



XXXII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia

2015



Feldolgozási módszerek hatása PET alapú szén nanocsövet tartalmazó kompozitok tulajdonságaira

Készítette:

Molnár Tímea

Vegyésszmérnök Msc hallgató, 2. félév

Témavezető:

Dr. Varga Csilla, egyetemi adjunktus

Mérnöki Kar, MOL Ásványolaj-és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

Tartalomjegyzék

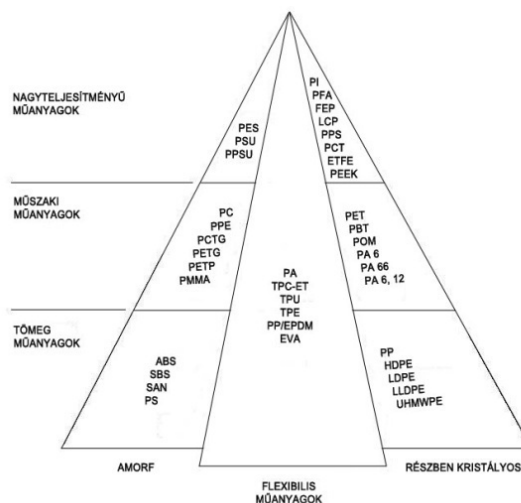
1. Irodalmi rész	3
1.1 Műanyagok	3
1.1.1 Tömegműanyagok	3
1.1.2 Nagy teljesítményű műanyagok	4
1.1.3 Műszaki műanyagok	4
1.2 Adalékok	6
1.3 Erősítő és-töltőanyagok	7
1.3.1 A szén nanocső	7
1.3.2 A szén nanocső felületkezelési módszerei	9
1.4 Feldolgozási módszerek	10
1.4.1 Fröccsöntés	10
1.4.2 Extrúzió	12
1.4.3 Fóliahúzás	13
1.4.4 Fúvás	14
1.5 Felhasználás és hulladékkezelés	15
1.6 A szén nanocsövet tartalmazó kompozitok feldolgozása és a felmerülő nehézségek	18
1.7. PET újrafeldolgozásának lehetséges módszerei és hatásai	20
2. Célkitűzés	20
3. Kísérleti rész	21
3.1 Felhasznált alapanyagok	21
3.2 Kompozitok előállítása	24
3.2.1. Extrúziós feldolgozás	24
3.2.2. Fröccsöntés	25
21. ábra CNT/PET kompozitok előállítása ikercsigás extruderben	25
3.3 Szén nanocső felületkezelése	26
3.4 Vizsgálati módszerek	26
3.4.1 Húzó jellemzők meghatározása	26
3.4.2 Hajlítószilárdság meghatározása	26
3.4.3 Charpy	26
3.4.4 Infravörös spektroszkópia	26
3.4.5 Reológiai vizsgálatok	27
4. Eredmények és értékelés	27
4.1 Feldolgozási módszer hatása különböző alapanyagok esetén	27
4.2 Feldolgozási módszerek hatása CNT- tartalmú kompozitok esetén	29
4.2.1 Kezeletlen CNT-tartalmú PET kompozitok	29
4.2.2 Felületkezelt CNT- tartalmazó PET kompozitok	31
Összefoglalás	36
Irodalomjegyzék	36
Köszönetnyilvánítás	39
MELLÉKLET	40

1. Irodalmi rész

1.1 Műanyagok

Kémiai szerkezetük szerint mintegy 70 csoportba sorolhatjuk a műanyagokat, amelyek közül csak néhányat mutat be az 1. 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 [1].



1. ábra Műanyagok egyik lehetséges csoportosítása

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

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

1.1.1 Tömegműanyagok

A tömegműanyagok nagy mennyiségben előállított anyagok, felhasználásuk igen széles körű, előállításuk addíciós polimerizációval történik. Ez azt jelenti, hogy a monomer egységek kettős kötést tartalmaznak, és csupán a szénatomokhoz kapcsolódó atomokban vagy funkciók csoportokban térnek el egymástól. A tömegműanyagok közé ezen csoportosítás alapján azokat a hőre lágyuló műanyagokat sorolják, melyeket évente több millió tonna mennyiségben állítanak elő a világon (PE, PP, PVC, PS) [1-4].

1.1.2 Nagy teljesítményű műanyagok

A nagy teljesítményű műanyagok rendkívül heterogén csoportot alkotnak, nem definiálhatók egyszerűen, legfeljebb valamilyen irányban kiemelkedő műszaki jellemzőikkel. Leginkább a nagy hőállóságú műszaki műanyagok tartoznak ide, amelyek rendkívüli vegyszerállóságukkal, kis súrlódásukkal, égésállóságukkal tűnnek ki. Van közöttük olyan, amely fémhez hasonló szilárdságot mutat. Nagyszilárdságuk miatt vékonyfalú termékek készítésére is alkalmasak. Ide tartoznak pl. a hőre lágyuló fluor és -kéntartalmú polimerek [1,3-4].

1.1.3 Műszaki műanyagok

A műszaki műanyagok olyan műszaki célokra alkalmazott hőre lágyuló műanyagok (PA, ABS, PC, PBT), amelyekkel helyettesíthetők egyes fémes szerkezeti anyagok, pl. autókban, különböző berendezésekben, stb. A mechanikai tulajdonságaikat széles hőmérséklettartományon belül képesek megtartani, szilárdságuk elegendően nagy, hogy a használatuk közben fellépő mechanikai erőhatásoknak ellenálljanak. A műszaki műanyagokat alakállandóság jellemzi az alkalmazási hőmérséklettartományukon belül. A környezeti hatások (víz, oldószerek, egyéb vegyszerek, UV fény és oxidáló közeg) nagy részének ellenállnak, kopásállóak, jellemző rájuk a hosszú élettartam, kenőképeség, elektromos tulajdonságok, éghetőség. Vannak olyan alkalmazási területek, melyek esetén csak műszaki műanyagok használhatóak. Példa erre az átlátszó és törhetetlen polikarbonát golyóálló üveg. A műszaki műanyagok családokra bonthatók: celluloidok, poliamidok vagy nylonok, acetálok vagy polioximetilének, termoplasztikus poliészterek, polikarbonát, akrilátok, (polifenilének, poliszulfonok, termoplasztikuspoliimidek és poliariléterketonok) [1,3-4].

Poliamid

Nagyon sokféle poliamid létezik, de gazdaságosság szempontjából a 6,66,610,11 és 12 poliamidok terjedtek el (2. ábra). A poliamid szó után lévő számok azt jelzik, hogy egy vagy kétféle monomerből épül fel. Egyre nagyobb jelentőségre tesznek szert a különböző kémiai felépítésű, a polimer láncban aromás gyűrűket tartalmazó különleges tulajdonságú poliamidok is. A poliamid nagy vízfelvételre képes, mértéke függ a poliamid típusától és levegő relatív nedvességtartalmától [1,3].

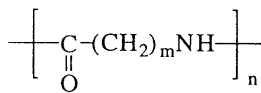
Polikarbonát

A polikarbonát elnevezés egy gyűjtőfogalom (2. ábra). Az éghetőségét aromás vegyületek brómozásával csökkentik. A gyakorlatban használatos polikarbonát termékek amorfak. Rendkívül nagy az ütésállósága, a fémekével vetekszik és az adaléktalan műanyagnál a legnagyobb.

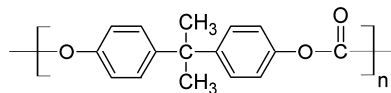
A legtöbb esetben átlátszóságát és rendkívüli ütésállóságát hasznosítják. Kiváló tulajdonsága mellett alacsony ára miatt is szívesen használják.

Poli(butilén-tereftalát)

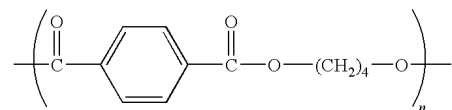
Részlegesen kristályos szerkezetű, termoplasztikus műszaki műanyag (2. ábra). Elsősorban üvegszálerősítésű típusait használják, emellett a polikarbonáttal alkotott blendjeihez is jelentős mennyiséget használnak fel belőle.



PA monomere



PC monomere



PBT monomere

2. ábra Műszaki műanyagok

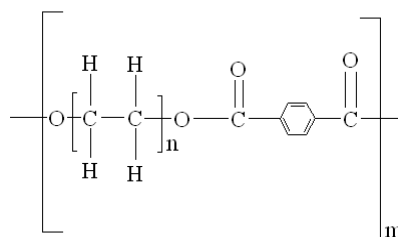
Poli(etilén-tereftalát)

A poli(etilén-tereftalát) (PET) a hőre lágyuló műszaki műanyagok egyik leggyakoribb és legfontosabb képviselője (3. ábra). A részlegesen kristályos polimerek közé tartozik, mert 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 [1,3].

A részlegesen kristályos PET keménysége, kopásállósága nagy, súrlódási 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 [2].

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)

A PET feldolgozására különböző módszereket alkalmazhatunk: extrúziót, fröccsöntést, fűvást. Extrúzióon belül 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 [2] (1. Melléklet/A).

1.2 Adalékok

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

A legnagyobb koncentrációban alkalmazott adalékok a lágyítók, égésgátlók, elektromos vezetőképességet és elektromágneses árnyékolást biztosító adalékok. Kisebb koncentrációban alkalmazott adalékok a stabilizátorok, színezékek, csúsztatók, habosítószerke, antisztatizáló szerek, gombaölő szerek, gócképzők és egyéb adalékok [1,5] (1. Melléklet/B).

A műanyag kompozitok mechanikai tulajdonságainak javítása szempontjából legnagyobb jelentősége az ún. kapcsoló ágenseknek vagy kompatibilizáló adalékoknak van. A műanyagkompozitok mechanikai tulajdonságai az erősítő- vagy töltőanyag és a polimer mátrix tulajdonságai mellett a határfelületi kölcsönhatásoktól is függnnek. A kompozitok előállításánál problémát jelent a komponensek korlátozott összeférhetősége, mivel a kémiai összetételük többnyire jelentősen különbözik egymástól. Például a természetes szálak hidrofílok, míg a hőre lágyuló műanyagok közül, pl. a poliolefinok 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 [6].

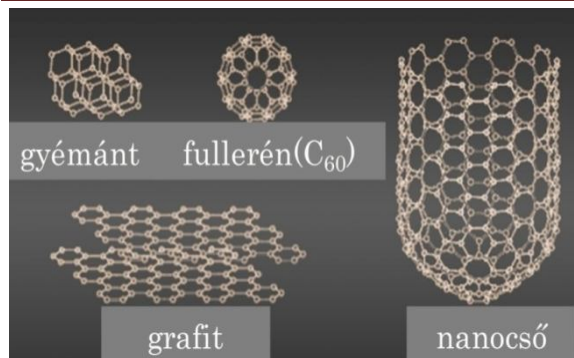
1.3Erősítő és-töltőanyagok

A legrégebben és legnagyobb mennyiségben felhasznált adalékok a töltő- és erősítőanyagok [1]. 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 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 a *2.Mellékletben* foglaltam össze, kiegészítve a legfontosabb hatásokkal.

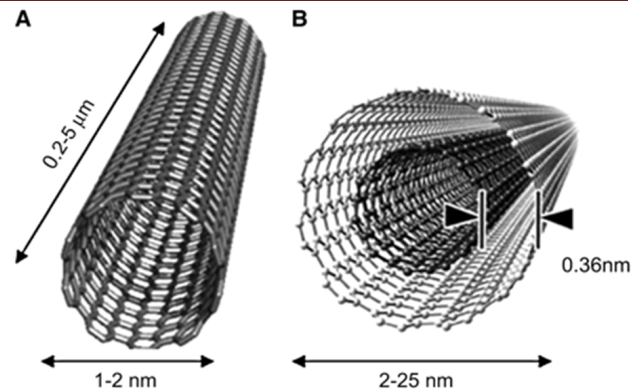
1.3.1A szén nanocső

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 [7-9].

A szén nanocsövek a fullerének családjába tartozó csőszerű nanoszerkezetek tehát, ahol a szénatomok egy hengerpaláston helyezkednek el (*4. 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 [7-10].



4. ábra Szénmódosulatok



5. ábra Szén nanocsövektípusai(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 (5.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 nanocsövekalaki tényezője, azaz l/d (hossz/átmérő) 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 kötéseiben erősebb, mint a gyémántban található C-C kötések esetén [8].

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 [8-10]. 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.

