



XXXII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia

2014



Alapanyag tisztítás hatása szén nanocsövet tartalmazó PET kompozitok tulajdonságaira

Készítette:

Molnár Tímea

Vegyészmérnök MOL Msc hallgató, 1. félév

Témavezető:

Dr. Varga Csilla, egyetemi adjunktus

Mérnöki Kar, MOL Ásványolaj-és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

Tartalomjegyzék

1. Irodalmi rész.....	3
1.1. Hulladék helyzet	3
1.2. Műanyagok	4
1.3. PET hulladék előkészítése újrahasznosításhoz	6
1.4. PET újrafeldolgozásának lehetséges módszerei és hatásai.....	10
1.5. Erősítő és-töltőanyagok	11
1.6. Adalékok.....	12
1.7. Szén nanocsövek felületkezelési módszerei	14
1.8. PET és kompozitjai	15
2. Célkitűzés	16
3. Kísérleti rész	16
3.1 Felhasznált alapanyagok.....	16
3.2 Kompozitok előállítása	19
3.3 Szén nanocső felületkezelése.....	20
3.4 Vizsgálati módszerek	20
3.4.1 Kompozitok vizsgálata	20
3.4.2 Infravörös spektroszkópia.....	21
3.4.3 Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat.....	21
3.4.4 Reológiai vizsgálatok.....	21
3.5 Hulladék műanyag tisztítása	22
4. Eredmények és értékelés	23
4.1 Tisztás hatása	23
4.2 Szén nanocső felületkezelés.....	24
4.3 PET darálék tisztításának hatása	27
4.3.1 PET alapanyag feldolgozása és tulajdonságai.....	27
4.3.2 Kezeletlen szén nanocsövet tartalmazó PET kompozitok	30
4.3.3 Kapcsoló ágens típusának és koncentrációjának hatása	32
Összefoglalás.....	37
Irodalomjegyzék	38
Köszönetnyilvánítás.....	39
MELLÉKLET.....	40

1. Irodalmi rész

1.1. Hulladék helyzet

Ma már szinte nincs olyan emberi tevékenység, amely közvetlenül vagy közvetett módon ne járna hulladéktermeléssel. A növekvő termékigény kielégítése már a termelés során nagyobb mértékű alapanyag felhasználást, több feldolgozási hulladékot, és a folyamat vagy az életciklus végén is több hulladékot eredményez[1,2].Egy amerikai felmérés szerint az elmúlt majdnem 60 évben a műanyagtermelés 1,5 millió tonnáról 245 millió tonnára nőtt a világon. Európa ennek mintegy 25%-át produkálja [3].

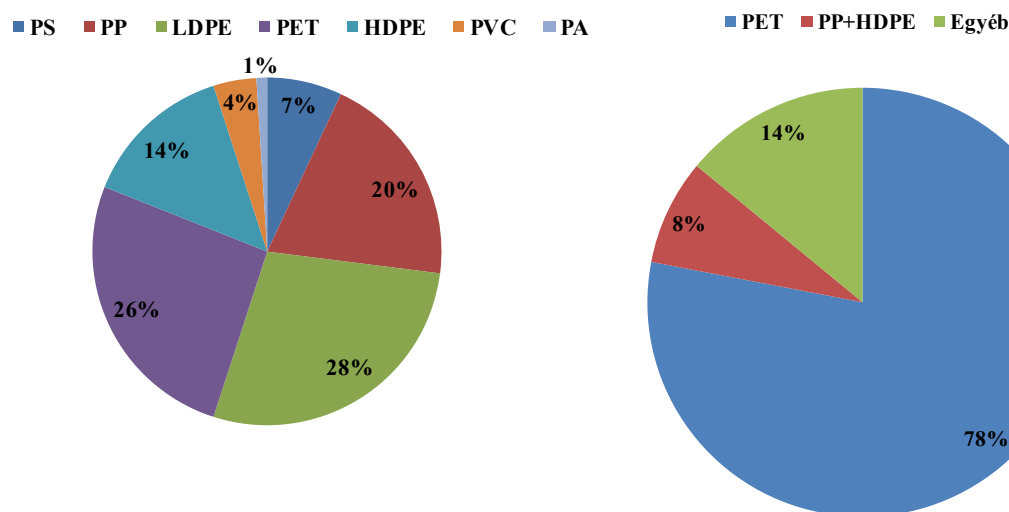
Az első PET (poli(etilén-tereftalát)) palack az 1970-es években került fogyasztói kézbe, és egyből nagy népszerűségnek örvendett, mivel praktikus volt, nem tört össze,ha leejtették és könnyen hordozható volt az üvegekhez viszonyított kis tömege miatt. A műanyag palackokkal egy időben megjelentek más műanyag flakonok is, amelyekben tisztítószerket és mosószerket tudtak tárolni.Az újrahasznosításnak kellett egy kis idő, hogy felzárkózzon, de ahogyan nőtt a legyártott PET palackok mennyisége, úgy nőtt az igény az újrahasznosításra is[3].

Az 1970-es években afelhasznált PET mennyisége elenyésző volt a mai értékhez képest, mára azonban az egyik legfontosabb műszaki műanyaggá vált annak köszönhetően, hogy a palackgyártásban elterjedten alkalmazzák. Manapság 40.000 tonna PET-et használnak fel palackfűvásra csak Magyarországon évente. A jövőben várható, hogy ez az érték még emelkedni fog, hiszen 2015-re már évi 28.000.000 tonna PET-felhasználást jósolnak világszerte [21].

Mivel a PET kiváló mechanikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkezik,pl.vegyszerekkel, sugárzásokkal szembeni ellenállása kiemelkedő, így komoly környezeti problémák okozója lehet.Természetes úton történő lebontásaugyanis hosszú ideig tart, illetve ahhoz, hogy a bontóenzimek számára hozzáférhető legyen, drága előkészítő eljárásoknak kell alávetni[4]. Nagy a kényszer az alapanyagár oldaláról is, mert az újonnan előállított PET drága, a felhasználók pedig igénylik az olcsóbb regranulátumot. Ezért már tulajdonképpen a kezdetek óta foglalkoznak a kutatók a PET újrahasznosításával, kiváltásával vagy biológiai úton való lebontásával.

Magyarországi viszonylatban évente 4,5 millió tonna települési szilárd hulladék keletkezik. Ehhez képest 700 ezer tonna a műanyagtermelés, amelynek közel 40%-a (kb. 250 ezer tonna) csomagolási céllal készül (*1.ábra*).A felhasznált műanyagtípusok köre igen széles, a hulladékok szelektív begyűjtése, illetve hasznosításaazonban csak néhány, a lakosok számára

is jól felismerhető típusra megoldott, vagy gazdaságosan megoldható. A 2012-es évből lakosságtól szelektíven begyűjtött műanyag hulladékok fajtankénti megoszlását mutatja a 2. ábra.



1. ábra Műanyag csomagolás kibocsátás és saját célú felhasználás (2012)

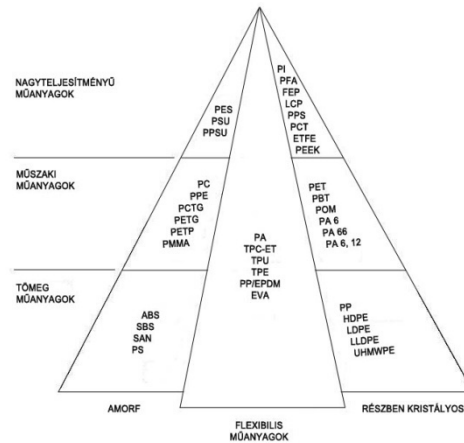
2. ábra Lakosság szelektív – hulladékgyűjtés típusonkénti megoszlás 2012-ben

A legnagyobb mennyiségben a PET palackot gyűjtötte a lakosság, a kép azonban nem olyan pozitív, ha azt nézzük, hogy az összesen begyűjtött mennyiség nem érte el a 17 ezer tonnát. Ez a csomagolási célú műanyag kibocsátásnak csak 6,5%-a volt. Az Európai Unió által elvárt minimális arányt ugyan teljesítettük, de csak azért, mert ezt a mennyiséget kiegészítette még ipari oldalról 45 ezer tonna csomagolási műanyag hulladék. Ez azonban a lehetőségekhez képest mégis nagyon alacsony. Különösen akkor, ha figyelembe vesszük azt, hogy egy 2011-es tanulmány szerint az amerikai lakosság a műanyag palackoknak már legalább 94%-át képes újrahasznosítani, és 2011-ben több mint 2,6 milliárd fontnyi, azaz mintegy 1,3 millió tonna műanyag palackot hasznosítottak újra [3,7]. Mivel a PET palackok alapvetően rövid élettartammal jellemezhetők, hiszen a kiürülést követően legnagyobb részük a hulladékgyűjtőbe kerül, csak kismértékben károsodnak és kiváló másodalapanyag készíthető belőlük.

1.2. Műanyagok

Kémiai szerkezetük szerint mintegy 70 csoportba sorolhatjuk a műanyagokat, amelyek közül azonban csak néhányat mutat be a 3. ábra. 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 (duroplasztok). A másik csoportba azok a műanyagok tartoznak, amelyek hő hatására lágyulnak. Ebből ered nevük is, hőre lágyuló műanyagok [9].



3. ábra Műanyagok egyik lehetséges csoportosítása

A hőre lágyuló műanyagok, azaz a termoplasztok rugalmasak és könnyen formálhatók, mivel szerkezetükben keresztötés 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 [9].

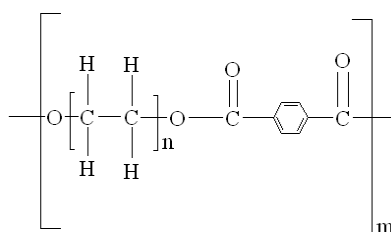
Mechanikai igénybevétellel szembeni ellenállásuk, teljesítményük alapján a következő csoportokat különböztethetjük meg: nagyteljesítményű, műszaki és tömegműanyagokat (3. ábra).

A poli(etilén-tereftalát) (PET) a hőre lágyuló műszaki műanyagok egyik leggyakoribb és legfontosabb képviselője (4.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 befolyásolható a kristályos és az amorf részek aránya. Gyors lehűtéssel amorf anyagot lehet előállítani, 70°C felett azonban elkezdődik a kristályosodás. Az amorf szerkezetű PET-et palackfűvésznél, a nagyobb kristályossági fokkal rendelkezőt nagyobb teljesítményű termékekhez alkalmazzák [9].

A részlegesen kristályos PET keménysége, kopásállósága nagy, sűrűlátsági tulajdonságai jók, tartósan hőálló, vegyszerálló és gázzáró. Olvadáspontja 260-270°C. Jellemző tulajdonságai a kis vízfelvétel (0,5%), kiváló mechanikai és elektromos tulajdonságok, jó méretstabilitás, kis kúszási hajlam. Hő- és hidegállósága jó, tartósan igénybe vehető -60-130°C közötti

hőmérséklet tartományban. Mikroorganizmusoknak, UV-sugárzásnak ellenáll. Gyenge savak, lúgok, olajok, zsírok és aromás szénhidrogének nem támadják meg [4].

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 [9].

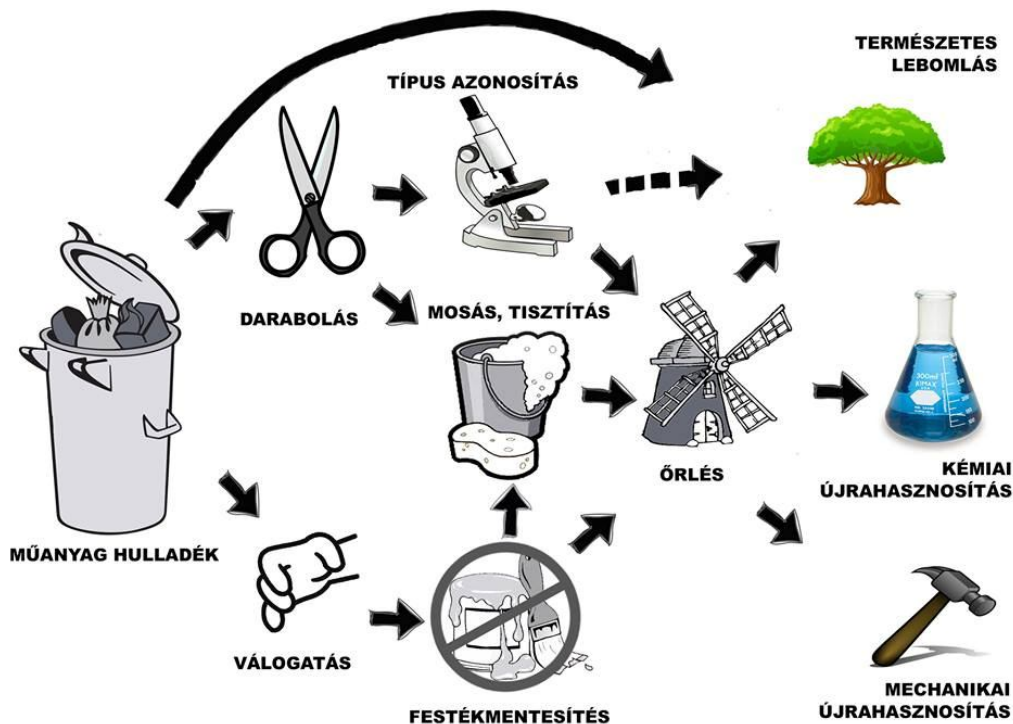


4. ábra PET monomere (n=1)

A PET feldolgozására különböző módszereket alkalmazhatunk: extrúziót, fröccsöntést, fűvást. Extrúzió mellett megkülönböztetünk szálhúzást, lemez- és habosított extrúziót. A fröccsöntés nem pont a legjobb feldolgozási módszere a PET-nek, mivel a gyors lehűtés miatt nem lép fel kristályosodás. A fűvást inkább palackok előállítására alkalmazzák, ilyenkor előformát extrudálnak, amelyet levegővel fújnak a hideg szerszámba [4].

1.3. PET hulladék előkészítése újrahasznosításhoz

A lakossági hulladékból szelektíven visszagyűjtött palackok általában fajtatiszta hulladékot képeznek, de felületük a bennük tárolt folyadékokkal szennyezett. A szelektíven begyűjtött PET palackok is jellemzően a 5. ábra szerinti lépéseken mennek keresztül másodnyersanyagként történő felhasználásuk vagy ártalmatlanításuk során, akár csak a többi műanyag hulladék. A PET újrahasznosítására két fő út lehetséges: a kémiai és mechanikai feldolgozás. A kémiai feldolgozás (bontás) során részleges vagy teljes depolimerizáció történik víz, metanol vagy etilén-glikol jelenlétében. Víz alkalmazásakor etilén-glikol és tereftálsav keletkezik, metanol jelenlétében dimetil-tereftalát, etilén-glikol esetén pedig bisz-(hidroxietil) – tereftalát. A mechanikai újrafeldolgozás során a darálékot először megtisztítják a szennyeződésektől, szárítják, majd hőre lágyuló jellegét kihasználva ömledék állapotban feldolgozzák.



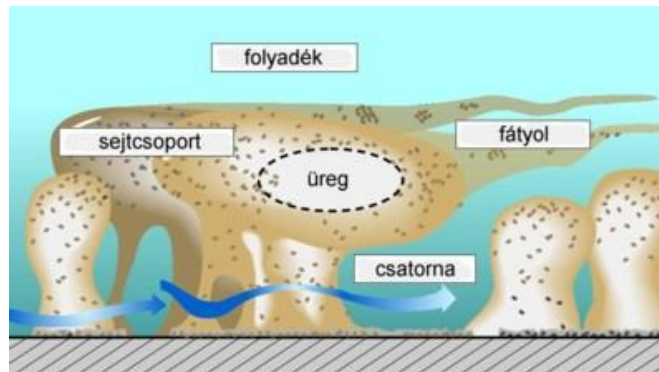
5. ábra Hulladék műanyagok újrahasznosítása

A hulladéktisztítást válogatás és aprítás előzi meg, de mindhárom lépésben fontos a szennyeződések eltávolítása, mert a szennyezőanyag-tartalom jelentősen befolyásolja a darálék feldolgozhatóságát. Szennyezőanyagnak tekinthető a PET palackokkal együtt gyűjtött PVC, poliolefin és más műanyagból készült termékek, ezért a válogatás első lépéseként ezeket elkülönítik.

A PVC eltávolítására azért van szükség, mert a degradációja során felszabaduló sósav katalizálja a PET degradációját. A PVC-nek kb. 90%-át kézi válogatással távolítják el, a fennmaradó 10% szelekciójához a két műanyag eltérő fizikai tulajdonságain alapuló, automatizált eljárásokat alkalmaznak. A szelekció hatásfoka és ára között kompromisszumos megoldást kell találni [5].

Darálás után mosás következik, hogy eltávolítsák a tapadó szennyeződés legnagyobb részét. A pelyheket biohártyák szennyezhetik, amelyeket többféleképpen lehet eltávolítani. A biofilm vagy biohártyamikroorganizmusok egy felületen összetapadt, egybefüggő bevonatot képező sejteiből áll (6. ábra). A sejtek gyakran az általuk termelt, nyálkának is nevezett extracelluláris polimer anyagokban helyezkednek el. Ezek a mikroorganizmusok DNS-ből, fehérjékből, poliszacharidokból állnak. Biofilmek előfordulnak élő és élettelen felszínen, természetes, ipari vagy kórházi környezetben egyaránt. A bevonat vastagsága néhány mikrométertől fél méterig is terjedhet, és benne több baktériumfaj is előfordulhat. A mikrobák több körülménytől függően alakítanak ki biofilmet: ezek közé tartozik a specifikus vagy nem

specifikus kötődési helyek felismerése egy felületen, a tápanyagbőség vagy akár a gátló hatásúnál kisebb koncentrációjú antibiotikumnak való kitettség [7].



