



**Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia
2011**



**Szén nanocső és kapcsoló ágens alkalmazásának vizsgálata
poli(etilén-tereftalát) polimerben**

Készítette:

Molnár Tímea, BSc hallgató (biomérnök szak)

Témavezető:

Dr. Varga Csilla, egyetemi adjunktus

Mérnöki Kar, MOL Ásványolaj-és Széntechnológiai Intézeti
Tanszék

Konzulens:

Szakács Hajnalka, tanszéki mérnök

Mérnöki Kar, MOL Ásványolaj-és Széntechnológiai Intézeti
Tanszék

Tartalomjegyzék

Bevezetés	3
1. Kompozitok.....	3
1.1 Műanyagok.....	4
1.2 Töltőanyagok.....	6
1.2.1 Szén nanocső	7
1.2.2 A szén nanocső előállítása.....	8
1.3 Kapcsoló ágensek	9
2. Szén nanocsövek felületkezelési módszerei.....	9
3. Szén nanocsövet tartalmazó műanyagok főbb kutatási célkitűzései és eredményei.....	11
4. Felhasználás	11
5. Kísérleti rész	12
5.1 Felhasznált anyagok.....	12
5.2 Kompozitok összetétele és előállítása.....	14
5.3 Vizsgálati módszerek	15
6. Eredmények.....	16
6.1 CNT koncentráció hatása kereskedelmi forgalomban kapható PET húzó jellemzőire.....	16
6.2 CNT koncentráció hatása PET palackból származó darálék húzó jellemzőire.....	18
6.3 Kapcsoló ágens alkalmazásának hatása PET kompozitok húzó jellemzőire	20
7. Összefoglalás.....	24
Irodalomjegyzék.....	25
Köszönetnyilvánítás.....	26

Bevezetés

A műanyagok nélkülözhetetlen szerepet töltenek be napjainkban, mindenhol találkozhatunk velük, az autóalkatrészekről egészen a játékokig. A XX. század második felétől kezdve egyre nagyobb mennyiségben állítják elő a műanyagokat, ma már évente több mint 250 millió tonnát használnak fel évente. Mechanikai tulajdonságaik alapján széles körben kedvelt anyagoknak számítanak.

Az elmúlt húsz év során a polimer nanokompozitok intenzív ipari és tudományos érdeklődésre tettek szert. A szakirodalomban fellelhető adatok alapján azonban az esetek túlnyomó többségében az állapítható meg, a nanokompozitok tulajdonságai nem javulnak jelentősen a polimer mátrix tulajdonságaihoz képest, vagy akár annál rosszabbak is lehetnek. Ezek az eredmények elsősorban abból adódnak, hogy a nanoméretű anyagokat közvetlenül beépítik a polimerekbe, viszont a nanorészecskék agglomerálódásra való erős hajlama miatt nehéz egyenletesen eloszlatni őket a polimerben a hagyományos módszerekkel. Megoldást a különböző felületmódosító eljárások jelenthetnek, amelyeknek kutatásával viszont számos kutatóhelyen foglalkoznak. A nanoméretű töltőanyagok felületének módosítása kulcskérdéssé vált, mert a töltőanyagok hidrofób vagy hidrophil jellegének csökkentése/növelése a megfelelő technikával elősegíti a határfelületi kölcsönhatások, ezáltal a kompozitok mechanikai tulajdonságainak javítását.

A műanyag hulladékok újrahasznosítása egy másik fontos kérdés napjainkban. A poli(etilén-tereftalát) (PET) csomagoló- és elektronikai iparban történő felhasználása széles körben ismert, és a lakossági hulladék nagy része PET, ezért a hasznosításának jelentősége is nagy. A PET palackok számottevő mennyiségét palackok formájában használjuk fel, de újrahasznosításuk csak részben megoldott. A szelektíven összegyűjtött PET nagy részét ugyanis a textilipar hasznosítja műszálak formájában. Mivel azonban a PET kedvező mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik, ennél nagyobb értékű felhasználását is célszerű lenne megoldani.

1. Kompozitok

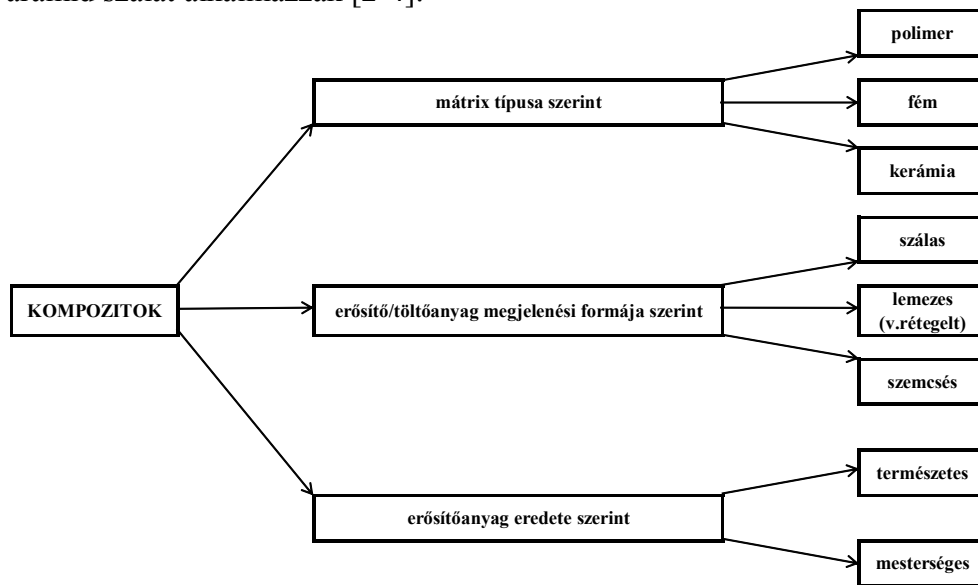
A kompozit anyagok története az időszámításunk előtti időkbe (i.e 1500 körülre) nyúlik vissza, amikor az egyiptomi és mezopotámiai lakók a házaik építéséhez sárból és szalmából készült, úgynevezett „vályogtéglákat” használtak. Ma már azonban a kompozitokat többféleképpen is osztályozhatjuk, pl. a mátrix anyaga vagy a töltőanyag típusa szerint (1. ábra).

A műanyag kompozitok három alapvetően különböző építőelemből állnak: mátrix, erősítő- és/vagy töltőanyag és adalékok.

A mátrix elsődleges feladata, hogy a szálakat a kívánt helyzetben és irányban rögzítse, de el is kell választania azokat egymástól, mert így elkerülhető a kompozit deformálódása közbeni kölcsönös súrlódás. A mátrix a szálak közötti terhelésátadó közegként is funkcionál, és kevésbé ideális esetben, összetett terhelés esetén, a mátrix a szál tengelyére merőleges terhelés felvételére is alkalmas [1-3].

Az erősítő szálak általában nagy szilárdsággal és rugalmassági moduluszal rendelkeznek, fő teherviselő elemként szolgálnak. Az erősítő anyagok a mátrixba beágyazva fejtik ki hatásukat, általában a kompozit húzó- és hajlítószilárdságát növelik. Az iparban leggyakrabban az üvegszálat, a szén- és grafit-szálat, a szén nanocsövet és az

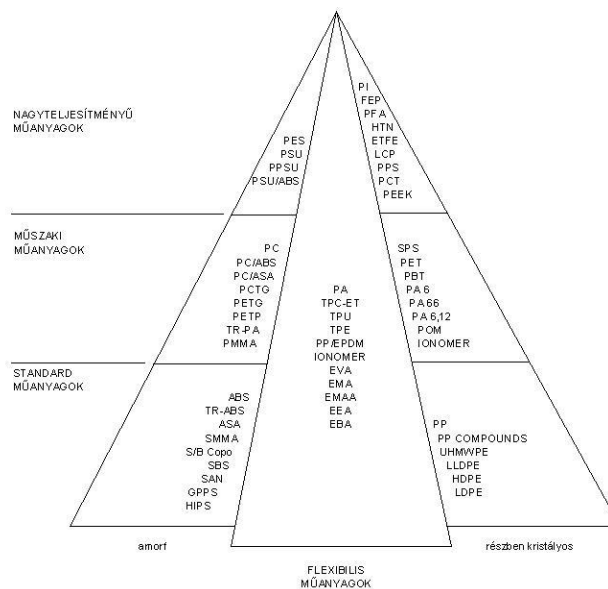
aramid szálát alkalmazzák [2-4].



1. ábra Kompozitok osztályozási szempontjai

1.1 Műanyagok

Felhasználási céljuk szerint a műanyagok lehetnek tömeg-, műszaki és nagyteljesítményű műanyagok (2. ábra). Előállításuk során a polimerekbe különféle adalékokat juttathatnak, tehát a műanyagok a szerves polimer mellett mindig tartalmaznak különféle kismolekulájú szennyező- és adalékanyagot, nagyon sok esetben pedig erősítő- vagy töltőanyagot is. Mostanában nagyobb szerepet kapnak a műanyagok keverékei (polimer bendek) és a kémiaiilag módosított polimerek is.



2. ábra Műanyagok háromszögpiramisa

Kémiai szerkezetük szerint mintegy 70 csoportba (2. ábra) sorolhatjuk a műanyagokat. Ha azonban a polimer blendeket és az adalékolt műanyagokat is hozzávesszük, körülbelül 500 csoportja van a műanyagoknak. Ennek ellenére vagy pont emiatt, az

elsődleges megkülönböztetésük a hővel szembeni viselkedésük alapján történik. Nevezetesen, van a műanyagoknak egy olyan csoportja, amelyek hő hatására keményednek (térhálósodnak), majd magasabb hőmérsékleten bomlanak. Ezek a hőre keményedő műanyagok. A másik csoportba azok a műanyagok tartoznak, amelyek hő hatására lágyulnak. Ebből ered a nevük is, hőre lágyuló műanyagok [1].

A hőre keményedő műanyagok, azaz a duroplasztok nagy stabilitással rendelkeznek, mivel rengeteg keresztkötés található a polimerben. Kémiai szerkezetük rendkívül változatos, a monomerek arányának megváltoztatásával vagy módosításával teljesen más tulajdonságú anyagot kaphatunk. A „hőre keményedő” nevet azért kapták, mivel ez a térhálós szerkezet magas hőmérséklet hatására alakulhat ki. Ma már viszont léteznek olyan duroplasztok is, nem kis számban, amelyek szobahőmérsékleten elkezdnek térhálósodni. Képlékenyséjük egy meghatározott hőmérséklet felett megszűnik.

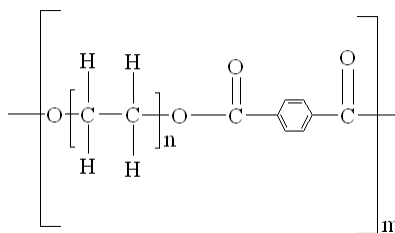
A hőre lágyuló műanyagok, azaz a termoplasztok sokkal rugalmasabbak és könnyen formálhatók, mivel polimerjükben keresztkötés nem, vagy csak kevés található. Lehetnek amorfak és részben kristályos szerkezetűek. Szobahőmérsékleten szilárdak, azonban magasabb hőmérsékleten meglágyulnak, de a hőmérséklet csökkenésének hatására újra megszilárdulnak. A hőre lágyuló műanyagok feldolgozása, és emiatt újrahasznosítása egyszerűbb [1].

Teljesítményük alapján további csoportokat különböztethetünk meg: nagyteljesítményű, műszaki és tömegműanyagokat.