1.3.2A szén nanocső felületkezelési módszerei

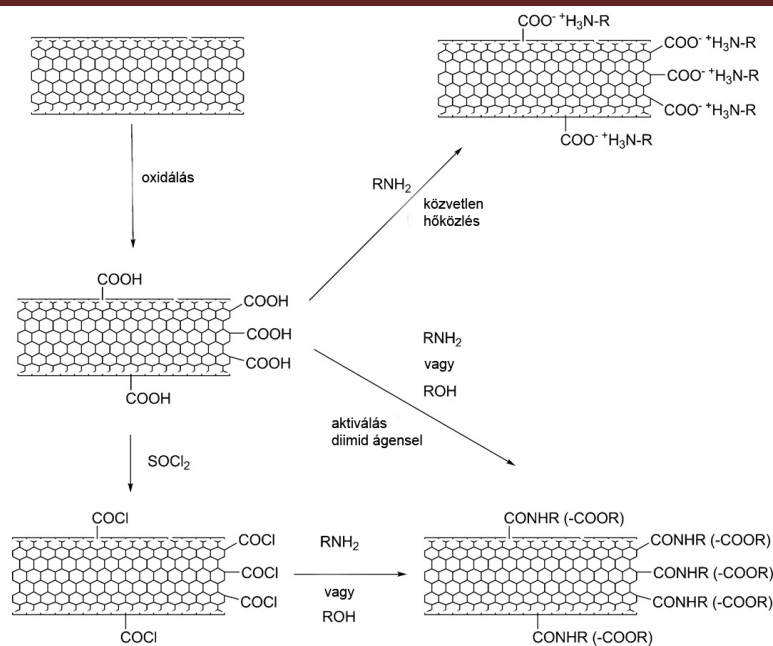
A szén nanocsövek apoláris jellegűek, felületük nem vagy csak kevés funkciós csoportot tartalmaz, amelyek reagálhatnak a polimer mátrixszal. A komponensek közötti megfelelő kölcsönhatás kialakítása érdekében a nanocső felületét módosítani kell. Erre fizikai vagy kémiai felületmódosító eljárásokat dolgoztak ki [8-9, 11, 14].

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 [8-9, 15-16].

A kémiai felületmódosításnál többféle módszer terjedt el. Az egyik „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 [8-9,12].

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 nanocsövek felületmódosítása[13]

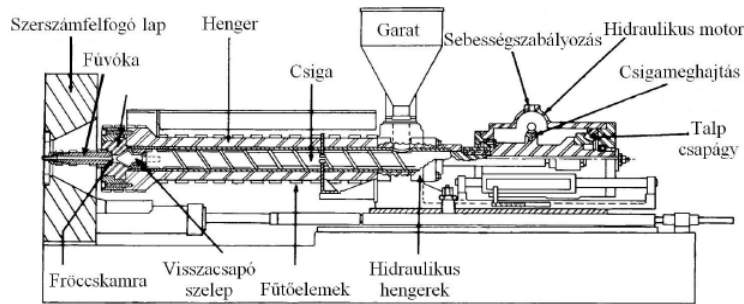
1.4 Feldolgozási módszerek

A műanyagiparban számos feldolgozási technológiát alkalmaznak, de nem mindegyik alkalmazható minden műanyaghoz. Jelentős eltérés mutatkozik a hőre lágyuló és hőre keményedő anyagok feldolgozhatósága között. Például a duroplasztok esetén fóliát nem lehet húzni, hőre lágyuló műanyagoknál kézi laminálás nem használható. A hőre lágyuló műanyagok sokkal gyorsabban terjednek el, mivel könnyebb a feldolgozhatóságuk és olcsóbbak.

1.4.1 Fröccsöntés

A fröccsöntés a műanyag feldolgozás egy formája, mely során bonyolult térbeli formákat állítanak elő különféle műanyag alapanyagokból. Nagy darabszámnál igen gazdaságos és költséghatékony gyártási forma, hulladék alig keletkezik.

Szakaszos technológia, amely főleg hőre lágyuló műanyagoknál, elterjedt. A műanyag granulátum a fröccsgép fűtött hengerébe jutva először megömlik (7. ábra). Ezt a képlékeny anyagot a hengerben tengelyirányú elmozdulásra képes dugattyú nagy nyomással, egy szűk résen át a géphez pontosan illeszkedő alakadó formába nyomja be. Itt az anyag megszilárdul, hőre lágyuló esetén a szerszámot hűtik, a duroplasztoknál a szerszámot melegítik. A termék megszilárdulása után a formát megnyitják és a darabot kiemelik, majd a gyártási ciklus újra indul [1].

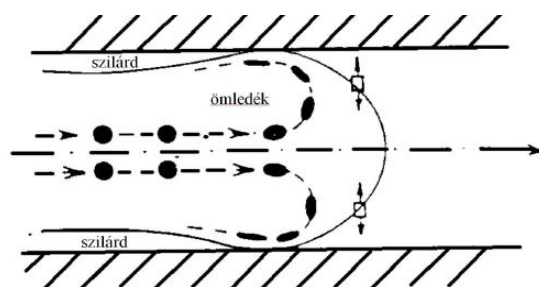


7. ábra Fröccsöntőgép felépítése

A csigát forgató és tengelyirányban működtető hidraulikus motorok egymás mögött, sorban vannak elhelyezve.

A polimer megömlesztését, a plasztikálást részben a külső fűtés, részben pedig a súrlódási hő biztosítja, az anyag szállítását pedig a csiga mozgása idézi elő. A plasztikálási lépésben a csiga forog és egy torlónyomás ellenében hátrafelé mozogva maga elé nyomja az anyagot. Minden ciklusban azonos mennyiségű anyagot kell plasztikálni. A szerszám kitöltése három különböző mechanizmussal történhet (8. ábra). Ha a fröccssebesség túl nagy, vagy a viszkozitás kicsi, az anyag belelővél a szerszámba (szabadsugar kitöltés). Nagy sebesség, az ömledék nem megfelelő hőmérséklete és a beömlő nyílás helytelen elhelyezése turbulens szerszámkitöltést eredményez.

Amennyiben a szerszám kitöltése szabadsugárral vagy turbulens folyással történik, a termék külső megjelenése és tulajdonságai rosszak lesznek. Megfelelő paraméterek esetén az ömledék a szerszámot lamináris folyással tölti ki, ami általában biztosítja a megfelelő felületi minőséget és tulajdonságokat [1].

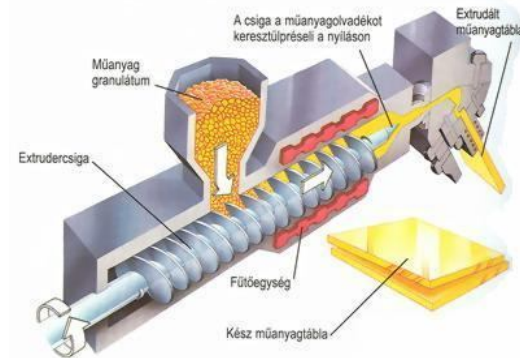


8. ábra A fröccsszerszám kitöltése

A polimerek rossz hővezetőképessége következtében a termék hűlése nem egyenletes. A fal mellett a hűlés gyors, a termék belsejében lassú. Az inhomogén hűlés következtében a zsugorodás helyfüggő lesz, amelynek hatása hőkezeléssel némiképp kompenzálható.

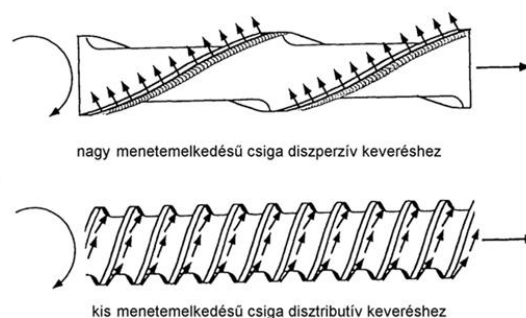
1.4.2 Extrúzió

A legnagyobb mennyiségű műanyagot jelenleg extrudálással dolgozzák fel. Ez folyamatos technológia, főleg hőre lágyuló műanyagoknál alkalmazzák. Az extrudálás során a granulátum vagy por formátumú alapanyagot etetőtölcséren át egy fűtött, hosszirányban különböző hőmérsékletű zónákra tagolt hengerbe juttatják, melyben egy vagy több csiga forog (9. ábra).



9. ábra Az extruder felépítése

A csiga egyrészt behúzza és továbbítja az anyagot, másrészt gyúró, plasztikázó hatásával elősegíti annak felmelegítését, megömlesztését és homogenizálását. A megömlesztett anyagot a csiga egy bizonyos, a csiga (10. ábra) és az extruder szerszám geometriájától, a csiga fordulatszámától és az anyag reológiai jellemzőitől függő nyomáson az úgynevezett extruder fejbe, majd ezen keresztül az alakadó szerszámba juttatja, melynek résén át a műanyag ömledék a szabadba jut. A méretek pontosabb beállítását, az ömledék lehűtését, a termék mozgatását, esetleg feldarabolását, tekercselését, és más kiegészítő műveleteket úgynevezettkövető berendezések végzik. Ezért az extruder csak egy része egy gépsornak.



10. ábra Az extruder csiga fajtái

Az extrudálás kimondottan nagyüzemi, sok részegység összehangolt működését feltételező, nagy termelékenységű eljárás. A gazdaságos üzemvitel alapfeltétele a folyamatos, három műszakos termelés, az indítási és leállási műveletek ugyanis óriási anyag- és idővesztést okoznak. A folyamatosan képződő (tiszt) technológiai hulladékot (pl. a lemezek szélezésekor

kapott csíkokat) ma már folyamatosan visszatáplálják az extruderbe, természetesen aprítás után. Ha az utóműveletek bonyolultsága miatt üzemzavarokra lehet számítani, vagy ha a termelés és szállítás összehangolása nem mindig oldható meg biztonságosan, célszerű az extrúziót és az utóműveleteket szétválasztani, különben az utóműveletek leállítása az extruder sor leállítását is maga után vonva nagyon lerontja a gyártás gazdaságosságát. A gyakori leállások miatt hasonló eredményre vezet, ha ugyanazon az extrudált terméken többféle, viszonylag gyakran változó utóműveletet kívánunk végrehajtani (pl. eltérő mintázatú, eltérő fülkialakítású reklámszatyrok gyártása), és a konfekcionálást sorba kötjük az extrúzióval [1].

Az extruderek rendkívül sokféle kiképzésűek. Vannak általános célokra alkalmas, univerzális gépek, amelyeken többféle anyagból különböző termékek gyárthatók. Ezek többnyire viszonylag kis gépek, amelyeknél a csigát, illetve a követő berendezések egyes elemeit anyagonként/termékenként cserélni kell. Ha nagy termelékenységre és/vagy nagyméretű termékre van szükségünk, a gyártás gazdaságossága általában megköveteli a speciális, külön az adott termékre és anyagra "szabott" extruder használatát, legtöbbször ezek is standard gépelemek sajátos kombinációi. A kétszigás és az ún. bolygócsigás extrudereket elsősorban olyan esetekben alkalmazzák, amikor az anyag homogenizálása, a komponensek összekeverése nagyon lényeges (pl. nagymennyiségű adalék bekeverése, műanyag blendegyártása). Egycsigás géppel is lehet keverést, homogenizálást elérni, ha a csigán keverő szakaszokat is kialakítunk, de ezek hatékonysága a többcsigás megoldásokhoz képest kisebb. Bizonyos termékeknél a szerszám és a többi követő berendezés ára jóval meghaladhatja az extruderét [1].

1.4.3 Fóliahúzás

Fúvott fóliáknál az extruderből függőleges irányban kilépő nagy átmérőjű, vékonyfalú tömlőt (csövet) sűrített levegővel (esetleg nitrogénnel) belülről felfújják, átmérőjét az eredetinek többszörösére növelve. A felfújt tömlőt egymás felett elhelyezett levegőfúvó gyűrűkkel hűtik, majd két hűtött hengerrel összelapítják és feltekercselik. A terméket vagytömlő formában, vagy (egy vagy több helyen) felhasítva fóliaként konfekcionálják.

Sík (más néven öntött vagy chill-roll) fóliák esetében szélesrészű szerszámsegítségével készítik a fóliát, amelyet temperált (anyagtól függően 20-200°C-os) krómozott felületű, nagy átmérőjű hengereken hűtenek le, illetve nyújtással egybekötve állítják be a pontosméreteket és a megfelelően sima felületet. Ez az eljárás nagyon hasonló a lemezgyártáshoz, a fólia és a lemez közötti határvonal teljesen elmosódott, általában

0,5-1 mm alatt fóliáról, felette lemezről beszélnek a szakemberek. Ezzel a módszerrel poli(etilén-tereftalátpól) és polikarbonátból már 3-5 mikron vastagságú fóliát is nagyüzemi szinten gyártanak.