6. ábra Biofilm

Képződéskor először is a szabadon úszó mikroorganizmusok valamilyen felülethez tapadnak. Az elsődleges megkötődés létrejöttében a hordozók hidrofób vagy hidrofil tulajdonságai és a felszínnek közelében kialakuló speciális turbulencia viszonyok is szerepet játszanak. A „kolónia” első sejtjei gyenge, Van der Waals-erőkkel kötődnek a felülethez. Ha nem sodorja le semmi őket, permanensen lehorgonyozhatják magukat sejtadhéziós struktúráikkal. Egyes fajok nem képesek önállóan a felülethez rögzülni, de a nyálkához igen. A biofilm növekedését újabb mikroorganizmusok lehorgonyozása és a már letelepedett sejtek osztódása adja. A biofilm képződés utolsó stációja az érés, aminek során a biofilm teljesen kialakul, és ettől kezdve leginkább csak formájában, méretében változik.

Ez az összetett struktúra nem igen szüntethető meg hagyományos fertőtlenítőszerekkel, mivel azok csak átmenetileg és csak a legfelső rétegre nézve hatásosak. Speciálisan erre a célra kifejlesztett, nagy koncentrációjú szerekre van tehát szükség a biofilm eltávolítása és visszatelepülés megakadályozás érdekében [8].

A PET darálék mosása történhet vizes vagy szerves oldószeres közegben. A vizes mosás jellemzően 2% NaOH és mosószer jelenlétében, 80°C-on történik, amelyet hideg vizes mosás követ. Szerves oldószerként pl. tetraklór-etilént szokás alkalmazni. Ezután a darálékot szárítják, amelynek időtartama 3-7 óra 140-170°C közötti hőmérséklet. A szárítás ugyancsak kritikus lépése a PET előkészítésének, ugyanis víz jelenlétében hidrolitikus reakciók játszódnak le, amelyek a polimer átlagos molekulatömegét csökkentik. Ez befolyásolja a mechanikai tulajdonságokat.

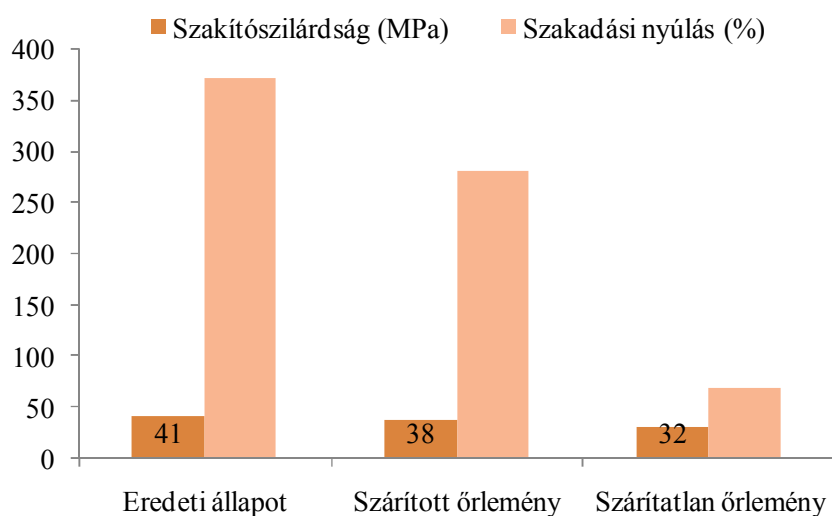
Az ilyen alapanyag azonban általában nem elég tiszta ahhoz, hogy pl. élelmiszeripari csomagolóanyagként közvetlenül újra alkalmazható legyen. Ennek fő oka, hogy a PET degradációjának melléktermékeként acetaldehid is jelen lehet, amely élelmiszerekkel

érintkező termékek csomagolóanyagában nem fordulhat elő. Ezért az elsődleges termékből, a helybéli leggyakrabban regranulátumot készítenek extrúziós feldolgozással, jellemzően 280°C körüli hőmérsékleten. Az extrúzió folyamán az illékony szennyeződés elpárolog, viszont a kevésbé illékony szennyeződés a granulátumba kerül, és pl. csak újabb, magas hőmérsékleten, vákuum alatt végzett újabb extrudálással hajtható ki onnan. Ez költségessé teszi az eljárást, emellett pedig a maradék szennyeződések miatt a molekulatömeg jelentős csökkenése is előfordulhat, amelyet kompenzálni kell [1].

1. táblázat Az ömledék formájú újrafeldolgozáshoz használható PET tulajdonságai

Tulajdonság	Érték
Belső viszkozitás, $[\eta]$	$>0,7 \text{ dl/g}$
Olvadáspont, T_m	$>240^\circ \text{C}$
Nedvességtartalom	$<0,02\%$
Szemcseméret	$0,4 \text{ mm} < D < 8 \text{ mm}$
Színezéktartalom	$<10 \text{ ppm}$
Fém-tartalom	$<3 \text{ ppm}$
PVC-tartalom	$<50 \text{ ppm}$
Poliolefin-tartalom	$<10 \text{ ppm}$
Sárgulási index	<20

Az eredeti PET szilárdsága jól közelíthető a megfelelően előkészített hulladék alapanyaggal. Az újrahasznosított PET szakítószilárdsága jellemzően 38 MPa, szakadási nyúlása 280%, ha szárított alapanyagot használnak fel. A szárítás nélküli alapanyagból előállított termék gyengébb mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik (7. ábra).



7. ábra PET palackanyag szakítószilárdsága és szakadási nyúlása [5]

1.4. PET újrafeldolgozásának lehetséges módszerei és hatásai

Az extrúzióval történő újrafeldolgozás egyszerű módszer, de a hulladékban még a tisztítást követően is visszamaradó és elkerülhetetlen szennyeződések miatt a polimer molekulatömege jelentősen csökken. Ez a feldolgozás során azért jelent nehézséget, mert a molekulatömeggel együtt változik az ömledék viszkozitás, amely a feldolgozási hőmérsékletprofilot jelentősen befolyásolja.

A feldolgozási körülmények jobban kézben tarthatók, ha a molekulatömeg csökkenést megakadályozzuk. Ez a jelenség a feldolgozás során fellépő kémiai, illetve termikus degradációból egyaránt adódik. A hidrolitikus degradáció során karboxil- és hidroxil-csoportok, termikus degradáció során ezek mellett vinil végcsoportok, illetve gyűrűs oligomerek képződnek.

A lineáris és gyűrűs oligomerek mennyisége az újrafeldolgozás előtt tipikusan 0,9%(m/m), utána viszont 1,8–3,0%(m/m) közötti. A kis molekulatömegű részek a PET viszkozitását csökkentik, a karboxil végpontok pedig a termikus stabilitását. Ez utóbbiak további bomlási reakciók katalizátoraként is viselkedhetnek [4].

A molekulatömeg csökkenését többféle módon is vissza lehet szorítani. Egyik módszer a vákuumban végzett feldolgozás, amellyel az illékony komponensek (pl. víz) távolíthatók el, ezáltal csökkenthető a hidrolitikus hajlam. Stabilizátorok alkalmazása is lehet egy megoldás. Ezek, pl. ólom-flalát, különböző merkaptidok, elsősorban a PVC-szennyezések hatása ellen védenek. A lánc-tördelődés szerves foszfát stabilizátorokkal csökkenthető. A stabilizátorok hatékonyak ugyan, de jelentős költségnövekedést eredményeznek [4].

Szilárd fázisú polimerizációval a PET hulladékot az üvegesedési hőmérséklet fölé, de az olvadáspontja alatti hőmérsékletre melegítik, ahol a kondenzációs reakciók lejátszódnak, de a termikus degradáció még nem számottevő. Ez az eljárás is hatékony, de lassú és energiaigényes, ezért ipari szinten nem alkalmazzák [4].

A lánc-hosszabbítás gyakori módszer, amely során többfunkciós reagensekkel (pl. 2-bisz(2-oxazolin)) összekapcsolják a PET oligomereket hidroxil- és karboxil- csoportjaik révén. A lánc-növekedés mellett elágazások is képződnek és térhálósodás is történik, amelyet kézben kell tartani, mert az anyag reológiai viselkedésére megváltozik. A térhálósodott műanyagot ugyanis a gélpontja fölött már megömleszteni sem lehet. Lánc-hosszabbítás kivitelezhető pl. reaktív extrúzióval, amely a szilárdfázisú polimerizációnál olcsóbb megoldás, és akár újrafeldolgozott, akár kisebb molekulatömegű, eredeti PET esetén sikeresen alkalmazható [4].

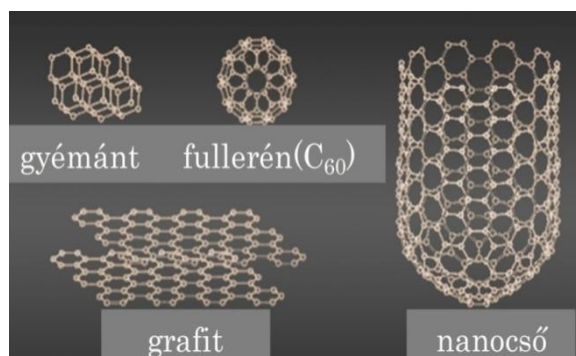
1.5. Erősítő és-töltőanyagok

A legrégebben és legnagyobb mennyiségben felhasznált adalékok a töltő- és erősítőanyagok [9]. 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 méretekkkel rendelkeznek, ilyen pl. a faliszt. 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. Melléklet/B táblázatban foglaltam össze, kiegészítve a legfontosabb hatásokkal.

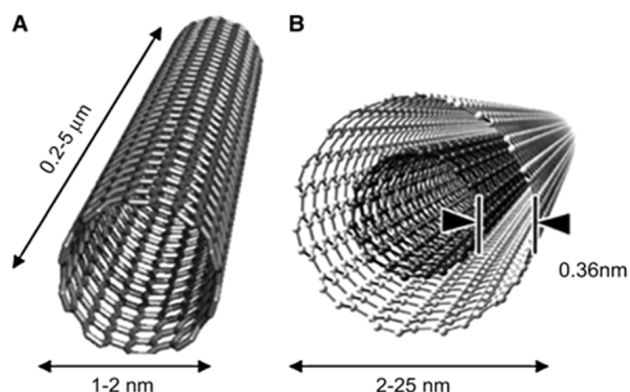
Mivel dolgozatom témája a szén nanocsövet tartalmazó PET kompozitokhoz kapcsolódik, ezért a szén nanocsövet mutatom be részletesen.

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 [10-12].

A szén nanocsövek a fullerének családjába tartozó csőszerű nano szerkezetek tehát, ahol a szénatomok egy hengerpaláston helyezkednek el (8. ábra). 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 [10-13].



8. ábra Szénmódosulatok



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

A nanocsöveknek két alapvető csoportja van: egyfalú (SWCNT, single-walled carbon nanotube), és a többfalú (MWCNT, multi-walled carbon nanotube) nanocsövek (9. ábra). Az

egyfalú nanocsövek egyetlen atom vastagságú grafitréteg feltekeredéséből nyert tökéletes hengerekként képzelhetők el, míg a többfalúak koncentrikusan egymásban elhelyezkedő csövekből épülnek fel. A MWCNT-k egy speciális fajtái a duplafalú (DWCNT, double-walled carbon nanotube) szén nanocsövek.

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

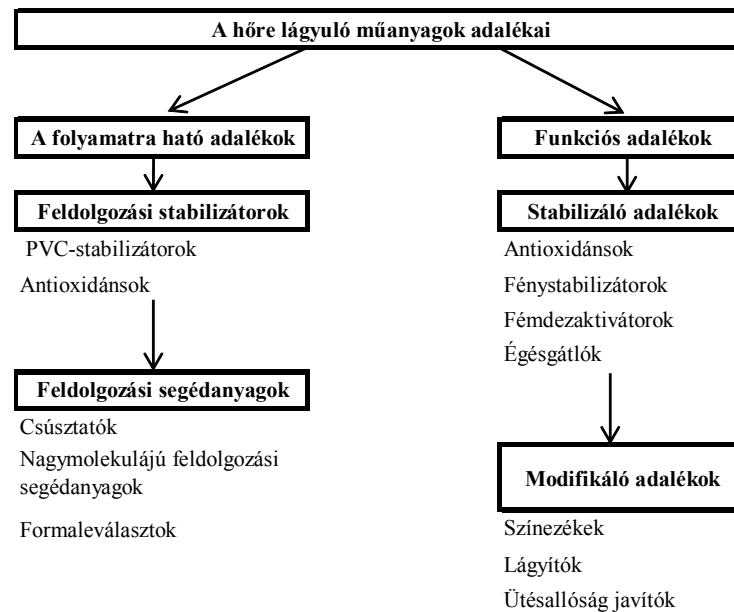
A szén nanocsövek rendkívüli mechanikai és elektromos tulajdonságokkal rendelkeznek. Kiemelkedő stabilitásuk a szénatomok erős kapcsolódásának köszönhető, ami a nanocsövek C-C kötéseinek esetében erősebb, mint a gyémántban található C-C kötések esetén [11].

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 húzómodulusa 1000 GPa -ra, míg a húzószilárdság egyfalú nanocsövek esetén $50\text{-}500 \text{ GPa}$, a többfalú nanocsövek esetén $10\text{-}60 \text{ GPa}$ körüli értékre tehető. Ez az érték sokszorosan meghaladja a legnagyobb tömegben alkalmazott hagyományos szerkezeti anyagok, illetve kompozit erősítőanyagok húzószilárdság értékeit [11-13]. A szén nanocsövek azonban nem rendelkeznek tökéletes struktúrával, hibahelyek fordulhatnak elő, illetve a nanocsövek között amorf szén és grafit is található, mindez hatással van a mechanikai tulajdonságokra is.

1.6. Adalékok

Már a legelső műanyagok is tartalmaztak adalékot és a kompozitok tulajdonságát a bennük lévő adalékok is meghatározzák. Az adalékanyagok (10. ábra) legtöbbször nem egy tulajdonságot változtatnak meg, hanem nagyon sokszor egyszerre többet és néhányszor nem pozitívan, pl. az égésgátlók csökkentik a mechanikai tulajdonságokat.

A legnagyobb mennyiségben alkalmazott adalékok a lágyítók, égésgátlók, elektromos vezetőképességet és elektromágneses árnyékolást biztosító adalékok. Kisebb mennyiségben alkalmazott adalékok a stabilizátorok, színezékek, csúsztatók, habosítószerkezetek, antisztatizáló szerek, gombaölő szerek, gócképzők és egyéb adalékok [9,14].



10. ábra Műanyagadalékok felosztása [14]

A műanyag kompozitok mechanikai tulajdonságainak javítása szempontjából legnagyobb jelentősége az ún. kapcsoló ágenseknek vagy kompatibilizáló adalékoknak van. A műanyag kompozitok mechanikai tulajdonságai az erősítő- vagy töltőanyag és a polimer mátrix tulajdonságai mellett a határfelületi kölcsönhatásoktól is függenek. A kompozitok előállításánál problémát jelent a komponensekkorlátozott összeférhetősége, mivel a kémiai összetételük többnyire jelentősen különbözik egymástól. Például a természetes szálak hidrofil, míg a hőre lágyuló műanyagok közül, pl. a poliolefinnek hidrofób jellegűek. Mivel ilyen esetben a szál gyengén nedvesíthető a mátrixszal, nehezen elegyíthetők egymással, gyenge összetartó erő alakul ki a hidrofil szál és a hidrofób mátrix között. A feldolgozás előtt ezért vagy az egyik, vagy mindkét anyag szerkezetét módosítani kell.

A töltőanyagot tartalmazó kompozitokban a töltőanyag mérete, alakja, felületi jellemzői és modulusza mellett a részecske és a polimer mátrix között kialakuló adhézió 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 adhézió az egyik legfontosabb tényező, amely a végtermék mechanikai tulajdonságait erőteljesen befolyásolja [15].

A szálerősítésű műanyagokban a két fázis kölcsönhatása nélkül a szálak nagyon keveset tudnak tenni a mátrix védelmében a mechanikai igénybevételekkel szemben. A kompatibilizáló/kapcsoló adalék alkalmazása során a kémiai híd kialakulásának feltétele,

hogy a csoportok közül legalább egy legyen olyan, amelyik képes reagálni a polimer funkciós csoportjaival, és még legalább egy funkciós csoport legyen reakcióképes a szál vagy ásványi felület irányába [15].