A poli(etilén-tereftalát) (PET) a hőre lágyuló műszaki műanyagok egyik leggyakoribb és legfontosabb képviselője (3. ábra). A részlegesen kristályos polimerek közé tartozik, vannak benne kristályos és amorf részek egyaránt. Mivel a PET kristályok növekedési sebessége nagyon lassú, a feldolgozási paraméterekkel befolyásolhatjuk a kristályos és az amorf szerkezet arányát. Gyors lehűtéssel amorf anyagot tudunk előállítani, 70°C felett azonban elkezdődik a kristályosodás. Az amorf szerkezetű PET-et palackfűvésznél, a nagyobb kristályosági fokkal rendelkezőt nagyobb teljesítményű termékekhez alkalmazzák [1].

A részlegesen kristályos PET keménysége, kopásállósága nagy, súrlódási tulajdonságai jók, tartósan hőálló, vegyszerálló és gázzáró. Olvadáspontja 260-270 °C. Jellemző tulajdonságai a kis vízfelvétel, kiváló mechanikai és elektromos tulajdonságok, jó méretstabilitás, kis kúszási hajlam. Hő- és hidegállósága jó, tartósan igénybe vehető -60÷130°C közötti hőmérséklettartományban. Mikroorganizmusoknak, UV-sugárzásnak ellenáll. Gyenge savak, lúgok, olajok, zsírok és aromás szénhidrogének nem támadják meg [1].

Az amorf típus víztiszta, fényes felülettel rendelkezik. Körülbelül 65 °C –ig használható hosszabb ideig. Méretstabilitása jó, de vegyszerállósága gyengébb, feldolgozás során jellemző zsugorodása kicsi. A legtöbb tulajdonságát tekintve megegyezik a részlegesen kristályos típussal [1].



3. ábra PET monomere (n=1)

1.2 Töltőanyagok

A legrégebben és legnagyobb mennyiségben felhasznált adalékok a töltő- és erősítőanyagok. A fizikai tulajdonságok javítása mellett gazdaságossági szempontból is alkalmazzák őket. Mivel nemcsak növelhetik a mechanikai szilárdságot, hanem csökkenhetnek is, a töltőanyagokat aktív és inaktív csoportba sorolhatjuk. Aktívnek azt a töltőanyagot szokás nevezni, amelynek hozzáadásával egy műanyag mechanikai szilárdsága növekszik. Ennek megfelelően inaktív az a töltőanyag, amely nem befolyásolja, vagy legtöbb esetben csökkenti a termék szilárdsági jellemzőit. A besorolási szempont azonban ma már nem ezen alapul, hanem a morfológián [1-4].

A megjelenési formájuk szerint az erősítőanyagok szálas és lemezes formában is előfordulhatnak. Szálas szerkezetű pl. a szénszál vagy a szén nanocső. A töltőanyagok ezzel szemben a tér minden irányában azonos méretekkel rendelkeznek, ilyen pl. a fáliszt. Sok esetben a különböző erősítő- és töltőanyagokat egymással kombinálva szokták alkalmazni, hogy mindkettő előnyös tulajdonságait ötvözni tudják a termékben. A leggyakrabban előforduló töltő- és erősítőanyagokat az *1.táblázatban* foglaltam össze, kiegészítve a legfontosabb hatásokkal valamennyi típus esetében.

1.táblázat A leggyakrabban alkalmazott töltő- és erősítőanyagok legfontosabb hatásai

<i>adaléktípus</i>	<i>legfontosabb hatások</i>
töltőanyagok	
cellulóz	mechanikai szilárdságot és szívósságot javítja
csillám	lemezes, elektromos szigetelő képességet, merevséget és gázzáró képességet növeli
fáliszt	mechanikai szilárdságot javítja
CaCO ₃	merevséget növeli, árat csökkenti
ZnO	időjárás-állóságot javítja
TiO ₂	merevséget növeli, fényes fehér színt ad
talkum	lemezes, gyenge erősítő- és hőállóságnövelő hatású, a merevséget növeli
üveggyöngy	merevséget növeli
wollastonit	kissé növeli a mechanikai szilárdságot, jelentősebben a merevséget, olcsóbb, mint az üvegszál
erősítőanyagok	
fémzál	mechanikai tulajdonságokat, hőstabilitást javítják
aramid szál	mechanikai szilárdságot, hő- és ütésállóságot, merevséget, kopásállóságot javítják, drágák
PA-szál	mechanikai szilárdságot, ütésállóságot javítja
PET-szál	mechanikai szilárdságot, ütésállóságot javítja
PE-szál	növeli a mechanikai szilárdságot, (speciális) merevséget, nem hőálló, elsősorban epoxi gyantákhoz használják, drága
szén nanocső	növeli a mechanikai szilárdságot, javítja az elektromos, termikus és éghetőségi tulajdonságokat
szénszál	javítja a mechanikai szilárdságot, merevséget, hőállóságot, csúszási tulajdonságokat, időjárás-állóságot, rontja az elektromos jellemzőket, antisztatizál, drága
természetes szálak	olcsók, nedvességre érzékenyek, a műanyag rugalmasságát és szilárdságát javítják
üvegszál	javítja a mechanikai szilárdságot, hőállóságot, merevséget, minden műanyagnál használják

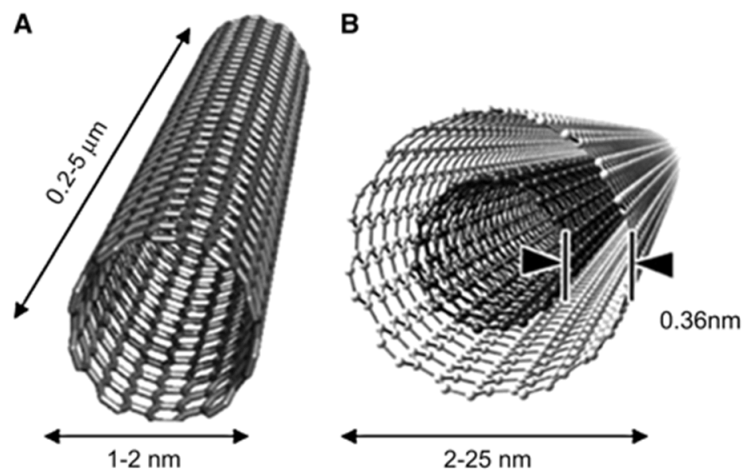
A polimerekben a mechanikai tulajdonságok javítása érdekében erősítőanyagokat alkalmaznak. Így javítani lehet például az ütésállóságukon vagy a húzószilárdságukon. A kompozitok erősítőszálait két nagy csoportba sorolhatjuk: a természetes és mesterséges erősítőszálak. Természetes szálaknak nevezzük azokat a szálakat, amelyek a természetből származnak, növényi vagy állati eredetűek, mint például pamut. A mesterséges szálak pedig azok a szálak, amelyeket kémiai eljárásokkal állítanak elő, ilyenek például a szén nanocsövek [4, 5].

1.2.1 Szén nanocső

A szén nanocsöveket Sumio Iijima japán fizikus fedezte fel 1991-ben, amikor elektromos ívben előállított fullerén részecskéket vizsgált. Transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) hosszú, szálszerű alakzatokat mutatott ki a szénrészecskék között. Ezek a szintén kizárólag szén atomokból felépülő, rendezett, nagyon vékony és nagyon hosszú molekulák hamarosan, mint szén nanocsövek váltak ismertté [6-11].

A szén nanocsövek a fullerének családjába tartozó csőszerű nanoszerkezetek tehát, ahol a szénatomok egy hengerpaláston helyezkednek el. Jellemző átmérőjük az 1-50 nm tartományban van, hosszúságuk meghaladhatja a 10 μm -t is, de a legújabb kísérletek során már a több mm-es hosszúságot is elérték. A túlnyomórészt zárt hatszögekből felépülő rendszer igen merev, csőszerű képződmény, ezért húzó mechanikai tulajdonságai kedvezőek [8-12].

A nanocsöveknek két alapvető csoportja van: egyfalú (SWCNT, single-walled carbon nanotube), és a többfalú (MWCNT, multi-walled carbon nanotube) nanocsövek. Az egyfalú nanocsövek egyetlen atom vastagságú grafitréteg feltekeredéséből nyert tökéletes hengerekként képzelhetők el, míg a többfalúak koncentrikusan egymásban elhelyezkedő csövekből épülnek fel (4. ábra). Az MWCNT-k egy speciális fajtái a duplafalú (DWCNT, double-walled carbon nanotube) szén nanocsövek



4. ábra Szén nanocsövek típusai (A: egyfalú; B: többfalú)

A szén nanocsövek rendkívüli mechanikai és elektromos tulajdonságokkal rendelkeznek. Kiemelkedő stabilitásuk a szénatomok erős kapcsolódásának köszönhető, ami a nanocsövek C-C kötéseinek esetében erősebb, mint a gyémántban található C-C kötések esetén [6].

A szén nanocsövek nagy szögben hajlíthatóak, és utána károsodás nélkül felveszik eredeti formájukat. Ezzel ellentétben a fémek többsége (pl. acél) már kismértékű hajlítás esetén eltörik. A nanocsövek húzó rugalmassági modulusza 1000 GPa-ra, míg a húzószilárdság egyfalú nanocsövek esetén 50-500 GPa, a többfalú nanocsövek esetén 10-60 GPa körüli értékre tehető. Ez az érték sokszorosan meghaladja a legnagyobb tömegben alkalmazott hagyományos szerkezeti anyagok, illetve kompozit erősítőanyagok húzószilárdság értékeit.

A szén nanocsövek azonban nem rendelkeznek tökéletes struktúrával, hibahelyek fordulhatnak elő, illetve a nanocsövek között amorf szén is található, mindez hatással van a mechanikai tulajdonságokra is.

A szén nanocsövek hossz/átmérő, azaz l/d aránya közel ezres nagyságrendű, amiből nagy fajlagos felület következik. SWCNT esetében ez az érték $1300 \text{ m}^2/\text{g}$, DWCNT-nél a $600\text{-}800 \text{ m}^2/\text{g}$, MWCNT-nél pedig a $200 \text{ m}^2/\text{g}$ jellemző. Szénszálak (CF) esetében a fajlagos felület mindössze $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ körüli.

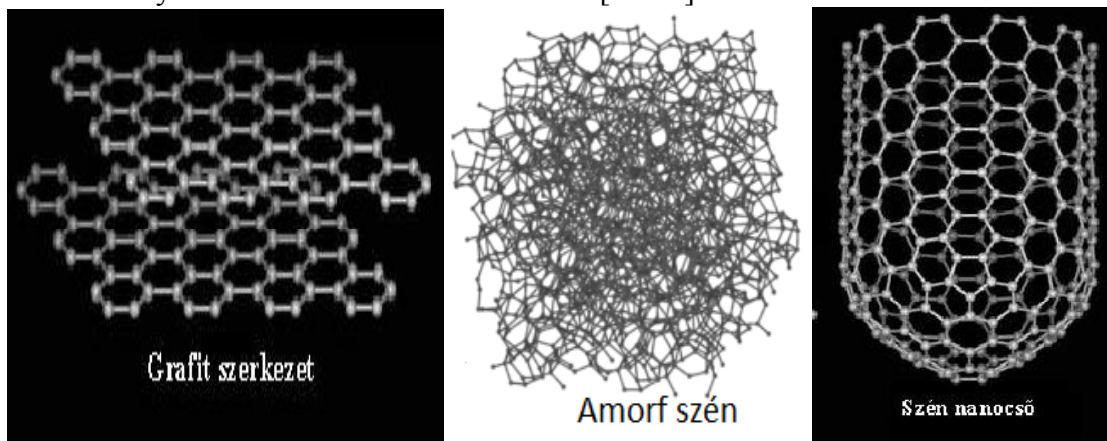
A nanocsövek elektromos viselkedése is különleges, elektromos tulajdonságaik ugyanis a szerkezetüket alkotó hatszögek térbeli elhelyezkedésétől függően változnak. Vezetőként, félvezetőként és szupravezetőként egyaránt használhatók. A jó elektromos vezetőképesség együtt jár a jó hővezető képességgel. Szobahőmérsékleten a cső hossz tengelye irányában tizenötször jobban vezetik a hőt, mint a réz. Hőstabilitásuk is rendkívül jó, vákuumban 2800°C -ig, levegőn pedig 750°C -ig stabilak. A fémek ezzel szemben $600\text{-}1000^\circ\text{C}$ között már olvadnak [6-12].