Többrétegű fóliákat elsősorban fúvással extrudálnak, de vannak példák síkfóliás megoldásokra is (pl. kétrétegű PET fóliák). A több réteg alkalmazását elsősorban a csomagolástechnikában nagyon fontos gázzáró képesség növelése teszi indokolttá. Ugyanis az olcsó tömegműanyagok oxigén, CO₂ és vízgőz áteresztő képessége nagyságrendekkel nagyobb mint néhány drága polimeré. Ezért az olcsó, a kellő mechanikai szilárdságot (és egyszerű hegeszthetőséget) biztosító hordozó fóliát jó gázzáróképességű réteggel kombinálva olcsóbb terméket kapunk.

1.4.4 Fúvás

A fúvás során egy extrudálással vagy fröccsöntéssel előállított, két végén lezárt képlékeny csőszakaszt belső túlnyomással egy kétrészes alakadó szerszám belső falának szorítva termék formálnak. Fúvással néhány mm-től 1-2 m³-ig terjedő üreges testeket lehet előállítani. Például palackok és tartályok készítésénél is alkalmazzák. Az üreges test fúvással előállított termékek több mint 99%-a csomagolóanyag, műszaki célra fúvott termékek a járműiparban terjedtek el. A fúvó szerszámok legtöbbször alumínium ötvözetekből készülnek. A ciklusidők hosszabbak, mint a fröccsöntésnél, kisebb palackoknál 1-2 perc, a nagy tartályoknál 3-10 perc [1].

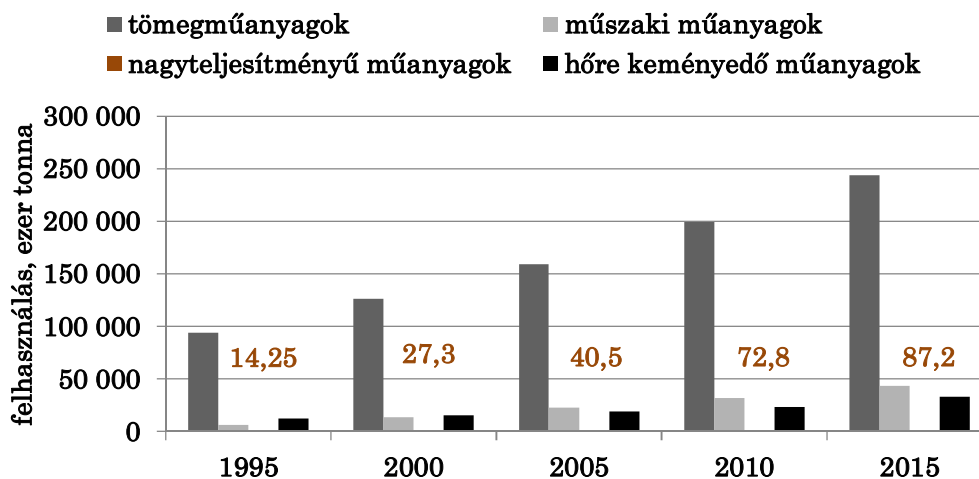
1. táblázat A feldolgozási műveletek összehasonlítása

	Fröccsöntés	Extrúzió	Fóliahúzás	Fúvás
Ciklusidő	rövid	rövid	rövid	termék nagyságától függ
Volumen	nagy	közepes	közepes	változó
Alapanyag	hőre lágyuló hőre keményedő	hőre lágyuló	hőre lágyuló	hőre lágyuló
Termék				

1.5 Felhasználás és hulladékkezelés

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 [17,18].

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 [19].



11.ábra A műanyag felhasználás alakulása világszerte

Az első PETpalack 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 [19].

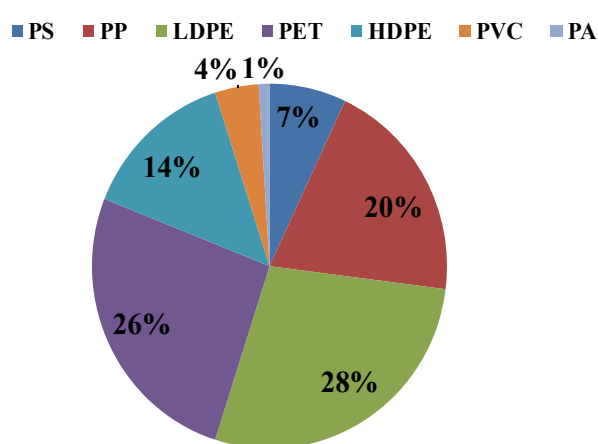
Az 1970-es években afelhasznált PET mennyisége elenyésző volt a mai értékhez képest, mára azonban az egyik legfontosabb műszaki műanyaggá vált elsősorban annak köszönhetően, hogy a palackgyártásban elterjedten alkalmazzák.

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 millió tonna PET-felhasználást jósolnak világszerte [20].

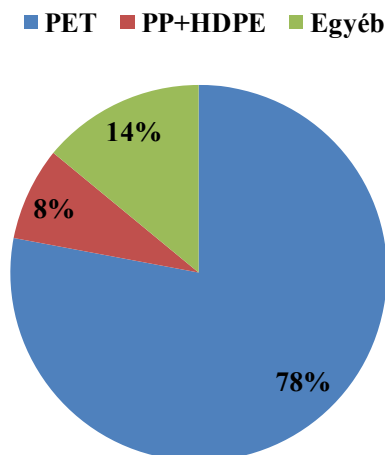
Mivel a PET kiváló mechanikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkezik, pl. vegyszerekkel, sugárzásokkal szembeni ellenállása kiemelkedő, így komoly környezeti problémák okozója lehet. Természetes úton történő lebontása ugyanis hosszú ideig tart, illetve ahhoz, hogy a bontóenzimek számára hozzáférhető legyen, drága előkészítő eljárásoknak kell alávetni [21].

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 az éves műanyagtermelés, amelynek közel 40%-a (kb. 250 ezer tonna) csomagolási céllal készül (12.ábra). A felhasznált műanyagtipusok köre igen széles, a hulladékok szelektív begyűjtése, illetve hasznosítása azonban csak néhány, a lakosok számára is jól felismerhető típusra megoldott, vagy gazdaságosan megoldható. A 2012-es évben a lakosságtól szelektíven begyűjtött műanyag hulladékok fajtánkénti megoszlását mutatja a 13. ábra[18].



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

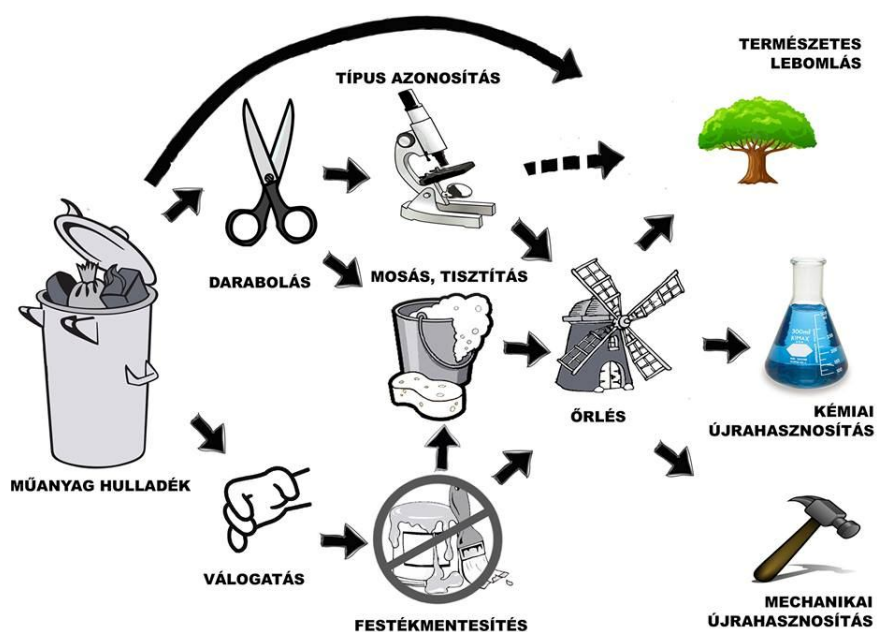


13.ábra Lakosság szelektív – hulladékgyűjtés típusonkénti megoszlás 2012-ben

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 tonnacsomagolási műanyag hulladék [18]. Ez azonban a lehetőségekhez képest mégis nagyon alacsony. Különösen akkor, ha figyelembe vesszük azt, hogy egy 2011-es felmérés 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 [19,22]. Mivel a PET palackok alapvetően rövid élettartammal jellemezhetők, hiszen a kiürülést követően legnagyobb részük a

hulladékgyűjtőbe kerül, csak kismértékben károsodnak és kiváló másodanyag készíthető belőlük.

A lakossági hulladékból szelektíven visszagyűjtött palackok általában fajtatiszta hulladékot képeznek, de felületük a bennük tárolt folyadékokkal szennyezett. A szelektíven begyűjtött PET palackok jellemzően a 14. ábrászerinti 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 [28].

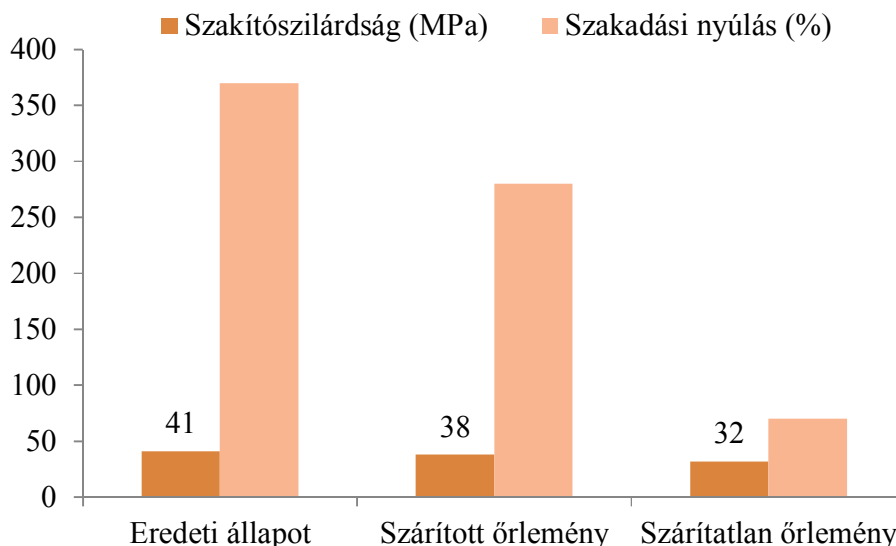


14. ábra Hulladék műanyagok újrahasznosítása

2. táblázat Az ömledék formájú újrafeldolgozáshoz használható PET tulajdonságai

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

Az eredeti PET szilárdsága jól közelíthető a megfelelően előkészített hulladék alapanyaggal. Az újrahasznosított PET szakítószilárdsága jellemzően 38MPa, szakadási nyúlása 280%, ha szárított alapanyagot használnak fel. A szárítás nélküli alapanyagból előállított termék gyengébb mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik (15. ábra).



15. ábra PET palackanyag szakítószilárdsága és szakadási nyúlása [23]

1.6 A szén nanocsövet tartalmazó kompozitok feldolgozása és a felmerülő nehézségek

A nanocsövek iránti érdeklődés megnőtt 1991 óta, kiváló fizikai és mechanikai tulajdonságainak köszönhetően. Mivel a nanocsöveknek extrém nagy a rugalmassági modulusza és szakítószilárdsága, alkalmasak lehetnek polimerek erősítő anyagaként. A nanocsövek azonban hajlamosak agglomerátumok kialakítására az előállítás során, mert közöttük van der Waals kötéserők jönnek létre. A kompozitokban ezek az agglomerátumok csökkentik a határfelületet, és megzavarják a hálózat kialakítását, amely alapvető fontosságú a mechanikai tulajdonságok javításához, és a gyártás során a legfontosabb feladat, hogy feloldjuk ezeket az agglomerátumokat, amennyire csak lehetséges. Ezért a nanocsövek egyenletes eloszlása szükséges ahhoz, hogy kihasználjuk az erősítő hatásukat. Nanocsővel töltött polimer kompozitok előállítására általános módszerek az in-situ polimerizáció és oldatban történő keverés, valamint ömledék keverés. Az in-situ polimerizációs és oldatban történő keveréses módszereknek számos korlátja van, ezek közül a legfontosabb, hogy gazdaságilag nem feltétlenül életképesek és környezetvédelmi szempontból sem előnyösek. Ezzel szemben a nanokompozitok ömledékes előállítása gazdaságos, gyors előállítást tesz lehetővé, és környezetvédelmi szempontból is előnyös, mert nincsenek oldószerek. Ezért ez a

módszer ígéretes nanocső alapú nanokompozitok előállítására, ha a nanocsövek agglomerálódásra való hajlama minimalizálható az ömledékkeverés során megfelelő nyírás alkalmazásával. A számos ömledékkeveréses eljárás közül az extrúderes eljárás került a középpontba, mert iparilag fontos és alkalmas arra, hogy a nanocsöveket diszpergálja a polimermátrixban. A leggyakoribb polimermátrixok között, a poliolefineket, közöttük is a PP-t használják legszélesebb körben a hőre lágyuló műanyagok közül az élelmiszeripari csomagolásokban, autóiparban és más iparágakban is, mert kiegyensúlyozott fizikai és mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik, és a viszonylag alacsony költségek mellett megoldható, könnyű gyárthatósága kiváló anyaggá teszi. Ezért a PP kedvelt mátrixanyag mind SWNT, mind MWNT nanocsövekkel történő erősítéshez [29-30].

