust (8. ábra) [9].



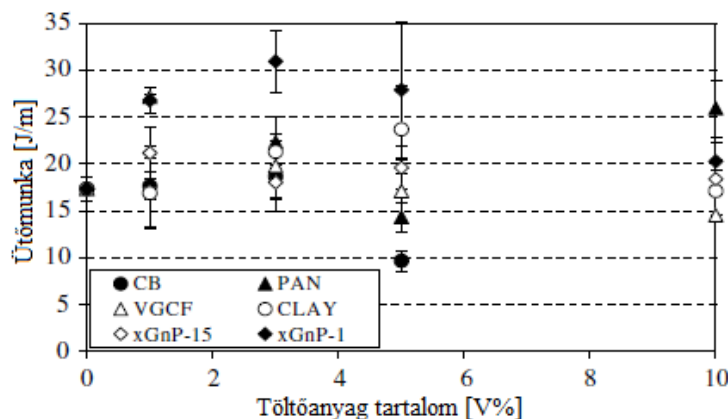
8. ábra Koromtartalom hatása a mechanikai tulajdonságokra [9]

Amerikai kutatók többféle töltőanyagot kevertek polipropilén mátrixban, köztük a már említett Ketjenblack EC600-as kormot. Az általuk alkalmazott extrúziós feldolgozási technológiával az EC600 maximális aránya a mátrixban 5 V% volt a jelentős folyóképesség csökkenés miatt. A mechanikai vizsgálatok során azt tapasztalták, hogy a hajlító rugalmassági modulust legjobban a korom emelte és használata során a hajlító rugalmassági modulus értékek is nőttek (9. ábra) [5].



9. ábra Hajlító szilárdság és hajlító rugalmassági modulus a töltőanyag tartalom függvényében (CB: Ketjenblack EC600-as korom, xGnP-1: 1 µm átmérőjű grafit lemez, PAN: poliakrilnitril alapú szénszál, xGnP-15: 15 µm átmérőjű grafit lemez, VGCF: szénszál, CLAYS: agyag) [5]

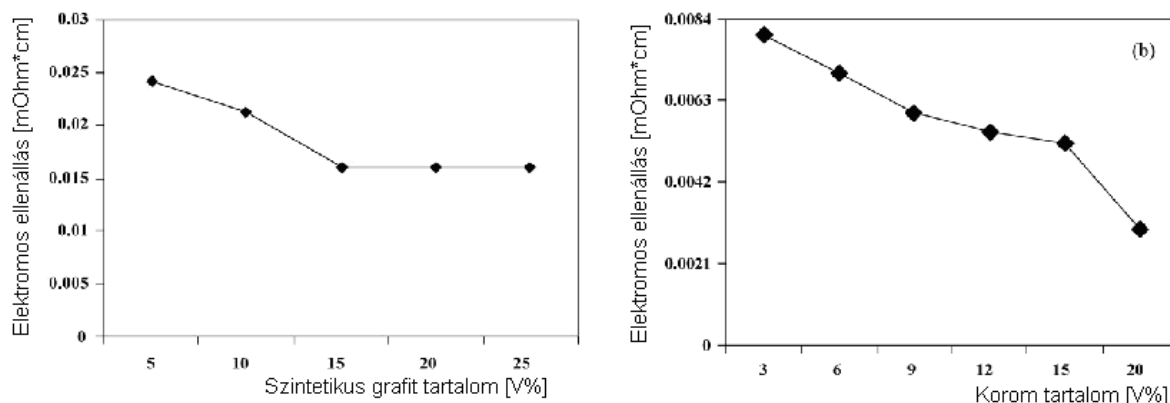
Az ütmunka értékek azonban csökkentek a koromtöltés hatására (10. ábra). A magyarázat az energiaelnyelő képesség megváltozásában keresendő: a mátrix/töltőanyag határon megnő a képlékeny alakváltozás mértéke, a töltőanyagok jelenléte pedig akadályozza a repedések elágazását, így azok üreget képeznek az anyagban [5].



10. ábra Ütmunka a töltőanyag tartalom függvényében [5]

Grafít-korom töltésű hibridek tulajdonságai

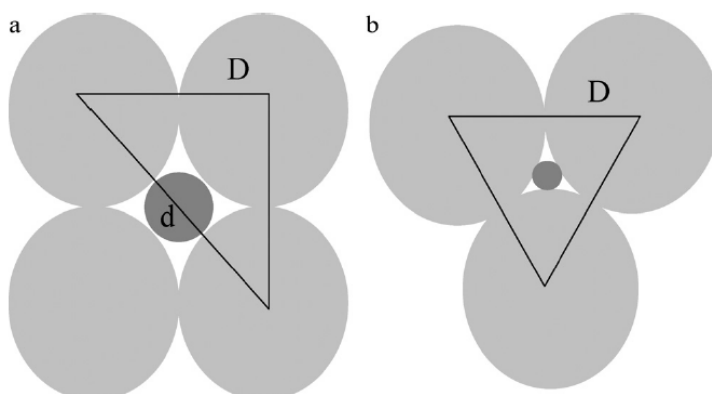
A grafit és korom egyedüli töltőanyagként való felhasználása nem elegendő a jelentős vezetőképesség növekedéshez (11. ábra).



11. ábra Szintetikus grafit és korommal töltött fenolgyanta elektromos ellenállása különböző töltőanyag tartalom mellett [9]

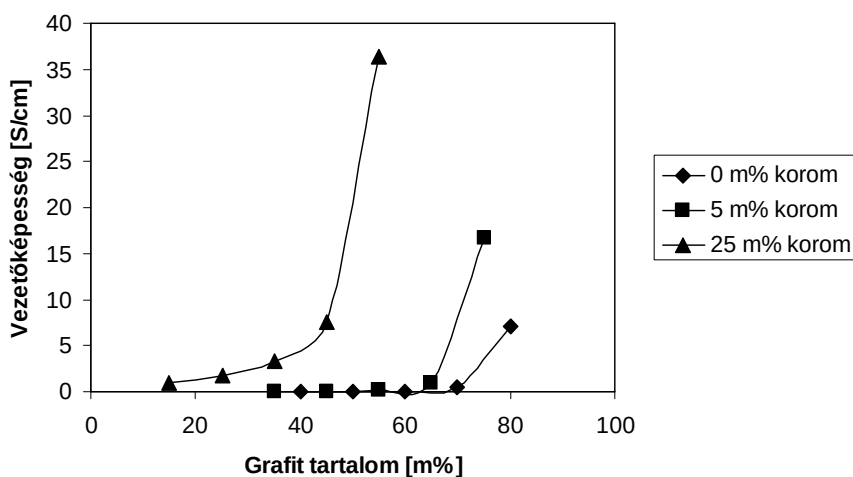
Hibrid anyagok alkalmazásával nagyobb mértékben csökkenthető a kompozitok ellenállása. A hibrid rendszerekben jelentős mennyiségű, 25-60 V% grafit található, míg koromból 3-12 V%-nyit használnak. A hibrid rendszerek előnye az, hogy a kisebb méretű koromszemcsék

képesek kitölteni a nagyobb grafitszemcsék közötti mátrix anyagban dús részeket (12. ábra), így folytonos vezetőhálózat alakul ki a kompozitban (nagyobb vezetőképesség értékek érhetők el), illetve kisebb töltöttségi arány esetén is elérhető a perkolációs küszöb [1, 11].



12. ábra Nagyobb (a) és kisebb (b) szemcsék térkitöltése [1]

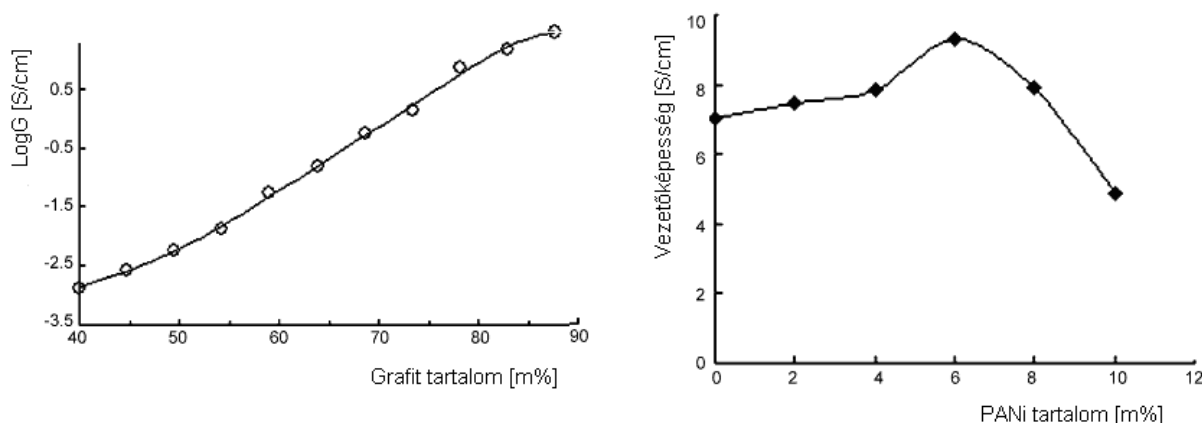
A PP gyárthatósági és költség oldalról igazán ígéretes mátrix anyag, de főlánca nem tartalmaz poláris csoportokat, így nehéz megfelelő adhéziót biztosítani a töltőanyag és a mátrix között. Korom és grafitpor PP mátrixba történő keverésére például Malajziában végeztek kísérleteket, a vezetőképességet azonban nem sikerült a megfelelő értékre növelni: 40 S/cm alatt maradt (13. ábra) [20].



13. ábra Különböző korom- és grafit tartalmú kompozitok vezetőképessége [20]

A különböző szénszármazékot töltőanyagként tartalmazó kompozitokban a mátrix és a töltőanyag kapcsolata és elegyedése a polaritástól, molekulatömegtől, hidrofóbicitástól és

többek között a reaktív csoportok jelenlététől is függ [6]. Az adhézió és a töltőanyag eloszlásának javítása érdekében lehet használni kisebb kristályossági fokú PP-t (taiwani kutatók kimutatták, hogy a kisebb kristályossági fokú mátrixanyagok jobb adhéziót képesek kialakítani a töltőanyagokkal), illetve keverhető PANi (polianilin) a mátrix anyaghoz. A PANi hidrofil, vezető, nagy felületi energiájú anyag, eredetileg fémek korrózióvédő bevonataként használták. Az elmélet szerint a PANi kitölti a PP és grafitpor közötti hézagokat a kompozitban és segít megteremteni az adhéziót a két anyag között. A polianilint ömledék vagy oldat állapotban keverik a polipropilénhez, a két módszer közül az oldatos keverés kevésbé elfogadott, hiszen a szerves oldószer használata miatt környezetvédelmi problémák léphetnek fel [20]. Az ömledékes keverés esetén pedig korlátot jelent a PANi rossz termikus stabilitása, amely – a termogravimetriai mérés szerint - már 110°C-on tömegcsökkenést eredményez, illetve 210°C felett a főlánc is degradálódik [21, 22].



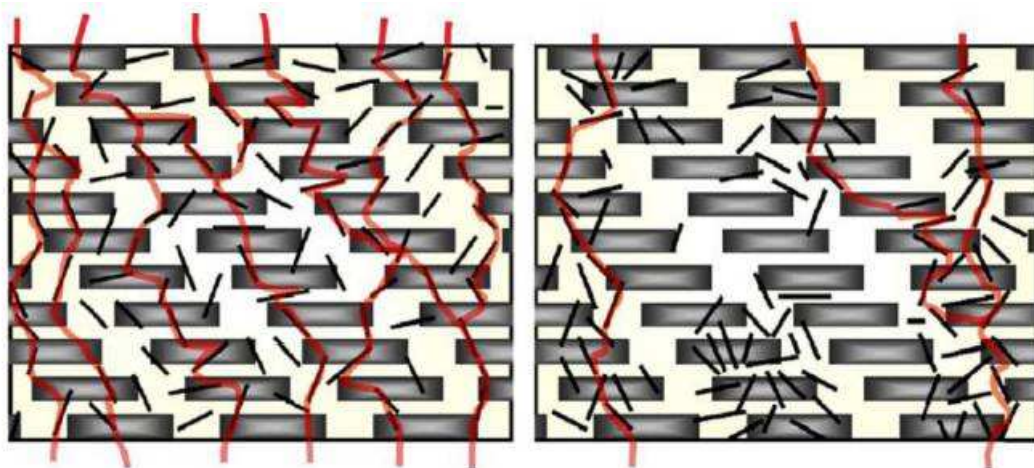
14. ábra PP mátrixú kompozit vezetőképessége különböző arányú grafit- és PANi tartalom mellett [20]

Szén nanocsövek töltőanyagként való adalékolásának hatásai

A szén nanocsövek 1991-es felfedezésük óta igen nagy figyelmet kapnak. Kiváló hő- és elektromos vezetőképességük, valamint 0,25-1,5 TPa-os Young modulusuk és 10-60 GPa-os húzószilárdságuk ígéretes erősítőanyaggá tették őket, azonban a kísérletek azt mutatták, hogy erősítés helyett sokszor inkább gyengítést sikerült elérni. A magyarázat a nanocsövek eloszlásának nehézségében rejlik [23].