1.2.2 A szén nanocső előállítása

A szén nanocsöveket három módszerrel, speciális körülmények között állítják elő. Ezek a következők: ívkisüléses módszer, lézeres elpárologtatás, szénhidrogének katalitikus bontása (Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD).

Az első két módszerrel magas hőmérsékleten – kb. 1200°C -on, illetve 3200°C -on – nagy tisztaságú anyagot kaphatunk. A szénhidrogének katalitikus bontásával azonban ezekhez képest alacsony hőmérsékleten ($\sim 700\text{-}800^\circ\text{C}$ -on), magas hozammal, nagy mennyiségű anyag állítható elő. Mivel gazdasági szempontból ez utóbbi bizonyult a legelőnyösebbnek, ezt a módszert alkalmazzák a szén nanocsövek ipari méretben történő előállítására. Míg az első két eljárással egyfalú nanocsövet lehet előállítani, addig a CCVD-eljárás esetén többfalú nanocső (MWCNT) a termék.

A szén nanocső szintézise során nemcsak csövek, hanem más szénformák is képződhetnek, pl. grafit vagy amorf szén (5. ábra). Vannak olyan eljárások, amelyeknél ezek az anyagok alkotják a termék nagy részét. Mivel ezen szén módosulatok jelenléte nemkívánatos, a szintézist legtöbbször tisztítás követi. Ez viszont azzal a hátránnyal jár, hogy a különböző, fémkatalizátorok és szén módosulatok eltávolítására alkalmazott tisztítási körülmények hatására a szén nanocső zárt végei felnyílnak. A tisztítás után nyert szén nanocsövek fajlagos felülete nagy, kb. $200 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ közötti. A tisztítás azonban sokszor nem oldható meg tökéletesen, és a szén nanocsövek között katalizátornyomok és amorf szén is maradnak [13-15].



5. ábra CNT szintézis termékei

1.3 Kapcsoló ágensek

A polimer kompozitok mechanikai tulajdonságai az erősítő- vagy töltőanyag és a polimer mátrix tulajdonságai mellett a határfelületi kölcsönhatásoktól is függnének. A kompozitok előállításánál problémát jelent a mátrix és az erősítő- vagy töltőanyag összeférhetetlensége, mivel a kémiai összetételük többnyire jelentősen különbözik egymástól. Például a természetes szálak hidrofílok, míg a hőre lágyuló műanyagok, pl. a poliolefinok hidrofób jellegűek. Mivel a szál gyengén nedvesíthető a mátrixszal, nehezen elegyíthetők egymással, és így gyenge összetartó erő alakul ki a hidrofílok (poláris) szál és a hidrofób (apoláris) mátrix között. A feldolgozás előtt ezért vagy az egyik, vagy mindkét anyag szerkezetét módosítani kell.

A szál erősítésű műanyagokban a két fázis kölcsönhatása nélkül a szálak nagyon keveset tudnak tenni a mátrix védelmében a mechanikai igénybevételekkel szemben. A kölcsönhatás szempontjából megkülönböztetjük a kapcsoló vagy kompatibilizáló ágenseket, bevonatokat és nedvesítő adalékokat. Míg a kapcsoló ágenseknek egyetlen célja van a szál erősített műanyagokban, nevezetesen az adhéziónak elősegítése, ezáltal az erősítés alapját jelentő terhelésátadás lehetővé tétele, addig a bevonatok sokkal összetettebb formulák, mert többféle feladatot kell ellátniuk. A nedvesítő adalékok olyan poláris molekulák, amelyek védőréteget képeznek a szál körül, így javítják a diszperziót. Ez segíti az adhéziónak is, mivel lehetővé teszi a polimer sokkal hatékonyabb nedvesítését a szál körül. Az alapvető különbség a nedvesítő és a kompatibilizáló vagy kapcsoló adalék között, hogy a kapcsoló adalék kémiai kötést alakít ki a szállal, a nedvesítő adalék viszont nem [3].

A kompatibilizáló/kapcsoló adalék alkalmazása során a kémiai híd kialakulásának feltétele, hogy a csoportok közül legalább egy legyen olyan, amely képes reagálni a polimer funkcionális csoportjaival, és még legalább egy funkcionális csoport legyen reakcióképes a szál vagy ásványi felület irányába [2].

A töltőanyag mérete, alakja, felületi jellemzői és modulusza mellett a részecske és a polimer mátrix között kialakuló adhéziónak alapvető szerepet tölt be az anyag szívósságának és merevségének alakulásában. Az agglomerátumok formájában jelenlévő részecskék mennyisége és a részecskék koncentrációja szintén meghatározó. Bármely polimer kompozit rendszerben azonban valószínűleg igaz, hogy a mátrix/töltőanyag adhéziónak az egyik legfontosabb tényező, amely a végtermék mechanikai tulajdonságait erőteljesen befolyásolja [2, 3].

2. Szén nanocsövek felületkezelési módszerei

A szén nanocsövek apoláris jellegű töltőanyagok, felületük nem vagy csak kevés funkcionális csoportot tartalmaz, amelyek reagálhatnának a polimer mátrixszal. A komponensek közötti megfelelő kölcsönhatás kialakítása érdekében a nanocső felületét módosítani kell. Erre fizikai vagy kémiai felületmódosító eljárásokat dolgoztak ki [8-15].

A kémiai felületmódosítás módszerei hatékonyabbnak bizonyultak, mert olyan különböző funkcionális csoportokkal rendelkező vegyületeket alkalmaznak, amelyek kémiai kötést tudnak kialakítani a CNT falán lévő szénatomokkal. A fizikai módosító eljárásoknál viszont olyan anyagokat használnak, amelyek a nanocsővel csak gyenge (pl. van der Waals) kölcsönhatásba lépnek [8, 9, 10].

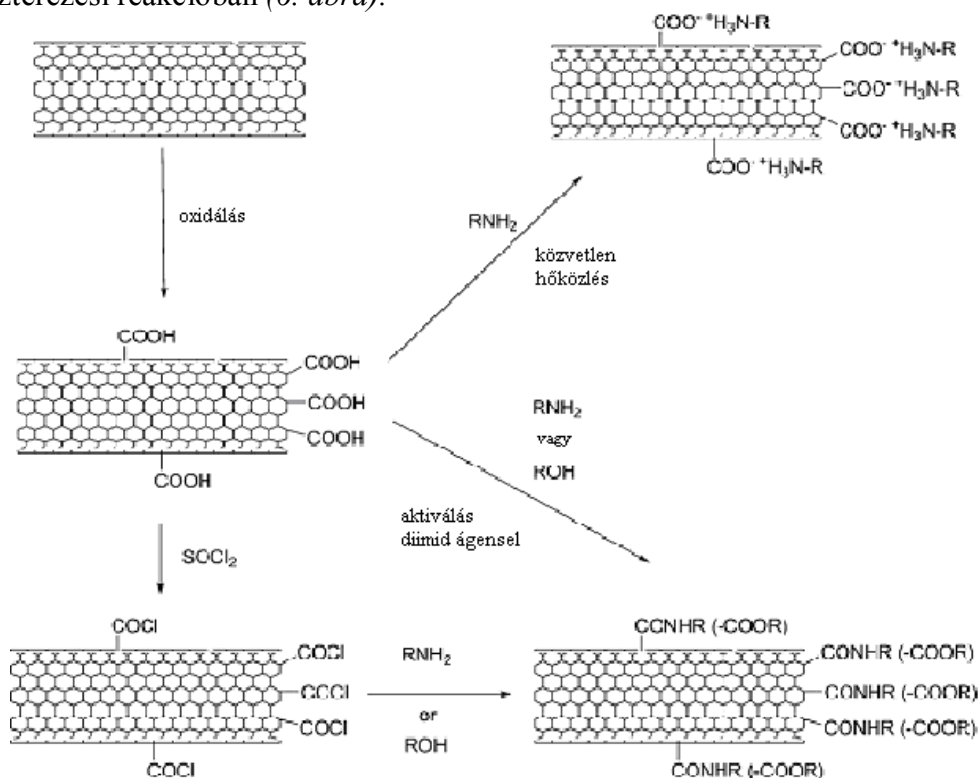
A kémiai felületmódosításnál többféle módszer terjedt el. Az egyik módszer az, amikor CNT-k felületére makromolekulát visznek fel. A nanocsövek polimerekkel történő

módosítása két fő csoportba sorolható, attól függően, hogy a nanocső felületével kialakuló kötés kovalens vagy sem. A kovalens módszerek még további két csoportba oszthatók: „ojtás hozzá” és „ojtás róla” módszerek.

Az „ojtás hozzá” módszer azt jelenti, hogy olyan polimert reagáltatnak a nanocsővel, amely már rendelkezik egy lánc végi reakcióképes funkciós csoporttal vagy a polimer lánc végén gyökös prekursor található. Egy következő reakcióban a polimer láncot addíciós reakcióban hozzákapcsolják a nanocsővek felületéhez. Ennek a módszernek a hátránya az, hogy az ojtható polimer-tartalom korlátozott, a makromolekulák viszonylag kis reakcióképessége és nagy szterikus gátlása miatt.

Az „ojtás róla” módszer azt jelenti, hogy a CNT-felületéről növesztik a polimert, a monomerek in-situ polimerizációja során, a CNT oldalfalakon és CNT végeken kialakított funkciós csoportok inicializálásával. Ez a fajta polimerizáció a felület-iniciált polimerizációs reakciók egyik kiváló példája. Ennek a módszernek az előnye, hogy a nagy reakciókészségű monomerekkel lehetővé válik a hatékony, szabályozható, tervező és adott tulajdonságokkal rendelkező ojtási reakció [8, 10-13].

A legtöbb esetben az amino- vagy hidroxil- vegyületek, lezárt polimerláncok kapcsolódnak a nanocső felületén kötött karboxil-csoportokhoz amidálási vagy észterezési reakcióban (6. ábra).



6. ábra A nanocsővek felületmódosítása

Még egy előnye az „ojtás hozzá” módszernek, hogy már kész, kereskedelmi forgalomban kapható polimert lehet alkalmazni, amely szabályozott molekulatömegű és polidiszperzitású. Ennek a technikának a legfőbb hátránya viszont, hogy az először kapcsolt polimer láncok szterikusan gátolják a további makromolekulák kötődését a CNT-felületre, emiatt kicsi az ojtási sűrűség, és csak reakcióképes funkciós csoporttal rendelkező polimert lehet alkalmazni.