1.7. Szén nanocsövek felületkezelési módszerei

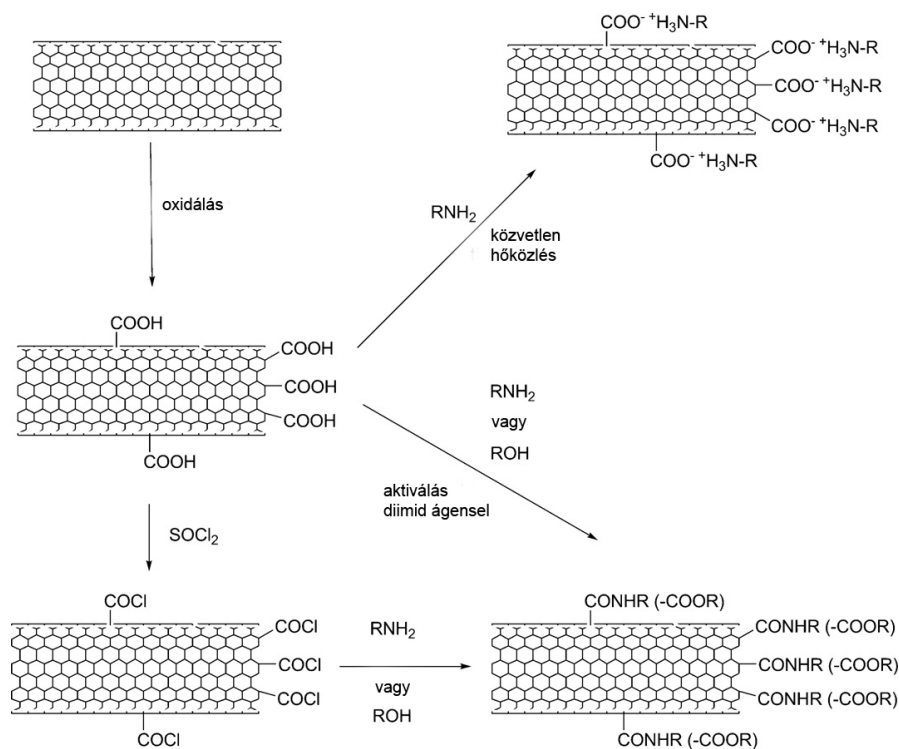
A szén nanocsövek apoláris jellegűek, felületük nem vagy csak kevés funkciós csoportot tartalmaz, amelyek reagálhatnának a polimer mátrixszal. A komponensek közötti megfelelő kölcsönhatás kialakítása érdekében a nanocső felületét módosítani kell. Erre fizikai vagy kémiai felületmódosító eljárásokat dolgoztak ki [11-12, 16].

A kémiai felületmódosítás módszerei hatékonyabbnak bizonyultak, mert olyan különböző funkciós csoportokkal rendelkező vegyületeket alkalmaznak, amelyek hatására funkciós csoportok alakulnak ki a CNT felületén. A fizikai módosító eljárásoknál viszont olyan anyagokat használnak, amelyek a nanocsővel csak gyenge (pl. van der Waals) kölcsönhatásba lépnek [11-12].

A kémiai felületmódosításnál többféle módszer terjedt el. Az egyik (ojtás hozzá) módszer az, amikor CNT-k felületére makromolekulát visznek fel. 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 nanocsövek felületéhez. Előnye, 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 sztérikusan gátolják a további makromolekulák kötődését a CNT-felületre, emiatt kicsi az ojtási sűrűség, és csak reakcióképes funkciós csoporttal rendelkező polimert lehet alkalmazni.

A szén nanocső és a polimer mátrix között kovalens kötés ún. „ojtás róla” módszerrel is kialakítható. Ez 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. Ennek a módszernek az előnye, hogy a nagy reakciókészségű monomerekkel lehetővé válik a hatékony, szabályozható, tervezhető és adott tulajdonságokkal jellemző ojtási reakció [11-12,17].

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



11. ábra A nanocsövek felületmódosítása [18]

1.8. PET és kompozitjai

A hulladék újrahasznosításban elég gyakran alkalmazzák a PET/PP polimer keveréket, mivel nem kell szétválasztani őket és alacsony a bekerülési és feldolgozási költségük is. B. Ballauri és munkatársai [19] PET/PP blend tulajdonságait és a komponensek közötti kölcsönhatásokat vizsgálták. A mintákat 250°C-on és 150-500 csigafordulatszámmal állították elő kercsigás extruderben. A feldolgozási profilon nem változtattak az eltérő összetétel ellenére. A két polimer között gyenge kölcsönhatás alakult ki a blendben és a jellemző doménméret 1-10 mm között volt. A kölcsönhatás javítása érdekében felületkezelt gumit adtak a két polimerből álló blendhez, amelynek hatására jelentősen megváltoztak a kompozit tulajdonságai és kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkezett [19].

A szén nanocsövet tartalmazó PET kompozitok területén alapvetően két irányban indultak el a kutatások. Egyrészt a szén nanocső elektromos vezetőképességét igyekeznek kihasználni, és különböző kompozit szálakat készítenek belőlük. Ilyen irányú kutatásokban elsősorban egyfalú szén nanocsövet alkalmaznak, amelynek kontrollálható az átmérője és hosszúsága is, így a kompozit tulajdonságai is egy meghatározott tartományban tarthatók [12]. Ezen a területen alapvetően eredeti PET polimert alkalmaznak, mert állandó PET minőséget kell biztosítani.

Mivel a szén nanocső és a PET között kémiai szerkezetükből adódóan alapvetően gyenge kölcsönhatás alakulhat ki, ezért a megfelelő összeférhetőség és kedvező mechanikai

tulajdonságok elérése érdekében különböző felületmódosító eljárásokat alkalmaznak (ld. előző fejezet). Ez a másik kutatási irány. Az elért eredmények összegyűjtése során kevés folyóirat publikációt találtam, mert elsősorban szabadalmi leírások fordulnak elő. Ezen a területen a PET alapanyag sok esetben hulladék, amelyben tulajdonságok javítása érdekében alkalmaznak szén nanocsövet, esetleg egyéb adalékokat.

2. Célkitűzés

Mivel a műanyag hulladékok hasznosítása napjaink egyik fontos kérdése, kísérleti munkám során hulladékká vált PET palackok újrahasznosításával foglalkoztam, ezen belül PET másodnyersanyag tisztításának hatását tanulmányoztam CNT-tartalmú kompozitok tulajdonságaira. Előkísérletek alapján meghatároztam, milyen vegyszert célszerű alkalmazni a tisztítás során és milyen koncentrációban. A tisztítási módszerek eredményességét különböző módszerekkel, pl. FT-IR mérésekkel vizsgáltam. A megfelelő tisztítási módszer kiválasztása után megvizsgáltam a PET darálék extrúziós feldolgozhatóságát; szén nanocsővel, mint erősítőanyaggal való társítását; és kapcsoló ágenst alkalmazásának hatását kompozitok mechanikai és reológiai tulajdonságaira.

3. Kísérleti rész

3.1 Felhasznált alapanyagok

A kompozitok mátrixanyagaként hulladék PET-palackból származó darálékot alkalmaztam, amelytanszéki szelektív palackgyűjtésből származott, a kompozitokhoz kék színű palackokból származó darálékot használtam fel. A hulladék PET minőségének meghatározásának céljából különböző időintervallumban összegyűjtött darálékok folyásindexét (MFI, Melt Flow Index) határoztuk meg (255° C, 2,16kg).

A PET darálék tisztítása során az alábbi vegyszerekkel dolgoztam:

- kétszeresére hígított Folin reagens – Folin-Ciocaltea's Phenol Reagent (Sigma F9252)
- 4% Na_2CO_3 0,2 N NaOH-ban („A” oldat)
- 1% CuSO_4 2%-os K-Na-ban („B” oldat)
- 0,2 mg/ml marhaszérum-albumin (BSA)
- 3 db 1ml-es, 1db 2ml-es pipetta, 20 db kémcső, kémcsőállvány
- „C” oldat = 60 térf. „A” oldat + 1 térf. „B” oldat

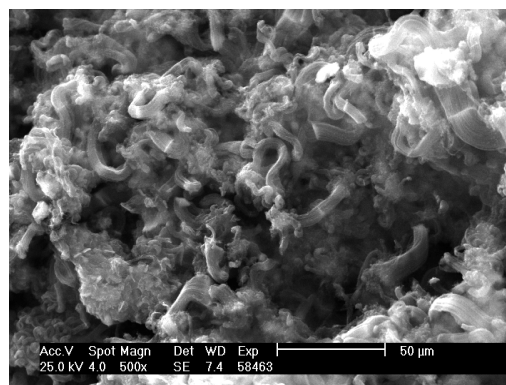
A leírás szerint adagoltam egymáshoz a komponenseket, a 0,5 g mintához 0,8 ml vizet adtam. A minta vizes oldatához 4 ml „C” oldatot adagoltam, majd alaposan összekevertem. 10 perc

után hozzáadtam 0,4 ml Folin reagenst és gyorsan összekevertem. 30 perc állás után mértem az extrakciót 690 nm-nél. Három párhuzamos mérés számtani átlagából adtam meg a fehérje tartalmat. A mérési adatok szórása 1% alatti volt.

Erősítő töltőanyagként a Pannon Egyetem, Vegyipari Műveleti Intézeti Tanszékén talkum tartalmú hordozón előállított többfalú szén nanocsövet (MWCNT) alkalmaztam (12. ábra), amelynek tulajdonságai a 2. táblázatban találhatók.

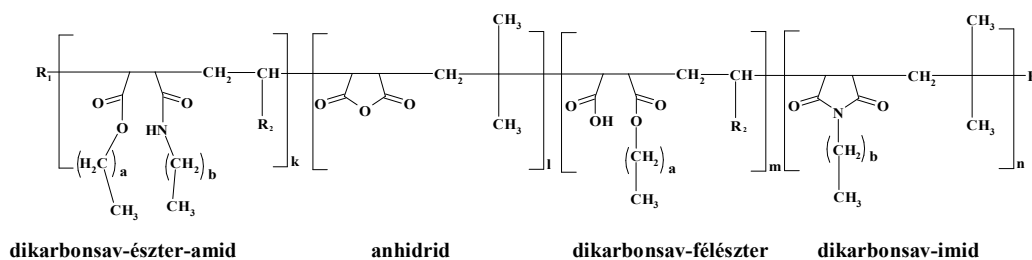
2. táblázat Többfalú kezeletlen szén nanocső tulajdonságai

szén nanocső tartalom, m/m%	90
talkum, m/m%	10
átmérő, nm	40-50
szálhossz, μm	1-20
BET felület, m^2/g	191,9



12. ábra Kezeletlen CNT-ről készített SEM felvétel

A kompozitokban a komponensek összeférhetőségének javításához a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszékén állítottuk elő az olefin-maleinsav-anhidrid kopolimer alapú kísérleti kapcsoló ágenseket (KA-1 – KA-2), amelyeknek valószínűsített szerkezetét a 13. ábra szemlélteti. A kapcsoló ágensek szerkezetében négy különböző funkciós csoport (dikarbonsav-észter-amid, anhidrid, dikarbonsav-félészter és dikarbonsav-imid) fordulhatott elő.



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

(R₁: olefin monomer szénatomszámának megfelelő hosszúságú alkil-lánc; R₂: R₁-2 szénatomszámúalkil-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 3. táblázat tartalmazza részletesebben. Valamennyi adalék esetében olyan reagens mól arányokat alkalmaztunk a szintézis során, amelyeknek köszönhetően reagálatlan gyűrű (anhidrid) mindegyikben maradt. A KA-1 adalék anhidrid és észter-amid funkciós csoportot, a KA-2 mind a négy funkciós csoportot tartalmazta.

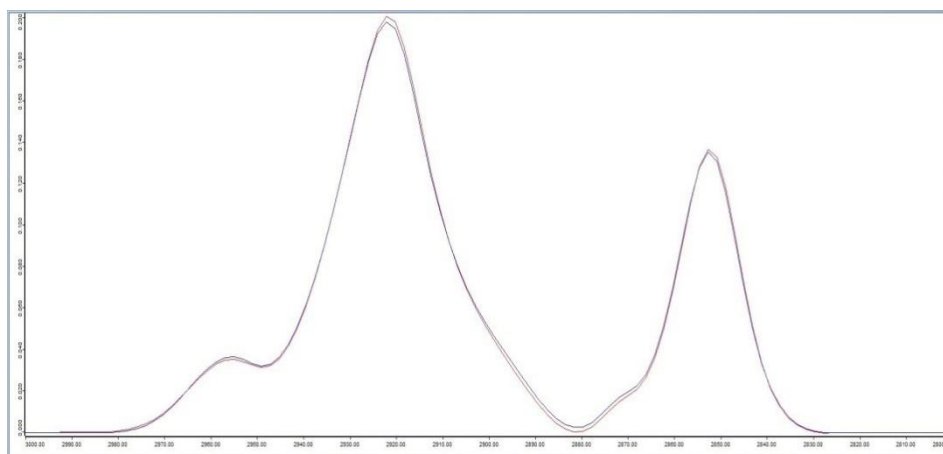
3. táblázat Kísérleti kapcsoló ágensek főbb jellemzői

jellemző	KA-1	KA-2
savszám, mg KOH/g minta	12,8	33,05
elszappanosítási szám, mg KOH/g minta	95,3	126,5
molekulatömeg (g/mol)	3520	3660
polidiszperzitási tényező	1,1	1,4
<i>funkciós csoportok típusa</i>		
anhidrid	+	+
félészter	-	+
észter-amid	+	+
imid	-	+
reagensek (alkohol/amin) szénatom számának aránya	1:1	1:1

Az előállított kapcsoló ágenseket klasszikus és műszeres analitikai módszerekkel egyaránt vizsgáltuk (3. táblázat). A klasszikus analitikai jellemzők közül a savszámot és elszappanosítási számot határoztuk meg. A savszám segítségével az adalékban található reagálatlan gyűrű, az elszappanosítási szám alapján pedig a gyűrű és a félészter-csoport koncentrációjára vonatkozóan gyűjtöttünk információt. Ezen eredmények alapján valamennyi adalék tartalmazott gyűrűt, de eltérő mértékben. Így a kapcsoló ágensek szerkezetének kompozitokra gyakorolt hatásával kapcsolatban az anhidrid gyűrű mellett található más funkciós csoportok hatását tudtam tanulmányozni.

A vizsgálatok során az előállított kapcsoló ágensekről infravörös spektroszkópiás felvételeket készítettem, ezek segítségével tudtuk meghatározni az adalékok makromolekuláinak valószínűsíthető szerkezetét.

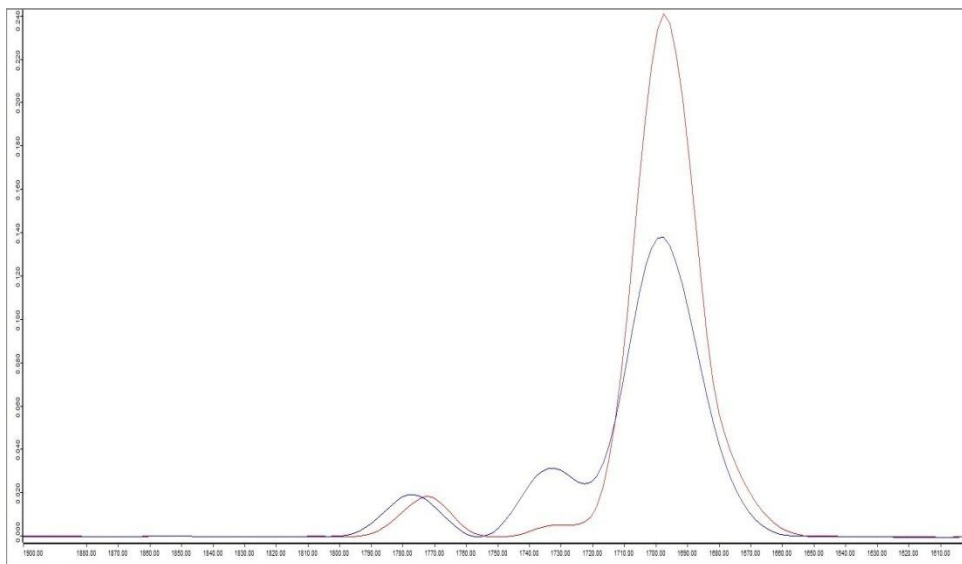
A felvételeken a 3000cm^{-1} és 2800cm^{-1} hullámszám tartományban négy csúcs található, amelyek a metil- és metilén-csoport vegyértékrezgései (14. ábra). Az első két csúcs rendre a metil- ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$) és metilén-csoport ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$) aszimmetrikus, a másik kettő pedig a szimmetrikus vegyértékrezgése a csoportoknak ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ és $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$). A metilén-csoport aszimmetrikus vegyértékrezgési sávjának intenzitása negyed akkora, mint a $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ sávintenzitása.



14. ábra Kapcsoló ágensek FT-IR spektruma 3000-2800cm⁻¹ hullámhossz tartomány (piros:KA-1; sötétkék: KA-2)

A szénhidrogén vegyértékrezgések esetében (14.ábra) nem tapasztaltam különbséget, ami megfelel a várakozásoknak, mert ugyanazt a kiindulási terméket alkalmaztuk az adalékok előállításához.

Az 1900cm⁻¹ és 1600cm⁻¹ közötti abszorpciós sávban reagálatlan anhidrid gyűrűre (1860-1778cm⁻¹), karbonil csoportokra és észter-amidra (1720-1660cm⁻¹) jellemző rezgések találhatók (15.ábra). Ez az a tartomány a spektrumban, amely a szintézis során kialakuló funkciós csoportok jellemzéséhez használatos. Az adalékok szerkezetében az FT-IR spektrum alapján eltérés mutatkozott, amelyet a 3. táblázatban már összefoglalva adtam meg.

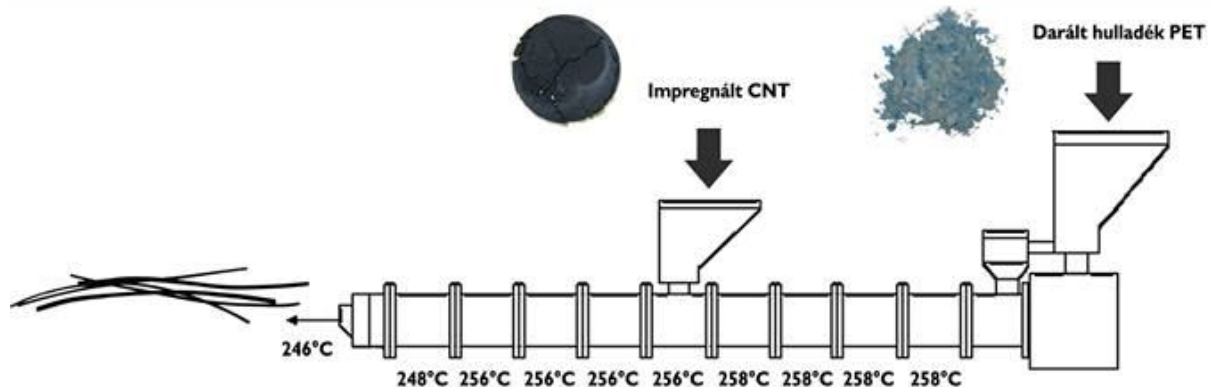


15. ábra Kapcsoló ágensek FT-IR spektruma 1900-1600cm⁻¹ hullámhossz tartományban (piros:KA-1; sötétkék: KA-2)

3.2 Kompozitok előállítása

A CNT/PET kompozitokat LTE 20-44 típusú (LabTech Engineering Ltd.) laboratóriumi ikercsigás extruderben állítottam elő. A korábban, a tanszéki előkísérletek alapján

meghatározott hőmérsékletprofil [20] és extruder csiga fordulatszámok mellett készültek a megfelelő összetételű minták(16. ábra).