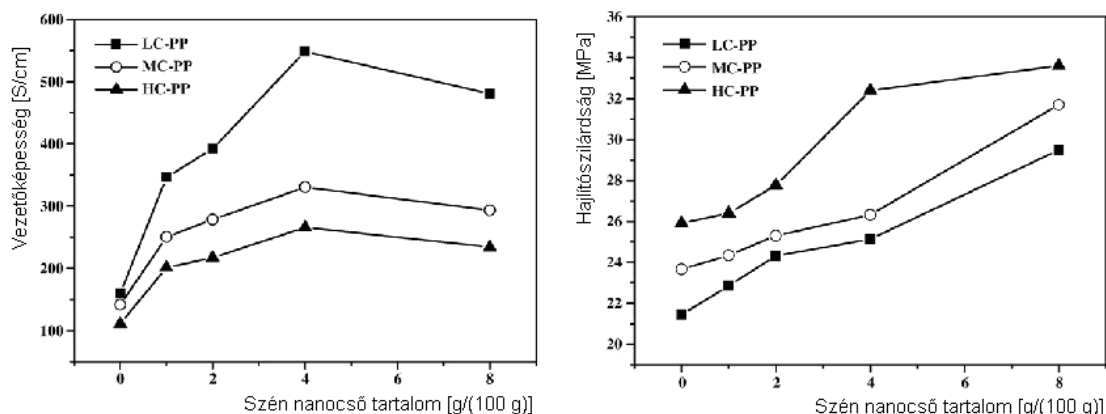
A szén nanocsövek töltőanyagként való használata esetén is hasonló problémák léptek fel, mint a PP mátrix alkalmazásánál. A nanocsövek ugyanis kötegekbe rendeződnek a mátrixban a közöttük fellépő erős van der Waals-kötések miatt, így az eloszlásuk nem lesz

homogén az anyagon belül, ráadásul a csövek sima felülete és az elégtelen felületi energia mennyiség miatt a nanocsövek és a mátrixanyag közötti adhézió erőssége sem megfelelő. Megoldást jelenthet egyrészt a csövek felületének módosítása, illetve a funkcionálizálás, ám ezen eljárások tönkréteszik a molekuláris vázat és a cső amorf szénré válik (rossz mechanikai tulajdonságok és vezetőképesség). Másrészt az ömledék-keveréses eljárás jobb tapadást és eloszlást biztosít, illetve lehetőség van ultrahangos rezgetéssel eloszlatni a nanocsöveket a keverékben. Amint a 15. ábra is mutatja, a funkcionálizált szén nanocsövek homogéne eloszlanak a mátrixban, így hosszú, megszakítatlan vezető hálózat jön létre az anyagban, míg a nem funkcionálizált nanocsövek felhasználása esetén azok a grafit részecskék határára tömörödnek, így nem teremtenek kapcsolatot a nagyobb szemcsék között [1, 21].



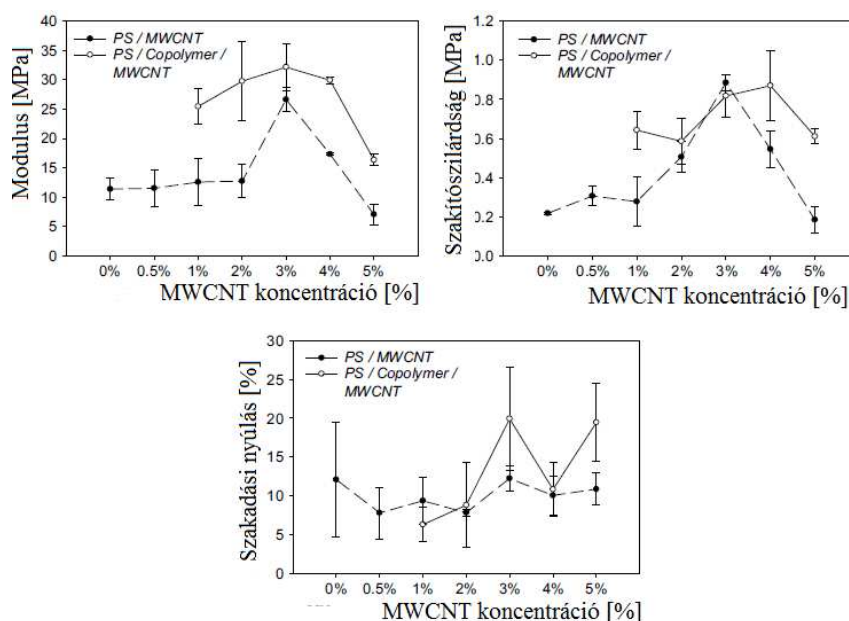
15. ábra Bal oldalt funkcionálizált szén nanocsöveket tartalmazó, míg jobb oldalt nem funkcionálizált nanocsöveket tartalmazó anyag vezető hálózata látható [1]

A 16. ábra különböző kristályosságú polipropilén mátrixú nanocsővel töltött anyagok vezetőképességét és hajlítószilárdságát mutatja. Látszik, hogy a kisebb kristályossági fokú anyag vezetőképessége nagyobb mértékben és magasabb értékre nőtt, míg a hajlítószilárdság értéke pont a nagyobb kristályossági fokú mátrix esetén volt magasabb (a töltetlen mátrix hajlítószilárdság értéke is magasabb volt). A szén nanocső adagolása minden mátrix esetén javította a hajlítószilárdság értékeit [21].



16. ábra Különböző mátrix anyagú kompozitok vezetőképessége és hajlítószilárdsága a szén nanocső tartalom függvényében (LC: low crystallinity, alacsony kristályosságú; MC: medium crystallinity, közepes kristályosságú, HC: high crystallinity, magas kristályosságú) [21]

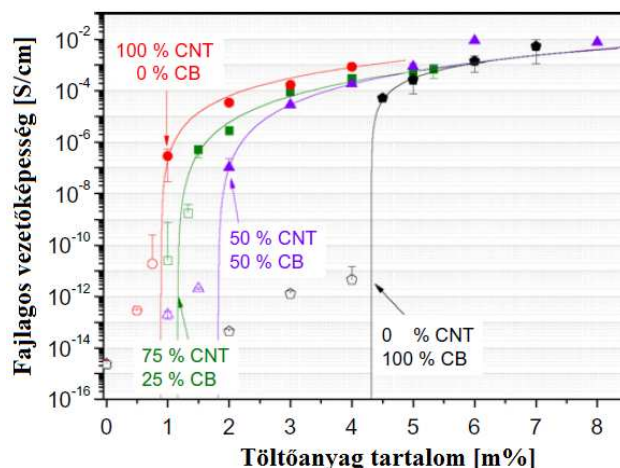
Szén nanocsővel töltött PS - polisztirol esetén a következő eredményekre jutottak: a perkolációs küszöb alatti nanocső tartalomnál (4%) a kompozitok modulusa és szakítószilárdsága nőtt, főként a kompatibilizáló kopolimert tartalmazó PS esetében. A perkolációs küszöb feletti töltöttségnél a mechanikai tulajdonságok romlanak: nagyobb nanocső tartalom esetén még a tiszta mátrix értékeinél is alacsonyabb szintre csökkennek. A kompatibilizáló kopolimert tartalmazó és a tiszta PS mátrixú kompozitok szakadási nyúlás értékeinek változása teljesen eltérő egymástól; míg a tiszta PS tartalmú anyagok szakadási nyúlása kis mértékben csökkent, addig a kopolimert tartalmazóké több, mint háromszorosára növekedett [24].



17. ábra PS/MWCNT kompozitok mechanikai tulajdonságai az MWCNT koncentráció függvényében [24]

Korommal és szén nanocsővel töltött anyagok tulajdonságai

Robert Socher és társai [25] szén nanocsővel és korommal töltött poliamid 12 mátrixú kompozitokkal kísérleteztek. A kísérletek során a két töltőanyag közötti szinergikus hatást próbálták mérni és igazolni, ehhez a töltőanyagok egymáshoz viszonyított tömegszázalékos arányát változtatták (100 m% nanocső, 50-50 m% nanocső és korom, 75 m% nanocső és 25 m% korom, illetve 100 m% korom). A vezetőképesség mérés során kiderült, hogy nem sikerült szinergikus hatást elérni a két töltőanyag között. A legalacsonyabb perkolációs küszöböt csak nanocsővel töltött, míg a legmagasabbat csak korommal töltött, a legnagyobb vezetőképességet pedig az 50-50%-os esetben érték el (18. ábra). Az eredmények valószínűleg az előbbieken említett elosztatási nehézség következményei, mivel az aggregálódott nanocsövek nem tudták megfelelően kitölteni a korom szemcsék közti üregeket.



18. ábra Különböző korom- és szén nanocső tartalommal töltött anyagok fajlagos vezetőképessége az összes töltőanyag tartalom függvényében [25]

2.2. Üzemanyagcellák

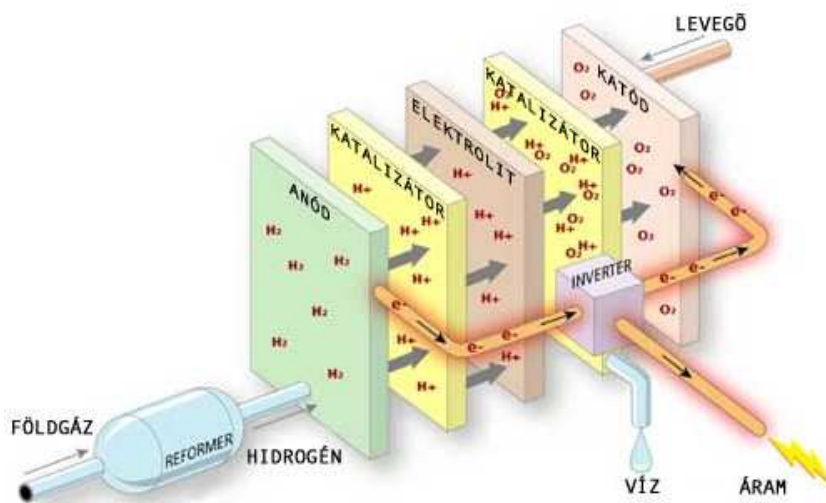
A vezetőképés polimerek egy igen ígéretes alkalmazási területe az üzemanyagcellák bipoláris lemezének anyagaként történő felhasználása.

2.2.1. Üzemanyagcellák működése

Az üzemanyagcellákkal közvetlen elektromosságot állítanak elő kémiai reakcióval, a hidrogén „tüzelőanyagként” való felhasználásával. Melléktermékként víz keletkezik és mivel a folyamat égés nélkül zajlik, a berendezés füstgázt nem bocsát ki. Sokrétű energiaforrás,

amely az iparban és a háztartásokban ugyanúgy használható lenne, mint a gépjárműiparban, mégis ez utóbbi terület jelent potenciális piacot [26].

Az üzemanyagcellák működése a következő (19. ábra):



19. ábra Az üzemanyagcella működése [26]

A cella működése a következőképpen írható le: az alapegységet alkotó két elektródán gáz halad át, az anódon hidrogén, míg a katódon oxigén, majd a hidrogén atomok a katalizátoron protonokra és elektronokra bomlanak. Innen a protonok az elektroliton keresztül a másik katalizátorra jutnak, ahol vizet alkotva egyesülnek az oxigénmolekulákkal és az elektronokkal. Az anódról érkező elektronok áramlása elektromos fogyasztók áramforrásaként (inverter közbeiktatásával akár váltóáram is létrehozható (19. ábra)) hasznosítható, illetve a folyamat során termelődő hő is felhasználható. Bővítményként alkalmazható egy reformer nevű berendezés, amellyel bármilyen szénhidrogénből az üzemanyagcella működéséhez szükséges hidrogént nyerhetünk [27].

2.2.2. Bipoláris lemezek

A bipoláris lemez (20. ábra) az üzemanyagcella egyik legfontosabb alkatrésze. Funkciói:

- kapcsolatot teremt az egyes cellák között a kívánt feszültségek elérése érdekében,
- elvezeti az elektronokat az anódtól a katódig,
- ellátja hidrogénnel az anódot és oxigénnel a katódot,
- elválasztja egymástól a hidrogént és az oxigént,

- elvezeti a membránoktól az elektromos áramot [17, 28].