3. Szén nanocsövet tartalmazó műanyagok főbb kutatási célkitűzései és eredményei

A szén nanocsövekkel (CNT) kapcsolatos kutatások jelenleg elsősorban a nagy mennyiségben, gazdaságosan, jó minőségű szén nanocső előállítására, a polimerben való egyenletes elosztatására és a nanocső/polimer határfelületi adhéziójának növelésére irányulnak. Bár egyik problémára sem találtak még kielégítő műszaki megoldást, a polimerek nanocsővel történő erősítésének mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatását többen vizsgálták [8-19].

A kedvező mechanikai szilárdságú nanokompozitok fejlesztése során két kritikus tényezőt vesznek figyelembe: a szén nanocső megfelelő diszperzióját a mátrixon belül, illetve a nanocső és a mátrix közötti erős határfelületi kölcsönhatás szükségességét. Ezen túlmenően nem csak a nanoméretből adódó intenzív agglomerálódási hajlamot kell figyelembe venni, hanem a morfológiával és a gyártás során keletkező amorf széntartalommal és fémszennyezések jelenlétével is számolni kell. A nanocsőben lévő ezen szennyezéseket oxidációval távolítják el vagy legalábbis csökkentik, melyek hatására a csövek szerkezetében és morfológiájában is változások következhetnek be.

A diszperzió finomítására és a határfelületi adhézió javítására számos felületkezelő és módosító eljárást dolgoztak ki [8-19]: pl. nagy koncentrációjú savakkal (kénsav, salétromsav), savak elegyével történő kezelés; kémiai módosítás UV-fénnyel, ózonnal, kálium-permanganáttal vagy hidrogén-peroxiddal végzett oxidációval; polimer láncok ojtása a felületre különböző módszerekkel; szilán kapcsoló ágensek alkalmazása; valamint ezek kombinációja.

A szén nanocsövet tartalmazó PET kompozitok területén kevés szakirodalmi hivatkozás található. A kutatások elsősorban a szén nanocső vezetési tulajdonságainak kutatására irányulnak [8-11]. Ezen kívül a hulladék PET palack újrahasznosításával ugyan többen foglalkoznak, de a szén nanocsővel történő erősítésre nem találtam példát a szakirodalomban.

4. Felhasználás

A PET a textilipar fontos nyersanyaga, műszálként használják. Az élelmiszeriparban is elterjedt csomagolóanyag. Legnagyobb felhasználási területe a palack, de az elektronikai iparban és a járműiparban is alkalmazzák alkatrészek készítéséhez [1].

Mivel a PET-et nagy mennyiségben használják fel, jelentős mennyiségű hulladék is keletkezik. A Wellman volt az első cég, aki PET palack újrahasznosítással kezdett foglalkozni. Már 1979-ben kezdte a cég az átlátszó palackok újrahasznosítását és még mindig a legnagyobb PET újrahasznosító cégnek számítanak az Egyesült Államokban.

Kiváló tulajdonságai miatt igen intenzív kutatások folynak a szén nanocsövet tartalmazó polimer kompozitok fejlesztésére [8]. Jelenleg felhasználási körük a speciális tulajdonságokkal rendelkező termékek, illetve a különleges igénybevételeknek kitett polimerekre terjed ki, mert a szén nanocső előállítása még ma is költséges. Elsőként az űrkutatási területeken kezdték alkalmazni, amelynek egyszerűen gazdasági oka volt. 2000-ben ugyanis, amikor az arany egy grammja 10 dollár volt, a CNT egy grammja 1500 dollárba került. Mára jelentősen csökkentek ugyan a CNT-előállítás költségei, de ez azt jelenti, hogy a nagy teljesítményű műanyagokon kívül a kevésbé elterjedt, műszaki műanyagokhoz kezdték társítani a szén nanocsövet [5].

Elsősorban a speciális termékek előállításában van nagy szerepe a szén nanocsőveknek, amely a következő felsorolásból egyértelműen kitűnik:

- *Kémiai és genetikai szondák:* segítségükkel ki lehet választani a vizsgálni kívánt géneket a lehetséges gének közül.
- *Nanocső alapú memória* – A szilícium lapka tetejére véletlenszerűen CNT-t oszlatnak el. Nagy előnye a terméknek, hogy adataink nem vesznek el akkor sem, ha megszűnik a feszültségellátás.
- *Nanocsipesz* – Egy-egy fémrúdra két nano rudacsát rögzítenek, és a két rúd közé szigetelőanyagot tesznek. Ha a fém rudakra feszültséget csatlakoztatnak, akkor azok egymástól eltávolodnak, a feszültség megszüntetése után viszont a rudak közeledni kezdenek egymáshoz, így tudják „megfogni” vele az anyagot.
- *Szenzorok* – A félvezető nanocsővek tulajdonságát kihasználva, új, sokkal érzékenyebb szenzorokat lehet létrehozni.
- *Hidrogén- és ionraktározás* – A nanocsővek az üregeikben elemeket és ionokat raktározhatnak.
- *Mikroszkóp* – Ha a nanocső egyik felét a mikroszkóp végéhez kapcsolják, akkor a másik felével fehérjét és molekulát tud letapogatni.
- *Szupererős anyagok kialakítása* - A nanocsőveket kompozitokban alkalmazzák
- *Téremissziós képernyők* –kihasználják a nanocsővek azon tulajdonságát, hogy kis feszültség hatására is bocsáthatnak ki elektronokat
- *Tranzisztor*
- *Mikrorobotika* – Lemezelt nanocsővekből álló filmet mesterséges izomként is lehet működtetni [2].

5. Kísérleti rész

Kísérleti munkám során szén nanocső és PET társításával foglalkoztam. A szén nanocsővel kapcsolatos kutatások az elmúlt években az intenzív kísérletek ellenére csak kevés esetben hoztak jó eredményeket, mert nem tudták megoldani a szén nanocső polimerbe történő bekeverésével kapcsolatos nehézségeket, és a határfelületi kölcsönhatások javítása terén sem sikerült a hétköznapiakban használt polimerekkel átütő eredményeket elérni.

TDK dolgozatomban ezért szén nanocső és kapcsoló ágens mőanyag kompozitot erősítő hatását kívántam vizsgálni kereskedelmi forgalomban kapható PET granulátumból és hulladék palackokból származó PET darálék felhasználásával. Ezen belül a tanszéki előkísérletekre alapozva a megadott előállítási körülmények között vizsgáltam a szén nanocső koncentrációjának hatását a kompozitok mechanikai tulajdonságaira.

5.1 Felhasznált anyagok

A kompozitok mátrixanyagaként kereskedelmi forgalomban kapható PET granulátumot és hulladék PET-palackból származó darálékot alkalmaztam, amelyeknek főbb jellemzőit a 2.táblázatban foglaltam össze. A hulladék PET darálék tanszéki szelektív palackgyűjtésből származó alapanyag volt, a kompozitokhoz kék és zöld palackokból származó darálék 1:1 arányú keverékét használtam fel.

2. táblázat A kompozitokban alkalmazott polimer

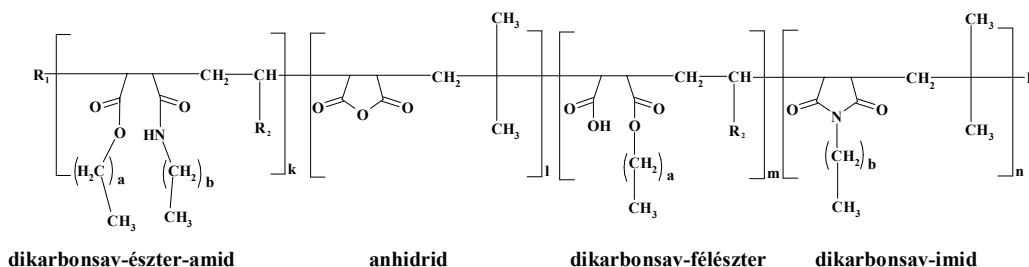
	PET-1	PET-2
megnevezés	Rynite típusú	hulladék palack
MFI, g/10 perc	43,0 (260°C, 2,16kg)	22,2 (255°C, 2,16kg)
		

Erősítő töltőanyagként a Pannon Egyetem, Vegyipari Műveleti Intézeti Tanszékén előállított többfalú szén nanocsövet alkalmaztam, amelynek tulajdonságai a 3. táblázatban találhatók.

3. táblázat CNT tulajdonságai

szén nanocső tartalom, m/m%	77,6
talkum, m/m%	22,4
átmérő, nm	40-50
szálhossz, μm	1-20
BET felület, m ² /g	180,9

A kompozitokban a komponensek összeférhetőségének javításához a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszékén állították elő a kísérleti kapcsoló ágenseket (KA-1 – KA-4), amelyeknek valószínűsített szerkezetét a 7. szemlélteti.



7. ábra Olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú adalékok valószínűsített szerkezete

(R₁: olefin monomer szénatomszámának megfelelő hosszúságú alkil-lánc; R₂: R₁-2 szénatomszámú alkil-lánc; a, b: 2-21; k: 0,2-2,0; l: 1-5; m: 1-5; n: 0,3-2,0)

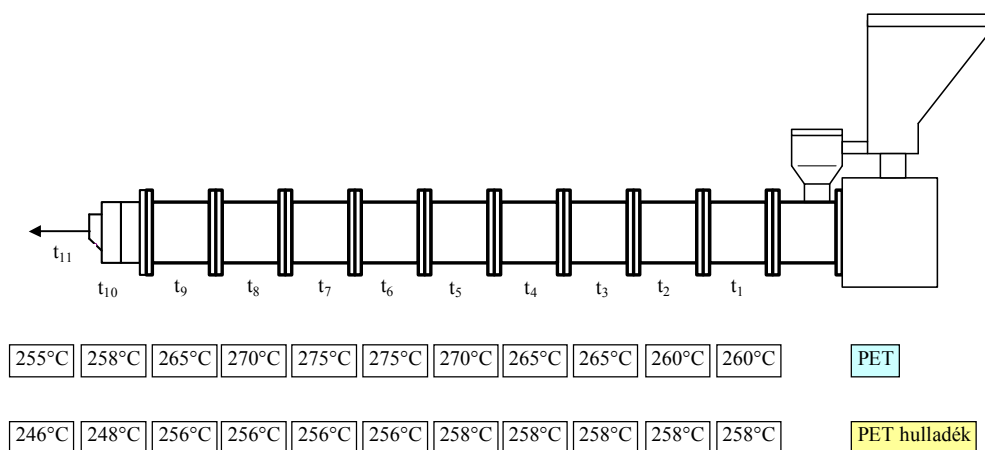
Az adalékok jellemzőit a 4. táblázat tartalmazza részletesebben. KA-2 és KA-4 adalékokban a reagensként alkalmazott alkoholok különböztek egymástól. KA-2 jelű adalék alifás alkoholt, a KA-4 jelű adalék pedig aromás komponenst tartalmazott. A 4. táblázatban szereplő adalékokat alkalmaztam a szén nanocsövek felületének kezelésére. A kapcsoló ágensek koncentrációja minden minta esetében azonos volt az összehasonlíthatóság érdekében. Az adalék és a nanocső közötti erősebb kötés kialakítása érdekében a felületkezelést hőkezelés követte.

4. táblázat Kísérleti kapcsoló ágens főbb jellemzői

jellemző	KA-1	KA-2	KA-3	KA-4
savszám, mg KOH/g minta	12,8	158,3	66,1	212,5
elszappanosítási szám, mg KOH/g minta	95,3	157,7	126,5	206,2
<i>funkciós csoportok típusa</i>				
anhidrid	-	-	+	-
félészter	-	+	+	+
észter-amid	+	-	+	-
imid	-	-	+	-
reagensek (alkohol/amin) szénatom számának aránya	1:1	1:0	1:1	1:0

5.2 Kompozitok összetétele és előállítása

A CNT/PET kompozitokat ikercsigás extruderben (8.) állítottuk elő. A korábban, a tanszéki előkísérletek alapján meghatározott hőmérsékletprofil és csiga fordulatszámok mellett készültek a megfelelő összetételű minták (5.táblázat és 6.táblázat).