16. ábra PET kompozitok előállítása ikercsigás extruderben

Mivel a feldolgozás során jelentős mértékben aprózódhat a szén nanocső, ezáltal csökken az erősítő hatása, ha az extruder teljes hosszán végig kell haladnia, ennek elkerülésére a szén nanocsövet minden esetben a 6-os zónához kapcsolódó oldaladagolón adagoltam az ömledék állapotban lévő polimerhez. Az oldaladagoló fordulatszámát változatlanul hagytam a feldolgozás során.

3.3 Szén nanocső felületkezelése

Kapcsoló ágenseket alkalmaztam a szén nanocsövek felületének kezelésére. Az adalék és a nanocső közötti erősebb kötés kialakítása érdekében a felületkezelést több órán áttartó hőkezelés követte. A felületkezelés hatékonyságát felületi analitikai mérésekkel vizsgáltuk, emellett a felületkezelt szén nanocsövek BET- felületére is kaptam értékeket.

3.4 Vizsgálati módszerek

Az előállított adalékok szerkezetét, illetve azok hatékonyságát különböző módszerekkel vizsgáltam.

3.4.1 Kompozitok vizsgálata

3.4.1.1 Szakítószilárdság meghatározása

Az extrudált szálak (17. ábra) húzóvizsgálata INSTRON 3345 univerzális szakítógéppel történt, 90mm/perc keresztfej-elmozdulási sebesség mellett. A vizsgálatok során a környezeti hőmérséklet minden esetben 23°C, a relatív páratartalom 37% volt. A mérés pontossága $\pm 1\%$ volt. A mintákat a vizsgálatok előtt 105 °C-on, 5 órán keresztül szárítottam.



17. ábra A mechanikai vizsgálatokhoz előállított extrudált szálak
(átmérő 2mm, hossz 120mm)

3.4.2 Infravörös spektroszkópia

A kapcsoló ágensek és az alapanyagok infravörös spektrumát BRUKER TENSOR 27 típusú Fourier transzformációs infravörös spektrométerrel vettem fel. A FT-infravörös spektrométer irányítását és az adatok feldolgozását Opus5.5 szoftverrel végeztük.

A TENSOR 27 egy kompakt FT-IR-MIR spektrométer, amely egyaránt alkalmas olyan folyadék, illetve szilárd minták kvalitatív és kvantitatív analízisére, amelyek IR aktív komponenset, funkciós csoportot tartalmaznak. A molekulák kémiai szerkezetkutatásának egyik leghatékonyabb módszere. A mérések előtt felvettem a referencia-spektrumot (háttér-spektrum), majd ezután végeztem el az egyes méréseket. A H₂O és CO₂ molekulák kompenzációját a szoftver végezte el. Mivel az ATR egységgel történő mérések során nem tudjuk elkerülni ezen anyagok jelenlétét, kompenzáció során a szoftver egyszerűen kivonta a H₂O és CO₂ molekulák jellemző rezgéseit az adott anyagra jellemző spektrumból.

3.4.3 Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálat

A nanocsövek és a polimer mátrix közötti kölcsönhatást és a szakítási felületeket elektronmikroszkópos felvételeken tanulmányoztam, annak összehasonlítása céljából, hogyan alakult a nanocső-mátrix kapcsolat a kompoziton belül a felületkezelést követően. A vizsgálatot egy PHILIPS XL30 ESEM típusú elektronmikroszkóppal végezték, amely EDAX, energia diszperzív röntgen analízátorral (mikrotérfigatok elemzésére alkalmas) van ellátva. A detektor ⁵B – ⁹⁴Pu tartományban alkalmas az elemek detektálására, felbontóképessége 142eV. Érzékenysége 0,1 % (10⁻¹²cm³-ből 10⁻¹⁵cm³ kimutatható). Az elektronsugár létrehozásához 20kV gyorsító feszültséget használtak, a beütésszám másodpercenként (cps) 2000 volt.

3.4.4 Reológiai vizsgálatok

A kompozitok reológiai vizsgálatát CEAST Smart RHEO 2000 típusú készülékkel végeztem, 265°C-on (8. Melléklet), az 4. táblázatban megadott nyírási sebesség-tartományban. A mérés megkezdése előtt az adott hőfokon 180 másodperces előfűtést alkalmaztam a mérési hőmérsékleten.

4. táblázat A reológiai vizsgálatok paraméterei (265°C)

Mérési pont	Nyírási sebesség <i>l/s</i>	Mérési pont	Nyírási sebesség <i>l/s</i>	Mérési pont	Nyírási sebesség <i>l/s</i>
1	64000	8	1500	15	20
2	50000	9	1000	16	15
3	20000	10	500	17	10
4	10000	11	200	18	5
5	5000	12	100	19	2
6	3000	13	50		
7	2000	14	40		

3.5 Hulladék műanyag tisztítása

A hulladék darálék felületének tisztítása fontos szempont, mivel a hulladéklerakóból vagy akár a tanszéki szelektív gyűjtésből származó PET felületén is biofilm alakulhat ki, amely fehérjetartalma miatt szennyezheti a kompozitunk alapanyagát. A biofilm eltávolítását többféleképpen, vizes, savas vagy lúgos atmosférával végezhetjük. A módszer hatékonyságát Folin reagenssel végzett fehérje meghatározással ellenőrizhetjük.

Ennek alapját az adja, hogy areagens lúgos pH-tartományban kék színreakciót ad fehérjékkel, amelyért főleg a fehérjék tirozin és triptofán tartalma a felelős. A reakció mechanizmusa még nem tisztázott, és a kapott szín intenzitása erősen függ az indukciós időktől, ezért ezek pontos betartására fokozottan kell ügyelni. E nehézségek ellenére azonban ez az egyik legáltalánosabban alkalmazott fehérje meghatározási módszer.

A tisztítási kísérletek során kétféle hulladék PET-tel dolgoztam. Az egyik hulladéklerakóból származó, tisztított anyag volt, a másik pedig tanszéki szelektív gyűjtésből származott (5. táblázat). A biofilm tisztításnál 0,05 mol/dm³ oldatot használtam, a savas tisztításnál citromsavat, amíg a lúgosnál nátrium-hidroxidot.

5. táblázat Tisztított PET minták jelölése

Minta jelölés	PET származása	Tisztítási módszer	Minta jelölése	PET származása	Tisztítási módszer
HV	Hulladéklerakó	vizes	TS	Tanszéki	savas
TS	Tanszéki	vizes	HL	Hulladéklerakó	lúgos
HS	Hulladéklerakó	savas	TL	Tanszéki	lúgos

A kalibráló görbe segítségével tudtam kiszámolni a fehérjetartalmat, amely a PET palack falán maradt biofilmből származott (1. Melléklet).

4. Eredmények és értékelés

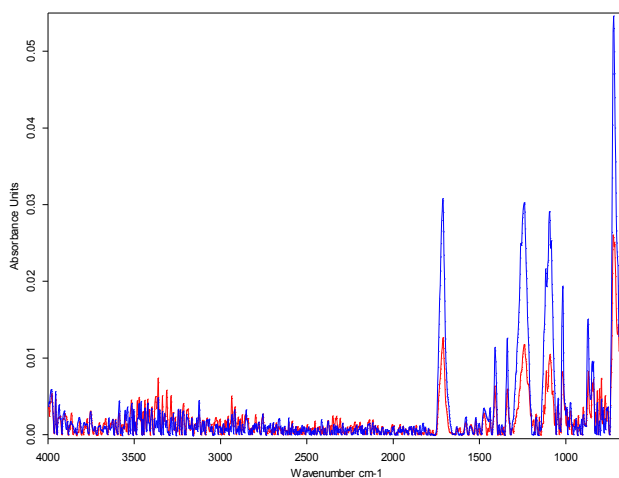
4.1 Tisztás hatása

A 6. táblázatban foglaltam össze a különböző tisztítási módszerek hatékonyságát. A vizes tisztítás során a fehérjetartalom gyakorlatilag nem változott. Az adatokból megállapíthatjuk, hogy legmegfelelőbbnek a lúgos és a savas tisztítás bizonyult, amelyeknél 100%-ban eltávolítható a biofilm a darálék felületéről. Mivel a PET kristályos szerkezete miatt nem tud erősen megtapadni a biofilm a felületen, ezért már gyenge savval és lúggal is eltávolítható.

6. táblázat Darálékok tisztítás utáni fehérjetartalma

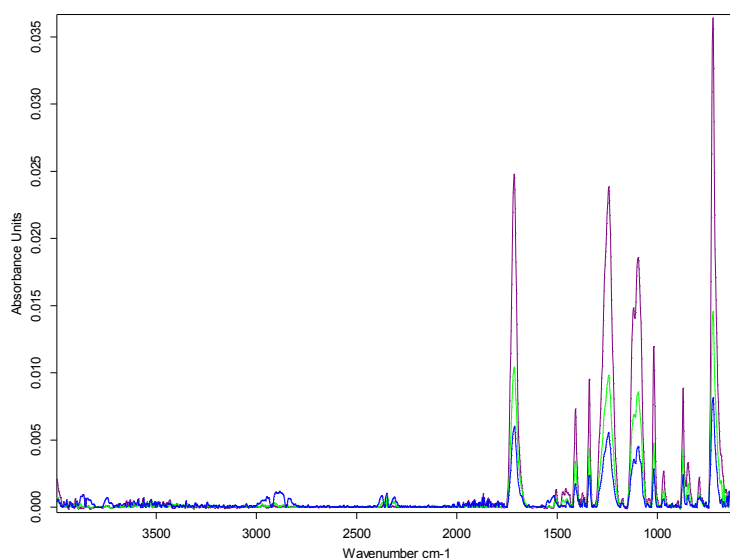
Minta neve	Abszorbancia (690nm)	Fehérjetartalom (mg/ml)
HV	0,187	0,096
TV	0,341	0,176
HS	0,001	0
TS	0,016	0
HL	0,005	0
TL	0,007	0

A darálékokról készített FT-IR felvételek segítségével azt tanulmányoztam, hogy a műanyag szerkezetében, funkciós csoportjait tekintve történt-e változás a kezelés hatására. Ez azért merült fel, mert a PET kismértékben a levegő nedvességtartalmának felvételére, és bizonyos mértékben hidrolízisre is hajlamos a benne található oxigéntartalmú funkciós csoportok révén. Tisztítás előtt, a tanszéki szelektív gyűjtésből és hulladéklerakóból származó PET darálékokat hasonlítottam össze, amelynek kémiai szerkezete az FT-IR spektrumok (18. ábra) alapján azonosnak tekinthető, hiszen a különböző funkciós csoportokra jellemző reagensek azonos hullámszámoknál jelentkeztek.



18. ábra Hulladék alapanyagok FT-IR spektruma 4000-1000 cm^{-1} hullámhossz tartományban tisztítás előtt (piros: tanszéki; sötétkék: hulladéklerakó)

A különböző módon tisztított darálékokról is készítettem FT-IR felvételeket (2. *Melléklet*), amelyek között nem tapasztaltam számottevő különbséget, sem a lúg, sem a sav nem roncsolta a PET szerkezetét. A DSC- mérések a kristályossági fokban nem mutattak különbséget a tisztított és nem tisztított adalékok között. A tisztító oldatok hatását több koncentrációban vizsgáltam ($0,05 \text{ mol/dm}^3$; $0,025 \text{ mol/dm}^3$ és $0,0125 \text{ mol/dm}^3$), mivel egyik koncentráció esetében sem tapasztaltam változást a PET szerkezetében csak $0,0125 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációnál felvett spektrumokat mutattam be a 19. ábrán, a többi koncentrációnál felvett spektrum a 3.-7. *Mellékletben* található.



19. ábra Tanszéki PET alapanyag FT-IR spektruma $4000\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ hullámhossz tartományban (lila: kálium-hidroxidos; zöld: citromsavas; kék: tisztítás nélküli)

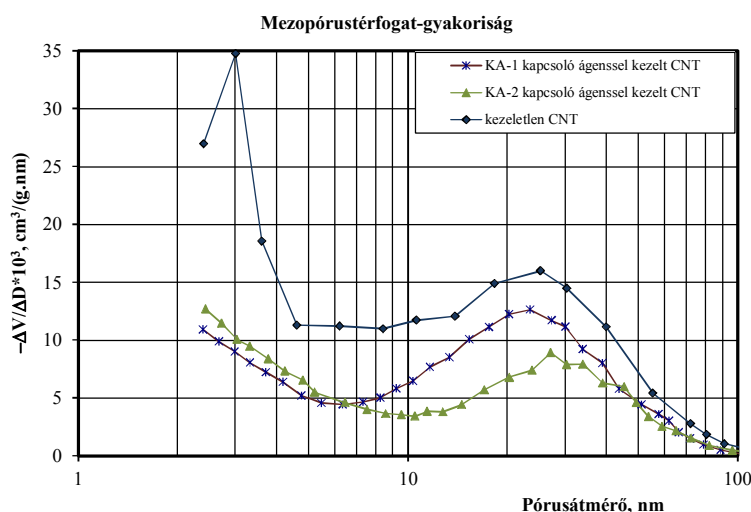
4.2 Szén nanocső felületkezelés

A felületkezelés hatását két területen tanulmányoztam. Egyrészt különböző kapcsoló ágensok alkalmazásának hatását vizsgáltam a felületi jellemzőkre. Ehhez a kezeletlen CNT jellemzőit hasonlítottam össze két különböző szerkezetű kapcsoló ágenssel felületkezelt CNT jellemzőivel. A felületi jellemzők közül BET-felületet határoztunk meg a mintákból, illetve felületi energiák értékeit is meghatároztuk. A másik esetben a kapcsoló ágens koncentrációjának hatását is tanulmányoztam, az adalék koncentrációt 15%-nak és 20% -nak választottam.

7. táblázat Különböző szén nanocsövek BET felületei

kezeletlen	20% KA-1 kapcsoló ágens	20% KA-2 kapcsoló ágens	15% kapcsoló ágens
191,1 m^2/g	125,5 m^2/g	102,1 m^2/g	172,3 m^2/g

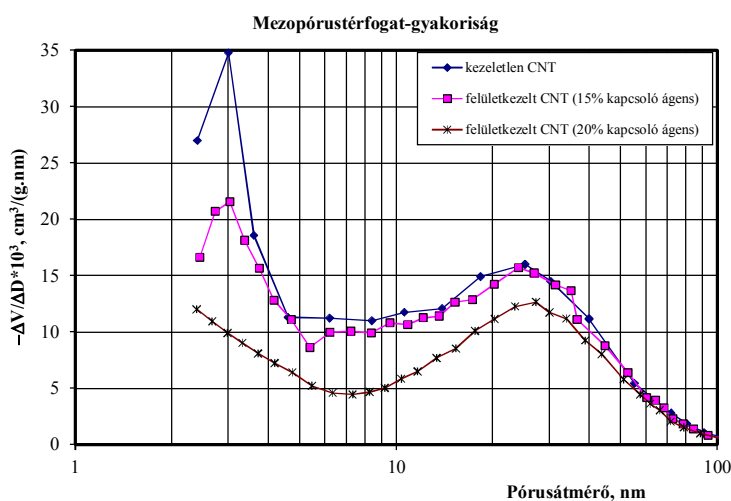
A kezeletlen és felületkezelt szén nanocsövek BET-felületei (7. táblázat) és a mezopórustérfogó gyakoriság alapján azt állapítottam meg, hogy a felületkezelés hatására jelentősen, 35-45%-kal csökkent a kezeletlen CNT-re jellemző BET felület (20. ábra).



20. ábra A CNT mezopórustérfogó-gyakoriság alakulása a felületkezelés hatására különbözőkapcsoló ágensok esetén (20% kapcsoló ágens)

A mezopórustérfogó gyakoriság (21. ábra) alapján az a következtetés vonható le, hogy a kapcsoló ágensok elsősorban a 2,5-4 nm közötti pórusátmérőjű helyeket kötik le, azok számát csökkentik jelentősen. A 8 nm alatti pórusátmérőjű helyeknek is mintegy 50%-át leköti a KA-1 kapcsoló ágens.

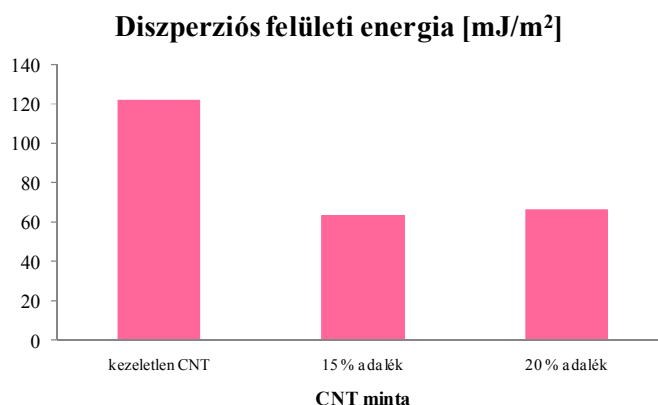
A kapcsoló ágens koncentrációja is befolyásolta a mezopórustérfogó gyakoriság alakulását (21. ábra). Azt tapasztaltam, hogy a koncentráció csökkentésével nőtt nemcsak a 2,5-4 nm közötti pórusátmérőjű helyek száma, hanem a 10 nm alatti mezopórus átmérő tartományban általánosan növekedés tapasztalható.