20. ábra Bipoláris lemez gázvezető csatornákkal [29]

Hogy a lemezek feladataikat teljes körűen el tudják látni, kis pH értéken, magas páratartalommal és 80°C-on is meg kell felelniük bizonyos követelményeknek [30]:

- jó vezetőképesség ($> 100 \text{ S/cm}$),
- kis hidrogén áteresztés ($< 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/(\text{cm}^2\text{s})$),
- jó korrózióállóság ($< 16 \mu\text{A/cm}^2$),
- megfelelő szakítószilárdság ($> 41 \text{ MPa}$),
- megfelelő hajlítószilárdság ($> 59 \text{ MPa}$),
- jó hővezető-képesség ($> 10 \text{ W/mK}$),
- kémiai és elektrokémiai stabilitás (helyhez kötött alkalmazásokban 40000 óra, mobil alkalmazásokban 60000 óra),
- kis hőtágulás,
- jó feldolgozhatóság (alacsony anyag- és gyártási költség, gyors és folyamatos gyárthatóság) [28].

A bipoláris lemezek tradicionálisan fémből készültek, így biztosították a vezetőképességet és a megfelelő mechanikai tulajdonságokat, de a korróziós jellemzőik és az elektrokémiai stabilitásuk nem volt kielégítő. A korrózióállóság javítása érdekében a fémlemezeket bevonatokkal látták el, azonban a bevonatok elektromosan szigeteltek, a vezető tulajdonságú anyagok pedig hibásan fedték a lemezeket, ami a szerkezet meghibásodásához vezetett. A költséges és kevés sikerrel kecsegtető bevonatkészítés helyett áttértek a lemezek szinterezett grafitból való gyártására, ám az így készült alkatrészek törékenynek bizonyultak, ráadásul a gázvezető csatornák megmunkálása is bonyolult és költséges volt [28].

A bipoláris lemezek jelenleg a cella összsúlyának 80%-át teszik ki, és a költségek 60%-áért felelősek. A költségmodellek becslése szerint a kompozit bipoláris lemezek mindössze 15-29%-át tennék ki az üzemanyagcella összköltségének jelentős súlycsökkenés mellett. A súly- és költségcsökkenést kétféleképpen kívánják elérni; anyag- és gyártástechnológia fejlesztéssel [31].

3. Kísérleti rész

Kísérleteim során vezetőképes polimereket fejlesztettem: PP mátrixba kevertem grafitot, kormot, illetve szén nanocsövet a vezetőkéesség javítása érdekében, majd az összekevert anyagból lapokat préseltem, és a vizsgálatokhoz megfelelő próbatesteket munkáltam ki.

3.1. Felhasznált berendezések és anyagok

Ebben a fejezetben kerülnek bemutatásra a kísérleteim és méréseim során felhasznált fontosabb gépek és anyagok.

3.1.1. Felhasznált berendezések

Munkám során a Polimertechnika Tanszéken található berendezéseket használtam fel.

Belső keverő

A különböző anyagösszetételek keverésére a Brabender Plastograph gyúrókamrát (21. ábra) használtam, a berendezés főbb paramétereit a 1. táblázat tartalmazza.



21. ábra Brabender Plastograph gyúrókamra

1. táblázat A Brabender Plastograph gyúrókamra főbb paramétereit

Brabender Plastograph gyúrókamra paramétereit	
maximális hőmérséklet [°C]	450
űrtartalom [cm ³]	50
maximális nyomaték [Nm]	360

2. táblázat A gyúrókamra általam használt beállításai

Az általam használt beállítások	
maximális hőmérséklet [°C]	240
űrtartalom [cm ³]	50
fordulatszám [1/perc]	20

Prés

A bipoláris lemezek préseléséhez a Collin P 200E jelű prést (22. ábra) használtam, a berendezés főbb paramétereit a 3. táblázat tartalmazza.



22. ábra Collin P200E prés

3. táblázat A Collin P 200E prés főbb paramétereit [32]

Collin P 200E paramétereit	
hasznos nyomólap méret [mm]	196x196
max. nyitási úthossz [mm]	100
max. terhelés [kN]	125
max. fajlagos nyomás [bar]	310
fűtési teljesítmény (300°C-on) [kW]	2x2,5

4. táblázat A prés általam használt beállításai

A prés általam használt beállításai	
hőmérséklet PP [°C]	250
előmelegítés [perc]	5
nyomás első lépcsőben 5 percig [bar]	80
nyomás második lépcsőben 5 percig [bar]	160

Mérleg

Az különböző anyagösszetételek kiméréséhez a RADWAG WXD 200/2000 típusú mérleget (23. ábra) használtam, főbb paramétereit az 5. táblázat tartalmazza.



23. ábra RADWAG WXD 200/2000 mérleg

5. táblázat A RADWAG WXD 200/2000 főbb paramétereit [33]

RADWAG WXD 200/2000 paramétereit	
max. kapacitás [g]	2000
min. kapacitás [g]	0,02
mérési pontosság [g]	0,1
működési hőmérséklet [°C]	15 ± 30

Ütőmű

Az ütőszilárdság vizsgálatához a CEAST Resil Impactor Junior (24. ábra) használtam, főbb paramétereit a 6. táblázat tartalmazza.



24. ábra CEAST Resil Impactor Junior ütőmű

6. táblázat CEAST Resil Impactor Junior főbb paraméterei

CEAST Resil Impactor Junior paraméterei	
sebességtartomány [m/s]	2,9-3,7
kalapács [J]	2

Szakítógép

A hajlító vizsgálatokhoz a Zwick Z020 típusú univerzális szakítógépet használtam, melynek főbb paramétereit a 7. táblázat tartalmazza.



25. ábra Zwick Z020 univerzális szakítógép

7. táblázat Zwick Z020 univerzális szakítógép főbb paraméterei

Zwick Z020 paraméterei	
max. terhelőerő [kN]	20
sebességtartomány [mm/perc]	0,001-750

8. táblázat A szakítógép általam használt beállításai

A szakítógép általam használt beállításai	
alátámasztási távolság [mm]	64
hajlítási sebesség [mm/perc]	5

Kapilláris plasztométer

A folyóképeség vizsgálatokat a CEAST 7027.000 típusú, számítógép-vezérlésű kapilláris plasztométeren végeztem, a beállításokat a 9. táblázat tartalmazza.



26. ábra CEA 7027.000 típusú, számítógép-vezérlésű kapilláris viszkoziméter

9. táblázat CEA 7027.000 típusú, számítógép-vezérlésű kapilláris viszkoziméter beállításai

CEA 7027.000 típusú, számítógép-vezérlésű kapilláris viszkoziméter	
terhelő súly [kg]	21,6
hőmérséklet [°C]	230

Optikai mikroszkóp

Az optikai mikroszkópos vizsgálatokat az Anyagtudomány és Technológia Tanszék Olympus PMG3-as mikroszkópján (27. ábra) végeztem 500x-os nagyítással.



27. ábra Olympus PMG3 optikai mikroszkóp

Polírozó berendezés

A minták polírozását az Anyagtudomány és Technológia Tanszéken egy Buehler Beta iker polírozó berendezéssel (28. ábra) végeztem el hat lépcsőben.



28. ábra Buehler Beta iker polírozó berendezés

3.1.2. Felhasznált anyagok

Ebben a fejezetben a kísérletekhez felhasznált anyagok és fontosabb tulajdonságaik kerülnek bemutatásra.

Polipropilén

Az első sorozatban PP-t használtam fel a kompozit lapok mátrixaként, ami a Tiszai Vegyi Kombinát Nyrt gyártmánya volt.

10. táblázat A Tipplen H 494 A tulajdonságai [32]

Tipplen H 949 A tulajdonságai	
folyásindex (MFR, 230°C/2,16 kg) [g/10 perc]	45
hajlító rugalmassági modulus [MPa]	1900
húzó rugalmassági modulus [MPa]	1800
húzószilárdság [MPa]	37,5
folyási nyúlás [%]	9,5
Izod ütőszilárdság (bemetszett, 23°C) [kJ/m ²]	2,5

Grafitpor

A bipoláris lemez vezetőképességének emeléséhez használt grafitpor a Carbosint Kft. kristályos természetes grafitja volt, tulajdonságait a 11. táblázat tartalmazza.

11. táblázat A kristályos természetes grafit tulajdonságai

Kristályos természetes grafit tulajdonságai	
széntartalom [%]	min. 99,5
hamu tartalom [%]	max. 0,5
nedvességtartalom [%]	< 0,2
fajlagos felület [m ² /g]	6
sűrűség [g/cm ³]	2,1
szitaanalízis	
d10 [μm]	< 10
d50 [μm]	< 16-24
d90 [μm]	< 75

Korom

A korom az Akzo Nobel cég terméke volt, tulajdonságait a 12. táblázat tartalmazza.

12. táblázat A Ketjenblack EC-600 JD jelű korom tulajdonságai [37]

Ketjenblack EC-600 JD	
illóanyag tartalom [%]	max. 1
hamu tartalom [%]	max. 0,1
sűrűség [g/cm ³]	1,7
fajlagos felület [m ² /g]	1400

Szén nanocső

A szén nanocső a Bayer cég terméke volt, tulajdonságai a 13. táblázat tartalmazza.

13. táblázat A Baytube C 150 P jelű nanocső tulajdonságai [38]

Baytube C 150 P	
szén tartalom [%]	min. 95
hossz [μm]	>1
sűrűség [g/cm ³]	1,5

3.1.3. Anyagösszetételek

Az előző tudományos diákköri dolgozatomban végzett kísérletek során PP és PET mátrixokba kevertem grafitot és három különböző fajlagos felületű kormot (65, 770, és 1400 m²/g fajlagos felület értékekkel). A vezetőképesség vizsgálatok eredményeit elemezve a fejlesztéseket ebben a munkában PP mátrixszal, grafittal, a legnagyobb fajlagos felületű

korommal (továbbiakban CB) és szén nanocsővel (továbbiakban CNT) folytattam tovább. Döntésemet indokolja az a tény, hogy a PET és a töltőanyagok közti felületi feszültségbeli különbség kisebb, ezért a töltőanyagok kisebb koncentrációban is képesek voltak telíteni a mátrix anyagot, ami a hibrid töltés intenzív vezetőképesség emelő hatásának gátat szabhatott volna. A kormok közül pedig azért a legnagyobb fajlagos felületűt választottam ki, mert ez érte el legkisebb koncentrációnál a perkolációs küszöböt és emelte legintenzívebben a vezetőképességet. Jelen kísérletek során tehát PP mátrixot kevertem különböző mennyiségű korommal, grafittal és szén nanocsővel.

A hibrid töltésű anyagok előnye, hogy a kisebb méretű szemcsék a nagyobbak között kialakult mátrix anyagban dús részeket kitöltve képesek összetettebb és folytonosabb vezetőhálózatot létrehozni a mátrixban, így a perkolációs küszöb kisebb töltőanyag tartalmak felé tolódik, a vezetőképesség pedig ugrásszerűen megnövekszik.

3.2. Kétféle töltőanyagot tartalmazó hibrid polimerek vizsgálata

Az előzetes vizsgálatok alapján meghatároztam két olyan grafittartalmat, ami a vezetőképességet is jelentősen emeli, és elég távol van a telítési grafittartalomtól ahhoz, hogy mellette más töltőanyag is alkalmazható legyen. Így első lépésben PP mátrixba grafitot és kormot kevertem. Az anyagok összetételeit és a jelöléseket a 14. táblázat tartalmazza. Mivel a tulajdonságokat elsősorban a töltőanyag térfogat aránya határozza meg, ezért a felhasznált mennyiségeket ebben a formában is megadom. Ennek érdekében a kísérletek során a 40 m% és 60 m% grafitot tartalmazó hibrid töltésű anyagcsoportokban kialakuló trendek értékelésnél a grafit térfogatarányát a csoportokban állandónak tekintettem, a kisméretű eltérést elhanyagoltam (a figyelembe vett térfogat arányok: 40 m% grafit esetében: $22,8 \pm 1$ V%; 60 m% grafit esetében: $40,6 \pm 2$ V%).