8. ábra PET kompozitok előállítása ikercsigás extruderben

Mivel a feldolgozás során jelentős mértékben aprózódhat az erősítőanyag, ha az extruder teljes hosszán végig kell haladnia, ennek elkerülésére a szén nanocsövet minden esetben a 6-os zónához kapcsolódó oldaladagolón adagoltuk az ömledék állapotban lévő polimerhez. Így lehetőség volt arra, hogy az oldaladagoló fordulatszámának változtatásával a szén nanocső koncentrációját is változtassuk (5. táblázat). Ezek a minták nem tartalmaztak kapcsoló adalékot, csak kezeletlen szén nanocsövet. A két különböző alapanyag felhasználásával eltérő koncentrációjú kompozitokat tudtunk előállítani ugyanolyan előállítási paraméterek (csigasebességek) alkalmazása mellett. Ez azt jelenti, hogy a kereskedelmi forgalomban kapható PET alapanyag esetén feleakkora koncentrációban sikerült a CNT-t az ömledék polimerbe bedolgozni, mint hulladék PET alapanyag esetén.

5. táblázat Különböző koncentrációjú CNT/PET minták összetétele

minta jele	polimer típusa	CNT-koncentráció, m/m%
CNT-PET-1	PET-1	0
CNT-PET-2	PET-1	1,0
CNT-PET-3	PET-1	1,4
CNT-PET-4	PET-1	1,5
CNT-PET-5	PET-2	0
CNT-PET-6	PET-2	2,3
CNT-PET-7	PET-2	2,6
CNT-PET-8	PET-2	3,0

A kapcsoló ágenssel felületkezelt szén nanocsövet mind a két kiválasztott PET alapanyag esetében a legkisebb koncentrációjú mintának megfelelő hőmérséklet profillal és extruder csiga fordulatok mellett állítottuk elő, a mintaösszetételeket a 6. táblázat tartalmazza. A táblázatban feltüntettem a különböző felületkezelt CNT-t tartalmazó minták koncentrációját is, mert a felületkezelés hatására a kompozitok feldolgozási jellemzői kis mértékben eltértek egymástól.

6. táblázat Kapcsoló ágenssel kezelt CNT-t tartalmazó PET minták összetétele

minta jele	polimer típusa	CNT-koncentráció, m/m%	kapcsoló ágens
CNT-PET-9	PET-1	1,0	-
CNT-PET-10	PET-1	2,0	KA-1
CNT-PET-11	PET-1	1,2	KA-2
CNT-PET-12	PET-1	1,3	KA-3
CNT-PET-13	PET-1	2,1	KA-4
CNT-PET-14	PET-2	2,6	-
CNT-PET-15	PET-2	2,4	KA-1
CNT-PET-16	PET-2	3,5	KA-2
CNT-PET-17	PET-2	3,5	KA-3
CNT-PET-18	PET-2	3,1	KA-4

A CNT/PET kompozitok előállítása során az adalékot tartalmazó rendszerekben is azt tapasztaltuk, hogy a kereskedelmi forgalomban kapható alapanyag esetén a CNT-t ugyanolyan csiga fordulatok alkalmazásakor kisebb koncentrációban tudtunk bekeverni az ömledék polimerbe, mint hulladék alapanyag esetén. A hulladék PET alapú minták esetében körülbelül kétszeres koncentrációt tudtunk elérni ugyanazzal az adalékkal.

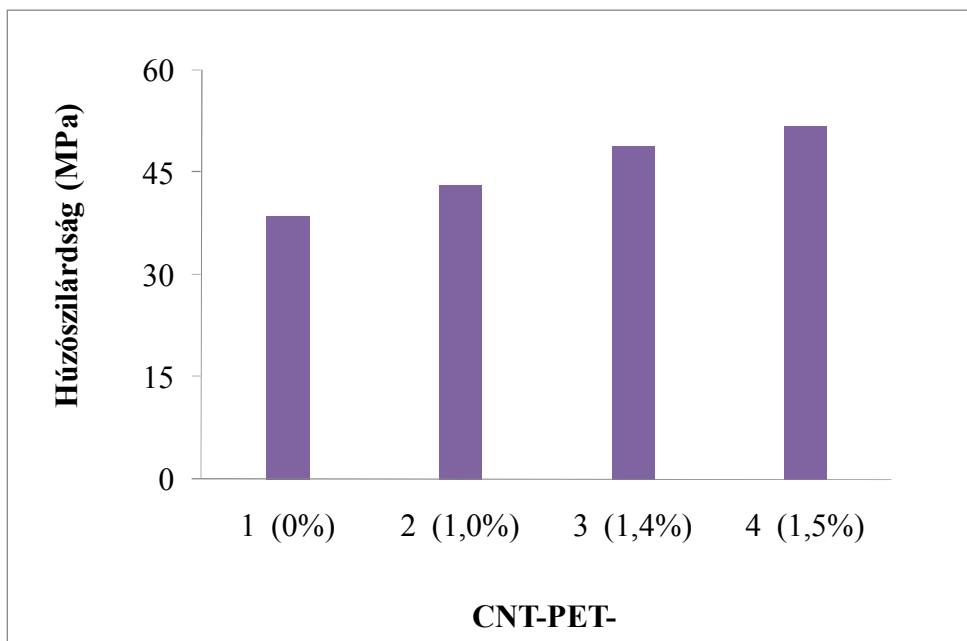
5.3 Vizsgálati módszerek

Az extruderben előállított kompozitok mechanikai jellemzőit szabványos húzóvizsgálati módszerekkel vizsgáltam (MSZ EN ISO 527-1-4:1999). A húzóvizsgálatokat INSTRON 3345 típusú univerzális szakítógéppel végeztem, 90mm/perc keresztfejlmozdulási sebesség mellett. A laboratóriumban a hőmérséklet 23°C, a relatív páratartalom pedig 50% volt. A vizsgálat előtt valamennyi mintát szárítószekrényben kondicionáltam 5 órán keresztül, 105°C-on.

6. Eredmények

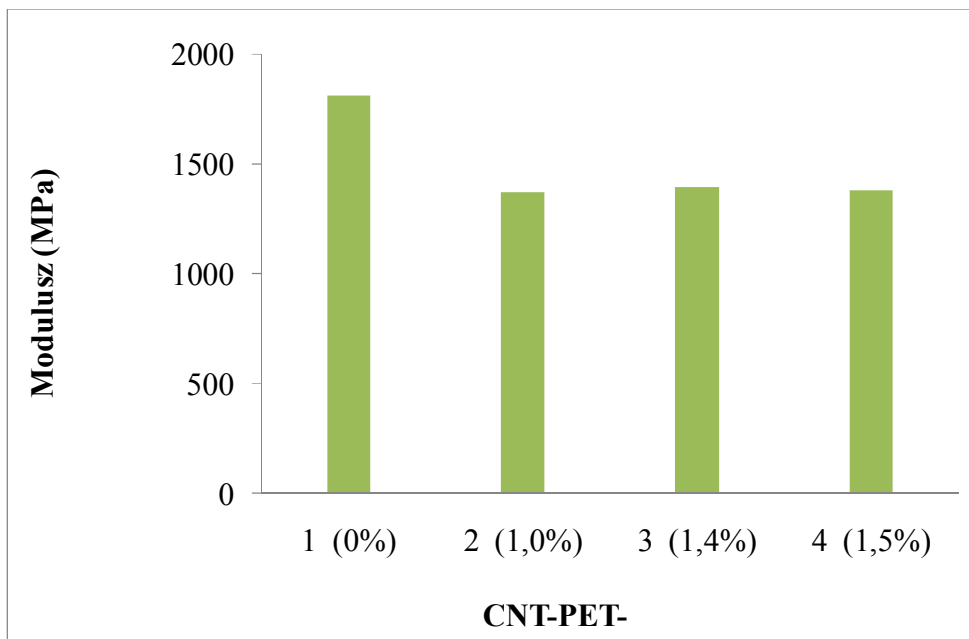
6.1 CNT koncentráció hatása kereskedelmi forgalomban kapható PET húzó jellemzőire

Elsőként a kereskedelmi forgalomban kapható, eredeti PET alapanyag esetén vizsgáltam a szén nanocső alkalmazásának hatását az extruderből kijövő szálaknál. A maximálisan bedolgozható CNT-koncentráció a CNT-PET-4 minta esetén meghatározott 1,5 % volt.



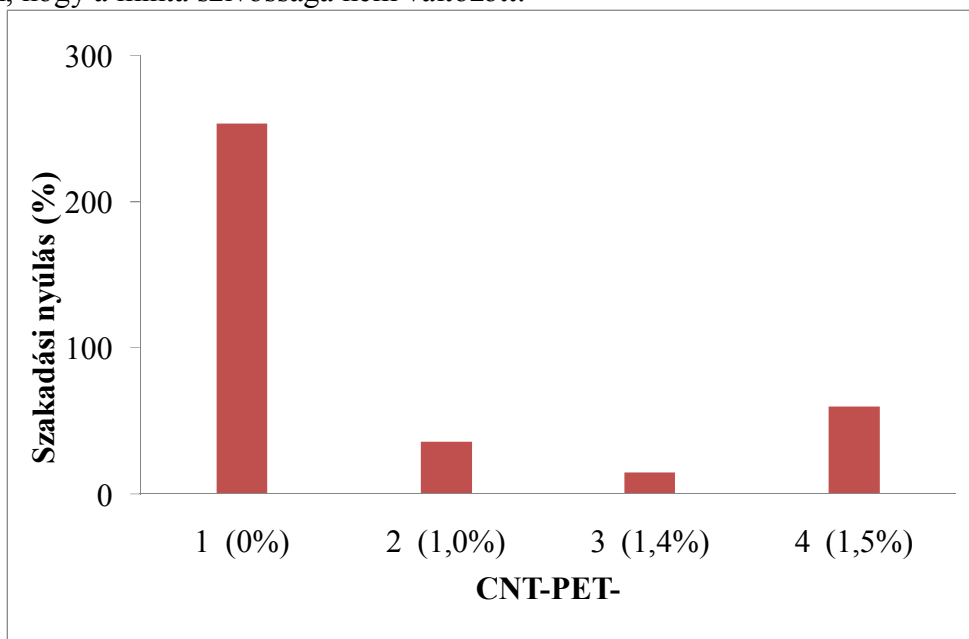
9. ábra CNT-koncentráció hatása PET kompozitok húzószilárdságára (koncentráció: m/m%)

A 9. ábra a szén nanocső koncentrációjának a polimer húzószilárdságára gyakorolt hatását mutatja be. A legkisebb CNT-koncentráció alkalmazásakor (CNT-PET-2 jelű minta) a húzószilárdság csak kismértékben, 12%-kal nőtt az erősítetlen polimerhez képest. A nanocső-tartalom növelésével a húzószilárdság folyamatosan nőtt, 1,5 % CNT hatására (CNT-PET-4) akár 34%-kal is növelhető a kompozit húzószilárdsága a tiszta, kereskedelmi forgalomban kapható PET húzószilárdságához képest. A szén nanocső erősítő hatása tehát a PET alapanyag esetén érvényesült. Ez valószínűleg annak köszönhető, hogy megfelelő diszperziófokot lehetett elérni a kompozitok előállításánál.