A nanokompozitokról eddig közétett eredmények sok esetben nem túl jelentős javulást a mechanikai tulajdonságokban, mások viszont a szakítószilárdság mérsékelt javulását mutatták be a szívósság csökkenése mellett. Legutóbbi eredmények szerint nanocső kis koncentrációban és PP mátrixban történő alkalmazásakor a rugalmassági modulusz és a szakítószilárdság számottevő növekedése érhető el, ugyanakkor a nanocsövek hozzáadása jelentős változást okozhat a nanokompozitok viszkoelaszticitásában [27,31].

A nanocsőhálózat kialakulása nagymértékben függ a koncentrációtól, és a nanocsövek diszpergációjától a polimermátrixban. Több tulajdonság, mint pl. elektromos vezetőképesség, mechanikai szilárdság és termikus stabilitás erősen függ a hálózat típusától, amelynek hatására csökken a polimerláncok mozgékonyága a kompozitokban. A nanocsővel töltött polimerkompozitok tulajdonságának javíthatósága, annak mértéke általában számos tényező függvénye, mint pl. a töltőanyag térfogattörtje, a nanocsövek diszperziója a polimer mátrixban, az alkalmazott polimer típusa, a gyártási eljárás stb.

A nanocső ipari méretekben történő alkalmazása jelentős kibocsátásokat jelent a környezetbe, és az emberi szervezetre is nagyobb hatással van. Az éghetőség mellett a nanocsövek bejutnak a tüdőbe, és komoly toxicitási problémákat idéznek elő, ezért a nanocsövek kezelése a műanyagtermékeket előállító üzemekben gyakran kulcskérdés. Ezek a nehézségek az emberi egészségre veszélyesek lehetnek, és azt mutatják, hogy szigorú megelőzésre és védelemre szolgáló mérések szükségesek nanocsövek belélegzésének kockázatának csökkentésére. Jó megoldás lehet, ha a nanocső alapú polimer nanokompozitok előállítására kereskedelmi forgalomban kapható mesterkeveréket alkalmazunk, mert pormentes, nincs egészségügyi és biztonságtechnikai kockázat, a nanocső diszperziót végző eljárással összehasonlítva. A mesterkeverék alkalmazásának további előnyei, hogy elkerülhetők a diszperziós nehézségek és könnyen kezelhetők, ezért a legtöbb gyártó cég természetesen ezt a gyártási utat ajánlja és

szereti. Továbbá a viszkozitás és ebből kifolyólag a mesterkeverék előállítása során az elsődleges agglomerátum miatt alkalmazott feszültség egyelőre meglehetősen magas, mert nagy a töltőanyag tartalom, ilyenkor a diszperziót még inkább javítani kell. A mesterkeverékben tehát a nanocsövek diszpergációját kell jól megoldani és a hígítási eljárást megfelelő műveleti paraméterek mellett kell végezni. Meg kell jegyezni, hogy kevés a részletes vizsgálat a nanocső-PP mesterkeverékek tulajdonságaira vonatkozóan, összehasonlítva a nanocső PP-ben közvetlenül történő bedolgozásával foglalkozó cikkekkel [26].

1.7. 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 [21,27].

2. Célkitűzés

Kísérleti munkám során különböző feldolgozási módszerek hatását vizsgáltam szén nanocsövet tartalmazó PET kompozit tulajdonságaira. A PET és a belőle készült kompozitok tulajdonságai ugyanis a részlegesen kristályos szerkezetük révén változnak. A feldolgozási módszerek esetén fellépő különböző igénybevételek és körülmények hatására a kristályosság mértéke is eltér, amely a mechanikai tulajdonságokban különbséget okoz. Ennek különösen nagy jelentősége lehet akkor, ha gócképző hatású komponens, pl. szén nanocső is jelen van a PET mellett. A nanocső alkalmazásának hatását kereskedelmi és hulladék PET esetén vizsgáltam a húzó, hajlító és ütő jellemzőkön keresztül.

3.Kísérleti rész

3.1 Felhasznált alapanyagok

A kompozitok mátrixanyagaként kereskedelmi forgalomban kapható PET granulátumot és hulladék PET-palackból származó darálékot alkalmaztam, amelyeknek főbb jellemzőit a 3. táblázatban foglaltam össze. A hulladék PET darálék tanszéki szelektív palackgyűjtésből származó alapanyag volt, a kompozitokhoz kék és zöld színű palackokból származó darálék 1:1 arányú keverékét használtam fel.

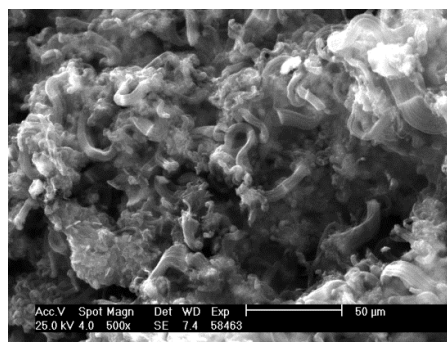
3. táblázat A kompozitokban alkalmazott polimer alapanyagok jellemzői

	Kereskedelmi forgalomban kapható	Hulladék darálék
megnevezés	Rynite típusú	hulladék palack
MFI, g/10 perc (255°C, 2,16kg)	43,0	22,2
		

Erősítő töltőanyagként a Pannon Egyetem, Vegyipari Műveleti Intézeti Tanszékén előállított többfalú szén nanocsövet alkalmaztam (16. ábra), amelynek tulajdonságai a 4. táblázatban találhatók.

4. táblázat Kezeletlen CNT tulajdonságai

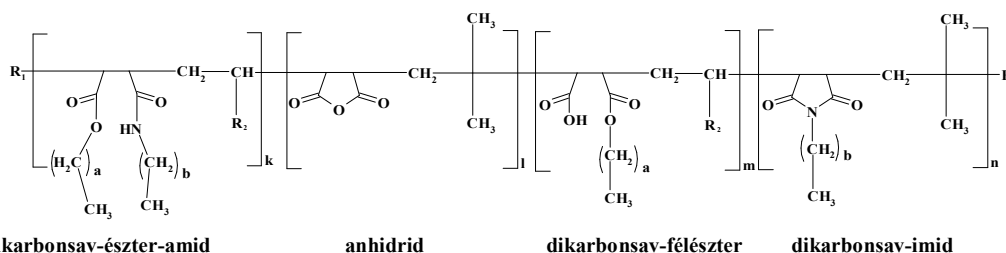
szén nanocső tartalom, m/m%	90
talkum, m/m%	10
átmérő, nm	40-50
szálhossz, µm	1-20
BET felület, m ² /g	180,9



16. ábra Kezeletlen CNT-ről készített SEM felvétel

A kompozitokban a komponensek összeférhetőségének javításához a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszékén állították elő az olefin-maleinsav-anhidridkopolimer alapú kísérleti kapcsoló ágenseket (KA-1 – KA-4), amelyeknek valószínűsített szerkezetét a 17. ábra szemlélteti. A kapcsoló ágensek szerkezetében négy különböző funkciós csoport

(dikarbonsav-észter-amid, anhidrid, dikarbonsav-félészter és dikarbonsav-imid) fordulhatott elő.



17. ábra Olefin-maleinsav-anhidridkopolimer 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)

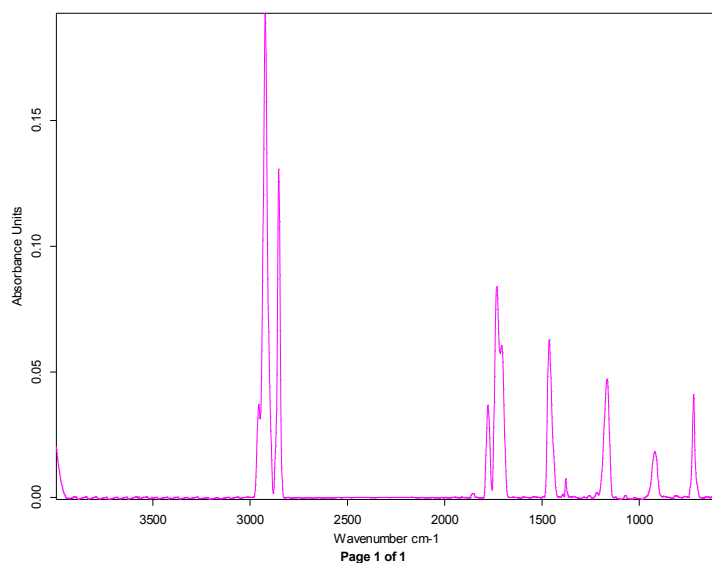
Az adalékok jellemzőit az 5. táblázat tartalmazza részletesebben. Valamennyi adalék esetében olyan reagens molarányokat alkalmaztunk a szintézis során, amelyeknek köszönhetően reagálatlan gyűrű (anhidrid) mindegyikben maradt. A KA-1 adalék anhidrid és észter-amid funkciós csoportot, a KA-3 mind a négy funkciós csoportot tartalmazta. KA-2 és KA-4 adalékokban a reagensként alkalmazott alkoholok különböztek egymástól, a KA-2 jelű adalék alifás alkoholt, a KA-4 jelű adalék pedig aromás alkoholt tartalmazott.

5. táblázat Kísérleti kapcsoló ágensek főbb jellemzői

jellemző	KA-1	KA-2	KA-3	KA-4
savszám, mg KOH/g minta	12,8	79,1	33,05	106,2
elszappanosítási szám, mg KOH/g minta	95,3	157,7	126,5	206,2
molekulatömeg (g/mol)	3520	3648	3660	3660
<i>funkciós csoportok típusa</i>				
anhidrid	+	+	+	+
félészter	-	+	+	+
észter-amid	+	-	+	-
imid	-	-	+	-
reagensek (alkohol/amin) szénatom számának aránya	1:1	1:0	1:1	1:0

Az előállított kapcsoló ágenseket klasszikus és műszeres analitikai módszerekkel vizsgáltuk. A klasszikus analitikai módszerek közül a savszámot és elszappanosítási számot határoztuk meg. A savszám segítségével az adalékban található anhidrid 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.

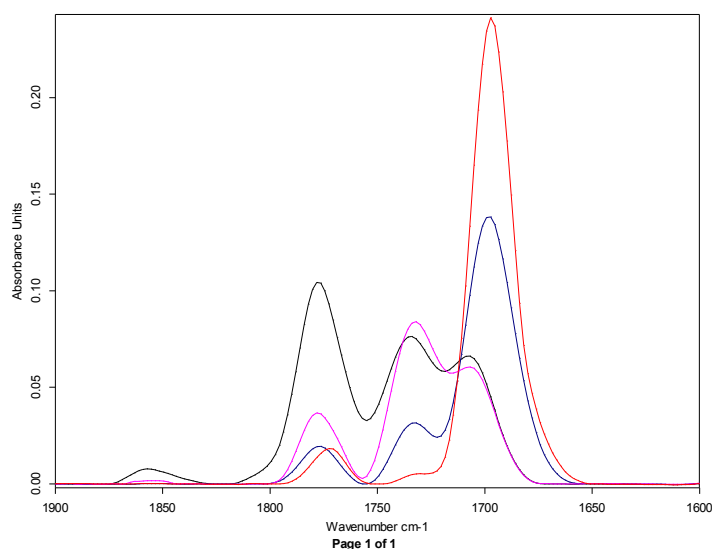
A vizsgálatok során az előállított kapcsoló ágensekről infravörös spektroszkópiás felvételeket készítettünk (18. ábra), amelyek segítségével az adalékok makromolekuláinak valószínűsíthető szerkezetét tudtuk meghatározni.