14. táblázat A kettős hibrid anyagok jelölése és összetétele

Jelölés	PP tartalom		Grafittartalom		EC 600 tartalom	
	[m%]	[V%]	[m%]	[V%]	[m%]	[V%]
1,6CB	97	98,4	0	0	3	1,6
3,2CB	94	96,8	0	0	6	3,2
4,9CB	91	95,1	0	0	9	4,9
6,7CB	88	93,3	0	0	12	6,7
8,2CB	85	91,8	0	0	15	8,2
22,8G	60	78,1	40	21,9	0	0
22,8G+2,1CB	57	75,5	40	22,4	3	2,1
22,8G+4,3CB	54	72,9	40	22,8	6	4,3
22,8G+6,5CB	51	70,2	40	23,3	9	6,5
22,8G+8,9CB	48	67,3	40	23,8	12	8,9
40,6G	40	61,3	60	38,7	0	0
40,6G+2,5CB	37	57,9	60	39,6	3	2,5
40,6G+5,1CB	34	54,3	60	40,6	6	5,1
40,6G+7,8CB	31	50,6	60	41,6	9	7,8
40,6G+10,6CB	28	46,8	60	42,6	12	10,6

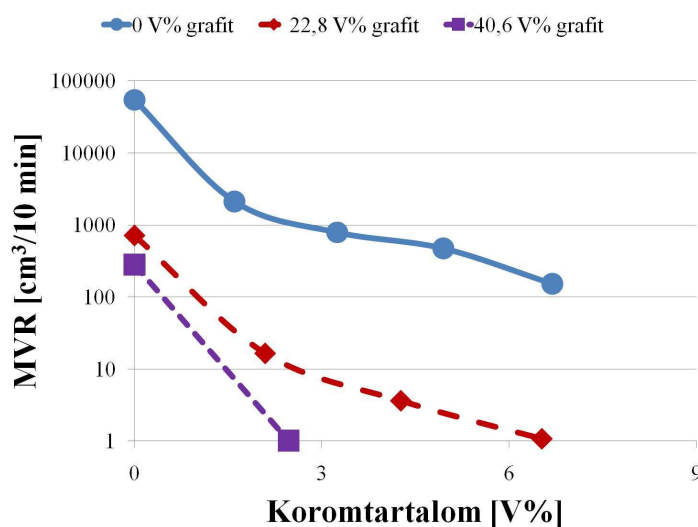
A kettős hibrid polimerek nagyobb vezetőképességük miatt gyakorlati alkalmazásra is alkalmasak lehetnek, így a gyakorlati alkalmazhatósághoz kapcsolódóan fontos ismerni ezen anyagok feldolgozhatóságának korlátait. Így megmértem a hibrid valamint a csak kormot és csak grafitot tartalmazó anyagok folyóképességét. Ezt követően optikai mikroszkópos vizsgálatot végeztem. A két mérés során kapott eredmények magyarázzák a hajlító, ütve hajlító és vezetőképesség vizsgálat során kapott eredményeket.

3.2.1. Folyóképesség vizsgálat

A folyóképesség MFI vizsgálatát CEAST 7027.000 típusú kapilláris plasztométerrel végeztem 230°C hőmérsékleten, 21.6 kg terheléssel. A mérések során a térfogatra vonatkoztatott melt volume flow rate (MVR) értékeket határoztam meg.

A görbéken jól látszik, hogy mind a grafit-, mind a koromtartalom jelentősen, több nagyságrenddel csökkentette a PP folyóképességét. A koromtartalom növelésével párhuzamosan a folyóképesség csökkenése nem egyenletes, a legnagyobb változás mindhárom esetben a kismértékű koromtöltés során következett be, azaz 3 V% koromtartalom alatt. A további koromtöltés hatására a folyóképesség csökkenése a 0 V% grafit és 22,8 V% grafit esetben közel exponenciális (az ábrán egyenes). Az 1 cm³/10 min alatti MVR érték a beállított paraméterekkel nem volt mérhető, ezt a határt a 22,8 V% grafittartalmú keverékek

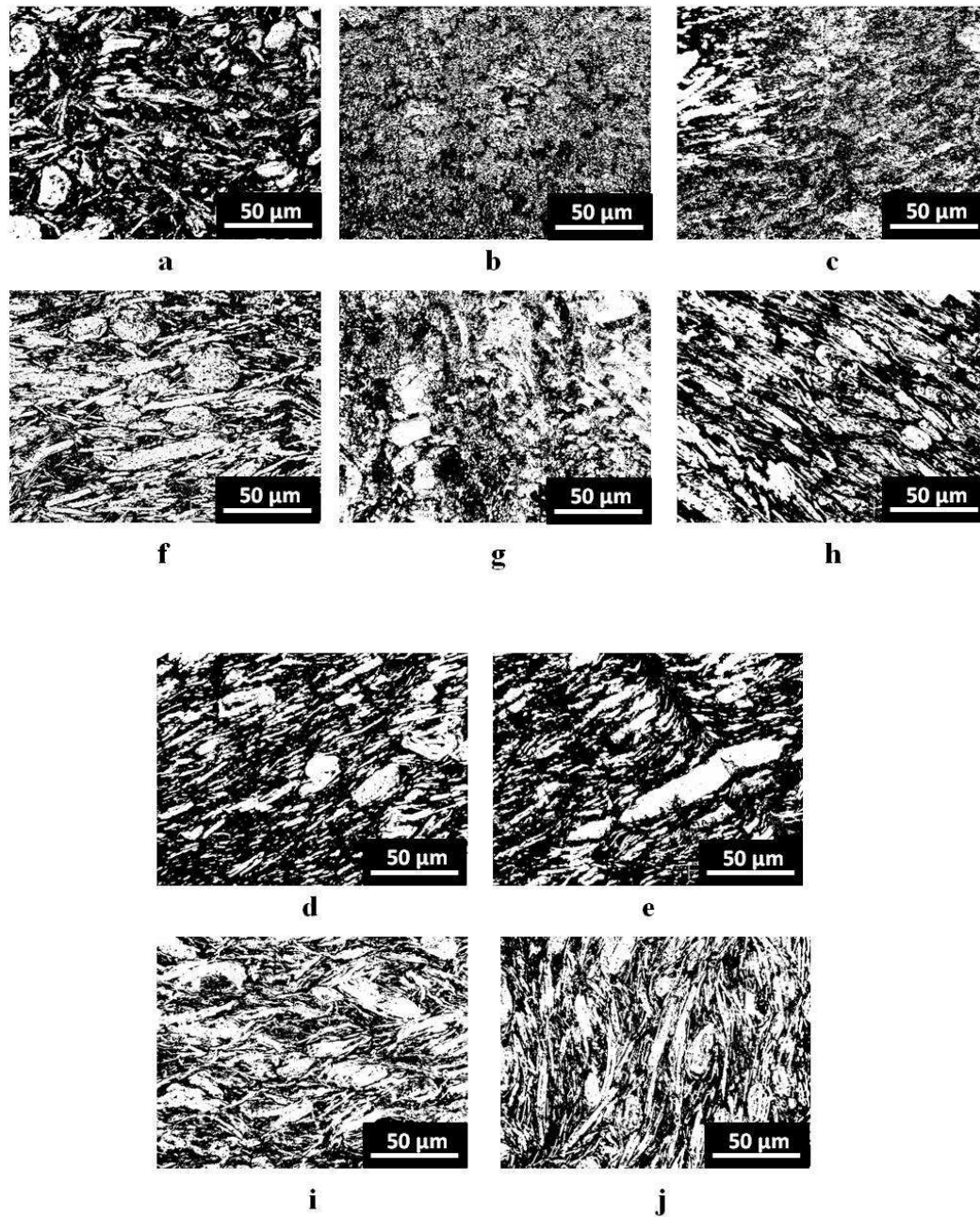
6,5 V% koromtartalomnál, a 40,6 V% grafittartalmú keverékek pedig 2,5 V% koromtartalomnál érték el (29. ábra).



29. ábra Hibrid anyag folyókéességének változása a koromtartalom függvényében

3.2.2. Optikai mikroszkópos vizsgálat

Az optikai mikroszkópos vizsgálatok segítségével összehasonlítottam a grafittartalmát a PP mátrixban különböző koromtartalmú összetételeknél (30. ábra). A mikroszkópi képeken látható, hogy mind a 22,8 V%, mind a 40,6 V% grafittartalmú anyag esetében kis mennyiségű koromtartalom hatására sokkal finomabbá válik a grafittartalom eloszlása, mint a koromot nem tartalmazó anyagok esetében (30. ábra). A koromtartalom további növelésének hatására a grafittartalom ismét növekvő méretű agglomerátumokká állnak össze (30. ábra).

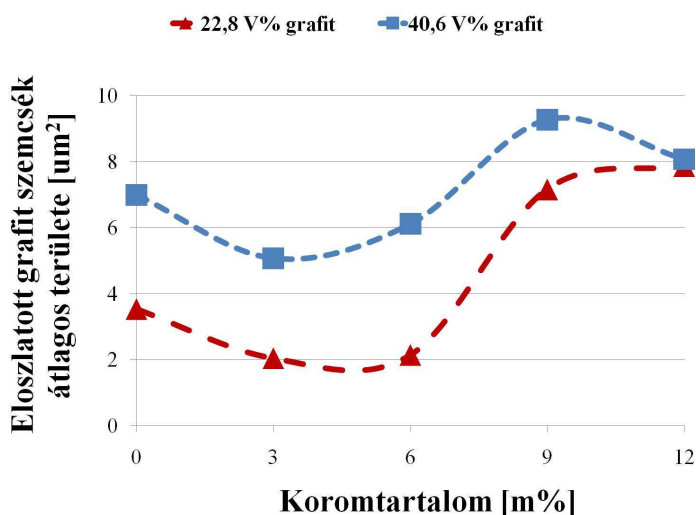


30. ábra Binarizált optikai mikroszkópos felvételek a grafittartalom eloszlásának változásáról különböző koromtartalom esetén (a: 22,8G; b: 22,8G+2,1CB; c: 22,8G +4,3CB; d: 22,8G+6,5CB; e: 22,8G+8,9CB; f: 40,6G; g: 40,6G+2,5CB; h: 40,6G+5,1CB; i: 40,6G+7,8CB; j: 40,6G+10,6CB)

A mikroszkópos felvételeken anlySIS Steel Factory 5.0 szoftverrel meghatároztam a grafitszemcsék diszperzióját jellemző átlagos grafit aggregátum terület. A 31. ábra mutatja, hogy mind a 22,8 V% grafit, mind 40,6 V% grafit tartalomnál 6 V% alatti koromtöltés esetében csökken az elosztatott grafitszemcsék átlagos területe, majd nagyobb töltöttségi

foknál ismét növekedni kezd. 40,6 V% grafit tartalom mellett minden esetben nagyobb területű grafit aggregátumok alakultak ki, mint 22,8 V% grafit tartalomnál.

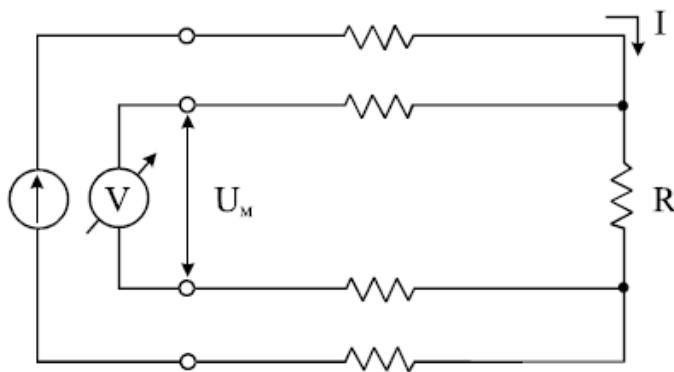
A grafit eloszlásának változása feltételezhetően a koromtöltés miatt fellépő különböző mértékű viszkózitás-csökkenéssel magyarázható, ami a belső keverőben megváltozott nyírási viszonyokat eredményezett.



31. ábra Az elosztatott grafit szemcsék átlagos méretének változása a koromtartalom függvényében

3.2.3. Vezetőképesség vizsgálatok

A lemezek anyagának ellenállását négyponthoz ellenállásméréssel határoztam meg. A mérés elvi elrendezését a 32. ábra mutatja: a két szélső kontaktus az áram bevezetésére szolgál, míg a belső kontaktusokon a feszültséget mérhetjük. Egy áramgenerátor biztosítja, hogy a kontaktusok és hozzávezetések ellenállásától függetlenül a mintán mindig az előre beállított áram haladjon keresztül.



32. ábra A négyponthoz ellenállásmérés elvi elrendezése

A mérés során a kontaktusok egymástól 2-2 cm távolságban helyezkedtek el, mivel a lemez vastagsága az elektródák távolságánál jóval kisebb volt, a fajlagos ellenállást a következő összefüggés segítségével számítottam:

$$\rho = \frac{\pi \cdot s}{\ln(2)} \cdot \frac{U}{I}, \quad (3)$$

ahol:

- ρ a fajlagos ellenállás,
- s a lemez vastagsága,
- U a feszültség,
- I az áramerősség.

A fajlagos vezetőképesség a fajlagos ellenállás reciprokaként számítható:

$$G = \frac{1}{\rho}, \quad (4)$$

ahol:

- G a vezetőképesség,
- ρ a fajlagos ellenállás.