10. ábra CNT-koncentráció hatása PET kompozitok húzómodulusára (koncentráció: m/m%)

Egy anyag húzómodulusa arról ad információt, hogy az adott anyag mennyire rideg vagy szívós. Mivel a PET a műszaki műanyagok családjába tartozik, alapvetően a nagyobb húzószilárdság és modulusz tartomány jellemző rá. A CNT-PET-1 jelű minta a 10. ábra mintáihoz tartozó kísérletsorozat referenciája, a tiszta polimer. Húzómodulusa 1811MPa. A CNT-koncentráció hatását tekintve a legkisebb koncentrációban, azaz 1 % CNT-t tartalmazó minta modulusza 1360 MPa-ra csökkent, ez 33%-os csökkenést jelent. A nanocső-koncentráció növelésével nem változott a modulusz értéke, ami azt jelenti, hogy a minta szívóssága nem változott.



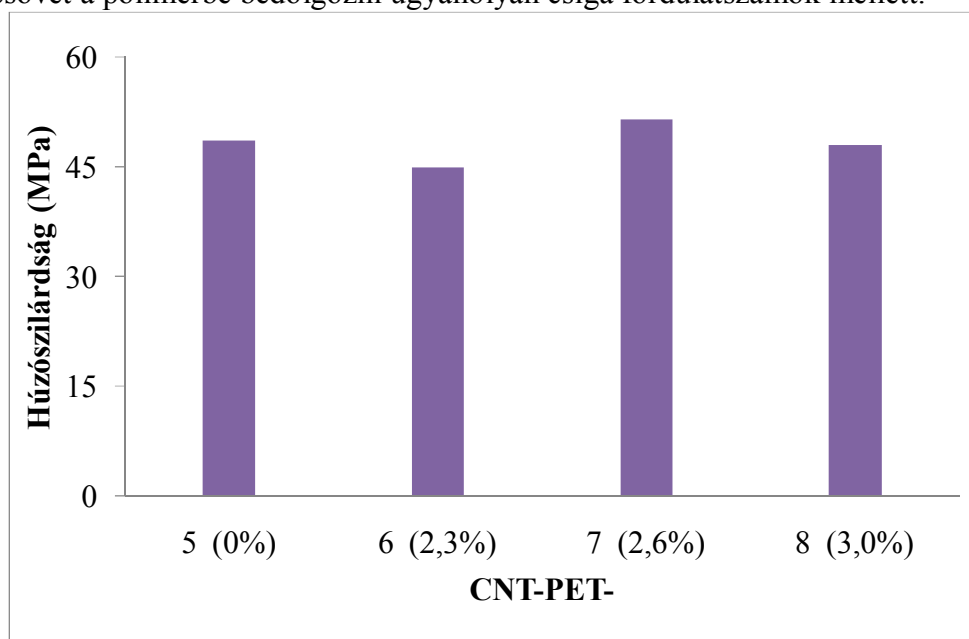
11. ábra CNT-koncentráció hatása PET kompozitok szakadási nyúlására (koncentráció: m/m%)

A szakadási nyúlás a kompozitok rugalmasságát mutatja meg (11. ábra). A CNT alkalmazásának hatására ez más polimerekben tapasztalt eredményeket tekintve

általában csökken, tiszta PET-hez viszonyítva 80%-os csökkenést mértem a legnagyobb, 1,5%-os CNT-tartalmú PET esetén. A CNT- koncentráció növekedésével a szakirodalmi adatok alapján a további csökkenés jellemző, a CNT-PET-4 jelű minta esetében azonban már nagyobb értéket mértünk a kisebb koncentrációjú mintákhoz képest.

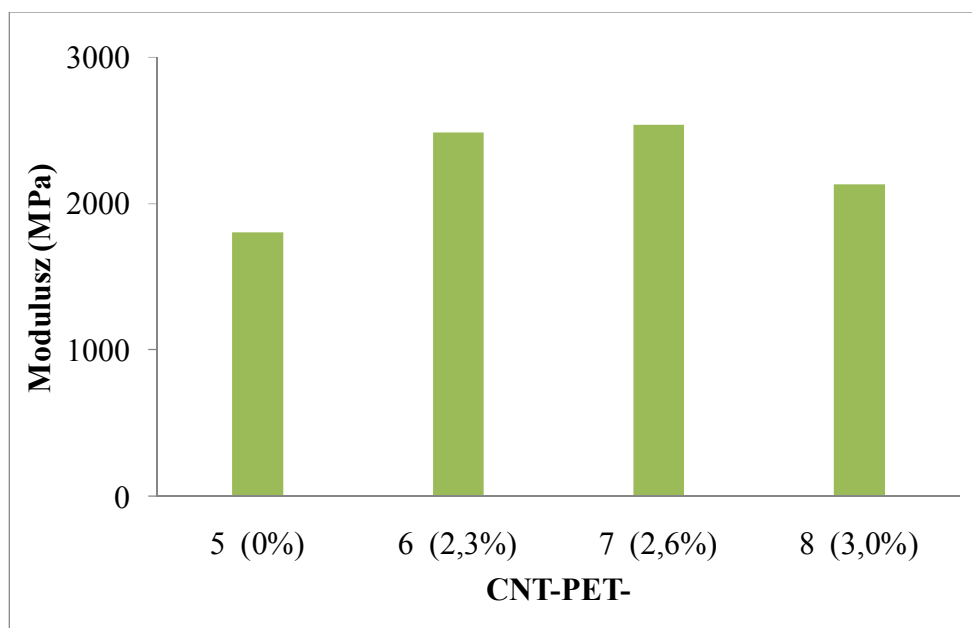
6.2 CNT koncentráció hatása PET palackból származó darálék húzó jellemzőire

A szén nanocső alkalmazhatóságát hulladék PET darálékban is vizsgáltam. Tekintettel arra, hogy a hulladék PET feldolgozási jellemzői (pl. MFI értéke) eltértek a kereskedelmi forgalomból beszerzett típusétól, eltérően viselkedett a két ömledék az extruderben. Ez azt jelenti, hogy hulladék PET alapanyag esetén ugyanolyan adagolási sebesség mellett nagyobb (körülbelül kétszeres) koncentrációban tudtuk a szén nanocsövet a polimerbe bedolgozni ugyanolyan csiga fordulatszámok mellett.



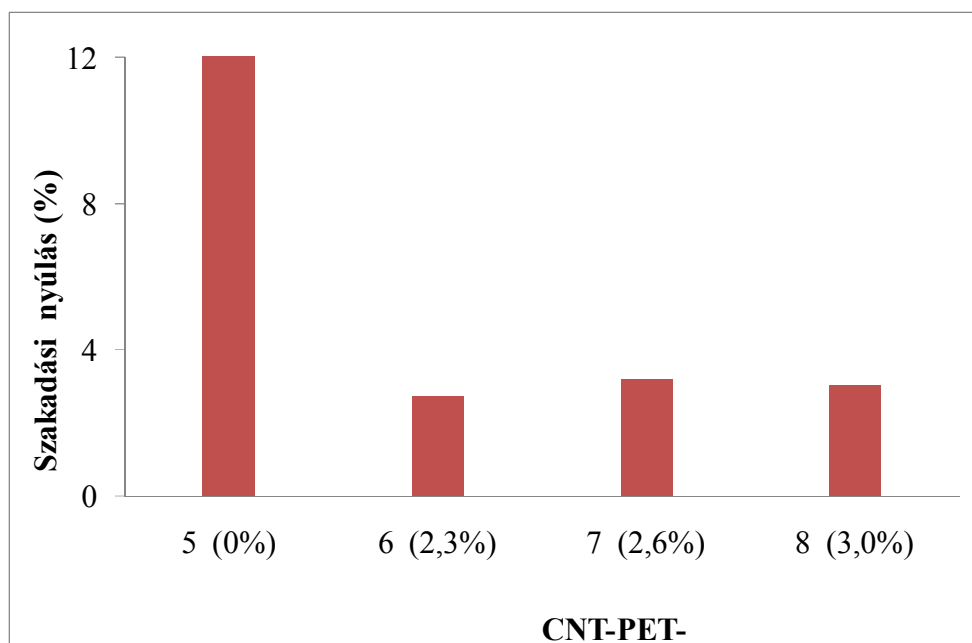
12. ábra CNT-koncentráció hatása hulladék PET alapú kompozitok húzószilárdságára (koncentráció: m/m%)

A 12. ábra a szén nanocső bedolgozásának hulladék PET húzószilárdságára gyakorolt hatását mutatja be. A legkisebb CNT-koncentráció alkalmazásakor (CNT-PET-6 jelű minta) a húzószilárdság nagyobb mértékben csökkent az erősítetlen polimerhez képest. Számértékkel kifejezve ez 8%-os csökkenést jelentett. A nanocső-tartalom növelésével a húzószilárdság 6%-kal volt növelhető (CNT-PET-7) a hulladék palackból származó polimer (CNT-PET-5) húzószilárdságához képest. A koncentráció túlzott növelésével azonban (CNT-PET-8, 3% CNT) a húzószilárdság a tiszta polimer értékére esett vissza. A húzószilárdság alapján optimális CNT-koncentráció határozható meg 2,6 %-nál.



13. ábra CNT-koncentráció hatása hulladék PET alapú kompozitok húzómodulusára (koncentráció: m/m%)

A hulladék PET alapanyagból készült kompozitok húzómodulusa (13. ábra) esetén a húzószilárdsághoz hasonlóan CNT-koncentráció optimum állapítható meg. Vagyis a kezdeti, kis koncentrációjú minta (CNT-PET-6) esetén a modulusz értéke növekedett a tiszta polimerhez képest, majd a CNT-koncentráció túlzott növelésével csökkenni kezdett. A legnagyobb koncentrációnál 2100 MPa-ra csökkent. Szintén a CNT-PET-7 jelű minta bizonyult a legjobbnak, ebben a CNT-koncentráció 2,6% volt.



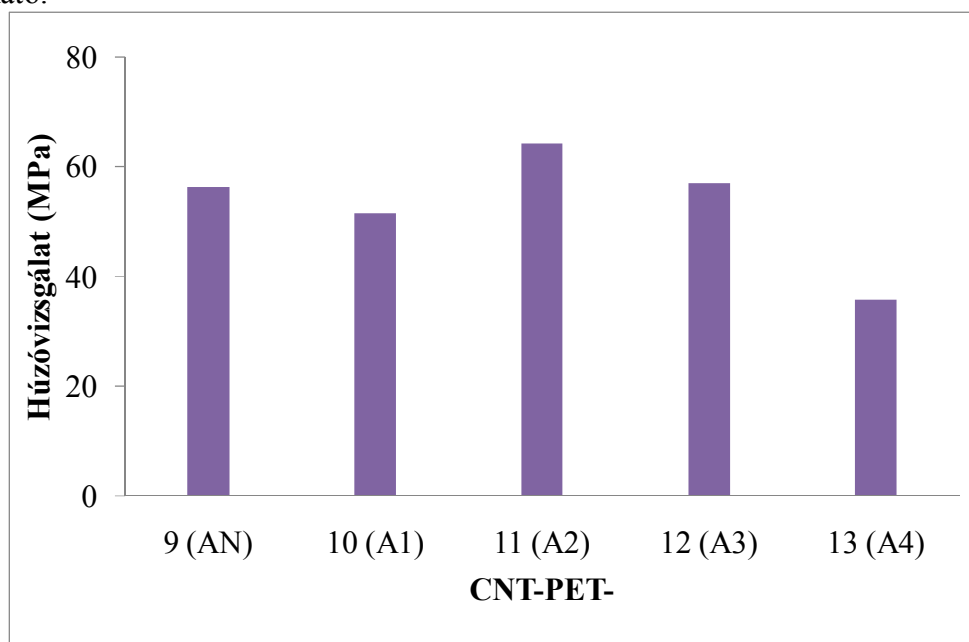
14. ábra CNT-koncentráció hatása hulladék PET alapú kompozitok szakadási nyúlására (koncentráció: m/m%)

A szakadási nyúlás (14. ábra) a CNT hatására jelentősen csökkent. A referenciának tekintett erősítetlen polimer 12%-os szakadási nyúlásához képest valamennyi

nanocsövet tartalmazó minta szakadási nyúlása 2-4% körüli értékre csökkent, de szignifikáns különbség nem mutatkozott a CNT-koncentráció növelésével.