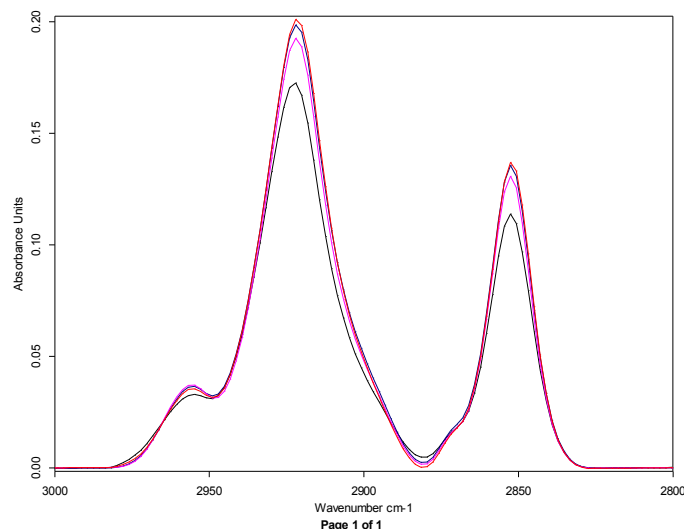
18. ábra A KA-2 kapcsoló ágens FT-IR spektruma 4000cm⁻¹-400cm⁻¹ hullámszám tartományban

A felvételeken látható 3000cm⁻¹ és 2800cm⁻¹ hullámszám tartományban négy csúcs található, amelyek a metil- és metilén-csoport vegyértékrezgései. Az első két csúcs rendre a metil- (v_{as}CH₃) és metilén-csoport (v_{as}CH₂) aszimmetrikus, a másik kettő pedig a szimmetrikus vegyértékrezgése a csoportoknak (v_sCH₃ és v_sCH₂). A metilén-csoport aszimmetrikus vegyértékrezgési sávjának intenzitása negyed akkora, mint a v_{as}CH₃ sávintenzitása.

Az 1870cm⁻¹ és 1600cm⁻¹ közötti abszorpciós sávban reagálatlan anhidrid gyűrűre (1860-1778cm⁻¹), karbonil csoportokra és észter-amidra (1720-1660cm⁻¹) jellemző rezgések találhatók. Ez az a tartomány a spektrumban, amely a szintézis során kialakuló funkciós csoportok jellemzéséhez használatos. Az adalékok szerkezetében az FT-IR spektrumok alapján eltérés mutatkozott, amelyet az 5. táblázatban már összefoglalva adtam meg.



19. ábra Kapcsoló ágensek FT-IR spektruma 1900-1600cm⁻¹ hullámhossz tartományban (piros:KA-1; rózsaszín: KA-2; sötétkék: KA-3, fekete: KA-4)



20. ábra Kapcsoló ágensek FT-IR spektruma 3000-2800cm⁻¹ hullámhossz tartományban (piros:KA-1; rózsaszín: KA-2; sötétkék: KA-3, fekete: KA-4)

A szénhidrogén vegyértékrezgések esetében (20. ábra) nem tapasztaltam különbséget, ami megfelel a várakozásoknak, mert ugyanazt a kiindulási terméket alkalmaztuk az adalékok előállításánál.

3.2 Kompozitok előállítása

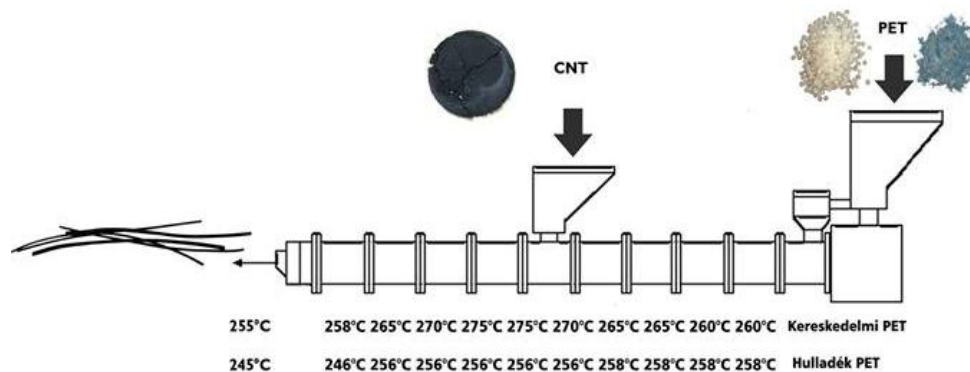
3.2 1. Extrúziós feldolgozás

A CNT/PET kompozitokat LTE 20-44 típusú (LabTechEngineering Ltd.) laboratóriumi ikercsigás extruderben állítottam elő(6. táblázat). A korábban, a tanszéki előkísérletek alapján meghatározott hőmérsékletprofil [27] és extruder csiga fordulatszámok mellett készültek a megfelelő összetételű minták(21. ábra).

6. táblázat Minta összetétel

Minta név	PET fajtája	CNT fajtája	Adalék
1. minta	Kereskedelmi	-	-
2. minta	Hulladék	-	-
3. minta	Kereskedelmi	kezeletlen	-
4. minta	Hulladék	kezeletlen	-
5. minta	Kereskedelmi	felületkezelt	KA-2
6. minta	Kereskedelmi	felületkezelt	KA-4
7. minta	Hulladék	felületkezelt	KA-1
8. minta	Hulladék	felületkezelt	KA-3

Korábbi kísérleti munkám alapján [27] kereskedelmi és hulladék PET esetén is sikerült hatékony kapcsoló ágenst előállítanunk, ezért a feldolgozás hatását már a legjobb adalékok alkalmazásakor tanulmányoztam.

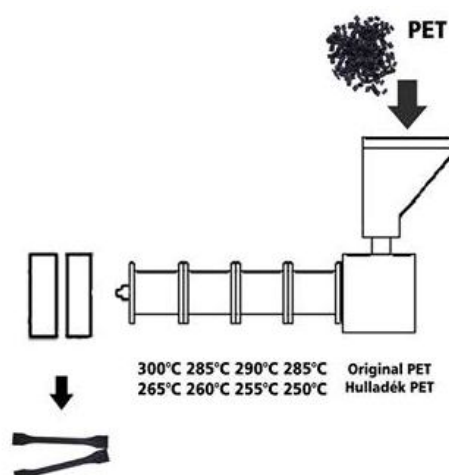


21. ábra CNT/PET kompozitok előállítása ikercsigás extruderben

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.

3.2 2. Fröccsöntés

Az extruderben homogenizált mintákból ARBURG fröccsöntő berendezésben 2,5 mm x 10 mm x 150 mm geometriájú piskóta alakú próbatesteket fröccsöntöttünk. Kereskedelmi PET esetén, 285, 290, 295, 300°C, hulladék PET esetén 250, 255, 260, 265°C volt a feldolgozási hőmérséklet.



21. ábra CNT/PET kompozitok előállítása ikercsigás extruderben

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[28].

3.4 Vizsgálati módszerek

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

3.4.1 Húzó jellemzők meghatározása

Az extrudáltszálak és fröccsöntött próbatestek (23. 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. A mérési eredmények öt párhuzamos minta átlagértékéből származnak.



23. ábra A mechanikai vizsgálatokhoz alkalmazott extrudált szálak és fröccsöntött próbatest

3.4.2 Hajlítószilárdság meghatározása

A hajlítóvizsgálatokat ugyancsak INSTRON 3345 univerzális szakítógéppel végeztük, és 13mm/perc keresztfej-elmozdulási sebességet alkalmaztunk.

3.4.3 Charpy

Az ütve-hajlító vizsgálatokat CEAST ResilImpactor berendezésen ISO 179 szabvány szerint végeztük. A vizsgálatok során „A” típusú bemetszett próbatesteket alkalmaztam.

3.4.4 Infravörös spektroszkópia

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

A TENSOR 27 egy kompakt FT-IR-MIR spektrométer, amely egyaránt alkalmas olyan folyadék, illetve szilárd minták kvalitatív és kvantitatív analízisére, amelyek IR aktív komponenst, 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.

3.4.5 Reológiai vizsgálatok

A kompozitok reológiai vizsgálatát CEAST Smart RHEO 2000 típusú készülékkel végeztem, 275°C-on (3. Melléklet), a 7. táblázatban megadott nyírási sebesség-tartományban. A mérés megkezdése előtt az adott hőfokon 180 másodperc előfűtést alkalmaztam a mérési hőmérsékleten.

7. táblázat Areológiai vizsgálatok paraméterei (275°C)

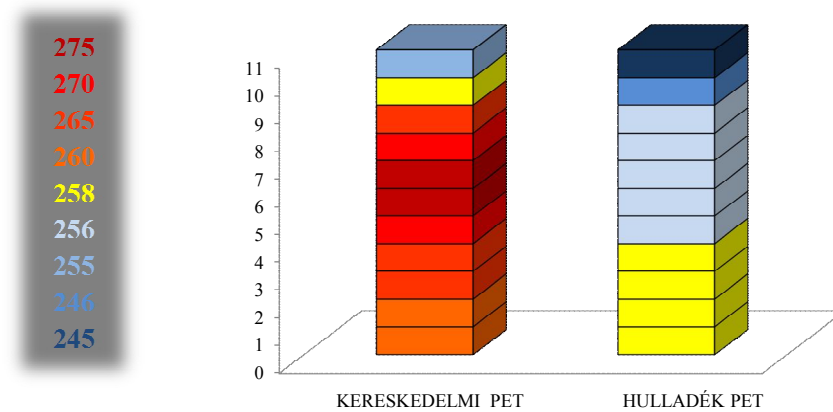
Mérési pont	Nyírási sebesség <i>1/s</i>	Mérési pont	Nyírási sebesség <i>1/s</i>	Mérési pont	Nyírási sebesség <i>1/s</i>
1	64000	8	1500	15	20
2	50000	9	1000	16	15
3	20000	10	500	17	10
4	10000	11	200	18	5
5	5000	12	100	19	2
6	3000	13	50		
7	2000	14	40		

4. Eredmények és értékelés

4.1 Feldolgozási módszer hatása különböző alapanyagok esetén

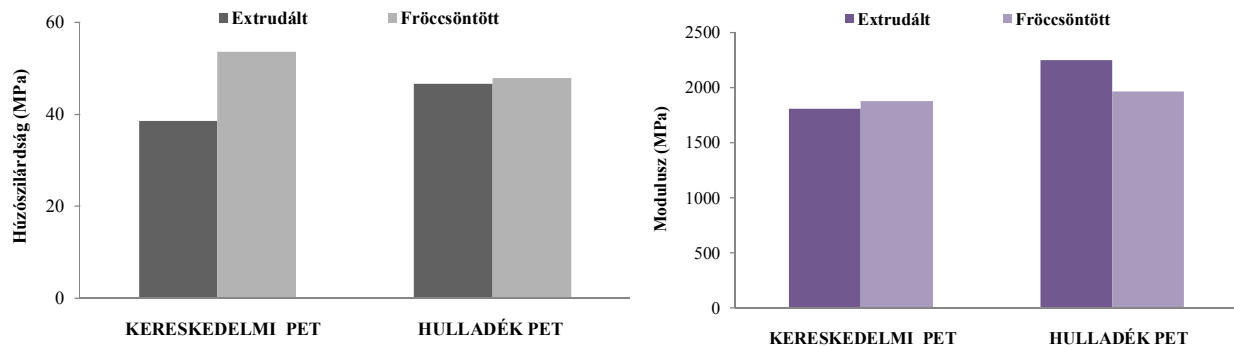
A kísérleteim során kétféle alapanyaggal dolgoztam, egy kereskedelmi forgalomban kapható és egy hulladék alapanyaggal, ez utóbbi tanszéki szelektív gyűjtésből származott. A vizsgálatok során összehasonlítottam a különböző módon feldolgozott alapanyagok mechanikai és reológiajellemzőit.

A két alapanyag esetén különböző feldolgozási hőmérsékletet kellett alkalmazni. A kereskedelmi PET esetén magasabb hőmérséklet profil (24. ábra), míg hulladék PET esetén alacsonyabb hőmérséklet kellett. A különböző hőmérséklet profil nem csak az eltérő nagyságú folyásindexek (MFI) miatt lehetséges, hanem a PET palackokban lévő adalékanyagok miatt is.