Az átvezetési ellenállás mérése során a mintadarabokat két rézlemez közé szorítottam, így a kontaktfelület 1x7,5 cm volt, az átvezető képesség pedig a következő módon számítható:

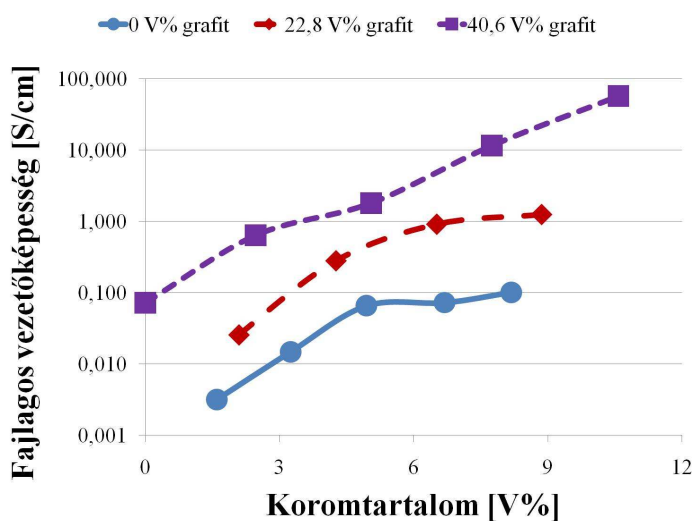
$$G_{\text{átvez}} = \frac{I}{U} \cdot \frac{s}{a \cdot b} \quad (5)$$

ahol:

- $G_{\text{átvez}}$ a fajlagos átvezetőképesség,
- I az áramerősség,
- U a feszültség,
- s a lemez vastagsága,
- a a lemez hosszúsága,
- b a lemez szélessége.

A 33. ábra a hibrid anyagok fajlagos vezetőképességét mutatja a koromtartalom függvényében. Látható, hogy a hibrid töltésű anyagok vezetőképessége sokkal magasabb a csak egyféle töltőanyagot tartalmazó anyagokénál. Hasonló grafittartalom mellett az emelkedő korom tartalommal párhuzamosan növekvő vezetőképesség mérhető. Ez a növekedés 0 V% grafit esetében 4,9 V% koromtartalomtól, 22,8 V% grafit esetében pedig 6,5 V% korom tartalomtól kisebb mértékű. Ennek feltételezhető oka az, hogy a grafittartalom is

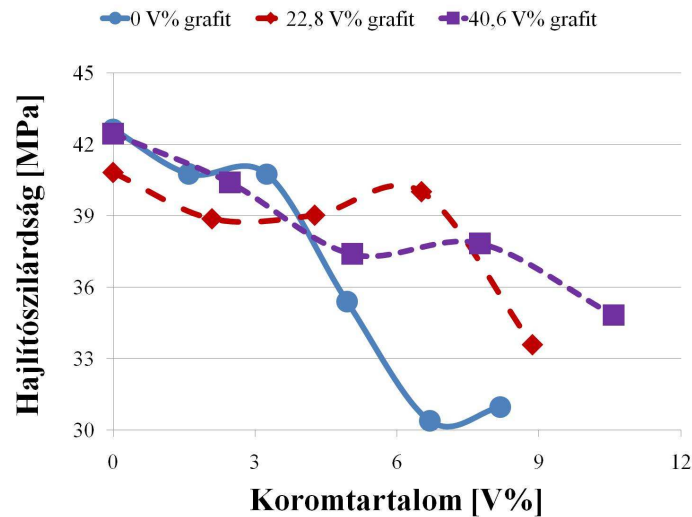
hat a korom eloszlására, és a grafit tartalom hatására kialakuló egyenletesebben elosztatott struktúra jobb vezetőképességet biztosít.



33. ábra Hibrid anyag fajlagos vezetőképességének változása a koromtartalom függvényében

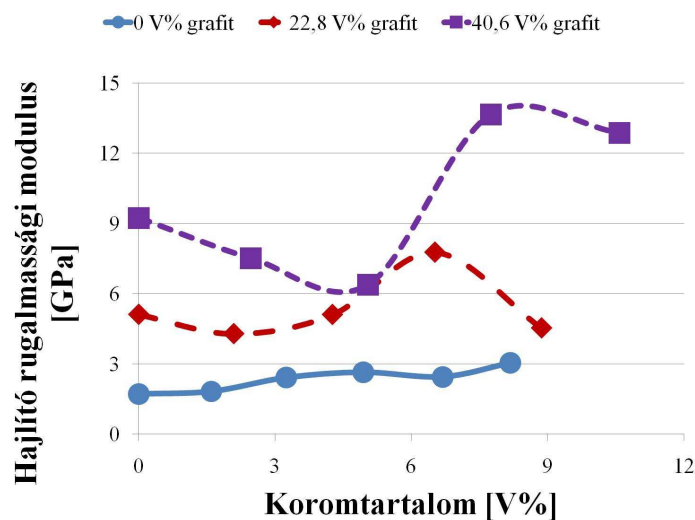
3.2.4. Hajlító vizsgálat

A 34. ábra a hajlítószilárdság változását mutatja a koromtartalom függvényében. A csak kormot tartalmazó anyag hajlítószilárdsága 3,2 V% koromtartalomig enyhén, onnantól kezdve viszont erősen csökkenő tendenciát mutat. A grafit mintegy 5 V% koromtöltésig nincs szignifikáns hatással a hajlítószilárdságra, ennél nagyobb koromtöltésnél viszont kis mértékben kompenzálja a szilárdságcsökkenést. Mivel a grafit önmagában nem erősíti a PP mátrixot, feltételezhető, hogy ebben az esetben is a töltőanyagok egymásra gyakorolt hatása magyarázhatja a változást: az egyenletesebben elosztatott, kisebb területű korom szemcsék kisebb mértékben csökkentik az anyag szilárdságát.



34. ábra Hajlítószilárdság a töltőanyag tartalom függvényében

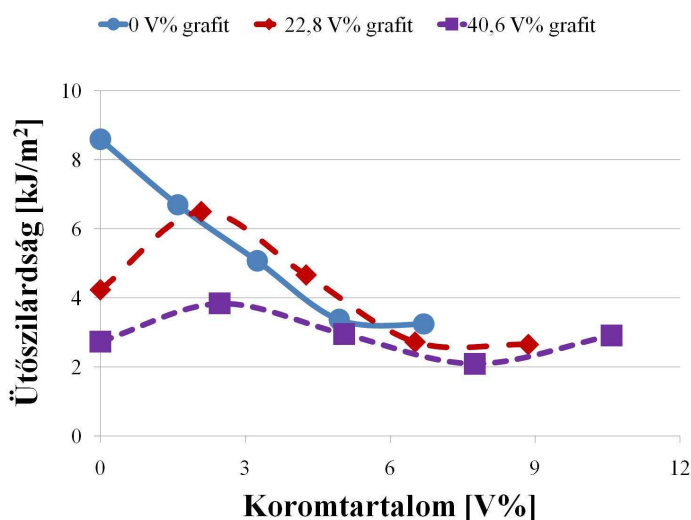
A 35. ábra ugyanezen anyagok hajlító rugalmassági modulusának változását mutatja a koromtartalom függvényében. A csak koromtöltésű anyagok modulusának változását alapul véve látható, hogy a merevség változásában a koromtartalom kevésbé domináns. A hibrid töltésű anyagok esetében az összefüggés az elosztatott grafit szemcsék méretével egyértelmű: a nagyobb méretű grafit szemcsék nagyobb mértékben emelik az anyag merevségét.



35. ábra Hajlító rugalmassági modulus a töltőanyag tartalom függvényében

3.2.5. Charpy-féle ütve hajlító vizsgálat

A 36. ábra az ütőszilárdság változását ábrázolja a koromtartalom függvényében. Megfigyelhető, hogy mind a grafit, mind a korom aránya és eloszlása erősen befolyásolja az anyagok szívósságát. A grafit jelenléte mellett alkalmazott kismértékű koromtöltés növeli a hibrid anyagok ütőszilárdságát, azonban nagyobb töltöttségnél ez az érték jelentősen lecsökken. A jelenséget a grafittartalom eloszlásának változása magyarázhatja: a finomabb eloszlás, tehát a kisebb területű grafit szemcsék kevésbé csökkentik az ütőszilárdságot.



36. ábra Ütőszilárdság változása a koromtartalom függvényében

3.3. Háromféleféle töltőanyagot tartalmazó hibrid polimerek vizsgálata

Ebben a fejezetben olyan vezetőképes polimerek vizsgálatáról lesz szó, amelyek az előbbieken már ismertetett legnagyobb fajlagos felületű kormot, grafitot és szén nanocsövet tartalmaznak töltőanyagként. Az összehasonlíthatóság és a kiértékelések egyértelműsítése érdekében, valamint az előző fejezetben is ismertetett vezetőképes emelési okok miatt a grafit aránya 0, 20 és 40 V% volt, míg a különböző arányú szén nanocső-korom (CNT-CB) keverék 5, illetve 10 V%-ot foglalt el az anyagösszetételekben. A három töltőanyag esetében fontos a korom és a szén nanocső közötti hibridhatás vizsgálata. Az anyagösszetételek és a próbatestek elkészítése után vezetőképes, ütve hajlító és hajlító, valamint optikai mikroszkópos vizsgálatokat végeztem.

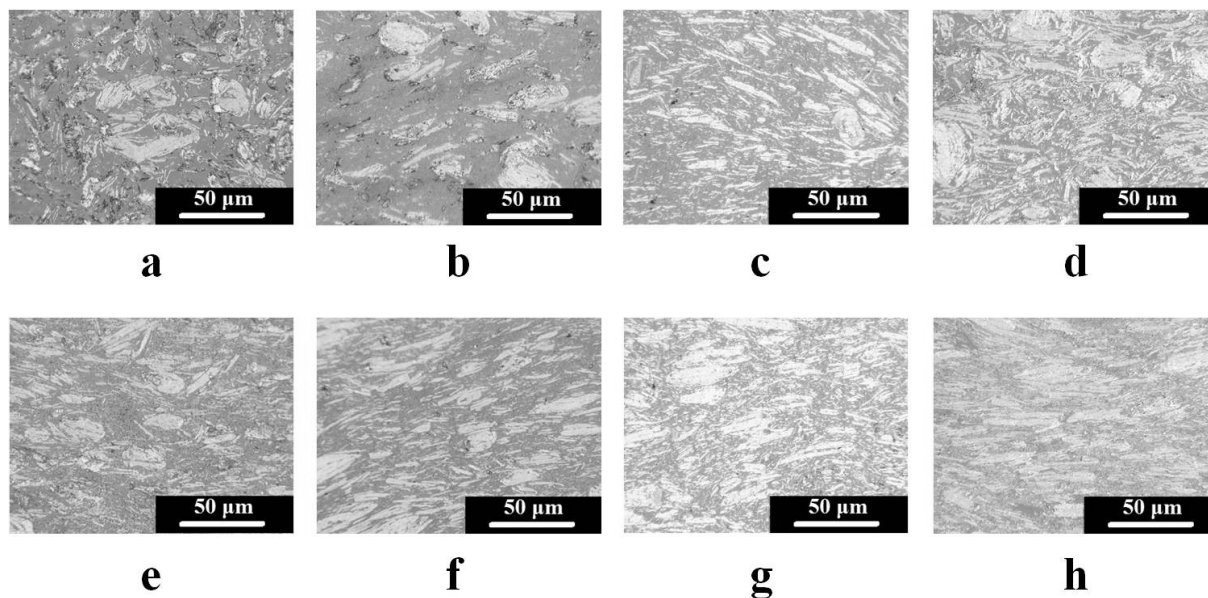
15. táblázat A hármas hibrid anyagok jelölése és összetétele

Jelölés	PP tartalom [V%]	Grafittartalom [V%]	EC 600 tartalom [V%]	Szén nanocső tartalom [V%]
5CB	95	0	5	0
4CB+1CNT	95	0	4	1
3CB+2CNT	95	0	3	2
2CB+3CNT	95	0	2	3
1CB+4CNT	95	0	1	4
5CNT	95	0	0	5
10CB	90	0	10	0
8CB+2CNT	90	0	8	2
6CB+4CNT	90	0	6	4
4CB+6CNT	90	0	4	6
2CB+8CNT	90	0	2	8
10CNT	90	0	0	10
20G+5CB	75	20	5	0
20G+4CB+1CNT	75	20	4	1
20G+3CB+2CNT	75	20	3	2
20G+2CB+3CNT	75	20	2	3
20G+1CB+4CNT	75	20	1	4
20G+5CNT	75	20	0	5
20G+10CB	70	20	10	0
20G+8CB+2CNT	70	20	8	2
20G+6CB+4CNT	70	20	6	4
20G+4CB+6CNT	70	20	4	6
20G+2CB+8CNT	70	20	2	8
20G+10CNT	70	20	0	10
40G+5CB	55	40	5	0
40G+4CB+1CNT	55	40	4	1
40G+3CB+2CNT	55	40	3	2
40G+2CB+3CNT	55	40	2	3
40G+1CB+4CNT	55	40	1	4
40G+5CNT	55	40	0	5
40G+10CB	50	40	10	0
40G+8CB+2CNT	50	40	8	2
40G+6CB+4CNT	50	40	6	4
40G+4CB+6CNT	50	40	4	6
40G+2CB+8CNT	50	40	2	8
40G+10CNT	50	40	0	10