21. ábra A CNT mezopórustérfogó-gyakoriság alakulása felületkezelés hatására különböző kapcsoló ágens koncentrációknál (KA-2 kapcsoló ágens)

A heterogén polimer rendszerek tulajdonságait jelentősen befolyásolják a határfelületi kölcsönhatások és a szerkezet, de direkt módszer nem létezik a kölcsönhatás erősségének meghatározására, általában modelleket használnak a becslésre. Ellenben manapság egyre elterjedtebb a töltőanyagok felületi jellemzőinek meghatározása inverz gázkromatográfiával, és a meghatározott mennyiségekből a kölcsönhatás erőssége becsülhető. Meghatározható az apoláris jelleg a felületi energia diszperziós komponensével, amely a London-féle kölcsönhatásokat írja le, míg a specifikus komponens tartalmazza az összes többi kölcsönhatást (hidrogénkötés, poláris, sav-bázis stb.).

A szén nanocsöveterősítő töltőanyagként kompozitokban használják. A töltőanyag szemcsék agglomerációja azonban nagymértékben csökkenti a kompozit törési ellenállását és ütésállóságát. A töltőanyag felületének kezelésével elérhető a töltőanyag felületi szabad energiájának, a reverzibilis adhéziónak a csökkenése. Ezáltal gyengül a részecske-részecske kölcsönhatás, elkerülhető a kis szemcsék agglomerációja, ennek következtében pedig homogénebb eloszlás, érhető el a kompozit rendszerben.



22. ábra Kezelt szénnanocsövek Schultz módszer alapján számított diszperziós felületi energiái (mérési hőmérséklet: 70°C)

Az eredményekből megállapíthatjuk (22. ábra), hogy a kapcsoló ágenssel kezelt szén nanocső diszperziósfelületi energiája 70°C-on körülbelül a fele a kezeletlenéhez viszonyítva. Ez utal arra, hogy a felületkezelt szén nanocsövek agglomerációs hajlama várhatóan kisebb lesz, mint a kezeletlen típusé. A CNT felületén megkötött poláris anyagok sav-bázis kölcsönhatásához a Gutmann-egyenlet alapján meghatározott sav-bázis állandók értékeit a 8. táblázatban foglaltam össze.

8. táblázat Gutmann egyenlet alapján meghatározott sav-bázis állandók értékei

minta		70°C	R ²
kezeletlen CNT	K _a	0,086	0,928
	K _b	0	
15% kapcsolóágensselkezelt CNT	K _a	0,0859	0,806
	K _b	0,2529	
20% kapcsolóágensselkezelt CNT	K _a	0,0900	0,849
	K _b	0,2127	

Az eredmények alapján az állapítható meg, hogy a kezeletlen szén nanocső sűrűsége (K_a) nem változik jelentősen a felületkezelés hatására, viszont a bázikusság (K_b) számottevően megnő.

4.3 PET darálék tisztításának hatása

4.3.1 PET alapanyag feldolgozása és tulajdonságai

A PET alapanyagok folyásindexét megvizsgáltam szárítás előtt és után is, mert az MFI meghatározásánál a szárítás nélküli minta esetében nagy szórással lehet csak mérni az értékeket. A 9. táblázatból látható, hogy a szárított darálék MFI értéke 60%-os szárítás nélküli minta értékének.

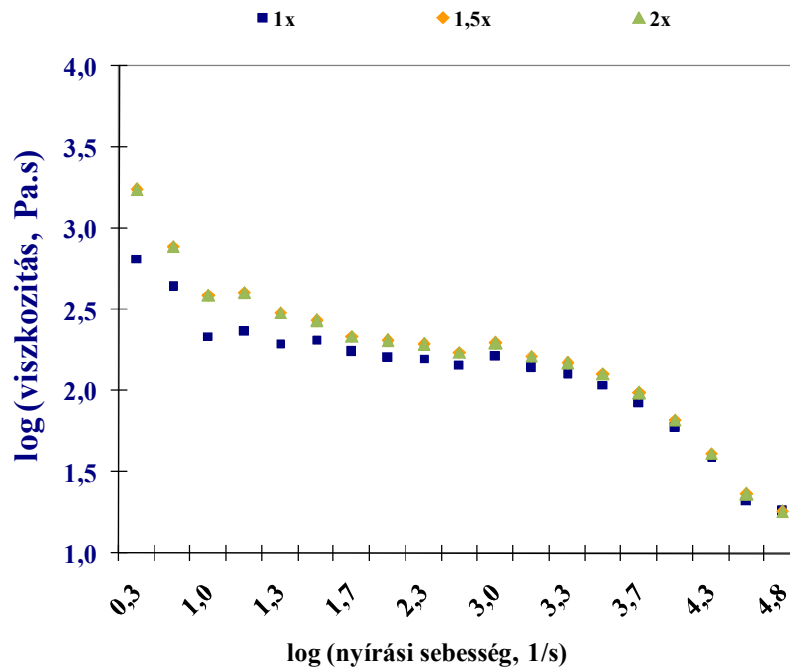
9. táblázat A kompozitokban alkalmazott PET hulladék alapanyagok

PET darálék	MFI értéke szárítás nélkül (g/10perc*)	MFI értéke szárítás után (g/10perc*)
PET-1	20,4± 5,7	12,6± 1,1
PET-2	19,8 ± 7,3	12,1± 0,6

*Mérési körülmények: 255°C; 2,16 kg

A különböző PET darálékokra meghatározott folyásindexek csak tájékoztató jelleggel alkalmazhatók, mert az elterjedt feldolgozási módszereknél (extrúzió, fröccsöntés) fellépő nyírási igénybevételek jellemzésére nem feltétlenül alkalmas. Az MFI mérés során ugyanis maximum néhány tíz 1/s nyírási sebesség mellett határozzuk meg a viszkozitást, extrúziós feldolgozás során legalább százak nagyságrendű nyírási sebesség, fröccsöntésnél pedig tízezer 1/s feletti nyírási sebességek lépnek fel.

Emiatt kapilláris reológiai mérések segítségével is tanulmányoztam a PET darálékok feldolgozhatóságát. Ehhez különböző extrudercsiga fordulatszámokkal állítottam elő PET mintákat, amelyeket nemcsak a reológiai viselkedés, hanem a mechanikai tulajdonságok szempontjából is vizsgáltam. Elsőként a reológiai tulajdonságokban, a 265°C-on mért viszkozitásban tapasztaltakat mutatom be (23. ábra).

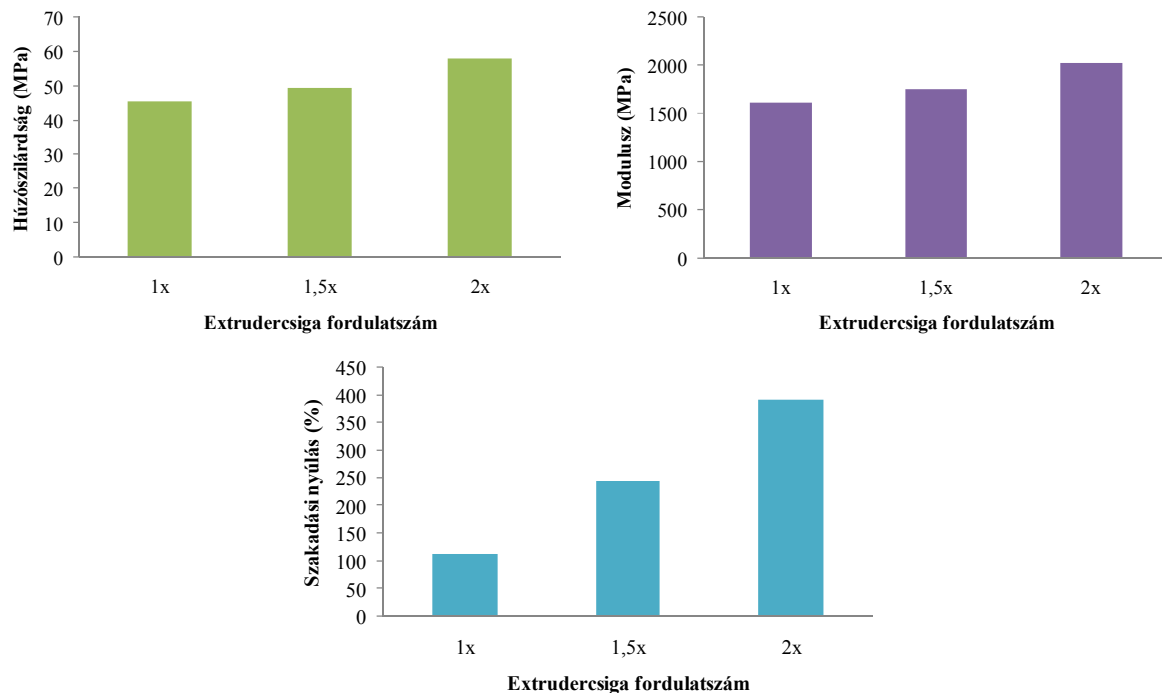


23. ábra Az extrudercsigafordulatszám hatása a PET alapanyag viszkozitása

A feldolgozás során alkalmazott extrudercsiga fordulatszámok a kis nyírási sebesség (500 1/s alatt) tartományában jelentős eltérést okoztak a minták viszkozitásában. A közepes nyírási sebesség tartományában (500-5000 1/s) a minták közötti viszkozitás-különbség fokozatosan eltűnt. A nagyobb, 5000 1/s feletti, fröccsöntésre jellemző nyírási sebesség tartományban nem volt eltérés az egyes minták között. Ez arra utal, hogy valamennyi minta valószínűleg ugyanolyan körülmények között fröccsönthető.

Legnagyobb viszkozitással az a minta rendelkezett (a teljes nyírási sebességtartományban), amelyet a legnagyobb csigafordulatszám mellett állítottam elő. A csigafordulatszám csökkentésével a minták viszkozitása is csökkent. Ez valószínűleg abból adódhatott, hogy a különböző fordulatszámok esetén a PET kristályosodási folyamatai eltérőek voltak az eltérő tartózkodási idő miatt, de a DSC mérések még folyamatban vannak ennek alátámasztására.

Mivel a PET kristályosága a mechanikai tulajdonságokat is befolyásolja, a húzó jellemzők (24. ábra) alapján tájékozódtam.



24. ábra Az extrudercsiga fordulatszámnak hatása a PET alapanyag mechanikai tulajdonságaira

Valamennyi húzó jellemző (szilárdság, modulusz és szakadási nyúlás) szempontjából növekedést tapasztaltam a feldolgozás során alkalmazott csiga fordulatszám növelésével. Legnagyobb értékeket a legnagyobb fordulatszám mellett kaptam minden esetben.

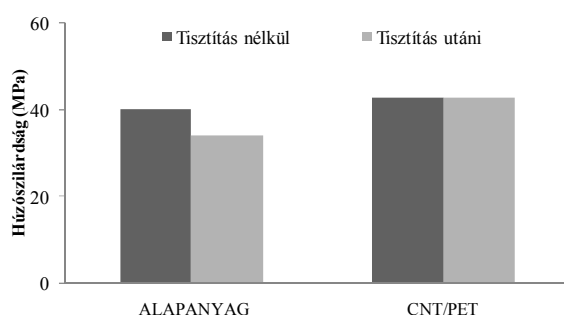
Ez összhangban van azzal, hogy a megszilárdulást követően a legkisebb fordulatszámnál előállított minta bár nem volt törékeny, de ridegen viselkedett, míg ugyanabból a PET darálékból kétszer akkora fordulatszámon előállított minta rugalmas, ugyanakkor szívós volt. Ez nem csak kristályossági oldalról utalhat különbségre, amelyet DSC mérésekkel fogunk tanulmányozni a későbbiekben, hanem arra is utalhat, hogy a PET degradáció (molekulatömeg-csökkenés) nagyobb volt a feldolgozás során az alacsony fordulatszámmal, mert hosszabb ideig tartózkodott az ömledék a készülékben.

A legkisebb fordulatszám mellett előállított minta a szakirodalmi adatokhoz közeli mechanikai jellemzőket hozott, a legnagyobb fordulatszámon előállított minta értékei viszont jelentősen meghaladták a palack gyártásra felhasznált eredeti alapanyag jellemzőit (4. ábra): 35-40%-kal nagyobb szilárdságot értem el, de a szakadási nyúlás is mintegy 10%-kal nagyobb volt.

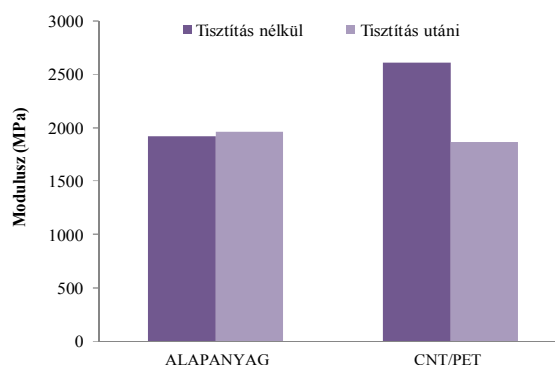
A tisztított PET darálék feldolgozása során azt tapasztaltam, hogy a legkisebb extrudercsiga fordulatszám mellett nem lehet mintát előállítani ugyanolyan hőfokprofil mellett, mint a tisztítás nélküli PET darálékok esetén, mert túlzottan megömlött az anyag, nem tudtam szálát húzni belőle. Csak a két nagyobb fordulatszám mellett tudtam mintákat előállítani.

4.3.2 Kezeletlen szén nanocsövet tartalmazó PET kompozitok

Ebben a kísérletsorozatban megvizsgáltam a tisztítás hatását kezeletlen szén nanocsövet tartalmazó kompozitok esetén. Mivel a szelektíven gyűjtött PET palackok felületén biofilm alakulhat ki az elhasználódás után, megvizsgáltam, hogyan változnak a kompozitok mechanikai tulajdonságai, ha ez a biofilmet lúgos oldat segítségével eltávolítom. Húzószilárdság szempontjából a műanyag alapanyag esetén mintegy 15%-os csökkenés tapasztalható lúgos tisztítás hatására. Kezeletlen CNT-t tartalmazó kompozitok esetén viszont nem tapasztaltam változást (25. ábra), azaz a CNT/PET kompozit húzószilárdsága nem függött attól, hogy az alapanyagot előzetesen tisztítottam-e vagy sem.



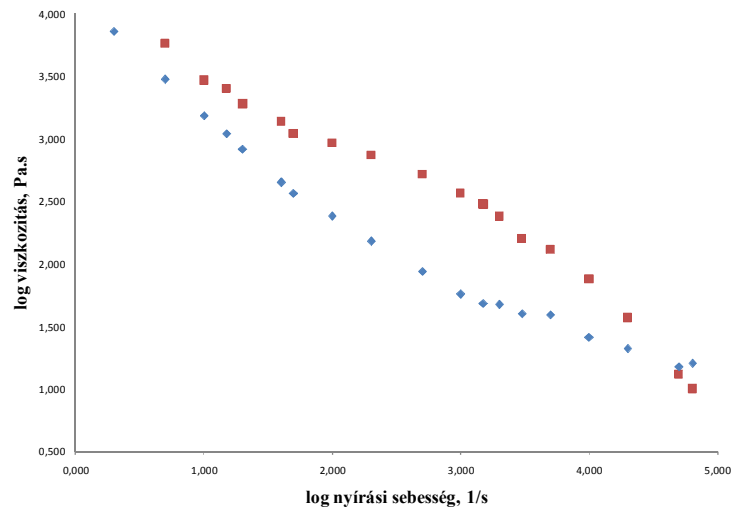
25. ábra CNT alkalmazásának hatása PET alapanyagok húzószilárdságára



26. ábra CNT alkalmazásának hatása PET alapanyagok húzómodulusára

A tisztítás nélküli és tisztított PET alapanyagok modulusza is 2000 MPa körülnek adódott, azaz a minták merevsége azonosnak tekinthető, hiszen a tisztítás hatására csak 2% növekedést észleltem, amely nem számottevő különbség. Kezeletlen CNT-t tartalmazó tisztított PET alapú mintáknál 27% csökkenés tapasztalható a nem tisztított alapanyagot tartalmazó kompozithoz képest (26. ábra), így az alapanyagra jellemző értéket kaptam. Kezeletlen szén nanocső hatására a modulusz nem változott viszont a tisztított alapanyagból készült mintákat összehasonlítva.

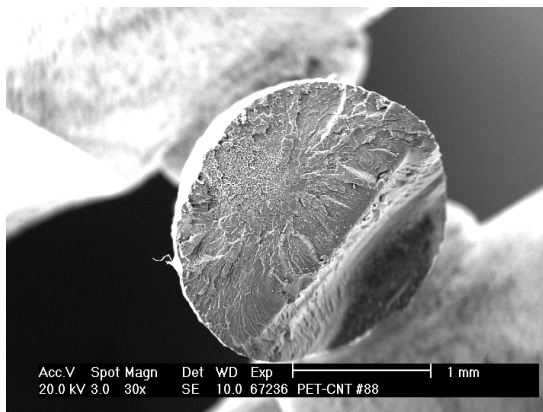
A kristályossági fok szempontjából sem volt számottevő eltérés az alapanyagok között, ahogyan a mechanikai tulajdonságokban sem. A kezeletlen szén nanocsövet tartalmazó kompozitokban a nanocső-koncentráció nem tért el egymástól jelentősen, mindkettőben 2,6% körülnek adódott. A kristályossági fokban a jelentős modulusz növekedés ellenére nem tapasztaltam különbséget.