6.3 Kapcsoló ágens alkalmazásának hatása PET kompozitok húzó jellemzőire

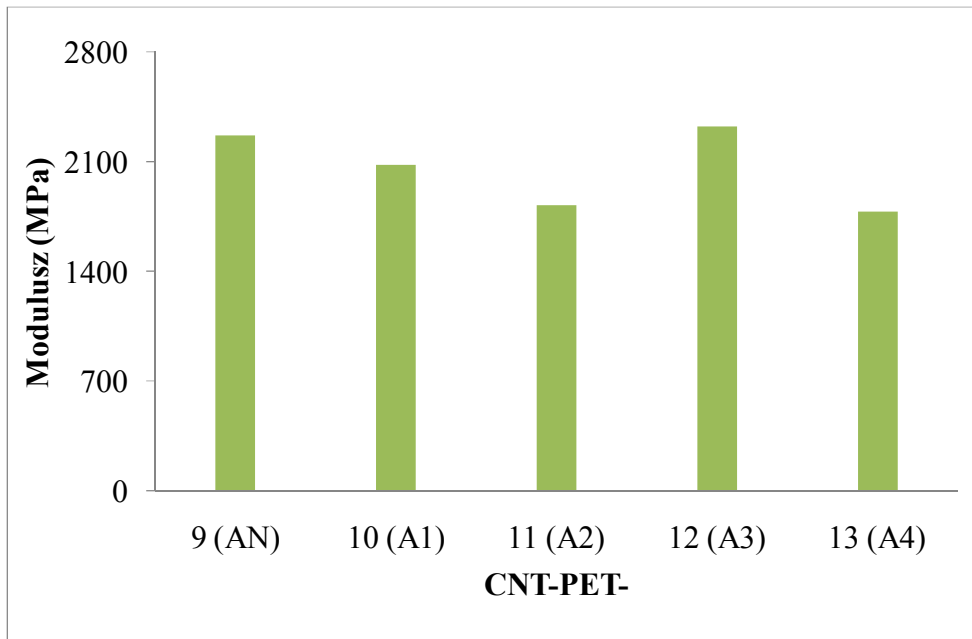
A 15. ábra a különböző olefin-maleinsav-anhidrid kopolimerek alkalmazásának hatását mutatja szén nanocsövet tartalmazó PET kompozitban. A felületkezeléshez alkalmazott adalékok esetében jelentős különbséget tapasztaltam a húzószilárdságot tekintve. A kezeletlen CNT-t tartalmazó PET húzószilárdságához képest 9%, illetve 35% csökkenést tapasztaltam az A1 és A4 adalékok alkalmazásakor. Ez azt jelenti, hogy ha az adalék csak észter-amid funkciós csoportokat, illetve aromás gyűrűvel rendelkező funkciós csoportot tartalmaz, a nanocső/PET kölcsönhatás valószínűleg romlik. Nincs hatással a húzószilárdságra az a kapcsoló ágens sem, amely mind a négytípusú funkciós csoportot tartalmazza. Ez esetben ugyanis 2%-os javulást mértem a kezeletlen nanocsövet tartalmazó PET húzószilárdságához képest. Legelőnyösebbnek az az adalék bizonyult, amely tisztán alifás félészter csoportot tartalmaz. Ez legalább 15 %-os húzószilárdság növekedést jelentett a kezeletlen CNT/PET mintához képest. Vagyis a nanocső mátrix kölcsönhatás több szabad karboxil-csoportot tartalmazó adalékkal javítható.



15. ábra Kapcsoló ágens alkalmazásának hatása PET kompozitok húzószilárdságára

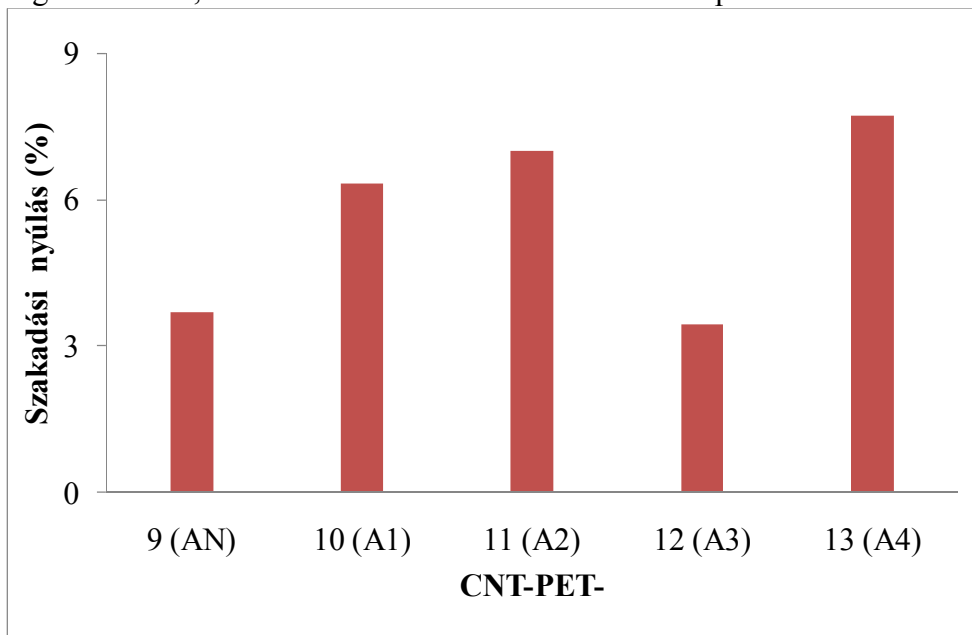
Az adalékok hatása a feldolgozásnál is megnyilvánult, mert a különböző felületkezelt nanocsövek alkalmazásakor eltérő koncentrációban tudtuk a nanocsövet az ömledék polimerbe bekeverni. A két leggyengébb húzószilárdsággal jellemezhető kompozitok esetén a nanocső koncentráció 2% körülire volt növelhető. Ez kétszerese volt a kezeletlen nanocsövet tartalmazó kompozit nanocső-koncentrációjának, ennek ellenére a nanocső erősítőhatása nem érvényesült. Ez magyarázható azzal, hogy a kölcsönhatás gyenge volt a mátrix és nanocső között, és az adalék csak a feldolgozást könnyítette meg. A legjobb, A2 adalék esetén a húzószilárdság javulását figyeltem meg, annak ellenére, hogy a kompozit CNT-tartalma gyakorlatilag megegyezett a kezeletlen

mintáival. Ez azt jelenti, hogy a húzószilárdság növekedés a kapcsoló ágens hatásának köszönhető és nem a CNT-koncentrációnak.



16. ábra Kapcsoló ágens alkalmazásának hatása PET kompozitok húzómoduluszára

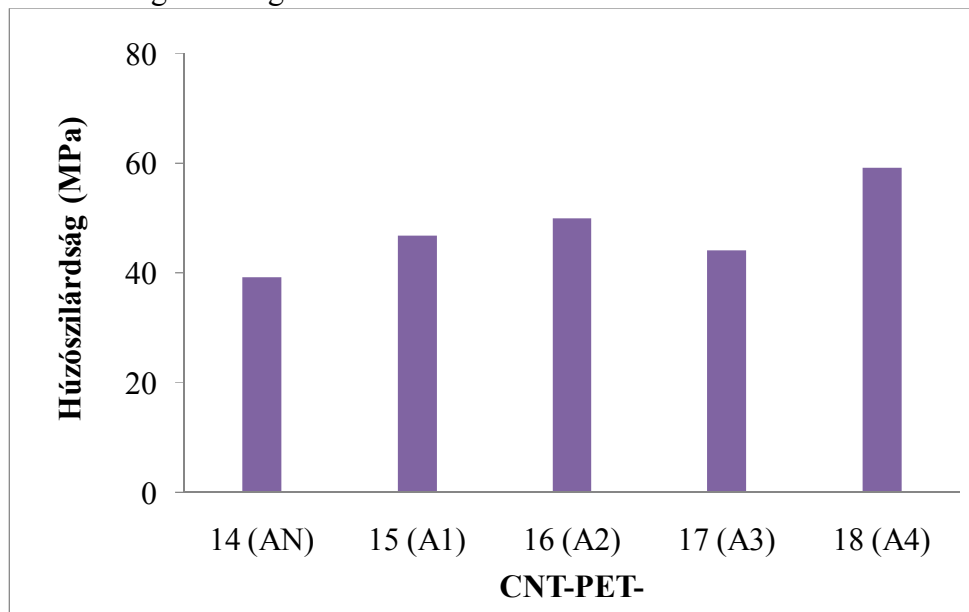
A modulusz szempontjából (16. ábra) az adalékok alkalmazása csökkenést hozott. Azok a minták, amelyek a húzószilárdság esetében csökkenést mutattak a kezeletlen CNT/PET kompozitokhoz képest, moduluszt sem pozitívan befolyásolták. A3 adalékkal kezelt nanocső/PET kompozit modulusza nem változott. A2 adalék esetén a kompozit szívóssága csökkent, a kezeletlen CNT-tartalmú mintához képest 20 %-ot.



17. ábra Kapcsoló ágens alkalmazásának hatása PET kompozitok szakadási nyúlására

Szakadási nyúlás esetén (17. ábra) a húzószilárdság szempontjából nem megfelelő adalékok javulást okoztak. Legalább 50%-os növekedést tapasztaltam. A3 adalék esetében, amely sem a húzószilárdságot, sem a húzómoduluszt nem változtatta a

kezeletlen nanocsövet tartalmazó mintához képest, a szakadási nyúlásra sem volt hatással. A2 adalék esetén a szakadási nyúlás legalább a duplájára növekedett a kezeletlen CNT/PET kompozithoz képest, vagyis nemcsak a húzószilárdságot javította, hanem a minta rugalmasságát is.