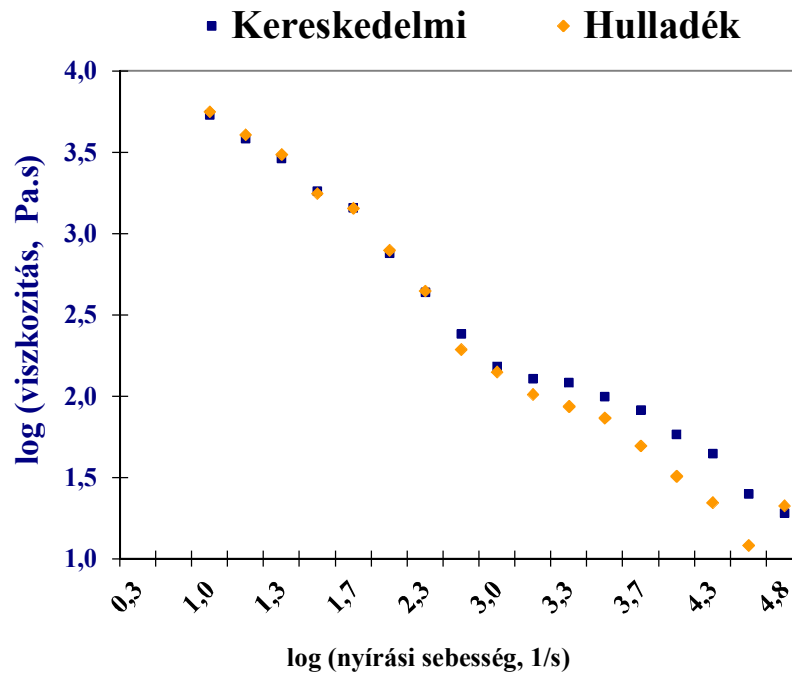
24. ábra Különböző alapanyagok extrúziósfeldolgozási profilja

A mechanikai tulajdonságokat tekintve kereskedelmi PET esetén 28%-os növekedés tapasztalható fröccsöntés esetén az extrudált szálhoz képest (25. ábra). A hulladék PET esetén a két feldolgozás között nem számottevő a különbség, húzószilárdságuk ~50MPa volt. A különböző extrudált alapanyagok esetén a húzószilárdságban 20% különbség tapasztalható. Ez annak is köszönhető, hogy a hulladék PET darálékban a palackkészítéshez használt adalékanyagok is megtalálhatóak.



25. ábra Feldolgozás hatása a két alapanyag húzószilárdságára és moduluszára

A modulusz esetében kereskedelmi PET esetén a két feldolgozás között nem volt nagy különbség, mert ~1750 MPa volt a moduluszok értéke. Fröccsöntött hulladék PET minta esetén 13%-os csökkenés tapasztalható az extrudált szálhoz képest. Hulladék alapanyagnál mindkét feldolgozás esetén jobb mechanikai jellemzőket kaptam, mint kereskedelmi PET esetén. Az extrudáltmintaesetén 18% növekedés, fröccsöntött minta esetén 5%-os javulás tapasztalható a kereskedelmi PET-hez képest.



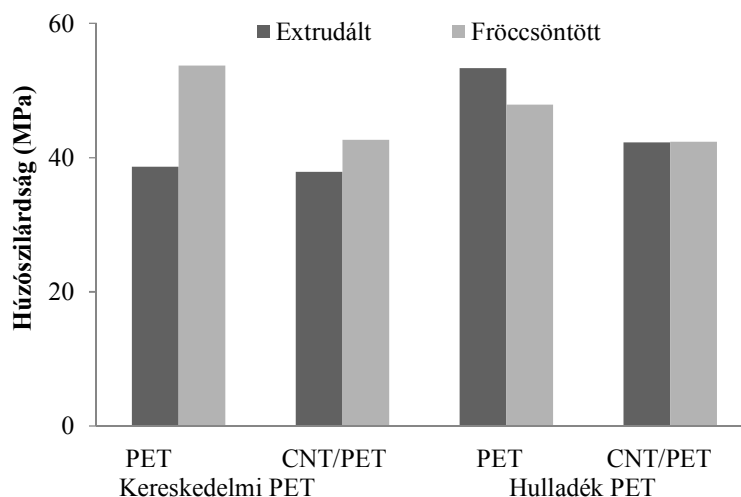
26. ábra Különböző alapanyagok viszkozitásgörbéje 265°C-on

A 26. ábrán látható, hogy az extrudálásra jellemző nyírási sebesség tartományban különbség nem tapasztalható az alapanyagok között, a nagyobb nyírási sebességnél tapasztalható változás, mely a fröccsöntés során jellemző.

4.2 Feldolgozási módszerek hatása CNT- tartalmú kompozitok esetén

4.2.1 Kezeletlen CNT-tartalmú PET kompozitok

Ebben a kísérlet sorozatban megvizsgáltam a különböző alapanyagok feldolgozhatóságát kezeletlen szén nanocső jelenlétében. Ahogy a 27. ábrán láthatjuk, a kezeletlen CNT hatására a kereskedelmi PET tulajdonságai eltérően változtak. Extrúziós feldolgozás során nem volt különbség a nanocső-tartalmú minta és az alapanyag között. Fröccsöntött minta esetében azonban a szén nanocső alkalmazása mintegy 21%-kal csökkentette a húzószilárdságot. A kezeletlen CNT-t tartalmazó kereskedelmi PET esetén az extrudált és fröccsöntött minta húzószilárdsága között 12% különbség adódott, a fröccsöntött minta húzószilárdsága volt nagyobb.

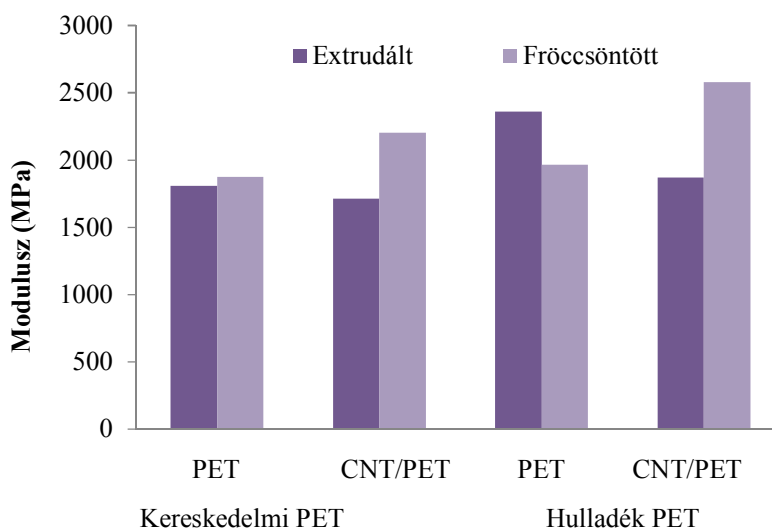


27. ábra Kezeletlen CNT hatása a két alapanyag húzószilárdságára

A hulladék PET esetén a szén nanocsövet tartalmazó és nem tartalmazó kompozitoknál ez a különbség eltűnt.

A lényeges eltérés a két alapanyag viselkedése között, hogy míg kereskedelmi PET alkalmazásakor rendre a fröccsöntött minták húzószilárdsága volt nagyobb, hulladék PET alapon előállított minták esetében éppen fordítva. Ennek a hátterében az eltérő mértékű kristályossági jellemzők lehetnek, amelyekkel kapcsolatban a DSC mérések folyamatban vannak. A két alapanyagból készült kezeletlen nanocsövet tartalmazó kompozitok között különbséget az extrudált szálaknál észlelhetünk, ez mintegy 8%, a fröccsöntött minták között nem volt eltérés.

A kezeletlen CNT bedolgozása azonban egyik alapanyag esetén sem volt hatásos, a feldolgozási módszertől függetlenül, mert legfeljebb ugyanakkora, vagy inkább értékeket kaptam CNT/PET kompozitokra, mint az alapanyagokra.



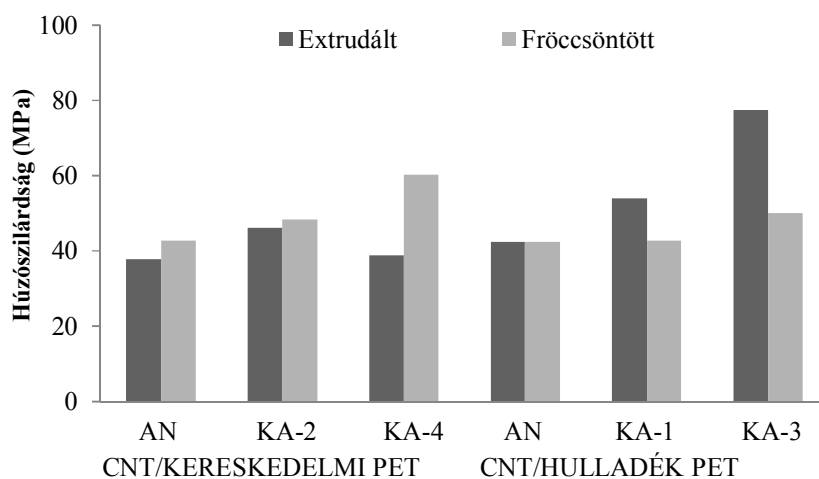
28. ábra Kezeletlen CNT hatása a két alapanyag húzómoduluszára

Kereskedelmi PET esetén CNT hatására az extrudált szálnál nem tapasztalható változás a minták húzómoduluszában (28. ábra), amíg a fröccsöntés esetén 18%-os növekedés tapasztalható az alapanyaghoz képest. A hulladék PET alapanyag esetén a CNT hatása a különböző feldolgozás esetén növekedést és csökkenést is okozott. Az extrudált szálak esetén 21 % csökkenést tapasztaltam a hulladék alapanyag esetén, míg fröccsöntésnél 24%-os növekedést a szén nanocső alkalmazásának következtében.

A kezeletlen szén nanocsövek a közöttük lévő Van der Waals kötőerők következtében agglomerációra hajlamosak, eloszlásuk a polimer mátrixban nehéz. Ez lehet az oka annak, hogy a mechanikai jellemzőket nem tudtam jelentősen javítani a műanyag jellemzőihez képest.

4.2.2 Felületkezelt CNT- tartalmazó PET kompozitok

A szén nanocsövek agglomerálódási hajlamát felületkezeléssel csökkenteni lehet. Felületkezeléshez tanszéki kísérleti kapcsoló ágenseket alkalmaztam, a nanocső tömegére vonatkoztatott 20%-ban. A kapcsoló ágensek szerkezetét korábbi kísérleti eredményeim alapján választottam ki a két PET alapanyaghoz [27], mert a kereskedelmi és hulladék PET esetén eltérő szerkezetű adalékok bizonyultak hatékonynak. Mindkét műanyagban kétféle kapcsoló ágens hatását tanulmányoztam.



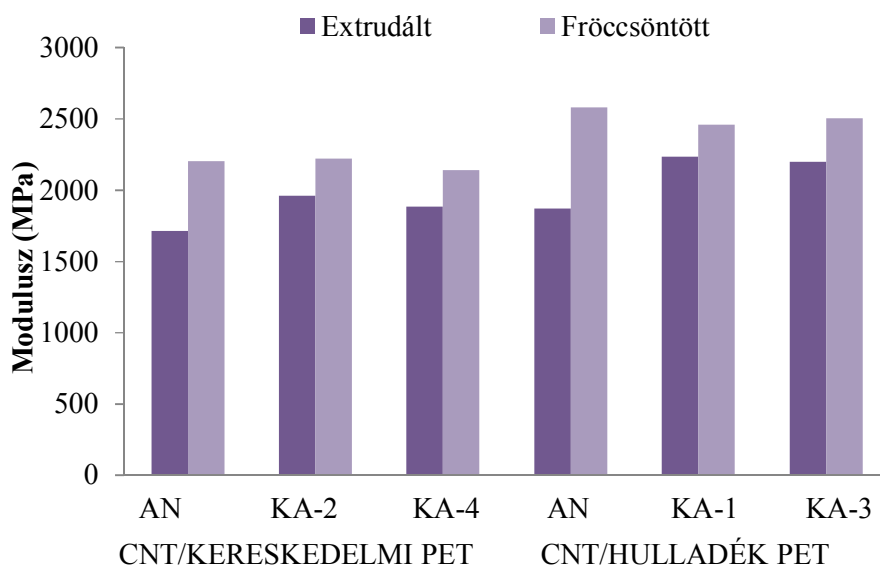
29. ábra Felületkezelés hatása CNT- tartalmú PET kompozitok húzószilárdságára
(AN: adalék nélkül)

Kereskedelmi PET esetén mindkét adalékanyag esetében javulást tapasztaltam a kezeletlen szén nanocsövet tartalmazó mintához képest. A KA-2 adalék bizonyult a legjobbnak az extrudált szálnál (10%), fröccsöntés hatására hasonló mértékű eltérés adódott a kezeletlen nanocsövet tartalmazó mintához képest, az extrudált szálhoz viszonyítva azonban nem változott a húzószilárdság ennek az adaléknak a jelenlétében (29. ábra). Kereskedelmi PET-nél KA-4 bizonyult a legmegfelelőbbnek a fröccsöntött minták közül (60,2 MPa). A

húzószilárdság az extrudált szálak esetén a kezeletlen mintához képest mindössze 5%-kal javult, a kezeletlen CNT – t tartalmazó, fröccsöntött kompozithoz képest viszont 35 %-kal.

Hulladék PET esetén mindkét kapcsoló ágens jelentős javulást eredményezett. A KA-3 adalék 45%-kal javította a húzószilárdságot a kezeletlen CNT-tartalmú mintákhoz képest extrudált szál esetén, és 16%-kal javította fröccsöntött minták esetén. Az extrudált és fröccsöntött minták összehasonlításakor jellemzően kisebb húzószilárdság értékeket kaptam a fröccsöntött mintákra mindkét kapcsoló ágens jelenlétében. A KA-1 adalék esetén 21%, KA-3 adalék esetén 36%-kal csökkent, ugyanakkor még mindig meghaladta a kezeletlen CNT-t tartalmazó kompozitok esetében elérhető 42MPa-os értéket. Ez valószínűleg arra vezethető vissza, hogy az extrudálásnál fellépő húzás orientációs hatást fejt ki, amely kapcsoló ágensek jelenlétében fokozódik.