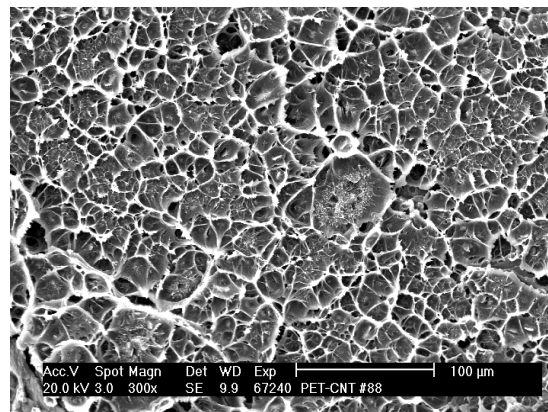
27. ábra A tisztítás hatása a PET alapanyagra reológiai szempontból

(kék: kezeletlen CNT/ nem tisztított PET; piros: kezeletlen CNT/ tisztított PET)

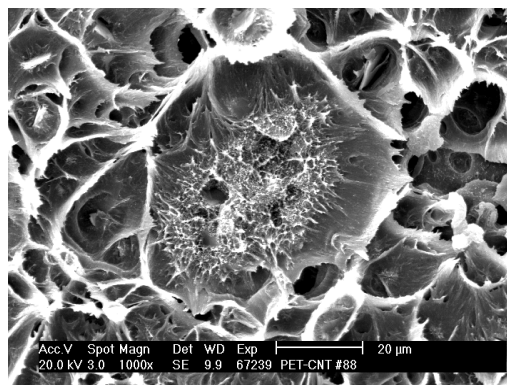
A kezeletlen szén nanocsövet tartalmazó minta esetében (28. ábra a.,) az extrudált szál keresztmetszeti felvételén csak a minta szélén találhatóak a szén nanocsövek egy kristályos szerkezethez hasonlító részen. A szén nanocső göcök átmérője eltérő (28. ábra b.,) találhatóak a képen 30-40 μm átmérőjű göcök is, illetve 5-10 μm átmérőjűek is, ez utóbbiak száma tűnik nagyobbak. Összességében azonban a göcök száma kevés. Ez tisztított és nem tisztított PET alapanyag esetén is jellemző.



a.,



b.,



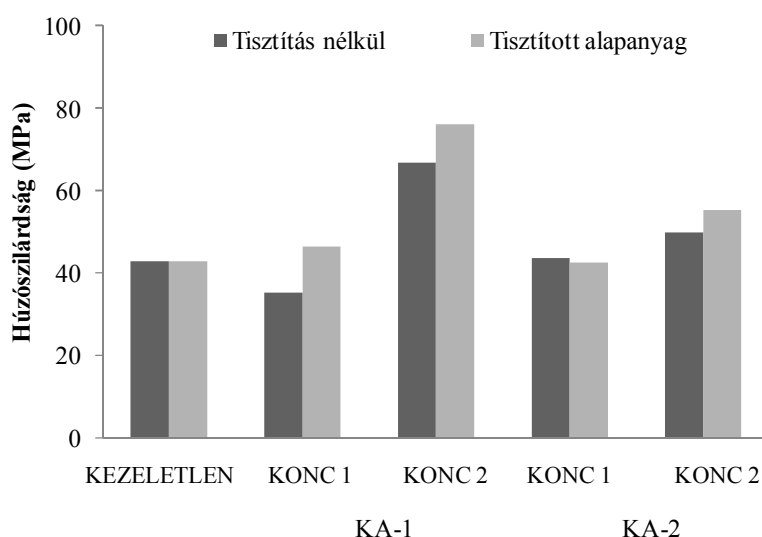
c.,

28. ábra Kezeletlen CNT-t tartalmazó mintáról készült SEM felvételek

4.3.3 Kapcsoló ágens típusának és koncentrációjának hatása

Ebben a kísérletsorozatban a különböző kapcsoló ágensek hatását vizsgáltam, amelyek a CNT és a PET összeférhetőségének javítására készültek. A kapcsoló ágensek közül korábbi munkámból [20] azt a kettőt korábban (KA-1 és KA-3jelöléssel szerepeltek) választottam ki, amelyek a húzó mechanikai tulajdonságokat tekintve előnyösnek bizonyultak. Ezen belül pedig e két adalék koncentrációját is változtattam a kompozitban, azaz 15% (KONC 1) és 20 % (KONC 2) kapcsoló ágenszt alkalmaztam a kezeletlen CNT tömegére vonatkoztatva.

Tisztított PET esetén mindkét kapcsoló ágens jelenlétében növekedett a húzószilárdság a koncentráció növelésével a kezeletlen szén nanocsövet tartalmazó mintához képest (29. ábra). KA-1 adalék esetén 35%, a KA-2 adalék esetén 30% volt a javulás. A tisztítás nélküli alapanyag esetén ettől eltérő mértékű, de növekedés volt észlelhető.



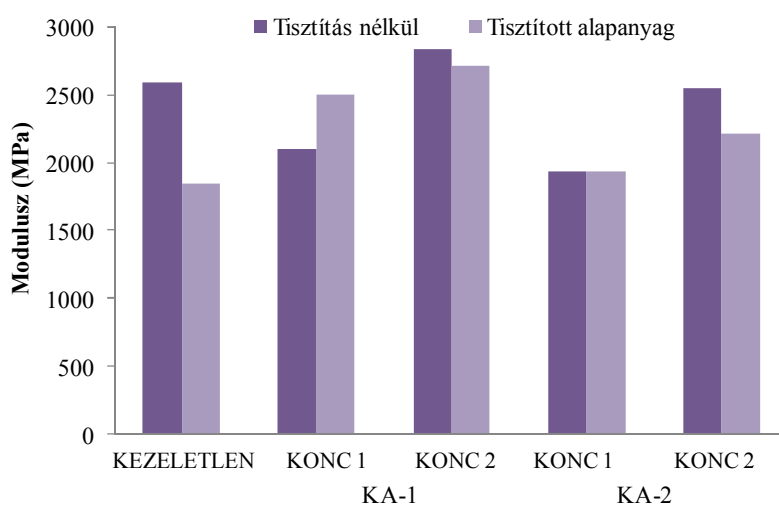
29. ábra Felületkezelt CNT-tartalmú kompozitok húzószilárdsága

KA-1 adalék alkalmazása a CNT felületén a tisztítás nélküli alapanyagban 45%-os húzószilárdság javulást eredményezett az adalék koncentráció növelésével (29. ábra). Ez a kezeletlen nanocsövet tartalmazó mintához képest 36 %-os javulást jelentett. Már a kisebb koncentráció (KONC 1) esetén is elérhető javulás KA-1 kapcsoló ágens esetén a húzószilárdságban a darálék tisztításának köszönhetően. Az eredmények alapján a KA-1 kapcsoló ágenszt nagyobb, 20% koncentrációban érdemes alkalmazni, mert jelenlétében kétszerakkora húzószilárdság érhető el, mint a kezeletlen CNT-t tartalmazó minta esetén. Az elért eredményekhez az is hozzátartozik, hogy adalék jelenlétében a szén nanocső mintegy 15%-kal nagyobb koncentrációban dolgozható be aműanyagba, mint adalék nélkül. Ez azt jelenti, hogy nanocső erősítő hatása jobban tud érvényesülni adalék jelenlétében.

Tisztított alapanyagból kiindulva is húzószilárdság növekedést tapasztaltam az adalék koncentráció növelésével. Sem a szén nanocső koncentráció, sem a kristályossági fok nem tért el a nem tisztított műanyagból készült kompozitokhoz képest, tehát a nagyobb húzószilárdság a tisztított alapanyag hatásának köszönhető. Az alapanyagot akkor érdemes tisztítani a kompozitban való felhasználás előtt 20% KA-1 kapcsoló ágens esetében, ha a 10 MPa húzószilárdság növekedésből származó előny ellensúlyozza a tisztítás költségeit.

KA-2 kapcsoló ágens esetén a tisztítás gyakorlatilag nem volt hatással a kisebb (KONC-1) koncentráció esetén, mert egyforma húzószilárdságot kaptam a tisztítás nélküli és tisztított műanyagból előállított kompozitokra. A szén nanocső koncentrációt és a kristályossági fokot tekintve sem volt különbség közöttük. A nagyobb koncentráció (KONC-2) esetén már tapasztalható különbség a két alapanyagból készült kompozitok között, de csak 13%. A KA-2 kapcsoló ágens alkalmazásakor nem tisztított PET alapanyag esetén hasonló húzószilárdságot lehet elérni, mint KA-1 kapcsoló ágens jelenlétében lúgos oldattal tisztított műanyaggal.

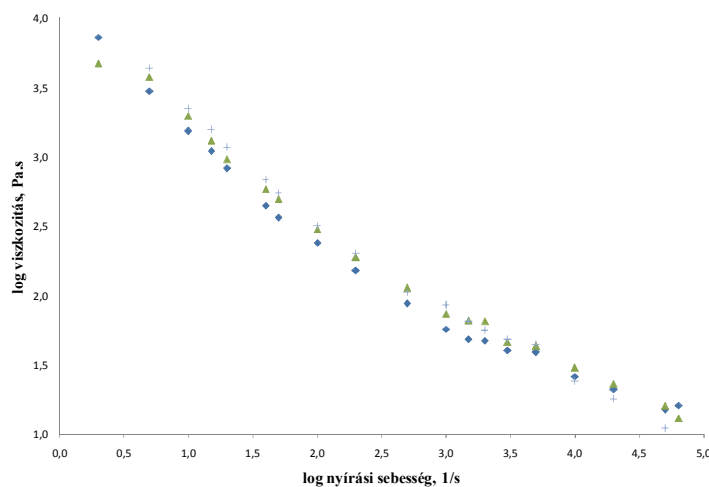
A kezeletlen CNT-t tartalmazó mintákhoz viszonyítva a nagyobb koncentrációban érdemes alkalmazni a kapcsoló ágens mindkét PET alapanyag esetén, mert mindkét adalékkal ekkor érhető el javulás.



30. ábra Felületkezelt CNT-tartalmú kompozitok húzómodulusa

A kezeletlen szén nanocsövet tartalmazó mintákhoz képest csak a tisztított alapanyag esetén tapasztaltam javulást a húzómodulusban (30. ábra). A nem tisztított PET alapanyagban a kapcsoló ágens a nagyobb, 20%-os koncentrációban kellett alkalmaznom, hogy a kezeletlen szén nanocsövet tartalmazó mintához képest javulást érjek el. A különböző koncentrációjú mintákat összehasonlítva a modulusban növekedést tapasztaltam a koncentráció növelésével mindkét alapanyag és mindkét kapcsoló ágens esetén. A nem tisztított mintáknál KA-1 esetén 26%, amíg KA-2 esetén 24 % volta növekedés, ha a kapcsoló ágensek koncentrációját a CNT

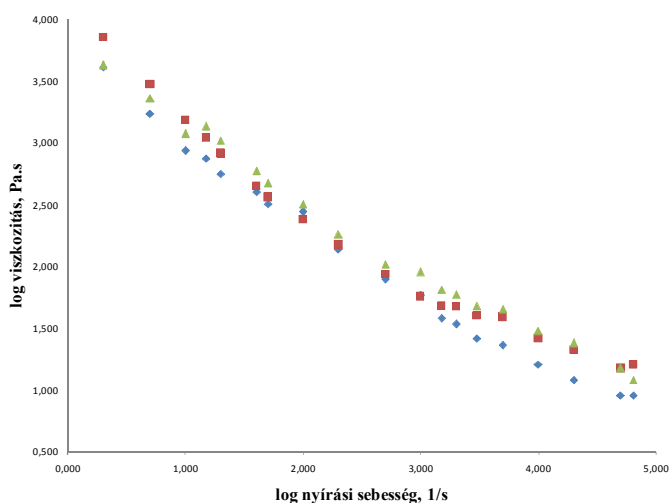
felületén 15%-ról 20%-ra növeltem. A tisztított alapanyagot tartalmazó kompozit húzómodulusa a nem tisztított alapanyagból készült kompozithoz képest 4%-kal csökkent 20% KA-1 koncentráció esetén. KA-2 esetén ugyanezen mintákat összehasonlítva 10% csökkenést tapasztaltam. A kezeletlen szén nanocsövet tartalmazó mintákata felületkezeltekkel összehasonlítva megállapítottam, hogy a modulusz szempontjából is a nagyobb koncentrációban érdemes alkalmazni a kapcsoló ágenszt. A nem tisztított PET alapú mintáknál KA-1 esetén 9%-os növekedést tapasztalható, KA-2 esetén azonban nem változott a modulusz. A tisztított minták esetén KA-1 alkalmazásakor mintegy 35%-os, KA-2 esetén 18%-os növekedés tapasztalható.



31. ábra ACNT/PET kompozitok viszkozitása különböző kapcsoló ágensek alkalmazása mellett

(sötétkék: kezeletlen CNT/ nem tisztított PET; zöld: KA-1 adalékkal felületkezelt CNT/ nem tisztított PET; világoskék: KA-1 adalékkal felületkezelt CNT/ tisztított PET)

A vizsgált CNT/PET kompozitok esetén az erősítetlen PET-hez képest viszkozitás növekedést tapasztaltam, a KA-1 adalék felhasználásával előállított kompozitok esetén pedig közel azonos viszkozitást kaptam (31. ábra).



32. ábra A CNT/PET kompozitok reológiai tulajdonságai, különböző kompatibilizáló adalékok alkalmazása mellett

(piros: kezeletlen CNT/ nem tisztított PET; zöld: KA-1 adalékkal felületkezelt CNT/ nem tisztított PET; sötétkék: KA-2 adalékkal felületkezelt CNT/ nem tisztított PET)

A vizsgált CNT/PET kompozitok esetén a tiszta PET-hez képest viszkozitás növekedést tapasztaltam és mindhárom nanocső tartalmú kompozit kis nyírási sebesség mellett közel azonos viszkozitást mutatott, azaz a kapcsoló ágenseknek a hatása nem a kis nyírási sebesség tartományában nyilvánult meg. Így az extrúziós feldolgozás során nem tapasztaltunk lényeges különbséget a viselkedésben, pl. nem szükséges hőmérsékletet változtatni az extruderben adalékot is tartalmazó minta feldolgozása során, mert ugyanolyan hőmérséklet profillal dolgozható fel, mint a kezeletlen CNT-t tartalmazó minta.

A görbék megvizsgálva megállapítottam, hogy a nyírási sebesség növekedésével csökkent a vizsgált anyagok viszkozitása, tehát nyírásra vékonyodó anyagoknak tekintjük őket.

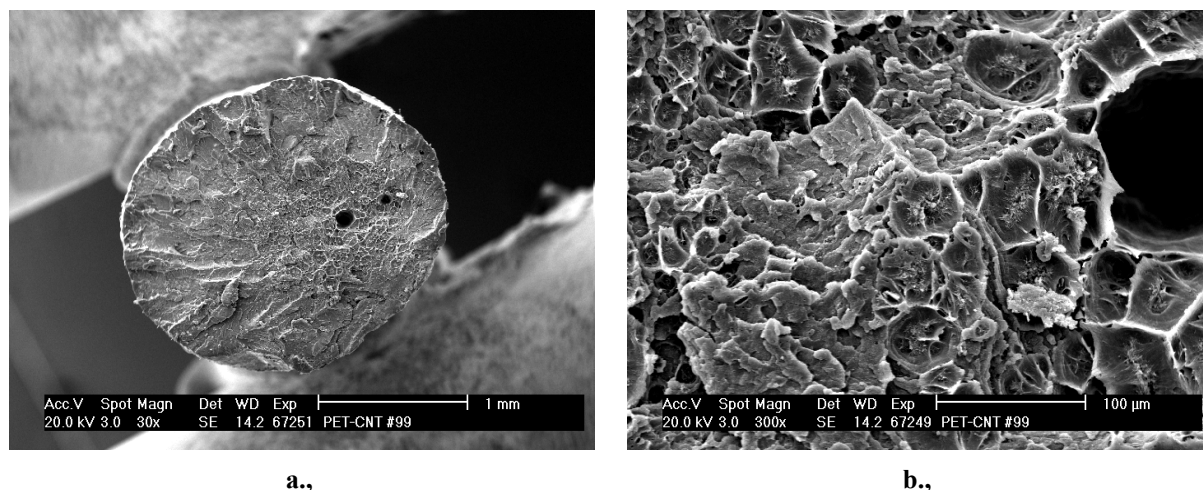
A szerkezeti viszkozitást mutató anyagok viszkozitása úgy, mint az általam vizsgált kompozitok esetén is, a newtoni anyagokkal ellentétben nem állandó, hanem a nyírási sebességtől függ. Ezért ezek az anyagok ún. látszólagos viszkozitással rendelkeznek.

A vizsgált polimer rendszerek a viszkozitás görbék lefutása alapján Bingham típusú modellel közelíthetőek. Részletes matematikai modell felállításához azonban további reometriai mérések szükségesek mert, hogy a mechanikai tulajdonságokat tekintve ott volt javulás.

Kiemelkedő a KA-1 adalékkal készült polimer-kompozit, amely arra enged következtetni, hogy a kompozitot alkotó komponensek között kölcsönhatás alakult ki. Ennek eredményeként – az egyéb hatásvizsgálati eredményeink szerint is – a kompozit egyéb tulajdonságai is javultak.

A CNT/PET kompozitokról készültek SEM felvételek is, amelyen a szén nanocső hatására kialakuló gócok nagyságát és homogenitását tudtam összehasonlítani. A kapcsoló ágenseket is tartalmazó kompozitok esetében a kristályos szerkezetre utaló rész az extrudált szál keresztmetszeti felvételén nagyobb arányban jelent meg, mint a kezeletlen CNT/PET mintáról készült felvételen.