3.3.1. Optikai mikroszkópos vizsgálat

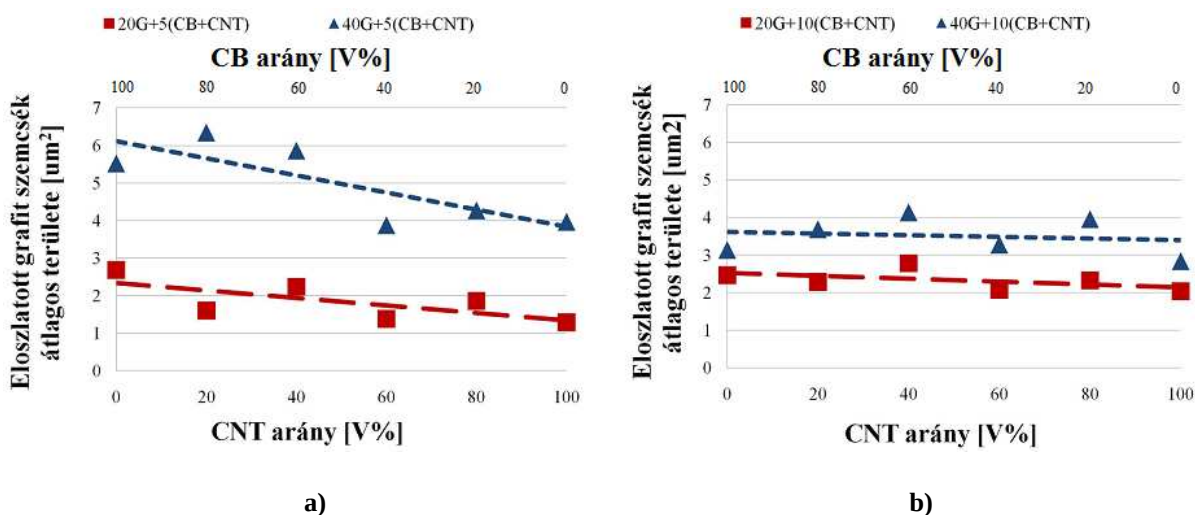
Az optikai mikroszkópos vizsgálatok segítségével összehasonlítottam a grafit eloszlását a PP mátrixban különböző összetételeknél. A jellemző képeket a 37. ábra mutatja, az egész sorozat a mellékletben tekinthető meg. Mivel az ábrán a szélső összetételek láthatók

(tehát a grafit mellett csak kormot vagy szén nanocsövet tartalmazó anyagok), jól látszik, hogy a nagyobb CNT tartalmú anyagok mikroszkópi képein kisebb területű grafit aggregátumok jelennek meg.



37. ábra Jellemző optikai mikroszkópos felvételek (a: 20G+5CNT; b: 20G+5CB; c: 20G+10CNT; d: 20G+10CB; e: 40G+5CNT; f: 40G+5CB; g: 40G+10CNT; h: 40G+10CB)

A mikroszkópos felvételeken analySIS Steel Factory 5.0 szoftverrel meghatároztam a grafit szemcsék diszperzióját jellemző átlagos grafit aggregátum terület. A 38. ábra mutatja, hogy CNT arány növekedésével a grafit szemcsék átlagos területének változására lineáris trendvonal is illeszthető. Ezen trendvonal segítségével megfigyelhető a növekvő CNT arány függvényében csökkenő átlagos grafit szemcse terület.



38. ábra Az eloszlott grafit szemcsék területének változása különböző vezetőképesség adalékokkal ellátott anyagok esetén

3.3.2. Vezetőképesség mérés

A háromféle töltőanyagot tartalmazó anyagok vezetőképességének meghatározásához is négyponthoz ellenállásmérést alkalmaztam. A 39. ábra a háromféle töltőanyagot tartalmazó hibrid anyagok vezetőképességének alakulását mutatja. A 39/a. ábra az 5 V% CNT-CB tartalmú anyagok vezetőképességét ábrázolja különböző grafit tartalmak mellett (a csak szén nanocsövet tartalmazó minta vezetőképessége nem volt mérhető). A vezetőképesség a nanocső arány növelésével exponenciális keverékszabály (6) szerint csökken mindhárom grafit tartalom esetében. A 39/b. ábra a 10 V% CNT-CB tartalmú keverékek vezetőképességének változását mutatja, amelyen szintén a CNT arány függvényében az (6) összefüggés szerint csökkenő tendencia figyelhető meg.

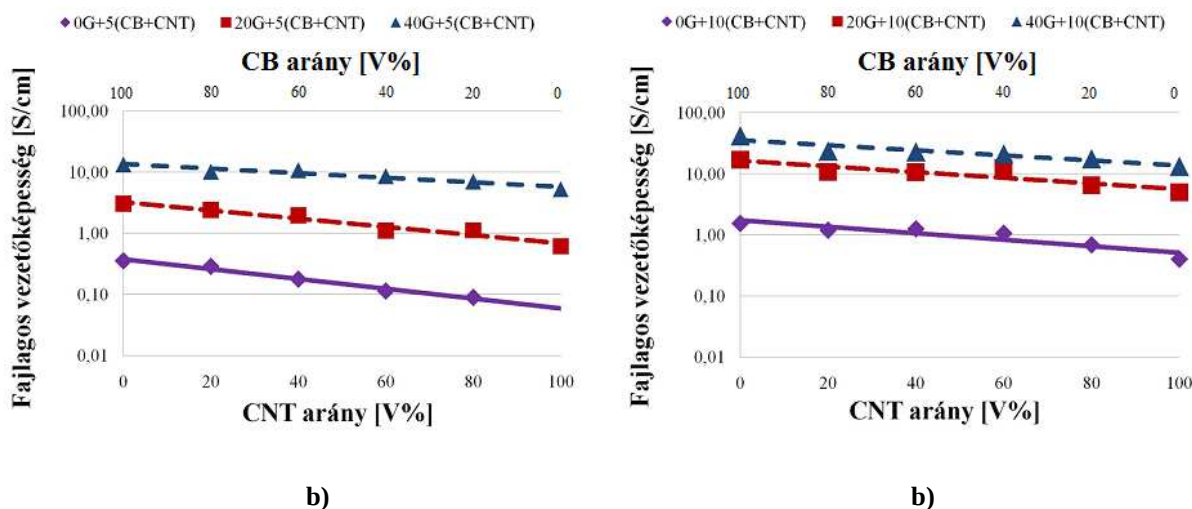
$$\sigma_C = \sigma_{CB} \exp\left(V_{CNT} \ln \frac{\sigma_{CNT}}{\sigma_{CB}}\right), \quad (6)$$

ahol:

- σ_c a kompozit fajlagos vezetőképessége,
- σ_{CB} a csak kormot-,
- σ_{CNT} pedig a csak nanocsövet tartalmazó anyag vezetőképessége,
- V_{CNT} a nanocső térfogataránya a korom-nanocső keveréken belül.

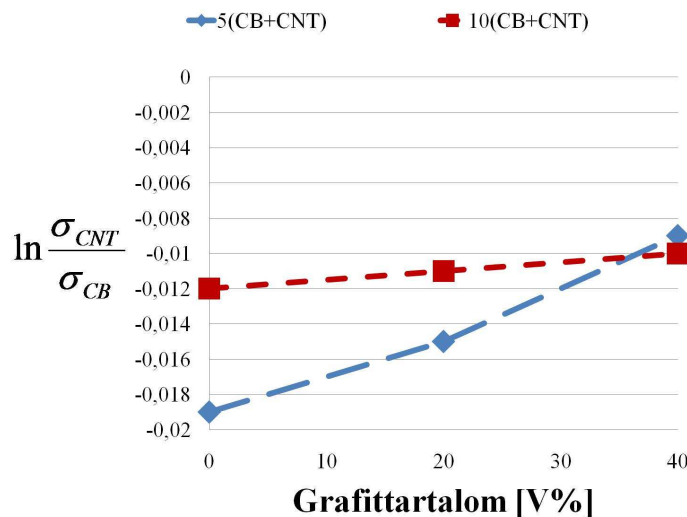
A vezetőképesség értékek a grafit tartalom növekedésével láthatóan emelkedtek, a görbék jellege azonban hasonló maradt. A korom és a szén nanocső között nem mutatkozott szinergikus hatás, de a CB-CNT keveréket bármilyen arányban és összetételben tartalmazó

anyagok fajlagos vezetőképessége így is magasabb lett, mint a csak grafitot tartalmazó anyagoké.



39. ábra A vezetőképesség változása különböző összetételű vezetőképes adalékkal ellátott anyagoknál

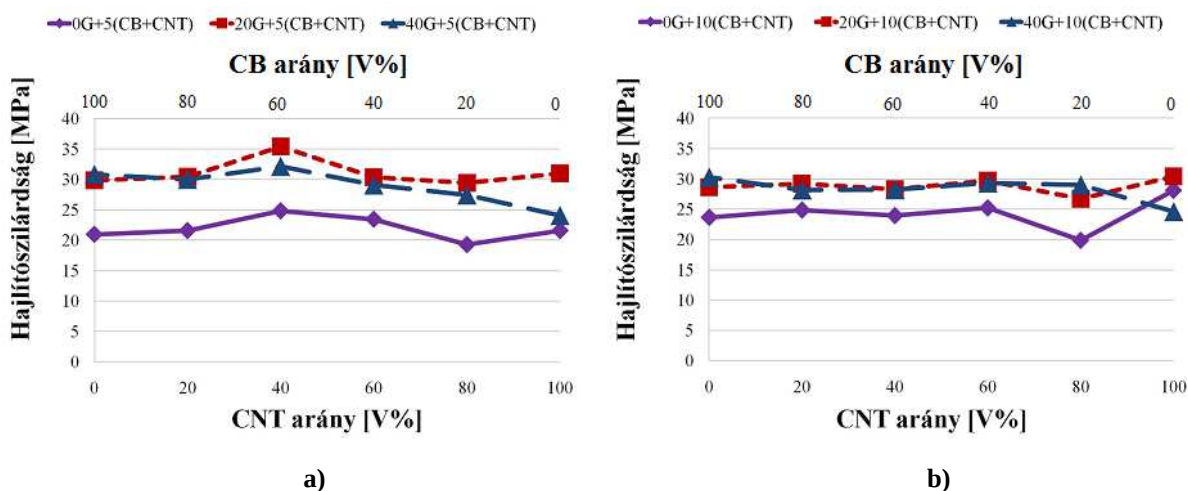
A CNT arány függvényében exponenciálisan csökkenő vezetőképesség változásának intenzitása a különböző grafittartalmak esetében eltérő. Ez az érték a 39. ábra logaritmikus vezetőképesség-tengely alkalmazása miatt egyenesnek ábrázolt görbék látszólagos meredeksége. A látszólagos meredekség értékeket diagramban ábrázolva (40. ábra) megállapítható, hogy a vezetőképesség változása a grafittartalom növelésével egyre kevésbé intenzív, vagyis abszolút értékben egyre kisebb. Ez a trend a 10 V% CB-CNT keverék esetében erősebb, mint 5 V% CB-CNT keveréknél. 40 V% grafittartalomnál a meredekség értékek közelítőleg megegyeznek. A jelenség magyarázata az, hogy a tipikus vezetőképesség görbét nézve (1. ábra) az anyagok vezetőképessége a perkolációs küszöb után egy szakaszon meredeken nő, ám ahogy a töltőanyag tartalommal egyre közelebb érünk a telítési értékhez, a vezetőképesség növekedésének intenzitása csökken. Minél nagyobb fajlagos felületű a töltőanyag, annál kisebb koncentrációban képes telíteni a mátrixot. Tehát minél több grafitot és CNT-CB keveréket tartalmazott az anyag, annál közelebb járt a telítéshez (40G+10CB esetén a legközelebb), így a grafit egyre dominánsabb szerepet kapott a vezetőképesség alakulásában.