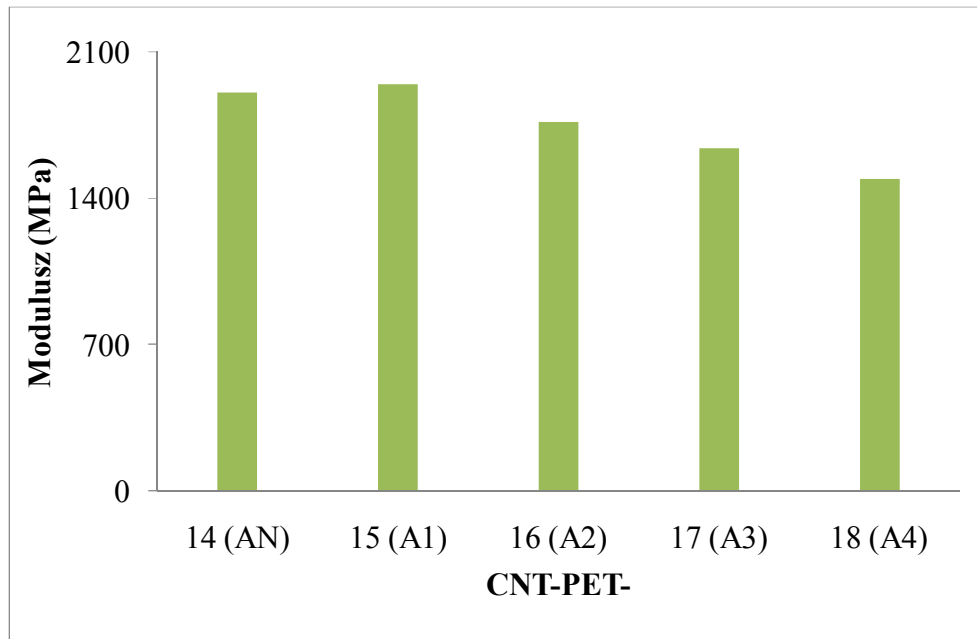
18. ábra Kapcsoló ágens alkalmazásának hatása hulladék PET kompozitok húzószilárdságára

A 18. ábra a különböző olefin-maleinsav-anhidrid kopolimerek alkalmazásának hatását mutatja szén nanocsövet tartalmazó hulladék PET kompozitban. Valamennyi felületkezeléshez alkalmazott adalék esetében javulást tapasztaltam a húzószilárdságot tekintve. A kezeletlen CNT-t tartalmazó PET húzószilárdságához képest A4 adalékkal 50%-os javulást mértem, ami egyértelműen a kapcsoló ágensnek és a felületkezelésnek köszönhető.

Az adalékok szerkezete és a kompozitok húzószilárdsága közötti kapcsolat elemzésekor megállapítottam, hogy a kísérleti kapcsoló ágensnek polaritása jelentős hatással van a húzószilárdság alakulására. A hatás szempontjából az tűnik kedvezőnek, ha az adalék tartalmaz aromás gyűrűvel rendelkező funkciós csoportot (A4). Emellett az is fontos, hogy az adalékban szabad karboxil-csoportok is legyenek. Ezt abból állapítottam meg, hogy a második legjobb adaléknak az A2 jelű bizonyult, amely ugyancsak szabad karboxil-csoportokat tartalmazott, de nem volt benne aromás gyűrű. Ezzel a kapcsoló ágenssel 28%-os húzószilárdság növekedést mértem. A további két adalék is hatékonynak bizonyult a húzószilárdságot tekintve, de kisebb mértékű növekedést értem el. Legkevesbé az A3-as adalék működött, amely anhidrid, félészter, észter-amid és imid-csoportokat egyaránt tartalmazott, pedig így is 12%-kal növekedett a húzószilárdság. Ugyanakkor ebben a kompozitban sikerült a nanocsövet legnagyobb koncentrációban bedolgozni, a nanocső erősítő hatása itt érvényesült mégis a legkevesbé. Tehát ennek az adaléknak elsősorban a feldolgozás szempontjából volt kedvező hatása.

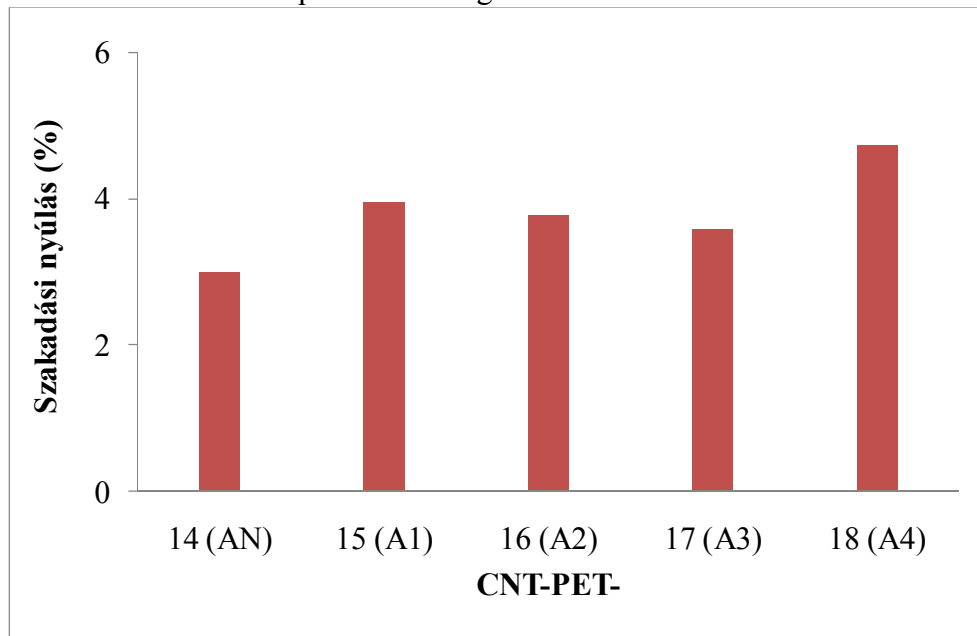
Az A1-es adalék hatása azért is tekinthető pozitívnak, mert a kezeletlen nanocsövet tartalmazó kompozithoz képest 0,2%-kal kevesebb nanocsövet tartalmazott, mégis 20%-os húzószilárdság növekedést mértem. Ez egyértelműen bizonyítja, hogy az adaléknak pozitív hatása volt a nanocső/mátrix kölcsönhatásra.

Az A4 adalék esetén az 50%-os húzószilárdság növekedést a kezeletlen CNT/PET mintához képest a 0,5%-kal több CNT is elősegítette.



19. ábra Kapcsoló ágens alkalmazásának hatása hulladék PET kompozitok húzómoduluszára

A modulusz szempontjából (19. ábra) a várakozásnak megfelelően kisebb mértékű csökkenést tapasztaltam, és az egyes adalékok hatása között ugyanolyan mértékű eltérést mértem, mint a kereskedelmi forgalomba kapható PET alapanyag felhasználásakor. A legnagyobb csökkenést (20%) A4 adalékkal mértem. Vagyis ebben az esetben is csökkent a kompozit szívóssága a nanocső alkalmazásának hatására.



20. ábra Kapcsoló ágens alkalmazásának hatása hulladék PET kompozitok szakadási nyúlására

A szakadási nyúlás szempontjából (20. ábra) valamennyi adalék pozitív hatást okozott. A1, A2 és A3 adalékok hatása között nem mértem jelentős különbséget. A4 adalékkal a

szakadási nyúlást 50%-kal tudtam növelni. Ez azt jelenti, hogy a nanocső bedolgozása ellenére sikerült a kompozit rugalmasságát javítani.

7. Összefoglalás

TDK dolgozatomban szén nanocső és kapcsoló ágensek alkalmazásának hatását vizsgáltam kereskedelmi forgalomban kapható PET granulátumban és hulladék palackokból származó PET darálékban. Vizsgáltam a szén nanocső koncentrációjának hatását a kompozitok mechanikai tulajdonságaira a megadott előállítási körülmények között. Tanulmányoztam továbbá a különböző szerkezetű kapcsoló ágensek által a húzó jellemzőkre kifejtett hatást is.

Az eredmények alapján a következőket állapítottam meg:

- A különböző típusú (kereskedelmi forgalomban kapható és hulladék) PET alapanyagok esetén ugyanolyan csigasebességek mellett eltérő koncentrációban tudtam a szén nanocsövet az ömledék polimerbe keverni.
- A szén nanocső koncentrációjának növelésével a kompozitok húzószilárdságának növekedését és a rugalmasság csökkenését mértem.
- A kapcsoló ágensek szerkezete jelentősen befolyásolta a kompozitok húzó jellemzőit mindkét PET alapanyag alkalmazásakor.
- A kapcsoló ágens szerkezetének megfelelő megválasztásával a kereskedelmi forgalomban kapható PET alkalmazásakor a húzószilárdság 15%-kal javult.
- A hulladék PET palackból származó alapanyag esetén a legjobbnak bizonyult kapcsoló ágens szerkezete eltért a másik PET alapanyag esetén legjobb adaléktól, de a húzószilárdság 50%-kal volt javítható.

Irodalomjegyzék

- [1] L. Füzes: *Műanyagok anyag és technológia kiválasztás*, Bagolyvár Könyvkiadó, **1994**.
- [2] G. Pritchard: *Plastics Additives An A-Z Reference*, Chapman & Hall, London, **2006**.
- [3] Chung *Carbon Fiber Composites*, Butterworth-Heinemann, Newton, **1994**.
- [4] L. Meiszel, Műanyag és Gumi, **2004**, 41, 330-335.
- [5] C. A. Harper *Modern Plastics Handbook* **1999**.
- [6] O.A. Shenderova, D. Areshkin D.W. Brenner. *Mat. Res.* [online] **2003**, 6, 11-17. (ISSN 1516-1439)
- [7] Kürti Jenő: Szén nanocsövek, *Fizikai Szemle* 3, **2007**, 106.
- [8] D. Tomanek, R.J. Enbody *Science and Application of Nanotubes*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2000**.
- [9] Z. Špitalský, C.A. Krontiras, S.N. Georga, C. Galiotis *Compos Part A* **2009**, 40, 778-783.
- [10] S. Bose, R.A. Khare, P. Moldenaers *Polymer* **2010**, 51, 975-993.
- [11] Z. Li, G. Luo, F. Wei, Y. Huang *Microstructure of carbon nanotubes/PET conductive composites fibers and their properties* *Composites Science and Technology* 2006, 66, 1022–1029.
- [12] X-F. Li, K-T. Lau, Y-S. Yin *Compos Sci Technol* **2008**, 68, 2876-2881.
- [13] K. Prashantha, J. Soulestin, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, G. Dupin, M. Claes *Compos Sci Technol* **2009**, 69, 1756-1763.
- [14] M.J. Assael, K.D. Antoniadis, D. Tzetzis *Compos Sci Technol* **2008**, 68, 3178-3183.
- [15] B. Fragneaud, K. Masenelli-Varlot, A. Gonzalez-Montiel, M. Terrones, J.Y. Cavaillé *Compos Sci Technol* **2008**, 68, 3265-3271.
- [16] A. Hernández-Pérez, F. Avilés, A. May-Pat, A. Valadez-González, P.J. Herrera-Franco, P. Bartolo-Pérez *Compos Sci Technol* **2008**, 68, 1422-1431.
- [17] Q. Wang, J. Dai, W. Li, Z. Wei, J. Jiang *Compos Sci Technol* **2008**, 68, 1644-1648.
- [18] A. Terenzi, C. Vedova, G. Lelli, J. Mijovic, L. Torre, L. Valentini, J.M. Kenny *Compos Sci Technol* **2008**, 68, 1862-1868.
- [19] C. Bartholome, P. Miaudet, A. Derré, M. Maugey, O. Roubeau, C. Zakri, P. Poulin *Compos Sci Technol* **2008**, 68, 2568-2573.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Varga Csilla, egyetemi adjunktusnak, hogy figyelemmel kísérte munkámat, és nagyon sok hasznos szakmai tanáccsal látott el annak elvégzése során, valamint hogy segítette TDK dolgozatom elkészítését. Szeretnék még köszönetet mondani Szakács Hajnalkának gyakorlati tanácsiért és segítségéért.

Köszönettel tartozom még Dr. Bartha Lászlónak segítségéért, továbbá az Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék dolgozóinak, akik mindvégig segítettek munkámat. Végezetül külön köszönetet mondanék Lepsényi István technikusnak az adalékok legyártásáért.

Veszprém, 2011. október 18.

.....

Molnár Tímea