A KA-2 kapcsoló ágenssel, 15%-os koncentrációban kezelt szén nanocsövet tartalmazó minta felvételén (33. ábra a) ez a kristályos rész a minta középső részén található. Egyenletesebb eloszlás és több szén nanocső góc figyelhető meg (33. ábra b), mint a kezeletlen szén nanocsövet tartalmazó minta esetében. Ez összhangban van azzal, hogy a kezeletlen CNT/PET minta nanocső-tartalma 15%-kal kisebb, mint a kezelt nanocsövet tartalmazó mintáénak. A gócok átmérője a 20-30 μm tartományban helyezkedik el.

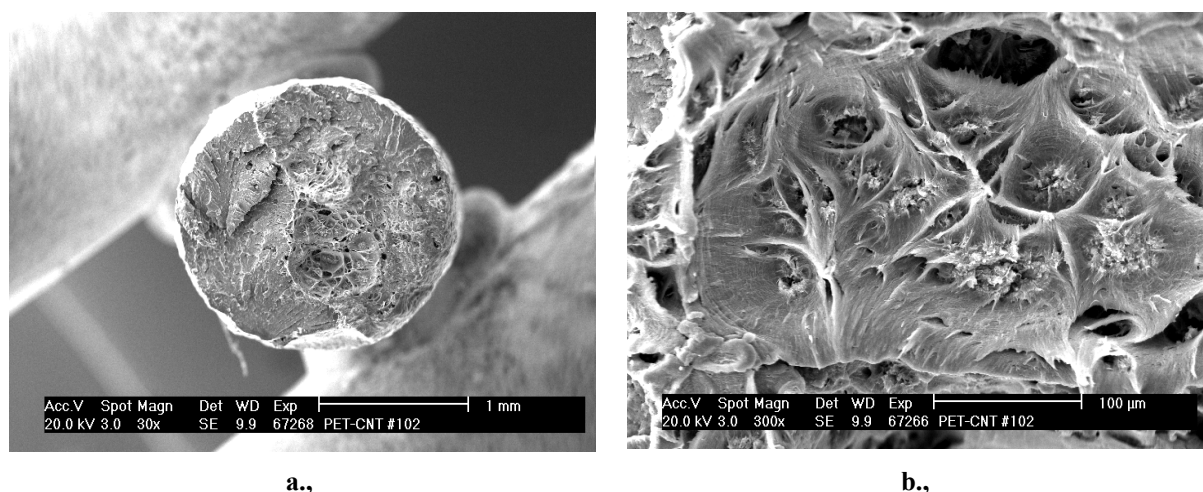


a.,

b.,

33. ábra 15%KA-2 kapcsoló ágenssel felületkezelt szén nanocsövet tartalmazó, tisztítás nélküli mintáról készült SEM felvételek

A tisztított PET alapanyagból készült minta esetén a kristályos szerkezetre utaló területsokkal nagyobb felületen figyelhető meg az extrudált szál keresztmetszetéről készült felvételen (34.ábraa.), körülbelül a felület felén tapasztalható. A göcök egyenletesen, és elsősorban a minta középső részén helyezkednek el, átmérőjük hasonló az előbbi felületkezelt mintához, viszont a göcök egymáshoz kapcsolódnak, összefüggő szerkezetet mutatnak.



a.,

b.,

34. ábra 20% KA-1kapcsoló ágenssel felületkezelt szén nanocsövet tartalmazó, tisztított mintáról készült SEM felvételek

A SEM felvételek alapján összességében az állapítható meg, hogy a felületkezelés hatására a szén nanocső homogénebben elosztható a PET mátrixban, mind tisztított, mind pedig nem tisztított alapanyag alkalmazása esetén, másrészt a kristálygócok mérete és száma is befolyásolható.

Összefoglalás

Mivel a műanyag hulladékok hasznosítása napjaink egyik fontos kérdése, kísérleti munkám során hulladékká vált PET palackok újrahasznosításával foglalkoztam, ezen belül PET másodnyersanyag tisztításának hatását tanulmányoztam CNT-tartalmú kompozitok tulajdonságaira. Előkísérletek alapján meghatároztam, milyen vegyszert célszerű alkalmazni a tisztítás során és milyen koncentrációban. A tisztítási módszerek eredményességét különböző módszerekkel, pl. FT-IR mérésekkel vizsgáltam. A megfelelő tisztítási módszer kiválasztása után megvizsgáltam a PET darálék extrúziós feldolgozhatóságát, szén nanocsővel, mint erősítőanyaggal való társítását, és kapcsoló ágens alkalmazásának hatását, a kompozitok mechanikai és reológiai tulajdonságaira.

Előkísérletek alapján meghatároztam, hogy a savas és lúgos tisztítás egyaránt megfelelő a biofilm eltávolítására. A tisztítási módszer kiválasztása után megvizsgáltam a PET darálék extrúziós feldolgozhatóságát, amely alapján azt állapítottam meg, hogy az extruder csiga fordulatszám növelésével a húzó jellemzők javultak.

Vizsgáltam ezeken kívül még a tisztítás hatását alapanyag, kezeletlen és felületkezelt szén nanocső esetében. A tisztítás nem befolyásolta a húzószilárdságot a kezeletlen CNT-t tartalmazó minták esetében, kapcsoló ágens alkalmazásakor azonban mechanikai jellemzők változtak. Ha megfelelő adalékot nagyobb, 20% koncentrációban alkalmaztam, a húzószilárdság a duplájára növekedett.

A mechanikai tulajdonságok javítása érdekében kapcsoló ágensek hatékonynak bizonyultak a szén nanocső agglomerációs hajlamának csökkentésében, amelyre a felületi energia értékek is utaltak, illetve a kristályosodás befolyásolása révén, a kristálygócok mérete és száma is növelhető volt, amely a mechanikai tulajdonságok javulásának is kedvezett.

Irodalomjegyzék

- [1] Francesco LaMantia: *Handbook of Plastic Recycling* **2002, 271-276**
- [2] Dr. Wégner Krisztina: *Egy hatékonyabb hulladékgazdálkodás felé* **Műanyag és Gumiipari Évkönyv 2013, 27-32**
- [3] American Chemistry Council : *Two Decades of Progress in Plastics Recycling*
- [4] Dr. Bánhegyi György: *Poli(etilén-tereftalát) (PET) újrafeldolgozása a tulajdonságok javításával* **Műanyagipari Szemle 2006/6**
- [5] Pál Károlyné: *A műanyag hulladék, mint másodnyersanyag felhasználása* **Műanyagipari Szemle 2006/2**
- [6] Dr. Lehoczki László: *PET hulladékok feldolgozása* **Műanyagipari Szemle 2010/6**
- [7] Hall-Stoodley L, Costerton JW, Stoodley P: *Bacterial biofilms: from the natural environment to infectious diseases*. **Nature Reviews. Microbiology 2004**
- [8] Karatan E, Watnick P: *Signals, regulatory networks, and materials that build and break bacterial biofilms* **Microbiology and Molecular Biology Reviews 2009**
- [9] L. Füzes: *Műanyagok anyag és technológia kiválasztás*, **Bagolyvár Könyvkiadó, 1994**
- [10] Kürti Jenő: *Szén nanocsövek*, **Fizikai Szemle 3, 2007, 106.**
- [11] D. Tomanek, R.J. Enbody: *Science and Application of Nanotubes*, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, **2000.**
- [12] 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.**
- [13] F. Li, K-T. Lau, Y-S. Yin **Compos Sci Technol 2008, 68, 2876-2881.**
- [14] Gächter – Müller: *Műanyag adalékok zsebkönyve*, **Műszaki Könyvkiadó 1989**
- [15] G. Pritchard: *Plastics Additives An A-Z Reference*, Chapman & Hall, London, **2006.**
- [16] Spitalsky Tasis, Konstantinos Papagelis, Costas Galiotis **Progress in Polymer Science 2010 35 357-401**
- [17] K. Prashantha, J. Soulestin, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, G. Dupin, M. Claes **Compos Sci Technol 2009, 69, 1756-1763.**
- [18] Zdenko Spitalsky, Dimitrios Tasis, Konstantinos Papagelis, Costas Galiotis *Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties* *Progress in Polymer Science* **2010 35 357–401**
- [19] B. Ballauri: *Compatibilization of Recycled Polyethylene terephthalate /Polypropylene Blends Using a Functionalized Rubber*
- [20] Molnár Tímea: *Szén nanocső és kapcsoló ágens alkalmazásának vizsgálata poli(etilén-tereftalát) polimerben*, **Pannon Egyetem 2011**
- [21] Dr. Macskási Levente: *A világ műanyag alapanyag gyártása- előre jelzés 2015-ig* , **Műanyag és gumi 2009-46, 388-390**

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 TDKdolgozatom elkészítését.

Köszönettel tartozom még Dr. Bartha Lászlónak segítségéért, továbbá a Tiszta Világ Kémiai Vizsgáló Laboratórium és az MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék dolgozóinak, akik mindvégig segítették munkámat. Külön köszönetet mondanék Horváth Dániel, Heller Balázs és Lepsényi István technikusnak. Végezetül köszönetet szeretnék még mondani a Fizikai Kémiai Intézeti Tanszéknek a DSC- és SMS-mérésekért, Dr. Kovács Józsefnek a BET- felületmérésekért, Dr. Kovács Kristófnak a SEM felvételekért, Biomérnöki Intézeti Tanszéknek a tisztítási módszer kidolgozásában és Nagy Rolandnak a reológiai eredmények értékelésében nyújtott segítségéért.

A dolgozat a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0071 és a TÁMOP-4.2.2.B-10/1-2010-0025 projektek keretében készült.

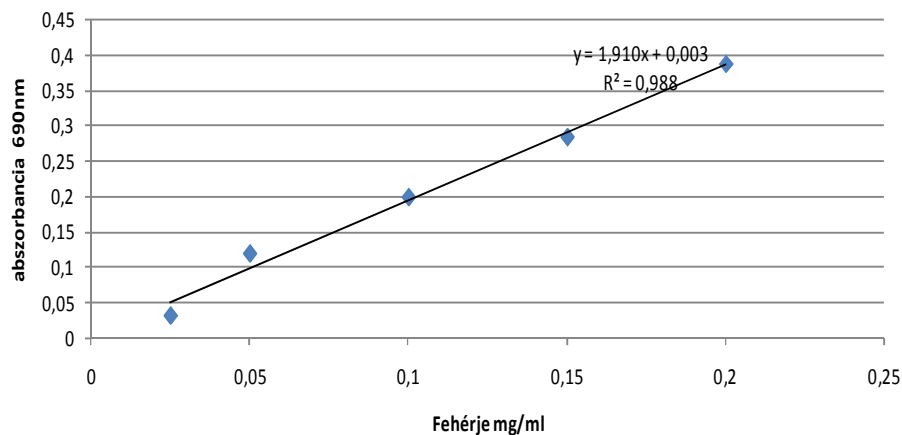
Veszprém, 2013. október 31.

.....
Molnár Tímea

MELLÉKLET

1.Melléklet

Kalibráló görbe

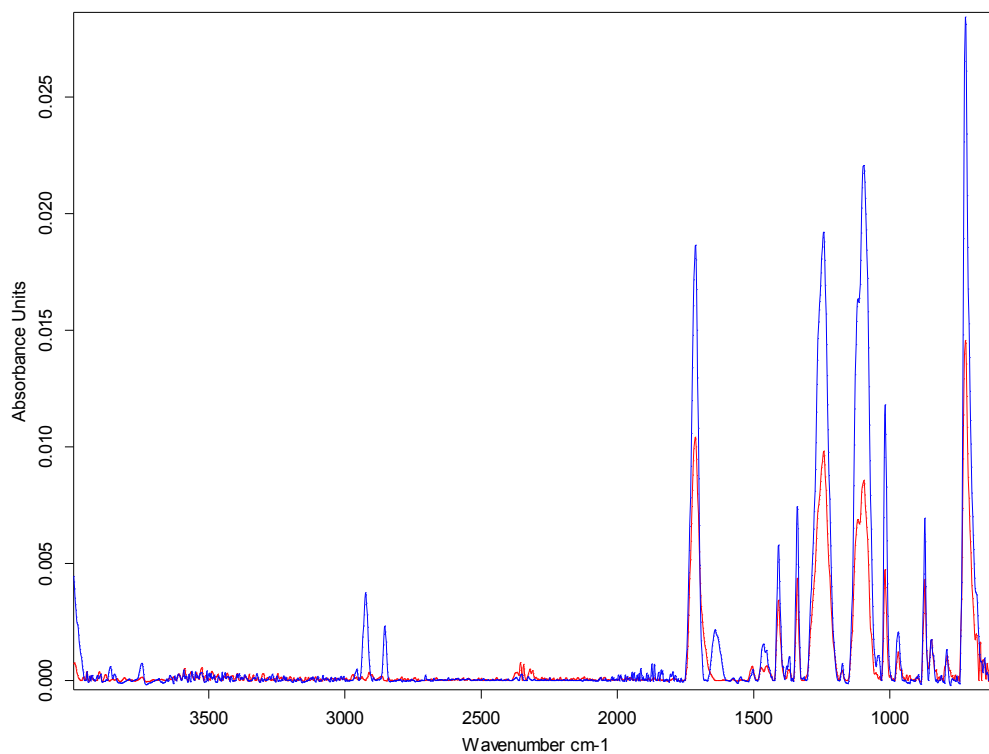


A: A kalibrációs görbe

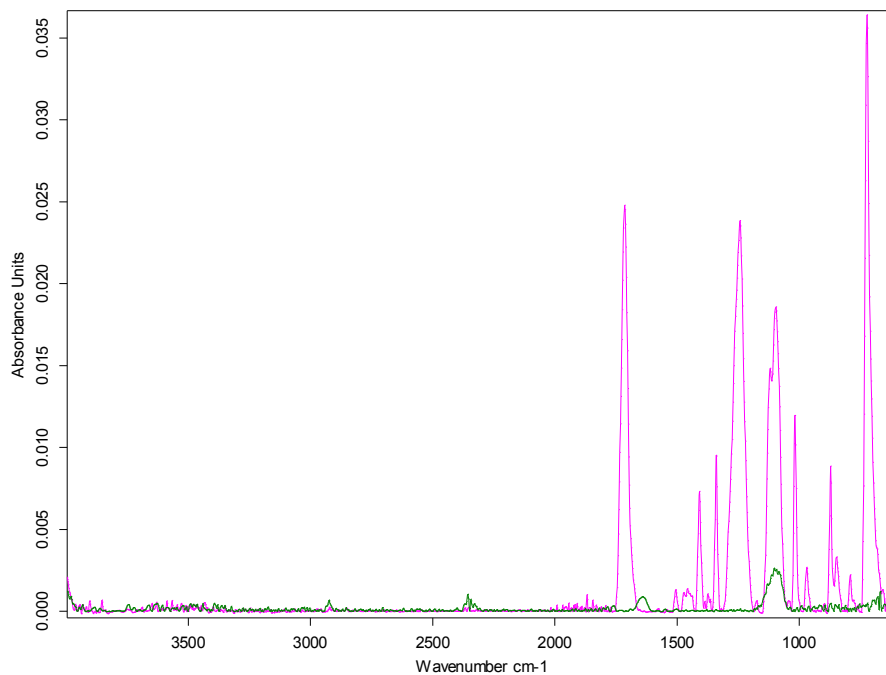
B: A leggyakrabban alkalmazott töltő- és erősítőanyagok legfontosabb hatásai

<i>adaléktípus</i>	<i>legfontosabb hatások</i>
töltőanyagok	
cellulóz	mechanikai szilárdságot és szívósságot javítja
csillám	lemezes, elektromos szigetelő képességet, merevséget és gázzáró képességet növeli
faliszt	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
wollasztont	kissé növeli a mechanikai szilárdságot, jelentősebben a merevséget, olcsóbb, mint az üvegszál
erősítőanyagok	
fémzál	mechanikai tulajdonságokat, hőstabilitást javítják
aramid zál	mechanikai szilárdságot, hő- és ütésállóságot, merevséget, kopásállóságot javítják, drágák
PA-zál	mechanikai szilárdságot, ütésállóságot javítja
PET-zál	mechanikai szilárdságot, ütésállóságot javítja
PE-zál	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

2.Melléklet

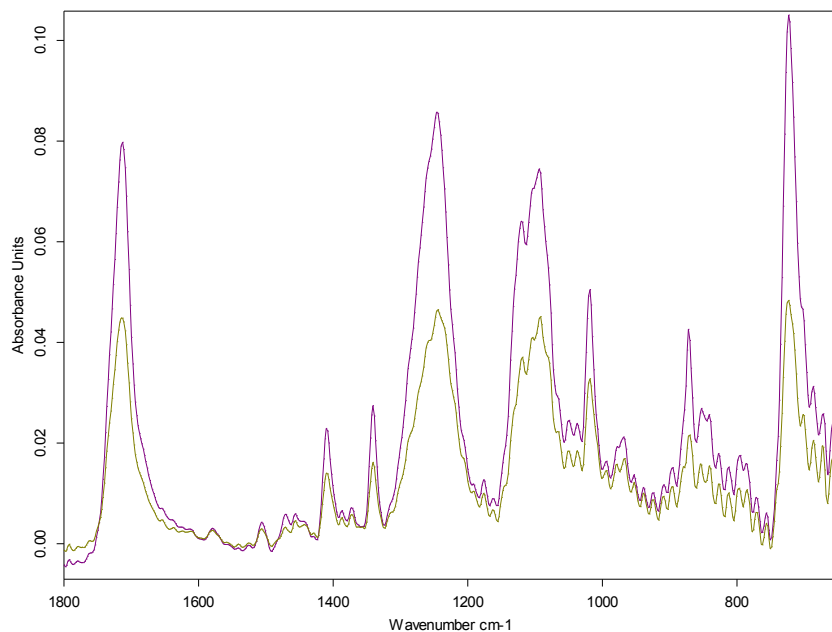


A:Hulladék alapanyagok FT-IR spektruma 1000-4000cm⁻¹ hullámhossz tartomány savas tisztítás esetén (piros: tanszéki; sötétkék: hulladéklerakó)