40. ábra A vezetőképesség intenzitásának változása a grafittartalom függvényében

3.3.3. Hajlító vizsgálat

A 41. ábra és a 42. ábra a hajlító vizsgálatok eredményeit foglalja össze. Látható, hogy a különböző grafittartalom hasonló mértékben növeli az anyagok hajlítószilárdságát, attól függetlenül, hogy 5 vagy 10 V% egyéb töltőanyagot tartalmaz a minta, ez alól csak a 100%-os CNT arányú anyagok a kivételek. Az 5 V% CNT+CB adalékot tartalmazó összetételnél 40 V% CNT aránynál mindhárom esetben növekedés tapasztalható a hajlítószilárdság értékekben (41/a. ábra). Mivel ez a trend a csak CNT-CB keveréket tartalmazó anyagok esetén is jelentkezik, a CNT-CB keverék összetételének változása, és nem a grafit megjelenése okozza. Mind az a), mind pedig a b) ábrán megfigyelhető az, hogy a 0, illetve 20 V% grafitot tartalmazó anyagok hajlítószilárdsága enyhén növekszik 80 V% CNT arány felett, ám 40 V% grafittartalom mellett ebben a tartományban csökkenés tapasztalható.



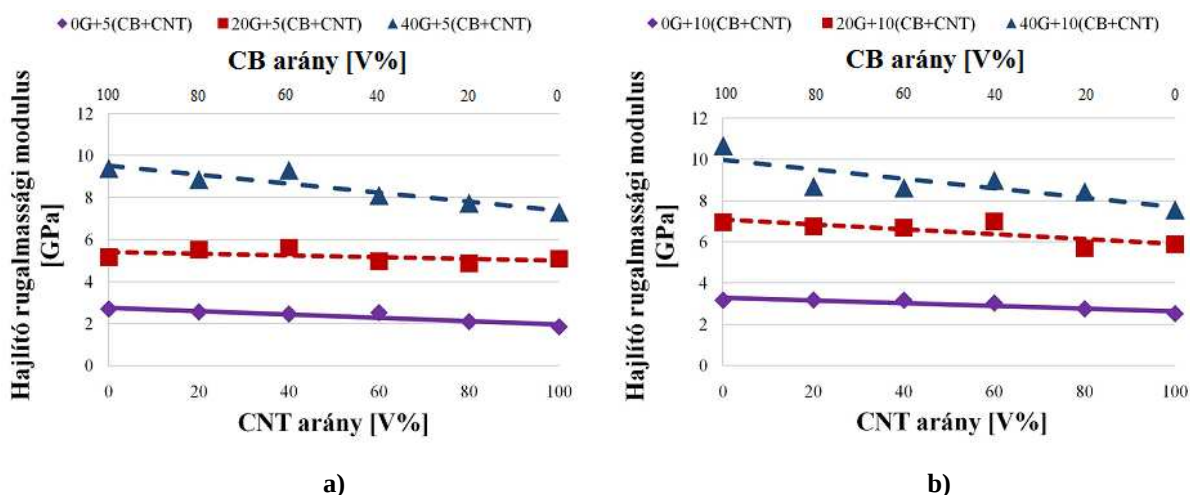
41. ábra A hajlítószilárdság változása különböző összetételű vezetőképes adalékkal ellátott anyagoknál

A 42. ábrán a hajlító rugalmassági modulus értékek láthatók a CNT arány függvényében. A görbék lineáris keverékszabály szerint csökkennek (7). Ennek oka az, hogy polipropilénben jól diszpergálódó korom mennyiségét csökkentve a molekulaláncok mozgásának „gátoltsága” csökken, az anyag rugalmasabbá válik. Ezt alátámasztják a 38. ábra a CNT arány növekedésével csökkenő trendet mutató grafit szemcse méretek.

$$E_k = V_{CNT} (E_{CNT} - E_{CB}) + E_{CB}, \quad (7)$$

ahol:

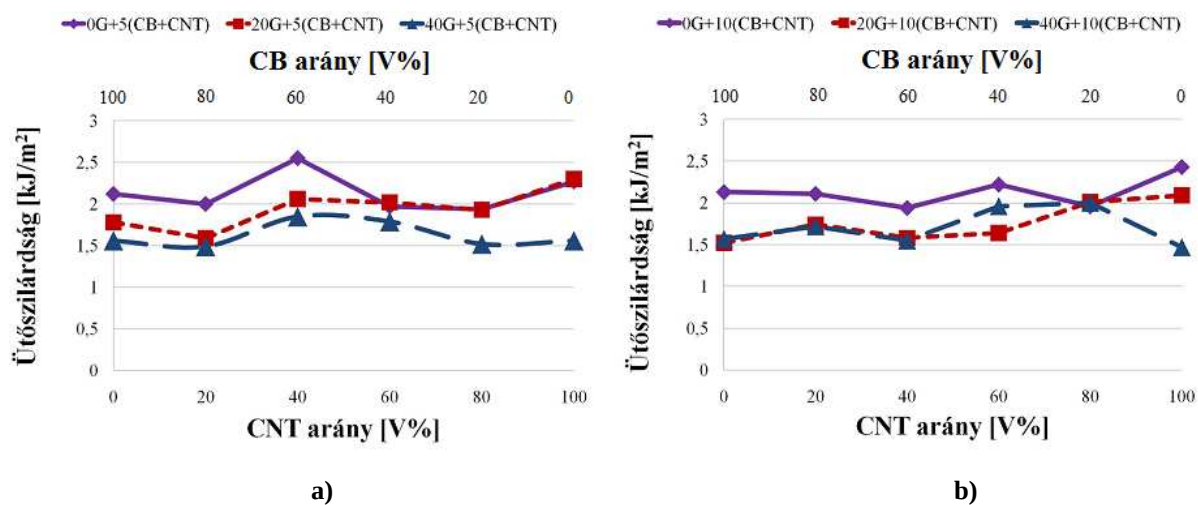
- E_k a kompozit merevsége,
- E_{CNT} a csak szén nanocsövet tartalmazó anyag,
- és E_{CB} a csak kormot tartalmazó anyag merevsége,
- V_{CNT} pedig a szén nanocső részaránya a CNT-CB keveréken belül.



42. ábra A hajlító rugalmassági modulus változása különböző összetételű vezetőképes adalékkal ellátott anyagoknál

3.3.4. Charpy-féle ütve hajlító vizsgálat

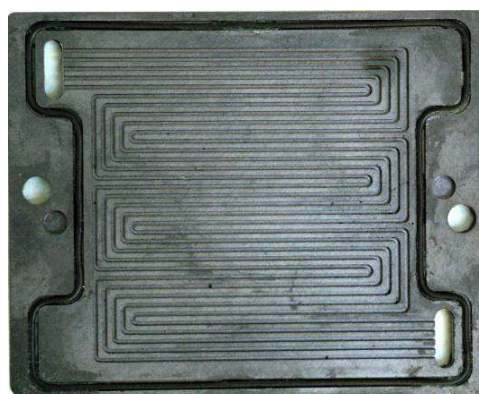
Az ütve hajlító vizsgálatok eredményeit a 43. ábra tartalmazza. A görbék trendje hasonlít a 41. ábra hajlítószilárdságot ábrázoló görbéihez. Bár az ütőszilárdság értékek alacsony értéke miatt a mért eredmények között nincs nagy abszolút értékbeli eltérés, megfigyelhető, hogy az 5 V% CNT-CB keverék esetében a 0, 20 és 40 V% grafitot tartalmazó anyagok görbéinek alakulása hasonló. 10 V% CNT-CB keverék esetében az eredmények minden grafittartalom esetén egy érték körül ingadoznak, egyértelmű trend nem figyelhető meg.



43. ábra Az ütőszilárdság változása különböző összetételű vezetőképes adalékkal ellátott anyagoknál

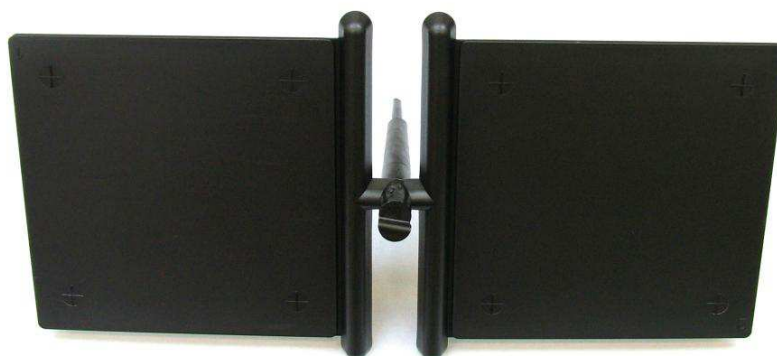
3.4. A fejlesztés ipari eredményei

A fejlesztés eredményeit a pécsi illetőségű Kontakt Elektro Kft. hasznosítja. Bár a kísérletek során sikerült 122 S/cm fajlagos vezetőképességű mintát is előállítani (amely körülbelül 43,5 V%-nyi grafitot és 13,5 V%-nyi kormot tartalmazott), ennél jóval kisebb, körülbelül 32 S/cm fajlagos vezetőképességű préselt lemezből munkáltak ki üzemanyagcellában hasznosítható bipoláris lemezt (44. ábra), mivel ennek a felületi minősége volt a legmegfelelőbb. Az elkészített bipoláris lemezek beépítésre kerültek, teljesítményük mindösszesen 20%-kal maradt el a gyári bipoláris lemezékétől.



44. ábra A fejlesztés eredményeképpen legyártott bipoláris lemez

A jelenlegi, egyedi gyártásra alkalmas technológia mellett kísérletet tettünk az ipari termelés előkészítésére is. A fröccsöntési kísérletek biztató eredményekkel zárultak, az anyagok további fejlesztése mellett a cél a gazdaságos magyarországi bipoláris lemez gyártás megteremtése.



45. ábra Fröccsöntéssel előállított vezetőképes lemez

4. Összefoglalás

Munkámban két- és háromféle vezetőképes töltőanyaggal adalékolt polipropilén mátrixú anyagokat állítottam elő (összesen több, mint 50-féle összetételben), majd a különböző anyagösszetételeken vezetőképeség méréseket, mechanikai és optikai mikroszkópos vizsgálatokat végeztem. A kétféle töltőanyagot tartalmazó anyagok esetében a töltőanyagok folyóképeségre gyakorolt hatását is vizsgáltam.

A csak kormot és grafitot tartalmazó anyagok esetében a két töltőanyag szinergikus hatást gyakorolt egymásra; magasabb grafittartalom mellett a korom arányának emelése jobban növelte a vezetőképeséget. Optikai mikroszkópos vizsgálatok segítségével bizonyítottam, hogy a grafitszemcsék eloszlása jelentős hatással van a mechanikai tulajdonságokra. Az anyagok kis koromtartalomnál rugalmasabban viselkedtek, mint a csak grafitot tartalmazó polimerek, mivel az elosztatott grafitszemcsék átlagos mérete csökkent. Magasabb koromtöltésnél azonban a grafitszemcsék ismét növekvő méretű aggregátumokká álltak össze, ami növelte a merevséget és csökkentette az ütőszilárdságot.

A háromféle – grafitot, kormot és szén nanocsövet – tartalmazó anyagok esetében a vezetőképeség értékekben exponenciális keverékszabály szerinti csökkenést tapasztaltam a növekvő nanocső arány függvényében. A korom és a szén nanocsövek között - a nanocsövek elégtelen elosztatása miatt - nem lehetett szinergikus hatást kimutatni, de a CB-CNT keveréket bármilyen arányban és összetételben tartalmazó anyagok fajlagos vezetőképesége így is magasabb lett, mint a csak grafitot tartalmazóké. A vezetőképeséget ábrázoló görbék trendje hasonlított a hajlító rugalmassági modulus értékek változásához, ennek oka, hogy a diszpergálódó korom mennyiségét csökkentve a molekulaláncok mozgásának „gátoltsága” csökkent, az anyag rugalmasabbá vált. Szintén hasonlóság volt megfigyelhető a hajlítószilárdság és az ütőszilárdság értékek alakulása között. A 80 V%-os CNT arány feletti tartományt leszámítva a görbék trendje ugyanaz volt attól függetlenül, hogy az anyagok tartalmaztak-e grafitot, így megállapítható volt, hogy a görbéket a CNT-CB keverék arányának változása és nem a grafit jelenléte alakítja.

A fejlesztés eredményeit a pécsi Kontakt Elektro Kft. hasznosítja, az általam préselt lapokból kimunkált bipoláris lemezek teljesítménye mindössze 20%-kal maradt el a gyári bipoláris lemezekétől és az ipari termelést szimuláló fröccsöntési kísérletek is biztató eredményekkel zárultak. A jövőben célom az anyagok további fejlesztése és fröccsöntési kísérletek folytatása.

5. Summary

In my study I've produced electrically conductive materials, which contained two and three types of electrically conductive fillers in their polypropylene matrix (more than 50 kinds of composition), then I've made conductivity, mechanical and optical microscopy tests on them. In the case of the two types of fillers I've also investigated the effect of the fillers on the flowability.