A kereskedelmi PET-nél mindkét adaléknál észlelhető javulás extrúziós feldolgozás esetén a húzómodulusban (30. ábra). A KA-2-es adalék esetében 14%-os javulást tapasztaltam a kezeletlen szén nanocsövet tartalmazó mintához képest. A fröccsöntött minták modulusza minden esetben nagyobbak adódott, mint az extrudált szálé, de az adalékok nem okoztak javulást. Az adalékok összetételétől függetlenül ugyanis ugyanakkora értékeket kaptam, mint a kezeletlen szén nanocsövet tartalmazó mintára, vagyis az adalékoknak nem volt hatása ebből a szempontból.



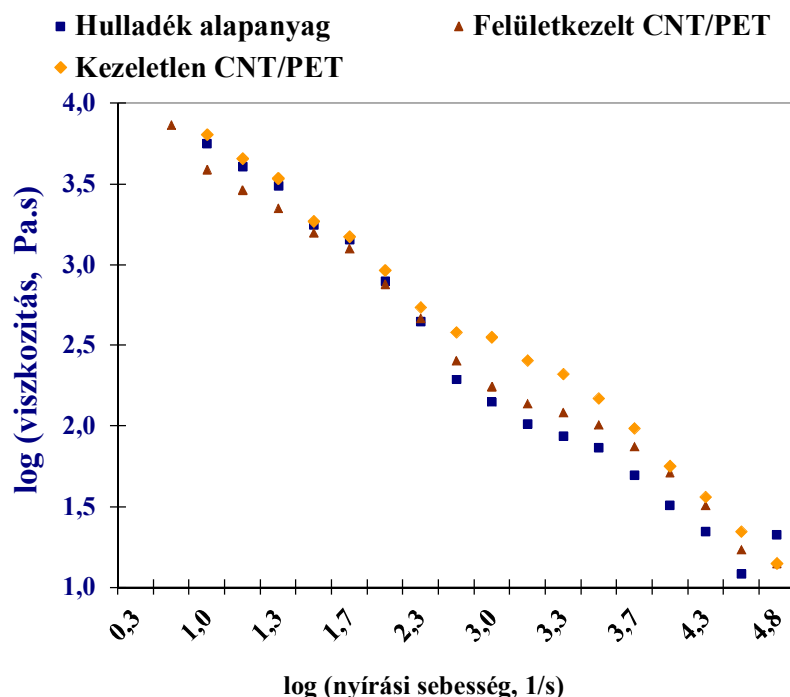
30. ábra Felületkezelés hatása CNT- tartalmú PET kompozitok húzómodulusára

Hulladék PET esetén az extrudált szálaknál az adalékok jelenlétében javulást tapasztaltam, amely a KA-1-es adalék esetében volt nagyobb, 24%. Fröccsöntött mintáknál nem tapasztaltam számottevő különbséget a kezeletlen és felületkezelt szén nanocsövet tartalmazó kompozitok moduluszaik között. A KA-1-es adalék esetében is mindössze 6% csökkenést

tapasztaltam, ez volt a legnagyobb mértékű csökkenés. A hulladék PET-ből előállított kompozitok húzómodulusa extrudált és fröccsöntött minták esetében átlagosan mintegy 10%-kal nagyobbak adódtak, mint a kereskedelmi PET-ből készült kompozitoké.

A felületkezelt szén nanocsövet tartalmazó minta viszkozitása a fröccsöntésre jellemző nyírási sebesség tartományban inkább az alapanyagra jellemző értékekhez volt közel (31. ábra), ez azt jelenti, hogy a feldolgozási paraméterek nagyon hasonlóak lesznek, kevés beavatkozást igényel a feldolgozás, ha felületkezelt szén nanocsövet tartalmazó hulladék PET kompozittal dolgozunk a hulladék alapanyag helyett. A kezeletlen szén nanocsövet tartalmazó minta viszkozitása, valószínűleg a benne lévő agglomerátumok miatt sokkal nagyobb mértékben különbözik a hulladék alapanyag értékeitől, és az eltérés mértéke is különbözik, ez nagymértékben megnehezíti a feldolgozást.

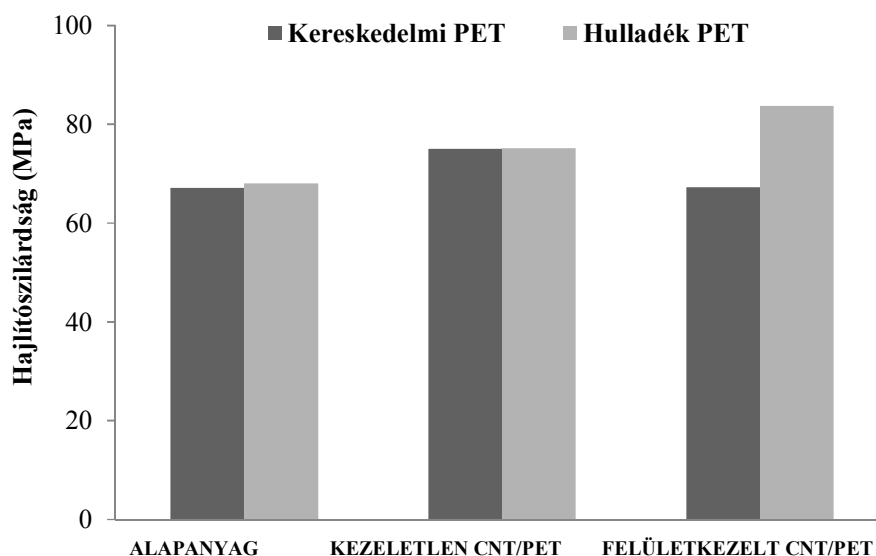
A kereskedelmi PET esetén hasonló trendet tapasztaltam.



31. ábra Hulladék PET alapú minták reológiai vizsgálata

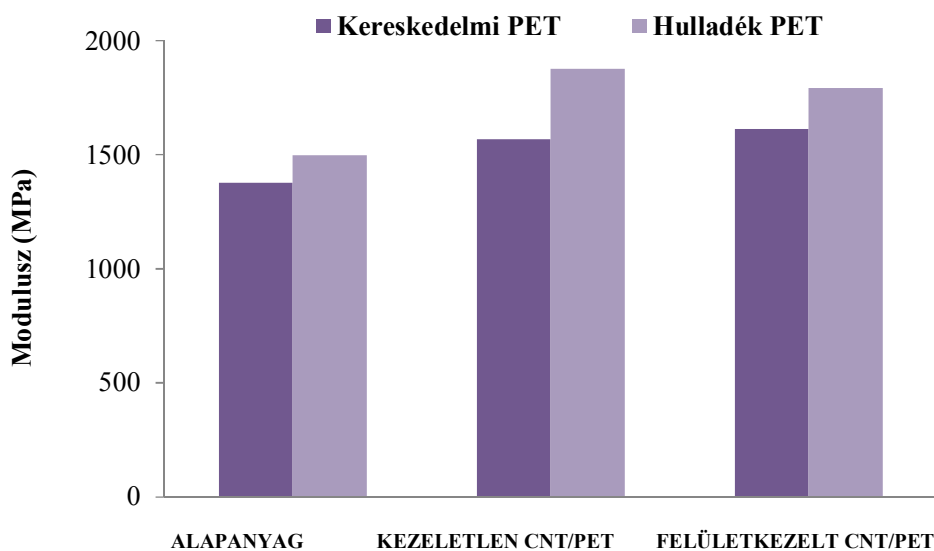
A fröccsöntéssel előállított próbatesteken hajlító –és ütővizsgálatokat is végeztünk.

Hajlítószilárdságban az erősítetlen alapanyagok esetén nem tapasztaltam változást (32. ábra), az értékek megegyeztek. Kezeletlen szén nanocsövet tartalmazó kompozitok esetén sem történt változás, az érték 78 MPa volt mindkét alapanyag felhasználásakor. Azonban a felületkezelt minták esetében 17%-os növekedést tapasztaltam a hulladék PET esetén a kereskedelmi PET alapú mintához képest.



32. ábra Különböző minták hajlítószilárdsága

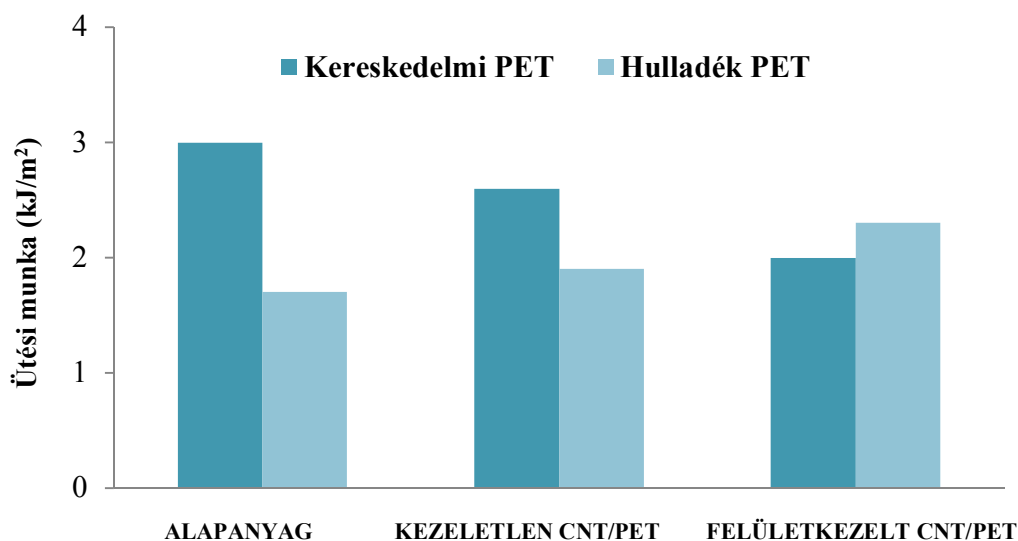
A modulusz esetében már az alapanyagok között változás mérhető (33. ábra), 7%-kal nagyobb értéket tapasztaltam hulladék PET esetén a kereskedelmihez képest. A kezeletlen és a felületkezelt nanocsövet tartalmazó kompozitok esetében is növekedést tapasztaltam a kereskedelmi PET-hez képest. A kezeletlen szén nanocsövet tartalmazó kompozitok esetében 17%-os különbség volt mérhető, amíg a felületkezelt szén nanocsövet tartalmazó minták esetében az eltérés kisebb volt, 6%-os.



33. ábra Különböző minták hajlítómodulusa

Az ütőmunka alapján (34. ábra) az mondható el, hogy a hulladék műanyag esetén kisebb energia elegendő volt a töréshez, mint kereskedelmi PET esetén, szóval merevebb műanyagról beszélhetünk. Azonban a hulladék alapanyaghoz képest a kezeletlen szén nanocső hozzáátételével 3 %-os, a felületkezelés hatására ehhez képest további 10%-os növekedés tapasztalható, amely az alapanyaghoz képest mintegy 15%-os növekedést jelentett.

A kereskedelmi PET esetében szén nanocső hozzáadásával az értékek csökkentek. Kezeletlen szén nanocső adagolásával mintegy 7%-os, felületkezelt szén nanocső hatására az alapanyaghoz képest 33%-os csökkenés tapasztalható.



34. ábra Különböző minták ütési munkája

Az alapanyagok esetében 40%-os különbség észlelhető. Kezeletlen szén nanocső hatására ez a különbség csökkent, már csak 29%-osnak adódott, mert a kereskedelmi PET-ből előállított minta ütőszilárdsága csökkent, a hulladékból előállított mintáé növekedett. Felületkezelt szén nanocső hatására pedig 13%-kal nagyobb az ütőszilárdság a kereskedelmi PET-hez képest.

Kereskedelmi PET alapanyag esetén a feldolgozási módszereknek jelentős hatása van a húzó és reológia jellemzőkre. A fröccsöntéssel előállított minták nagyobb húzószilárdsággal jellemezhetők, mint az extrudált szálak. Hulladék PET esetén a feldolgozási módszernek nem volt hatása a jellemzőkre, a fröccsöntött mintákra hasonló értéket kaptam, mint az extrudáltmintákra. Kereskedelmi PET esetén mindkét feldolgozási módszernél a rendelkezésre álló granulátumból indultam ki, hulladék alapanyag esetén viszont az extrudálással homogenizált granulátumot használtam fel a fröccsöntéshez. Ez azt jelenti, hogy a hulladék PET fröccsöntése már egy előzetesen hőkezelt alapanyagból történt. Előnye ennek a viselkedésnek az lehet, hogy annak ellenére, hogy hulladék alapanyagból indultam ki, jól behatárolhatók a húzó és feldolgozási jellemzők.