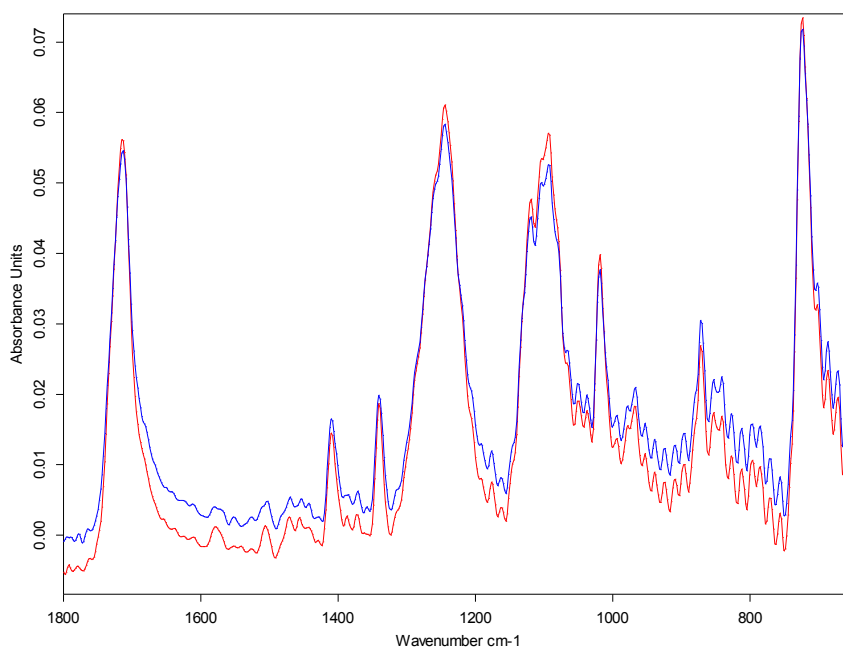


B:Hulladék alapanyagok FT-IR spektruma 4000-1000cm⁻¹ hullámhossz tartomány lúgos tisztítás esetén (rózsaszín: tanszéki; zöld: hulladéklerakó)

3.Melléklet

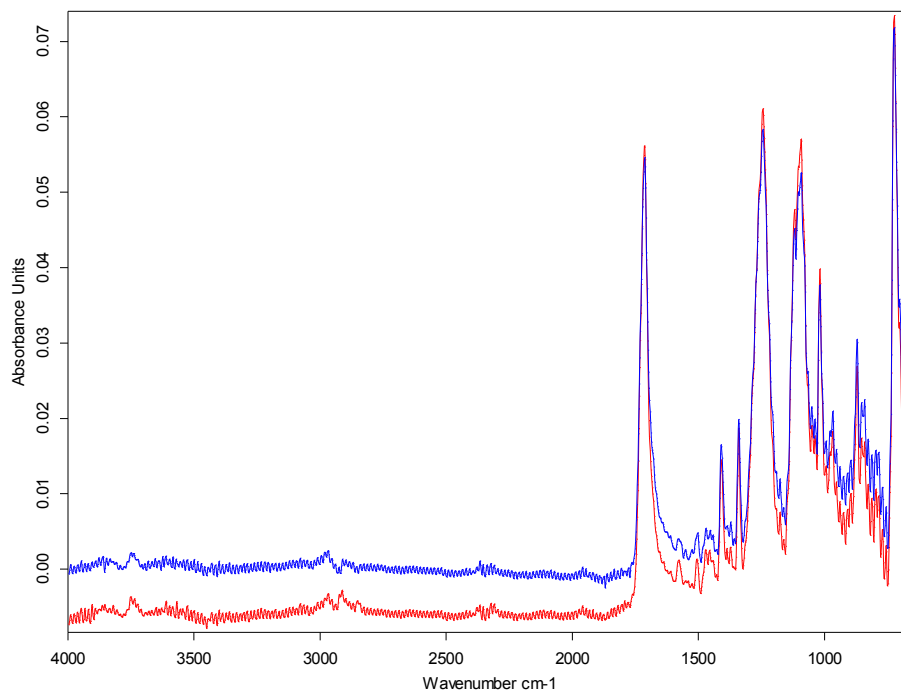


A: Tanszéki PET alapanyag FT-IR spektruma 1800- 800cm⁻¹ hullámhossz tartomány 0,0125 mol/dm³ esetén (lila: kálium-hidroxidos; zöld: citromsavas)

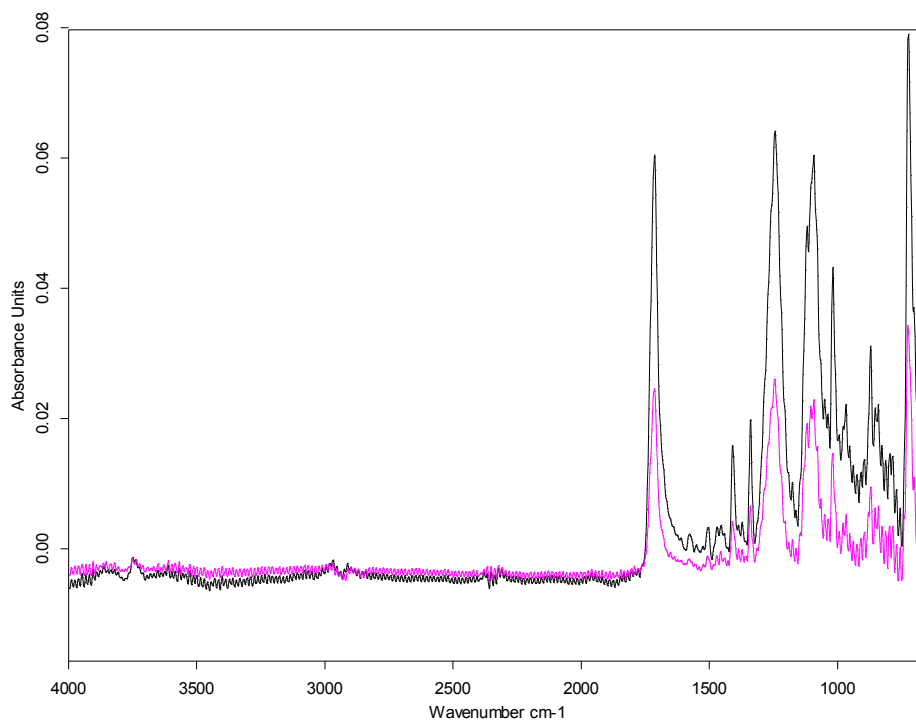


B: Tanszéki PET alapanyag FT-IR spektruma 1800- 800cm⁻¹ hullámhossz tartomány 0,025 mol/dm³ esetén (piros: kálium-hidroxidos; kék: citromsavas)

4.Melléklet

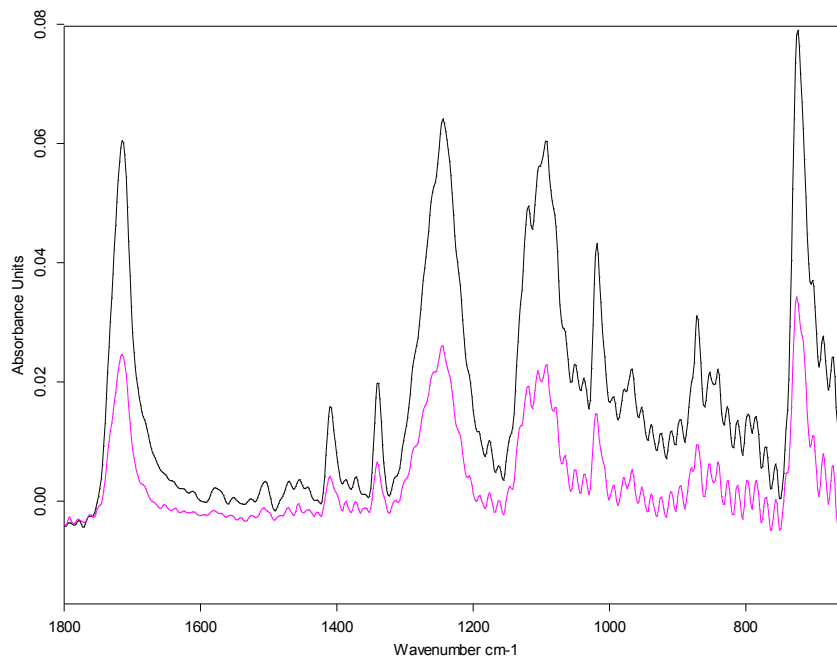


A: Tanszéki PET alapanyag FT-IR spektruma 4000-1000 cm⁻¹ hullámhossz tartomány 0,025 mol/dm³ esetén (piros: kálium-hidroxidos; kék: citromsavas)

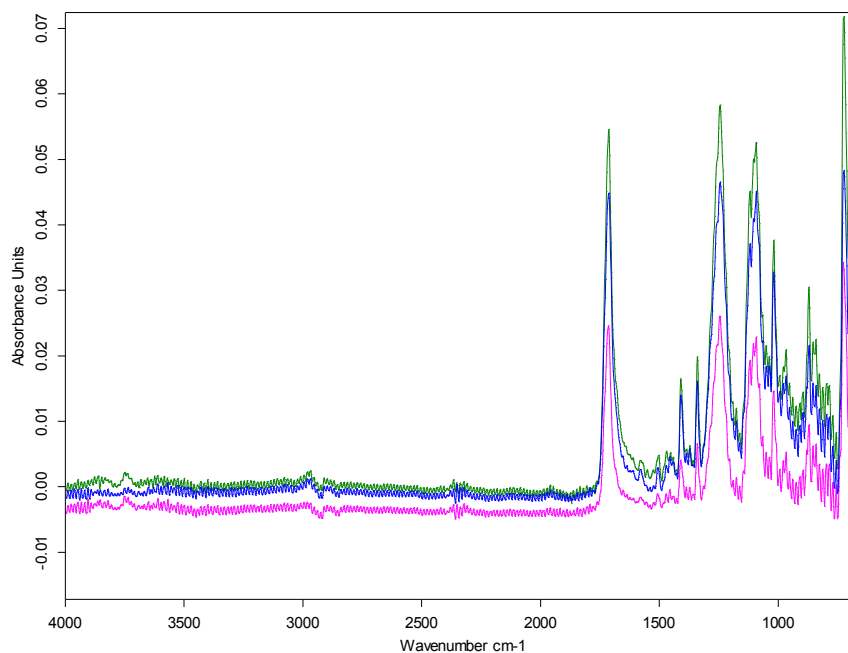


B: Tanszéki PET alapanyag FT-IR spektruma 4000-1000 cm⁻¹ hullámhossz tartomány 0,05 mol/dm³ esetén (fekete: kálium-hidroxidos; rózsaszín: citromsavas)

5.Melléklet

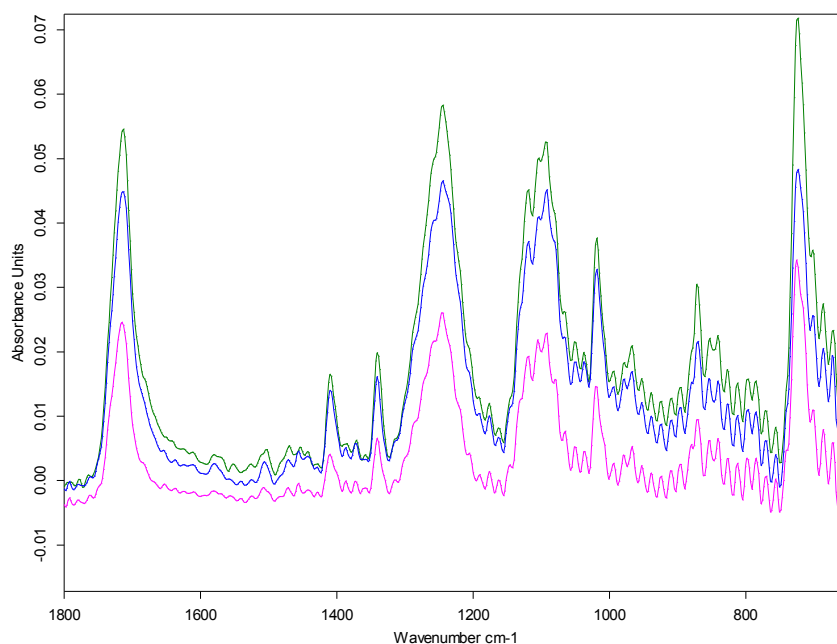


A: Tanszéki PET alapanyag FT-IR spektruma 1800-800 cm^{-1} hullámhossz tartomány 0,05 mol/dm^3 esetén (fekete: kálium-hidroxidos; rózsaszín: citromsavas)

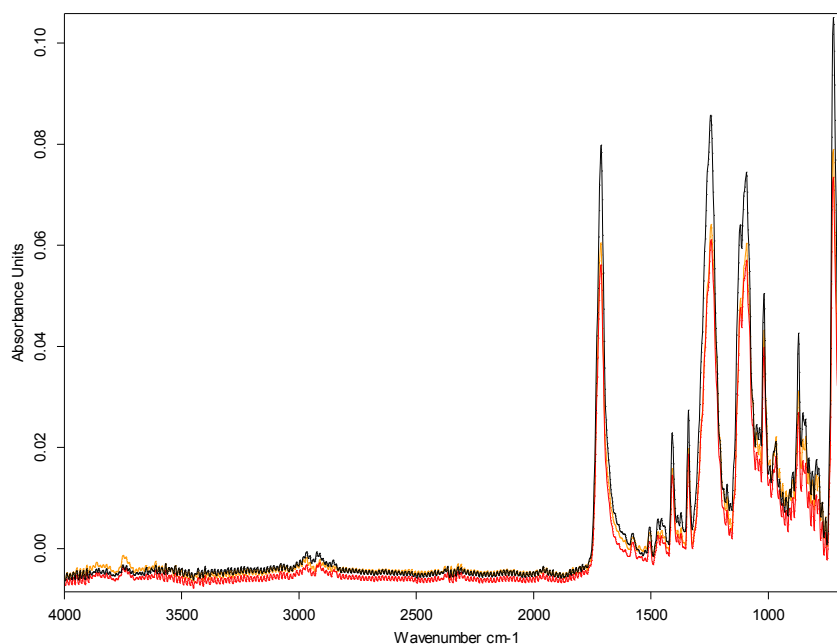


B: Tanszéki PET alapanyag FT-IR spektruma 4000-1000 cm^{-1} hullámhossz tartomány savas tisztítás esetén (sötétkék: 0,0125 mol/dm^3 ; zöld: 0,025 mol/dm^3 ; rózsaszín: 0,05 mol/dm^3)

6.Melléklet

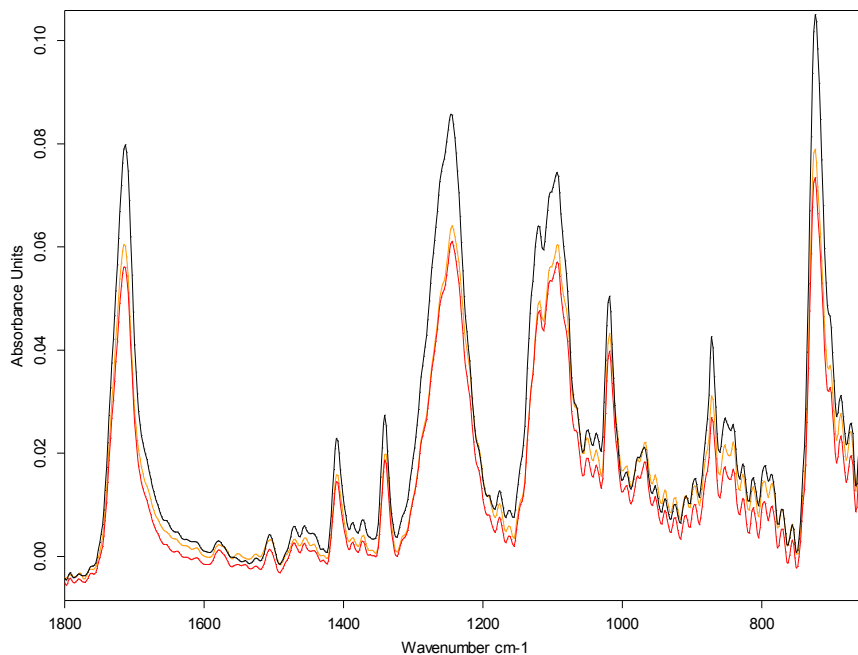


A: Tanszéki PET alapanyagFT-IR spektruma 800 -1800 cm^{-1} hullámhossz tartomány savas tisztítás esetén (sötétkék: 0,0125 mol/dm^3 ; zöld:0,025 mol/dm^3 ; rózsaszín: 0,05 mol/dm^3)



B: Tanszéki PET alapanyagFT-IR spektruma 1000-4000 cm^{-1} hullámhossz tartomány savas tisztítás esetén (fekete: 0,0125 mol/dm^3 ; piros : 0,025 mol/dm^3 ; narancssárga: 0,05 mol/dm^3)

7.Melléklet



A: Tanszéki PET alapanyag FT-IR spektruma 800 -1800 cm^{-1} hullámhossz tartomány savas tisztítás esetén (fekete: 0,0125 mol/dm^3 ; piros : 0,025 mol/dm^3 ; narancssárga: 0,05 mol/dm^3)