In the case of the materials which contained only carbon black and graphite, the fillers have had a large-scale effect on each other; the higher the carbon black content was the better the electrical conductivity was due to increasing the proportion of carbon black. With the optical microscopy tests I've proved that the distribution of the graphite particles has a large-scale effect on the mechanical properties. The materials with less carbon content have acted more flexible than the ones that contained only graphite, since the average area of the distributed graphite particles have decreased. When higher carbon black content the graphite particles have formed growing aggregates again, that has increased the stiffness and decreased the impact strength.

In the case of the materials which contained three types – graphite, carbon black and carbon nanotubes – of fillers I've observed decrease in the electrical conductivity according to the exponential mixture rule depending on the rate of carbon nanotubes. It was unable to detect synergic effect between carbon black and carbon nanotubes – due to the unsatisfactory distribution of the carbon nanotubes -, but the electrical conductivity of the materials which contained the CNT-CB mixture in any proportion and composition was higher than the ones contained only graphite. The characteristic of the conductivity curves was similar to the changing of the values of the bending modulus, the reason for this is that decreasing the amount of the dispersible carbon black increased the freedom of movement of the molecular chains and the material became more flexible. Also, it was a similarity between the characteristics of bending and impact strengths. Regardless of whether the materials contained graphite or not, the characteristics of the curves was the same except for the range above 80 v% CNT rate, so it could be noticed that the curves was formed by the change of the CNT-CB mixture ratio and not by the amount of the graphite.

The results was used by the Kontakt Elektro Ltd. from Pécs, the bipolar plates made from the pressed sheets have had in only 20% lower capacity then the original ones and also,

the industrial production simulating by molding tests has ended with encouraging results. In the future I'd like to continue the development of the materials and molding tests.

6. Irodalomjegyzék

1. Antunes R. A., de Oliveira M. C. L., Ett G., Ett, V.: Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance, *Journal of Power Sources*, 196, 2011, 2945-2961
2. Stauffer D., Aharony A.: *Introduction to Percolation Theory*, Taylor & Francis, London, 1994
3. Kara S., Arda E., Dolastir F., Pekcan Ö.: Electrical and optical percolations of polystyrene latex-multiwalled carbon nanotube composites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 344, 2010, 395-401
4. Pinto G., Maaroufi A-K.: Critical filler concentration for electroconductive polymer composites, *Plastic Research Online*, 2011
5. K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L. T. Drzal: Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites, *Composites: Part A*, 38, 2007, 1675-1682
6. Kuilla T., Bhadra S., Yao D., Kim N. H., Bose S., Lee J. H.: Recent advances in graphene based polymer composites, *Progress in Polymer Science*, 35, 2010, 1350-1375
7. Müller A., Kauranen P., von Ganski A., Hell B.: Injection moulding of graphite composite bipolar plates, *Journal of Power Sources*, 154, 2006, 467-471
8. Derieth T., Bandlamudi G., Beckaus P., Kreuz C., Mahlendorf F., Heinzl A.: Development of highly filled graphite compounds as bipolar plate materials for low and high temperature PEM fuel cells, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 11, 2008, 21-29
9. Mathur R.B., Dhakate S.R., Gupta D.K., Dhimi T.L., Aggarwal R.K.: Effect of different carbon fillers on the properties of graphite composite bipolar plates, *Journal of Materials Processing Technology*, 203, 2008, 184-192
10. Chunhui S., Mu P., Runzhang Y.: The effect of particle size gradation of conductive fillers on the conductivity and the flexural strength of composite bipolar plate, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 2008, 1035-1039
11. Maheshwari P. H., Mathur R. B., Dhimi T. L.: Fabrication of high strength and a low weight composite bipolar plate for fuel cell applications, *Journal of Power Sources*, 173, 2007, 394-403

12. Lee J. H., Jang Y. K., Hong C. E., Kim N. H., Li P., Lee H. K.: Effect of carbon fillers on properties of polymer composite bipolar plates of fuel cells, *Journal of Power Sources*, 193, 2009, 523-529
13. www.wikipedia.hu
14. P. Roura, J. Fort: Local thermodynamic derivation of Young's equation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 272, 2004, 420-429
15. X.-B. Xu, Z.-M. Li, M.-B. Yang, S. Jiang, R. Huang: The role of the surface microstructures of the microfibrils in an electrically conductive microfibrillar carbon black/poly(ethylene terephthalate)/polyethylene composite, *Carbon*, 43, 2005, 1479-1487
16. Mighri F., Huneault M. A., Champagne M. F.: Electrically conductive thermoplastic blend for injection and compression molding of bipolar plates in the fuel cell application, *Polymer Engineering and Science*, 44, 2004, 1755-1765
17. Dhakate S.R., Mathur R.B., Kakati B.K., Dhimi T.L.: Properties of graphite-composite bipolar plate prepared by compression molding technique for PEM fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2007, 4537-4543
18. Narkis M., Lidor G., Vaxman A., Zuri L.: New injection moldable electrostatic dissipative (ESD) composites based on very low carbon black loadings, *Journal of Electrostatics*, 47, 1999, 201-214
19. Z. Rubin, S. A. Sunshine, M. B. Heaney, I. Bloom, I. Balberg: Critical behavior of the electrical transport properties in a tunneling-percolation system, *Physical Review B*, 19/59, 1999, 12196-12199
20. Dweiri R., Sahari J.: Electrical properties of carbon-based polypropylene composites for bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC), *Journal of Power Sources*, 171, 2007, 424-432
21. Shu-Hang L., Chuan-Yu Y., Cheng-Chih W., Yu-Feng L., Chen-Chi M. M., Ching-Hung Y., Ming-Chi T., Ming-Yu Y., Min-Chien H., Shuo-Jen L., Xiao-Feng X., Yi-Hsiu H.: Preparation and properties of carbon nanotube/polypropylene nanocomposite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 185, 2008, 1225-1232
22. Cheng-Fen K., Hsu-Chiang K., Chen-Chi. M. M., Chia-Hsun C.: Mechanical and electrical properties of multi-wall carbon nanotube/poly(lactic acid) composites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 2008, 1395-1398
23. Coleman J. N., Khan U., Blau W. J., Gun'ko J. K.: Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites, *Carbon*, 44, 2006, 1624-1652

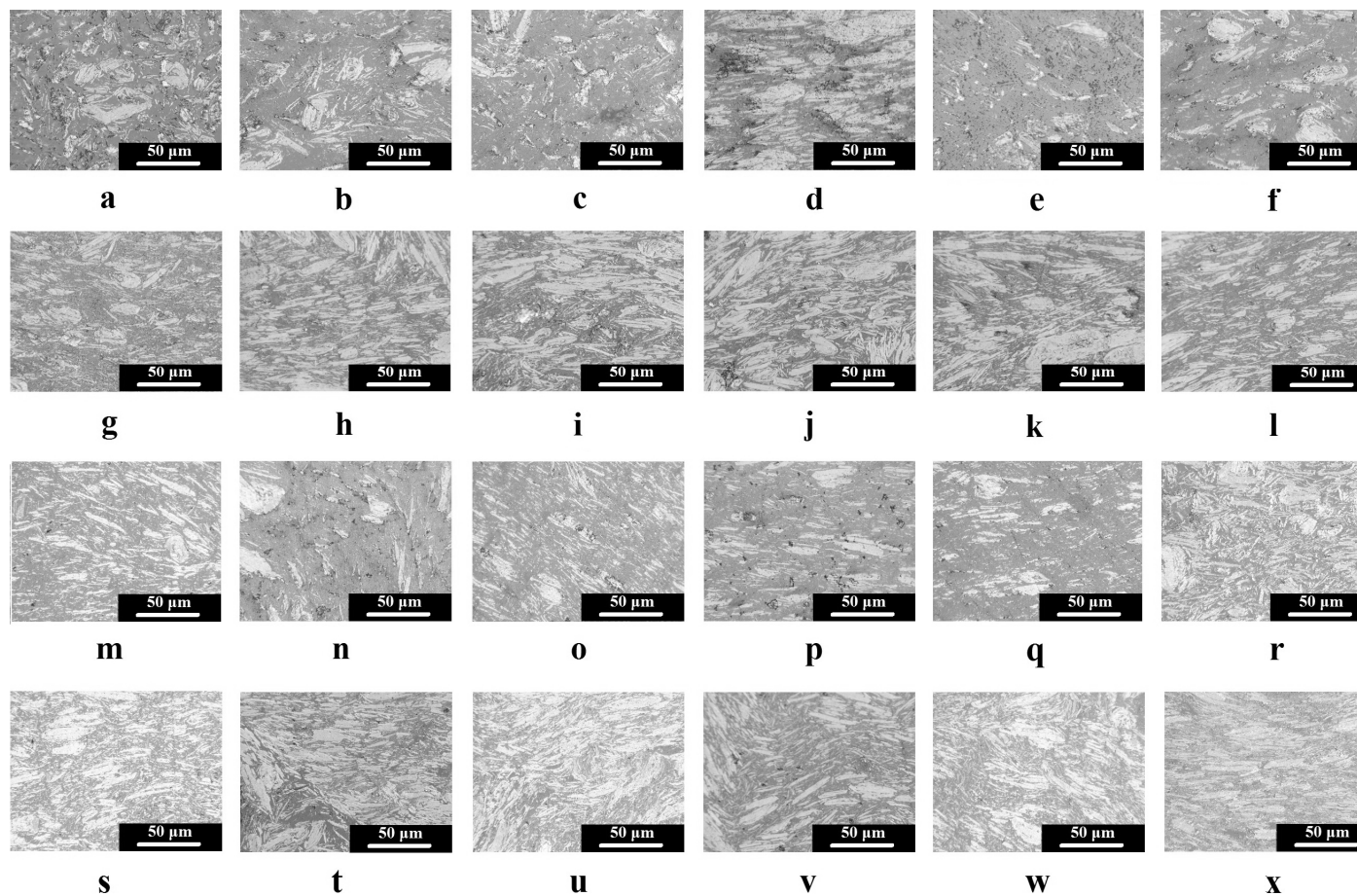
24. Mazinani S., Ajji A., Dubois C.: Morphology, structure and properties of conductive PS/CNT nanocomposite electrospun mat, *Polymer*, 50, 2009, 3329-3342
25. Socher R., Krause B., Hermasch S., Wursche R., Pötschke P.: Electrical and thermal properties of polyamide 12 composites with hybrid filler systems of multiwalled carbon nanotubes and carbon black, *Composites Science and Technology*, 71, 2011, 1053-1059
26. Bánhegyi Gy.: Műanyagok az üzemanyagcellákban, *Műanyagipari Szemle*, 1, 2004, 45-52
27. <http://www.foek.hu>
28. Cunningham B.D., Baird D.G.: Development of bipolar plates for fuel cells from graphite filled wet-lay material and a compatible thermoplastic laminate skin layer, *Journal of Power Sources*, 168, 2007, 418-425
29. <http://www.bombayharbor.com>
30. Heinzl A., Mahlendorf F., Niemzig O., Kreuz C.: Injection moulded low cost bipolar plates for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, 131, 2004, 35-40
31. Min-Chien H., Shu-Hang L., Ming-Yu Y., Ay S., I-Ting W., Min-Hsuan H., Shuo-Jen L., Chih-Chun T., Chen-Chi M. M.: Effect of graphite sizes and carbon nanotubes content on flowability of bulk-molding compound and formability of the composite bipolar plate, *Journal of Power Sources*, 195, 2010, 5645-5650
32. <http://www.aestor.hu>
33. <http://www.scales-balances.net>
34. <http://www.tvk.hu>
35. <http://www.dsm.com>
36. <http://www.timcal.com>
37. <http://www.akzonobel.com>
38. <http://www.baytube.com>

7. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani az Elektronikai Technológia Tanszéknek és az Anyagtudomány és Technológia Tanszéknek, hogy segítséget nyújtottak a vezetőképesség mérés kivitelezéséhez és rendelkezésemre bocsátották a polírozó berendezést, valamint az optikai mikroszkópot.

Külön köszönettel tartozom a Polimertechnika Tanszéknek és konzulensemnek, Dr. Ronkay Ferencnek, hogy lehetővé tették, támogatták és segítették munkám elkészülését.

8. Melléklet



Optikai mikroszkópos képek a hármas hibridekről - Első sor: 20G+5CNT; 20G+1CB+4CNT; 20G+2CB+3CNT; 20G+3CB+2CNT; 20G+4CB+1CNT; 20G+5CB;
Második sor: 40G+5CNT; 40G+1CB+4CNT; 40G+2CB+3CNT; 40G+3CB+2CNT; 40G+4CB+1CNT; 40G+5CB;
Harmadik sor: 20G+10CNT; 20G+2CB+8CNT; 20G+4CB+6CNT; 20G+6CB+4CNT; 20G+8CB+2CNT; 20G+10CB;
Negyedik sor: 40G+10CNT; 40G+2CB+8CNT; 40G+4CB+6CNT; 40G+6CB+4CNT; 40G+8CB+2CNT; 40G+10CB;