Kereskedelmi PET esetén a kapcsoló ágens alkalmazásával nem javult a hajlítással szembeni ellenállás, hulladék PET kompozit esetén 6%-kal. Ez arra utalt, hogy a kompozit nem csak húzási, hanem nyíró igénybevétellel szemben is ellenállóbb.

Összefoglalás

Kísérleti munkám során PET alapanyagok és szén nanocsövet tartalmazó kompozitjaik esetében vizsgáltam a két leggyakoribb műanyag feldolgozási módszer, az extrúzió és fröccsöntés hatását a mechanikai jellemzőkre.

Eredményeim alapján megállapítottam, hogy kereskedelmi PET alapanyag esetén a feldolgozási módszereknek jelentős hatása volt a húzó és reológia jellemzőkre. A fröccsöntéssel előállított minták nagyobb húzószilárdsággal voltak jellemezhetők, mint az extrudált szálak.

Erősítetlen, hulladék PET esetén a feldolgozási módszernek nem volt számottevő hatása a jellemzőkre, a fröccsöntött mintákra hasonló értéket kaptam, mint az extrudált mintákra.

A kezeletlen szén nanocsövek a közöttük lévő Van der Waals kötőerők következtében agglomerációra hajlamosak, eloszlásuk a polimer mátrixban nehéz. Ez lehet az oka annak, hogy a mechanikai jellemzőket nem tudtam javítani egyik műanyag jellemzőihez képest sem.

A szén nanocsövek agglomerálódási hajlamát felületkezeléssel csökkenteni lehet. Felületkezeléshez tanszéki kísérleti kapcsoló ágenseket alkalmaztam, amelyeknek szerkezetét korábbi kísérleti eredményeim alapján választottam ki a két PET alapanyaghoz. A kereskedelmi és hulladék PET esetén eltérő szerkezetű adalékok bizonyultak hatékonyak. Mindkét műanyagban kétféle kapcsoló ágens hatását tanulmányoztam.

Kereskedelmi PET esetén a kapcsoló ágens alkalmazásával nem javult a hajlítással szembeni ellenállás, hulladék PET kompozit esetén 6%-kal. Az ütőszilárdság CNT hatására jelentősen csökkent a kereskedelmi PET-nél, amíg hulladék daráléknál jelentős javulást okozott.

Összességében megállapítottam, hogy a hulladék PET alapanyagban érdemes szén nanocsövet alkalmazni, de csak kapcsoló ágenssel felületkezelt formában, mert a mechanikai jellemzők jelentős, átlagosan legalább 20-30%-os javulását lehet elérni a hulladék alapanyag jellemzőihez képest a megfelelő szerkezetű adalék jelenlétében. Emellett a feldolgozási módszer kiválasztásával további tulajdonság javulások érhetők el.

Irodalomjegyzék

- [1] L. Füzes: *Műanyagok anyag és technológia kiválasztás*, Bagolyvár Könyvkiadó, **1994**.
- [2] Dr. Bánhegyi György: *Poli(etilén-tereftalát) (PET) újrafeldolgozása a tulajdonságok javításával*
Műanyagipari Szemle 2006/6
- [3] Geoffrey Pritchard: *Plastics Additives*, **Chapman&Hall 1998**
- [4] A.Brent Strong: *Plastics materials and processing*, **Pearson 2006**
- [5] Gächter – Müller: *Műanyagadalékok zsebkönyve*, Műszaki Könyvkiadó **1989**

-
- [6] G. Pritchard: *Plastics Additives An A-Z Reference*, Chapman& Hall, London, **2006**.
 - [7] Kürti Jenő: Szén nanocsövek, *Fizikai Szemle* 3, **2007**, 106.
 - [8] D. Tomanek, R.J. Enbody: *Science and Application of Nanotubes*, KluwerAcademic/ Plenum Publishers, New York, **2000**.
 - [9] 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.
 - [10] F. Li, K-T. Lau, Y-S. Yin **ComposSciTechnol** **2008**, 68, 2876-2881.
 - [11] Spitalsky Tasis, Konstantinos Papagelis, Costas Galiotis **Progress in Polymer Science** **2010** **35** 357-401
 - [12] K. Prashantha, J. Soulestin, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, G. Dupin, M. Claes **ComposSciTechnol** **2009**, 69, 1756-1763.
 - [13] 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
 - [14] K. Prashantha, J. Soulestin, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, G. Dupin, M. Claes: *Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: Assessment of rheological and mechanical properties* **Composites Science and Technology** Volume 69, Issues 11-12, September 2009, Pages 1756-1763
 - [15] Chih-Chun Teng, Chen-Chi M. Ma, Yen-Wei Huang, Siu-Ming Yuen, Cheng-Chih Weng, Cheng-Ho Chen, Shun-Fua Su: *Effect of MWCNT content on rheological and dynamic mechanical properties of multiwalled carbon nanotube /polypropylene composites* **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing** **2008**, 39, 1869-1875
 - [16] A. Needleman, T.L. Borders, L.C. Brinson, V.M. Flores, L.S. Schadler: *Effect of an interphase region on debonding of a CNT reinforced polymer composite* **Composites Science and Technology** **2010** **70** 2207–2215
 - [17] Francesco LaMantia: *Handbook of Plastic Recycling* **2002**, **271-276**
 - [18] Dr. Wégner Krisztina: *Egy hatékonyabb hulladékgazdálkodás felé* **Műanyag és Gumiipari Évkönyv** **2013**, **27-32**
 - [19] American Chemistry Council : *Two Decades of Progress in Plastics Recycling*
 - [20] Dr. Macskási Levente: A világ műanyag alapanyag gyártása- előre jelzés 2015-ig ,**Műanyag és gumi** **2009-46**, **388-390**
 - [21] Jianwei Zhang, Dazhi Jiang *Interconnected multi-walled carbon nanotubes reinforced polymer-matrix Composites* **Composites Science and Technology** **2011** **71** 466–470
 - [22] Pál Károlyné: *A műanyag hulladék, mint másodnyersanyag felhasználása* **Műanyagipari Szemle** **2006/2**
 - [23] Dr. Lehoczki László: *PET hulladékok feldolgozása* **Műanyagipari Szemle** **2010/6**
 - [24] SiLiang, KeWang, DaiqiangChen, QinZhang, Rongni Du, Qiang Fu :*Shear enhanced interfacial interaction between carbon nanotubes and polyethylene and formation of nanohybrid shish-kebab* **Polymer** **2008** **49** 4925–4929
 - [25] Peng Liu *Modifications of carbon nanotubes with polymers* **European Polymer Journal** **2005**, **41**, 2693–2703.

- [26] Molnár Tímea *Szén nanocső és kapcsoló ágens alkalmazásának vizsgálata poli(etilén-tereftalát) polimerben*, **Pannon Egyetem 2011**
- [27] Molnár Tímea *Alapanyag tisztítás hatása szén nanocsövet tartalmazó PET kompozitok tulajdonságaira*, **Pannon Egyetem 2013**
- [28] E. Logakis, E. Pollatos, Ch. Pandis, V. Peoglos, I. Zuburtikudis, C.G. Delides, A. Vatalis, M. Gjoka, E. Syskakis, K. Viras, P. Pissis *Structure–property relationships in isotactic polypropylene/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites* **Composites Science and Technology** **2010** 70 328–335
- [29] F. Thiébaud, J.C. Gelin: *Characterization of rheological behaviors of polypropylene/carbon nanotubes composites and modeling their flow in a twin-screw mixer* **Composites Science and Technology** **2010** 70 647–656
- [30] Michael Thomas Müller, Beate Krause, Bernd Kretzschmar, Petra Pötschke: *Influence of feeding conditions in twin-screw extrusion of PP/MWCNT composites on electrical and mechanical properties* **Composites Science and Technology** **2011** 71 1535–1542

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 segítettek munkámat. Külön köszönetet mondanék Horváth Dániel, Heller Balázs és Lepsényi István technikusnak. Végezetül köszönetet szeretnék még mondani Nagy Rolandnak a reológiaeredmények értékelésében nyújtott segítségéért.

A dolgozat a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0071 és a TÁMOP-4.2.3-12/1/KONV-2012-0026 projektek keretében készült.

Veszprém, 2014. április 3.

.....
Molnár Tímea

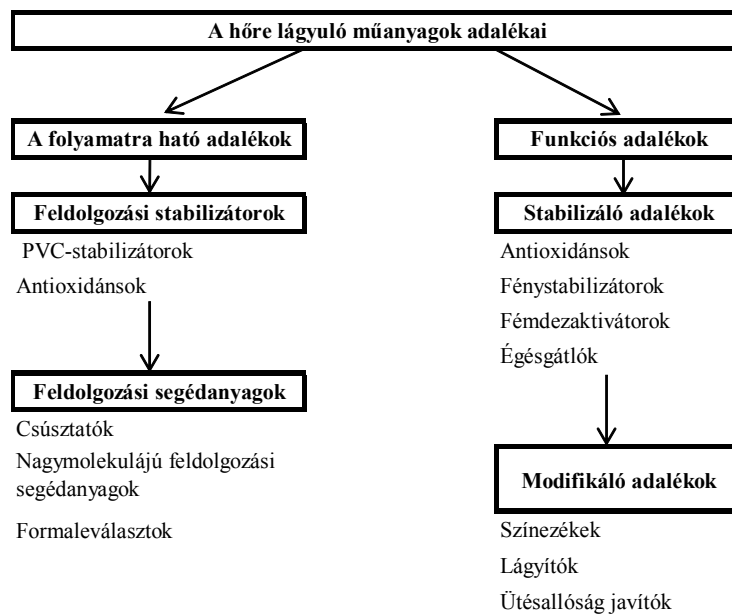
MELLÉKLET

1.Melléklet:

A: A műszaki műanyagok összehasonlítása

	PA	PC	PBT	PET
Hőállóság	jó	jó	nagy	nagy
Mechanikai szilárdság	jó	jó	nagy	nagy
Elektromos tulajdonságok	megfelelő	jó	jó	jó
Méretstabilitás	jó	jó	jó	kiváló
Vegyszerállóság	gyenge	kevésbé ellenálló	jó	jó
Vízfelvétel	nagy	kicsi	kicsi	kicsi
Feldolgozás	fröccsöntés, extrudálás	fröccsöntés	fröccsöntés	fröccsöntés, extrudálás

B: Műanyagadalékok felosztása [5]



2.Melléklet:

A leggyakrabban alkalmazott töltő- és erősítőanyagok legfontosabb hatásai

adaléktípus	legfontosabb hatások
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
wollasztonit	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-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

3.Melléklet:

A SmartRheo 2000 típusú reométer főbb jellemzői

Modell	SmartRheo 2000
Kód	7041.000.2 (egyetlen) 7042.000.2 (kettős)
Alkalmazási terület	Minőség ellenőrzés, kutatás és fejlesztés
Erő tartomány	Max 20 kN
Dugattyú sebesség	Max 1200 mm/min Min 0.0024 mm/min (sorozat 500 000:1)
Henger típusa	Egyetlen vagy dupla furat
Furat(ok) átmérője	Standard 15 mm (választható 9,55, 10, 12, 20 mm)
Henger munkahossza	290 mm
Henger anyaga	Nitriddel edzett acél
Választható henger anyag	Speciális korrózió- és kopásálló rozsdamentes acél (Stavax)
Fő váz	Két oszlopos merev váz
Dugattyú-meghajtó	"Brushless" szervó motor, frekvencia-vezérelt digitális vezérlő
Hőmérséklet határ	50-450 °C
Hőmérséklet szenzor	n.2 Pt100 szenzor
Hőmérséklet pontosság	±0,2°C állandó és egyenletes a hengernek megfelelő ISO 11443 alapján
Kapilláris típusa (cserélhető, különböző L/D arány)	Standard optimalizált kapilláris rendszer (a kapilláris bemenetétől fix távolságra nyomásátalakító hely)
Töltő cella (nem kötelező opció)	Összeszerelve gyors csere támogatása, 1-50 kN határ között
Nyomás átalakító (nem kötelező opció)	Merev rúd konfiguráció az egyszerű és gyors installációhoz (magas T verzió 100 Mpa és 450°C-ig)
Félautomta tisztítás (választható)	Az eszköz vázára egyszerűen felszerelhető pneumatikus henger, egy és dupla furatú hengerekhez
Füstelszívó kör	Szellőző rács a henger felett, és állítható légcsatarna a henger alatt. Csatlakoztatás egy külső kifúvó ventillátorhoz.